

文章编号: 1006-9941(2012)01-0049-04

DBM 和 BDO 为扩链剂的聚氨酯粘合剂性能

张文雨¹, 李晋庆², 罗运军¹, 李晓萌¹, 酒永斌¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 中国兵器科学研究院, 北京 100089)

摘要: 以聚己二酸乙二醇丙二醇酯 (PEPA)、环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚 (PET) 为软段, 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、二羟甲基丙二酸二乙酯 (DBM) 和 1,4-丁二醇 (BDO) 为硬段, 采用熔融二步法合成了具有键合功能的可用作推进剂粘合剂的聚氨酯弹性体。通过傅立叶变换红外 (FTIR)、凝胶渗透色谱 (GPC)、差示扫描量热分析 (DSC) 以及力学性能测试对合成的弹性体进行了研究。结果表明, 随着扩链剂中 BDO 摩尔分数的增加, 聚氨酯弹性体的微相分离程度增加, 软段玻璃化转变温度逐渐降低, 当 BDO 含量超过 50% 时, 软段的玻璃化转变温度可低于 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$; BDO 含量增加, 热塑性聚氨酯弹性体 (TPUE) 的拉伸强度逐渐增加, 而断裂延伸率则有逐渐降低的趋势。采用混合扩链剂制备的 TPUE 对硝铵改性双基推进剂 (NMDB) 力学性能的改善要优于单独以 BDO 或 DBM 为扩链剂制备的聚氨酯粘合剂。

关键词: 高分子材料; 扩链剂; 热塑性聚氨酯; 力学性能; 改性双基推进剂

中图分类号: TJ55; TB324; TQ317

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.012

1 引言

热塑性聚氨酯弹性体 (TPUE) 是一类由热力学上不相容的硬段和软段交替组成的 (A-B)_n 型线性多嵌段聚合物, 独特的微相分离结构赋予了它优异的物理机械性能^[1]。其作为固体推进剂用粘合剂, 可以明显提高固体推进剂的高低温力学性能, 改善推进剂的加工工艺^[2-5]。

然而复合固体推进剂是一种含能复合高分子材料。影响推进剂力学性能的因素除了粘合剂本身的性能外, 固体颗粒与粘合剂界面的有效粘附也是复合固体推进剂获得优良力学性能的必要条件。为了改善固体推进剂中固体填料与粘合剂界面之间的粘附强度, 许多科技工作者做了大量的研究, 认为使用键合剂是一条比较有效的方法, 尤其是聚合物大分子键合剂的出现为改善含硝铵类填料的固体推进剂性能指明了方向^[6-9]。但是这类键合剂在应用过程中易于与粘合剂形成交联网络, 使固体推进剂失去热塑性的优点。

鉴于以上问题, 本研究借鉴中性键合剂、树形分子

键合剂的研究成果, 将与硝铵填料具有较强键合作用的酯基以扩链反应的方式引入聚氨酯粘合剂中, 但是单独以侧链带有酯基的小分子二元醇——二羟甲基丙二酸二乙酯 (DBM) 为扩链剂制备出的聚氨酯粘合剂自身力学拉伸强度欠佳, 软段的玻璃化转变温度也偏高^[10]。为了使弹性体具备键合功能的同时, 本身的力学性能也较优, 本研究采用改变扩链剂中 BDO 和 DBM 的摩尔分数的方法, 制备出以混合二元醇为扩链剂的聚氨酯粘合剂, 并对该类型 TPUE 进行了结构表征和性能测试, 对其在改性双基推进剂中的应用进行了初步探究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 纯度 99.5%, 德国巴斯夫公司; 聚己二酸乙二醇丙二醇酯 (PEPA), 数均分子量 2000, 平均官能度为 2, 烟台华大化学工业有限公司; 环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚 (PET), 羟值为 25.18 mg KOH/g, 洛阳黎明化工研究院; 二羟甲基丙二酸二乙酯 (DBM), 自制^[10]; 硝化纤维, 2 号棉, 太原兴安化学材料厂; 硝化甘油, 太原兴安化学材料厂; 黑索今 (RDX), 工业品, 纯度不小于 98%。

美国 Thermo electron corporation 公司 Nicolet 8700FTIR 型傅立叶变换红外光谱仪, 岛津公司凝胶渗

收稿日期: 2011-02-03; 修回日期: 2011-03-17

基金项目: 基础产品创新计划火炸药专项资助 (A2220061373)

作者简介: 张文雨 (1982-), 女, 博士, 研究方向为材料学。

e-mail: 10804012@bit.edu.cn

通讯作者: 罗运军 (1964-), 男, 教授, 博导, 研究方向为含能材料和高分子材料。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

透色谱仪(RID-10A 检测器, LC-20AD 泵, Prominence GPC 分析系统), 梅特勒公司 Mettler DSC1 型差热扫描量热仪, 岛津公司生产的 Instron-6022 型万能材料试验机(测试温度 25 °C)。

2.2 实验过程

2.2.1 热塑性聚氨酯弹性体的合成

采用熔融两步法合成了 TPUE, 即将计量好的 PEPA、PET 和 IPDI 放入反应器中, 在氮气保护下, 于 90 °C, 搅拌反应 2 h。加入计量好的 DBM 和 BDO, 快速搅拌 3 ~ 5 min 后, 将产物倒入聚四氟乙烯的模具中, 90 °C 在氮气氛围中熟化 20 h 左右, 脱模得产物。实验中固定 TPUE 的硬段含量为 50%, 不同 TPUE 分别记为 BDO0, BDO20, BDO50, BDO80, BDO100 (扩链剂中含 0%, 20%, 50%, 80%, 100% 的 BDO)。

2.2.2 推进剂的制备

采用吸收-压延成型工艺制备了 TPUE 硝胺改性双基推进剂。

3 结果与讨论

3.1 FTIR 分析

产物溶于丙酮涂膜充分干燥后得到的红外谱图, 图 1 为 BDO20 的 FTIR 谱图, 其中 3320 ~ 3500 cm^{-1} 为 $\nu(\text{NH})$ 及其氢键的伸缩振动吸收峰, 2800 ~ 2950 cm^{-1} 出现的吸收峰对应于 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰, 1737 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 1529 cm^{-1} 和 1305 cm^{-1} 处分别为对应于酰胺 II 带和 III 带的吸收峰。同时, 原料中的 $-\text{NCO}$ 在 2260 cm^{-1} 和 $-\text{OH}$ 在 3500 cm^{-1} 的吸收峰消失。上述分析结果表明所合成的聚氨酯弹性体具有目标 TPUE 的特征。

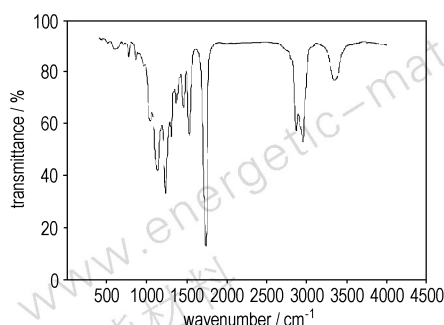


图 1 聚氨酯弹性体的 FTIR 图谱

Fig. 1 IR spectrum of polyurethane elastomer

3.2 GPC 分析

相对分子量及其分布对 TPUE 力学以及加工性能等会产生重要影响, 因此采用凝胶渗透色谱法(GPC)

对所合成的 TPUE 进行了表征。图 2 为 BDO50 的 GPC 曲线, 从图 2 可以看出, GPC 曲线的峰形基本对称, 没有明显的杂质峰, 有微量的溶剂峰, 可以认为合成反应已经完成。

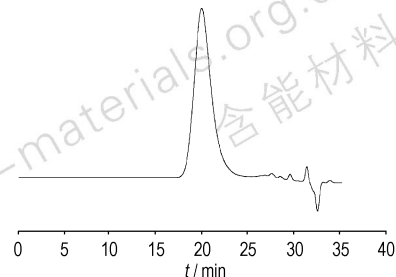


图 2 聚氨酯弹性体的 GPC 曲线

Fig. 2 GPC curve of polyurethane elastomer

以混合二元醇为扩链剂合成的 TPUE 均具有较高的分子量, 其数据列于表 1, 可以发现, 所得弹性体的分子量较高, 分子量分布较窄。

表 1 不同 TPUEs 的 GPC 数据

Table 1 GPC analysis results of different TPUEs

TPUE	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
BDO0	90691	175940	1.94
BDO20	66405	125686	1.89
BDO50	81739	159636	1.95
BDO80	73206	137629	1.88
BDO100	69385	132757	1.91

Note: 1) \overline{M}_n means number-average molecular weight; \overline{M}_w means weight-average molecular weight; 2) $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ means polydispersity.

3.3 弹性体的力学性能

力学性能是决定材料能否得到实际应用的一个重要因素, TPUE 力学性能对固体推进剂有重要影响。针对含侧链基团是弹性体拉伸强度降低的特点, 本研究采用在扩链剂中加入不同含量 BDO 的方法对其进行改善。以 BDO 和 DBM 为混合扩链剂的 TPUE 的力学性能(拉伸强度 σ_m 和断裂伸长率 ε_b) 如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 随着扩链剂中 BDO 含量的增加, 制备的 TPUE 的拉伸强度增加, 而断裂伸长率逐渐降低。这是由于随着 BDO 含量的增加, DBM 侧链的位阻作用减弱, 弹性体分子间形成短程有序排列的能力增强, 从而导致 TPUE 的软段与硬段的不相容性增加, 拉伸强度变大。同时, BDO 含量增加, 分子量小的扩链剂含量逐渐增加, 导致 TPUE 硬段中氨基甲酸酯

的基团密度变大,利于硬段微区的形成,这是拉伸强度增加的另一个原因。当扩链剂中 BDO 的摩尔分数大于 20% 时,其拉伸强度就可以超过 13 MPa,当 BDO 含量升到 50% 时,拉伸强度上升幅度较大,可达 26.13 MPa。力学性能优于单纯以 DBM 为扩链剂的 TPUE 的力学性能,采用混合扩链剂可有效提高 TPUE 的拉伸强度。

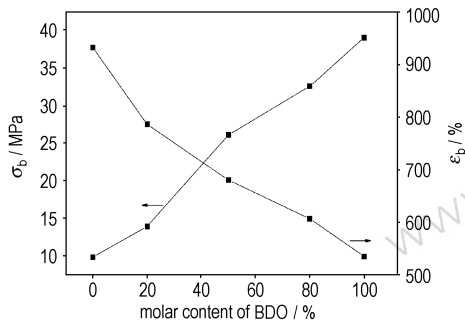


图 3 不同 TPUEs 的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of different TPUEs

3.4 DSC 分析

DSC 是表征嵌段共聚物微相分离行为的一个重要手段,通过 DSC 可以测定 TPUE 中各嵌段的玻璃化转变温度,尤其是 TPUE 软段的玻璃化转变温度直接影响材料的低温力学性能,其对于材料的实际应用具有重要指导意义。图 4 为不同 BDO 含量的 TPUE 的 DSC 曲线。

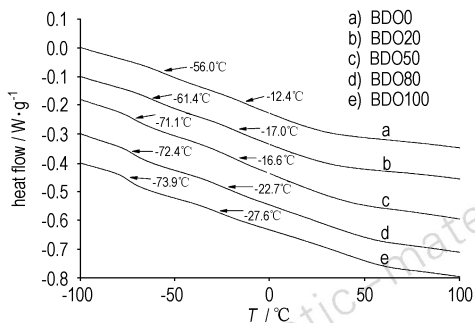


图 4 不同 TPUEs 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of different TPUEs

以 PET 和 PEPA 混合聚醚为软段, DBM 为扩链剂所制备的 TPUE 的软段 T_g 出现在 $-56.0\text{ }^\circ\text{C}$ (对应于 PET 软段) 和 $-12.4\text{ }^\circ\text{C}$ (对应于 PEPA 软段), 较原料 PET、PEPA 的玻璃化转变温度 $-80.5\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-46.4\text{ }^\circ\text{C}$ 都有较大幅度的提高, 并且二者的玻璃化转变温度不明显, DBM 侧链的存在增加了软硬段的相容性, 使微相分离程度减弱^[11-12]。BDO 加入以后, 材料的 DSC 曲线

发生了变化, PET 和 PEPA 的玻璃化转变趋于明显, 并且相应的 T_g 均随着 BDO 含量的增加而逐渐降低, 说明微相分离程度增加, 这对 TPUE 的低温力学性能是有利的。当 BDO 含量上升到 50% 时, PET 的玻璃化转变温度降低幅度较大, 低于 $-70\text{ }^\circ\text{C}$, 采用混合二元醇为扩链剂可以有效提高 TPUE 的低温力学性能。

3.5 弹性体在改性双基推进剂中的应用

由于所合成的热塑性弹性体拥有低温性能好, 拉伸强度也比较高的特点, 考虑将合成的弹性体作为改性剂加入改性双基推进剂中, 希望可以解决改性双基推进剂低温延伸率差的问题。TPUE 是一种惰性粘合剂, 添加后会降低推进剂的能量, 因此, 在改善推进剂力学性能的前提下, 根据经验^[13], 选择添加量为 1%, 即在基本配方的基础上用 TPUE 代替 1% (质量分数) NC, 其他保持不变。表 2 为添加不同 TPUE 后对改性双基推进剂的力学性能的影响。

表 2 TPUE 对推进剂力学性能的影响

Table 2 Effect of TPUE on the mechanical properties of propellants

No. TPUE	50 °C		-40 °C	
	tensile strength / MPa	elongation / %	tensile strength / MPa	elongation / %
1 BDO0	1.98	24.2	28.9	2.72
2 BDO20	2.06	25.6	30.4	3.34
3 BDO50	2.14	25.2	33.3	3.10
4 BDO80	1.87	24.7	29.2	2.95
5 BDO100	1.81	23.9	28.7	2.23

从表 2 可以看出, 在一系列的弹性体中, 添加 TPUE (BDO50) 和 TPUE (BDO20) 后对改善改性双基推进剂的效果较优。分析其原因, 认为这是两个方面的原因造成的。一方面扩链剂中添加 BDO 后, 相分离程度逐渐增加, TPUE 自身的拉伸强度逐渐增加, 会促进 NMDB 高温性能的提高; 另一方面, 随着扩链剂中 BDO 含量的增加, TPUE 自身拉伸强度增加的同时, 所制备的 TPUE 的侧链极性酯基的数目逐渐减少, 使得聚氨酯粘合剂与固体填料之间的相互作用也会变小, 这样便会对含 TPUE 的 NMDB 推进剂的高温强度产生消极的影响。这两个方面相互影响相互制约, 从而得到含 TPUE (BDO50) 和 TPUE (BDO20) 的 NMDB 的综合力学性能较好。

4 结论

(1) 采用熔融两步法合成了以不同比例 BDO 和

DBM 为扩链剂的新型热塑性聚氨酯弹性体, 并对所合成的弹性体进行了结构表征和性能测试。

(2) 力学性能测试表明, 在合成的 TPUE 样品中, 随着扩链剂中 BDO 含量的增加, 制备的 TPUE 的拉伸强度逐渐增加, 而断裂伸长率则有降低的趋势; DSC 分析结果表明, 所合成的聚氨酯结构中存在着软硬段相分离, 并且随着 BDO 含量的增加, 相分离程度增加, 当 BDO 含量达到 50% 时, 软段的玻璃化转变温度可低于 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 低温力学性能较好。

(3) 扩链剂中 BDO 含量为 50% 和 20% 的 TPUE 改善改性双基推进剂的效果最好, 得到的改性双基推进剂的低温延伸率和高温强度优于其它 TPUE 对改性双基推进剂力学性能的改善。

参考文献:

- [1] Paik Sung C S, Smith T W. Properties of segmented polyether PUU based on 2, 4-TDI[J]. *Macromolecules*, 1980, 13: 117 - 121.
- [2] Mulage K S, Patkar R N, Deuskar V D, et al. Studies on a novel thermoplastic polyurethane as a binder for extruded composite propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25(4): 233 - 245.
- [3] 何吉宇, 谭惠民. 热塑性聚氨酯复合固体推进剂[J]. *宇航学报*, 2008, 29(1): 252 - 254.
HE Ji-yu, TAN Hui-min. Thermoplastic polyurethane composite solid propellant[J]. *Journal of Astronautics*, 2005, 29(1): 252 - 254.
- [4] 姚楠, 王江宁, 刘子如, 等. 热塑性聚氨酯弹性体对高固体含量改性双基推进剂力学性能的影响[J]. *含能材料*, 2008, 16(2): 196 - 199.
YAO Nan, WANG Jiang-ning, LIU Zi-ru, et al. Effect of thermoplastic polyurethane elastomer on mechanical properties of modified double-based propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 196 - 199.
- [5] Futai Chen, Yingquan Duo, Shanguo Luo. Novel segmented thermoplastic polyurethanes elastomers based on tetrahydrofuran ethylene oxide copolyethers as high energetic propellant binders[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(1): 7 - 11.
- [6] 郭惠丽, 宁建会, 王国强. 提高复合推进剂力学性能的技术途径[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(4): 67 - 71.
GUO Hui-li, NING Jian-hui, WANG Guo-qiang. Technical way of improving the mechanical performance of composite propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(4): 67 - 71.
- [7] Kim C S, Noble P N, YOUN C H, et al. The mechanism of filler reinforcement from addition of neutral polymeric bonding agents to energetic polar propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17(2): 51 - 58.
- [8] 潘碧峰, 罗运军, 谭惠民. CL-20 与树形分子键合剂的粘附性能研究[J]. *含能材料*, 2004, 12(4): 199 - 202.
PAN Bi-feng, LUO Yun-jun, TAN Hui-min. Study on interaction between CL-20 and dendritic bonding agent [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(4): 199 - 202.
- [9] 潘碧峰, 罗运军, 谭惠民. 树形分子键合剂与 HMX 的相互用[J]. *火炸药学报*, 2004, 27(3): 25 - 28.
PAN Bi-feng, LUO Yun-jun, TAN Hui-min. Interaction between HMX and dendritic bonding agent [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 25 - 28.
- [10] 张文雨, 李晋庆, 罗运军. 新型热塑性聚氨酯弹性体的结构与性能[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(6): 39 - 42.
ZHANG Wen-yu, LI Jin-qing, LUO Yun-jun. Morphology and properties of novel thermoplastic polyurethane elastomer [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(6): 39 - 42.
- [11] Sudaryanto, Takashi Nishino, Seiji Asaoka. Incorporation of methyl groups into hard segments of segmented polyurethane: Microphase separation and adhesive properties [J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2001, 21: 71 - 75.
- [12] Katsuhiko Nakamae, Takashi Nishino, Seiji Asaoka. Relationships between interfacial properties and structure of segmented polyurethane having functional groups [J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 1999, 19: 345 - 351.
- [13] 酒永斌. 新型热塑性聚氨酯粘剂的合成与应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2010.
JIU Yong-bin. Synthesis and application of novel thermoplastic polyurethane [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2010.

Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Extended with BDO and DBM

ZHANG Wen-yu¹, LI Jin-qing², LUO Yun-jun¹, LI Xiao-meng¹, JIU Yong-bin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Academy of Ordnance Science, Beijing 100089, China)

Abstract: A series of thermoplastic polyurethane elastomers (TPUEs) with bonding function which can be used as propellant binders were synthesized from polyethylene/polypropylene adipate diol (PEPA), tetrahydrofuran/ethylene oxide copolyether (PET), isophorone diisocyanate (IPDI), 1,4-butanediol (BDO) and diethyl bis(hydroxymethyl) malonate (DBM) as primary substances by melt pre-polymerization method. Then Fourier transform infrared spectroscopic (FTIR), gel permeation in chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile test techniques were employed to characterize the structures and properties of TPUEs. Results show that the microphase segregation of TPUEs become more obvious with the BDO content in chain extenders increasing. When the molar content of BDO exceeds 50% in chain extender, the glass transition temperature of soft segment become lower than $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. It is also observed that tensile strength of the TPUE increased with the BDO content increasing, while the elongation to break decreased. TPUEs extended with mixed diols have better effect than that extended with BDO or DBM to improve the mechanical properties of modified double-based propellant.

Key words: polymer materials; chain extender; thermoplastic polyurethane; mechanical property; modified double-based propellant

CLC number: TJ55; TB324; TQ317

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.012