

文章编号: 1006-9941(2007)04-0356-03

PEG/N-100 弹性体单向拉伸断裂行为

唐根, 郭翔, 庞爱民, 郑剑

(航天科技集团四院42所, 湖北襄樊441003)

摘要: 应用单向拉伸、扫描电镜等手段, 研究了 PEG/N-100 弹性体的应力-应变关系和断裂行为。实验结果表明 PEG/N-100 弹性体的抗拉强度大于 7 MPa, 屈服点抗拉强度接近于 10 MPa, 断裂延伸率超过 400%, 并在断裂弹性体中发现 7 μm 左右球晶生成; PEG/N-100 弹性体的断裂是由微观裂纹生长成为细观裂纹, 细观裂纹的生长和扩展最终导致弹性体断裂。

关键词: 高分子化学; 聚氨酯弹性体; 应力-应变; 断裂行为; 球晶

中图分类号: O631; V311.3; TJ7

文献标识码: A

1 引言

聚乙二醇(PEG)是一种用途极为广泛的高分子材料, 具有优异的生物降解特性、生物相容性和水溶性, 广泛应用于医药、卫生、食品、化工等领域^[1]。由于 PEG 的分子链具有良好的柔顺性, 高度的规整性及对称性, 较高的氧含量, 已广泛用于航天材料领域, 如用于 NEPE 推进剂的粘合剂。PEG 在 NEPE 推进剂中的含量一般为 6% ~ 8%, 尽管含量很少却对固体推进剂的力学性能起着至关重要的作用^[2]。

NEPE 推进剂由聚合物基体、金属填料和硝胺炸药等多种组分组成。聚合物基体是粘合剂 PEG、固化剂 N-100 及一定量的固化催化剂在合适的条件下交联而成的一种聚氨酯弹性体, 即 PEG/N-100 弹性体。该弹性体既为推进剂提供了必要的燃料, 同时还为推进剂提供了足够的承载能力。高分子聚合物的断裂方式取决于分子链或链段对外力作用的响应能力。在外力作用下, 分子链滑移能力与链的结构(分子的类型、分子量、交联、支化)、聚集态结构(结晶度、晶粒大小和分子取向等)以及聚合物的状态有关^[3-6]。洪晓斌等人^[7]利用宽角 X 光衍射研究了 PEG/N-100 聚氨酯弹性体的结晶形态, 在 2θ 为 19.6° 及 2θ 为 23° 附近有明显的结晶吸收峰。

本试验采用单向拉伸和扫描电镜方法, 研究了 PEG/N-100 弹性体的拉伸应力-应变行为, 为 NEPE 推进剂拉伸断裂行为及基体网络结构设计提供参考。

2 实验部分

2.1 实验试剂及样品制备

粘合剂 PEG ($M_n = 10328$) 进口分装; 固化剂 N-100 (黎明化工院); 固化催化剂 TPB (三苯基铋) 分析纯 (上海有机所)。

将 PEG 熔化, 恒温 70°C , 按一定比例 ($\text{NCO}/\text{OH} = 1.2$) 称取固化剂 N-100 和 TPB, 搅拌均匀后, 恒温抽真空 3 h, 倒入专用模具中固化 3 天, 冷却至室温, 即得样品。

2.2 实验设备

DSC 实验在美国 TA 公司 DSC2920 型差热扫描分析仪上进行, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 气氛为氮气; 材料试验机为美国 Instron 5567 材料试验机 (测试条件: 25°C , $100 \text{ mm}/\text{min}$); SEM 型号为 JSM-6360LV, 日本电子株式会社 (JEOL)。

3 实验结果

3.1 PEG 的热分析

图 1 为 PEG 的 DSC 谱图, 从图中可知: PEG 的初始熔融温度为 59.40°C , 升温至 70°C , PEG 完全熔融。

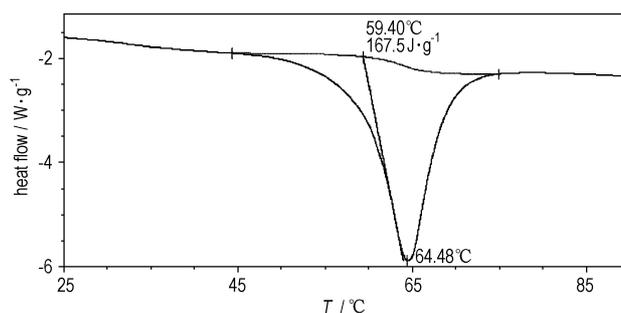


图 1 PEG 的 DSC 谱图

Fig. 1 DSC curve of PEG

收稿日期: 2006-10-08; 修回日期: 2007-01-01

作者简介: 唐根 (1979 -), 男, 硕士, 助工, 高能固体推进剂力学性能研究。e-mail: tanggen518@sohu.com

3.2 PEG/N-100 弹性体的单向拉伸

图2为PEG/N-100弹性体的单向拉伸曲线,从中可知:PEG/N-100弹性体的抗拉强度大于7MPa,屈服点抗拉强度接近于10MPa,初始模量达82MPa,断裂延伸率超过400%。弹性体在拉伸过程中出现屈服点后,随应变增加,应力显著下降,出现应变软化现象;当应变在较长范围内继续增加时,应力值几乎不变,出现了细颈现象;最后随应变的增加,应力再次上升,直至弹性体断裂。

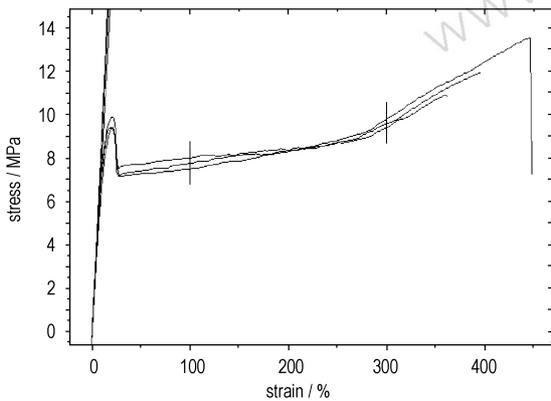


图2 PEG/N-100 弹性体的应力-应变曲线

Fig. 2 The stress-strain curve of PEG/N-100 matrix

3.3 PEG/N-100 弹性体及其断裂形貌

图3为PEG/N-100弹性体拉伸前形貌,从中可以看出:弹性体在拉伸断裂前,弹性体表面较致密,表面有隐斑点,可能是由于少量未参与交联的PEG结晶所致,且未发现微裂纹及球晶的生成。

图4为PEG/N-100弹性体拉伸断裂后的球晶形貌,从中可看出:弹性体断裂后,弹性体表面生成了一定数量的聚合物球晶,大小为7 μm左右。

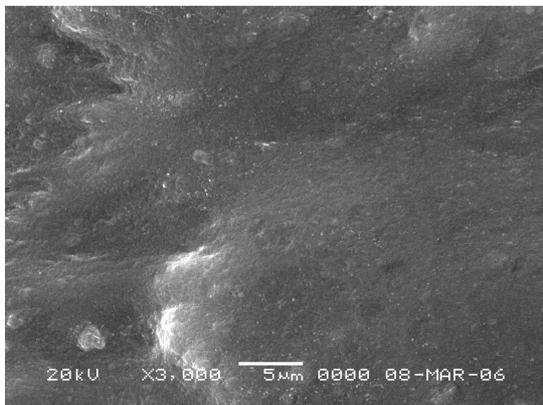


图3 PEG/N-100 弹性体拉伸前形貌(×3000)

Fig. 3 SEM image of PEG/N-100 matrix before tension



图4 PEG/N-100 弹性体拉伸后球晶形貌(×2500)

Fig. 4 SEM image of PEG/N-100 matrix after tension

图5为PEG/N-100弹性体拉伸后产生的细观裂纹形貌,从中可以看出,细观裂纹的周围产生了大量的微观裂纹或微孔洞,弹性体的断裂由微观裂纹生长成为细观裂纹,细观裂纹的生长和扩展将导致弹性体的宏观破坏。

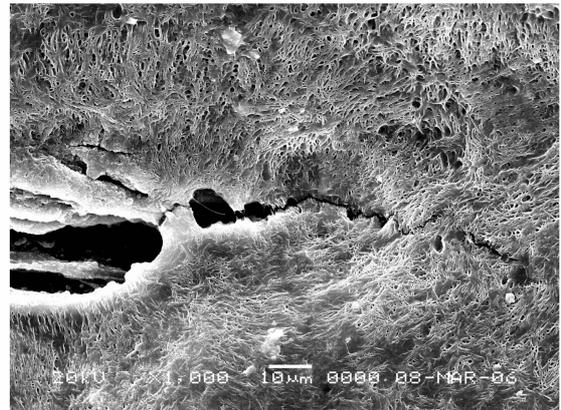


图5 PEG/N-100 弹性体拉伸断裂后裂纹形貌(×1000)

Fig. 5 Cracks of PEG/N-100 matrix after tension

4 机理探讨

4.1 聚合物球晶产生机理

PEG/N-100弹性体是通过化学键和氢键键合在一起的,由长的软链段 $[-CH_2-CH_2-O-]_n$ 和短的硬链段 $[-NH-C(=O)-]_m$ 组成。由于PEG的分子量较

大,且 $[-CH_2-CH_2-O-]_n$ 的柔性又好,在弹性体之中虽有氨基甲酸酯基交联,当PEG/N-100弹性体被拉伸时,弹性体即变成各向异性,整个大分子按拉伸方向进行取向,因网络链使弹性体在拉伸方向上取向比横

向上取向多。因此较多的链是有序的,这有利于聚合物晶粒的形成。这些晶粒将把许多相邻的网络链固结在一起,从而发挥交联的作用,结晶和化学交联不利于分子链的滑移,因而使得弹性体抗拉强度成倍增加。

4.2 PEG/N-100 弹性体断裂行为

聚合物长链分子本质上是各向异性的。沿链方向应力是通过共价键传递,而链之间应力是通过较弱的相互作用如范德华力、氢键传递^[8,9]。当 PEG/N-100 弹性体受力时,分子链上并非均匀分配应力,一部分首先取向的分子链上承受较多的应力作用。当应力增加时,受过度应力作用的分子链开始断裂。继续维持较高的作用应力,则已经断裂了的链上的作用力将传递给邻近的分子链,使后者相继断裂。这样,分子链断裂集中在局部区域,并累积成微裂纹或微孔洞,其尺寸大约为 0.01 ~ 0.1 μm ;微孔洞周围再次引起应力集中,当微孔洞的数密度达一临界值时,微孔洞引起的应力集中互相交叠形成细观裂纹,其宽度约为 0.1 ~ 10 μm ;细观裂纹的生长和扩展将最终导致弹性体的宏观破坏。

5 结 论

(1) PEG/N-100 弹性体的抗拉强度大于 7 MPa,屈服点抗拉强度接近 10 MPa,断裂延伸率超过 400%。

(2) PEG/N-100 弹性体拉伸断裂后,在弹性体中产生了一定量的聚合物球晶,使得弹性体抗拉强度成倍增大。

(3) PEG/N-100 弹性体的断裂是由微观裂纹生长

成为细观裂纹,细观裂纹的生长和扩展最终导致弹性体的宏观断裂。

参考文献:

- [1] 雄成东,王亚辉,袁明龙,等. 聚乙醇衍生物的合成研究进展[J]. 高分子通报,2000(1): 39-45.
XIONG Cheng-dong, WANG Ya-hui, YUAN Ming-Long, et al. Progress in synthesis of polyethylene glycol derivatives[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2000(1): 39-45.
- [2] 赵孝彬. NEPE 推进剂的分相研究[D]. 中国航天科技集团第一研究院,2002.
- [3] 陈建康. 粒子填充高聚物材料中微损伤演化和宏微观本构关系[D]. 北京: 北京大学博士学位论文,1999.
- [4] Aklonis J, Macknight W J, Shen M. 聚合物粘弹性引论[M]. 北京: 宇航出版社,1984.
- [5] V S Kukesenko, V P Tamnzs Fracture Micromechanics of Polymer Material[M]. Martinus Nijhoff Publishers,1981.
- [6] X H Chen, Y W Mai. The effects of rubber-toughened polymers[J]. *J Mater Sci*, 1998,33: 3529-3539.
- [7] 洪晓斌,杜磊,张小平. 高增塑聚乙二醇聚氨酯弹性体形态结构的研究[J]. 推进技术,1999,20(3):100-102.
HONG Xiao-bin, DU Lei, ZHANG Xiao-ping. Studies on morphological structure of highly plasticized polyethylene glycol polyurethane elastomer [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1999,20(3):100-102.
- [8] 吴大诚. 高分子构象统计理论导引[M]. 成都:四川教育出版社,1985.
- [9] 傅政. 高分子材料强度及破坏行为[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

Unilateral Tension Fracture Behavior of PEG/N-100 Matrix

TANG Gen, GUO Xiang, PANG Ai-min, ZHENG Jian

(The 42nd Institute of CASC, Xiangfan 441003, China)

Abstract: The stress-strain relations and fracture behavior of the PEG/N-100 matrix were investigated by methods of unilateral tensile testing, scanning electron microscopy, etc.. The experimental results indicate that maximum tensile strength of the PEG/N-100 matrix is above 7 MPa and approximately 10 MPa at the yield point, and the elongation percentage of fracture is over 400%. The spherulites of about 7 μm in diameter were found in the fractured matrix of PEG/N-100. The process of the matrix fracture has been proved to undergo the growth of micro-cracks, the expansion of micro-cracks and the final fracture of PEG/N-100 matrix.

Key words: polymer chemistry; polyurethane elastomer; stress-strain; fracture behavior; spherulite