

文章编号:1006-9941(2022)08-0787-06

交联催化剂对聚三唑聚醚弹性体性能的影响

张永丽¹,杨荣杰²,张维海¹,高喜飞¹,姜恩周¹,张宇轩¹

(1.西安北方惠安化学工业有限公司,陕西西安710302;2.北京理工大学材料学院,北京100081)

摘要: 为了研究交联催化剂2,4-戊二酸铜-环辛二烯复合物对弹性体性能的影响,以端炔基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PTPET)为黏结剂,叠氮化合物为固化剂,添加质量分数为0.01%、0.02%、0.05%、0.10%交联催化剂,制备了系列聚三唑交联弹性体S1~S4,并采用红外光谱、热重分析法、平衡溶胀法、动态热机械分析法等对S1~S4进行化学结构、热稳定性、力学性能和网络结构进行表征。结果表明,PTPET弹性体较PET弹性体稳定,交联催化剂含量对S1~S4的热稳定性无影响,分解温度均在405℃附近;聚三唑交联弹性体S2网状结构最完善,力学性能最优,玻璃化转变温度 T_g 为-67.4℃。

关键词: 催化剂;点击化学;端炔基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚;弹性体

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021212

0 引言

硝酸酯增塑的聚醚(NEPE)高能复合推进剂通常采用高氯酸铵(AP)作氧化剂。随着固体推进剂对高能和低特征信号的发展要求,AP逐渐被新型高能氧化剂二硝酰胺铵(ADN)所取代。然而,由于NEPE推进剂中的异氰酸酯易与ADN、水等发生反应^[1]生成气体产物 CO_2 和 NH_3 ,使固体推进剂固化后出现气孔,降低了推进剂的力学性能、安全性、可靠性^[2];且异氰酸酯与推进剂中常用硝酸酯增塑剂反应生成的亚硝基化合物^[3]也会降低存储过程中推进剂力学性能。因此,需要寻求合成一种对水分不敏感的新型黏合体系的方法,解决异氰酸酯和氧化剂ADN遇水反应的问题,使ADN较好的应用于推进剂中,达到高能洁净的目的。叠氮/炔基的点击化学反应固化体系作为一种新颖的非异氰酸酯固化体系^[4]因此而受到关注。研究发现,ADN与点击化学固化体系相容性好^[5],ADN可能被应用于高能微烟推进剂、高能低特征信号固体推进

剂中。

点击化学反应是一种1,3-偶极环加成反应,由Huisgen^[6]首次提出,叠氮化合物与炔基化合物可以发生1,3-偶极环加成反应生成1,4-二取代和1,5-二取代-1,2,3-三唑环化合物,这类反应的产物是1,4-三唑和1,5-三唑的混合物。近年来,多处报道采用一价铜盐 Cu(I) 作为催化剂可选择性地得到1,4-三唑的产物,这种立构选择性便是典型点击化学反应^[7-8]。利用点击化学原理^[9-11], Cu(I) 催化1,3-偶极环加成反应(CuAAC)替代氨基甲酸酯反应,以端炔基聚醚和叠氮化合物组成新的固化体系,不仅具有反应条件温和,可生成高的生成焓的三唑环的特点,而且燃烧时释放出氮气清洁,被广泛用于含能化合物的分子构建,以解决传统固体复合推进剂固化体系存在的问题。

为此,本研究采用端炔基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PTPET)作为黏合剂,多官能度叠氮化合物作为固化剂,通过点击化学反应,采用交联催化剂2,4-戊二酸铜-环辛二烯复合物催化固化,生成聚三唑交联弹性体,利用红外光谱(FTIR)、热重分析法(TG)、平衡溶胀法、动态热机械分析法(DMA)等方法研究了不同含量的交联催化剂对聚三唑交联弹性体性能的影响,并对聚三唑交联弹性体热稳定性与常规的PET弹性体进行对比分析研究。

收稿日期:2021-08-12;修回日期:2021-12-26

网络出版日期:2022-04-24

作者简介:张永丽(1985-),女,高级工程师,主要从事复合固体推进剂配方及性能研究。e-mail:645568088@qq.com

通信联系人:高喜飞(1983-),男,高级工程师,主要从事复合固体推进剂性能及装药研究。e-mail:407277056@qq.com

引用本文:张永丽,杨荣杰,张维海,等.交联催化剂对聚三唑聚醚弹性体性能的影响[J].含能材料,2022,30(8):787-792.

ZHANG Yong-li, YANG Rong-jie, ZHANG Wei-hai, et al. Effects of Crosslinking Catalyst on Properties of Polytriazole-crosslinked Solid Elastomer[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(8):787-792.

1 实验部分

1.1 实验原料

端炔基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PTPET), 北京理工大学材料学院实验室自制, 数均分子量 M_n 约为 4000, 官能度为 2.0, 端炔基值为 $0.467 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。叠氮固化剂为缩水甘油叠氮聚合物(GAP), 含氮量为 37.2%, 数均分子量 M_n 为 480, 官能度为 3.82, 洛阳黎明化工研究院。交联催化剂, 2,4-戊二酸铜-环辛二烯复合物, Alfa Aesar 公司。无水乙醇、癸二酸二正辛酯(DOS)、甲苯, 分析纯, 北京化学试剂公司。

1.2 聚三唑交联弹性体的制备

将不同含量的交联催化剂溶解于 DOS 中, 配制 5% 的透明 DOS 溶液; 再将黏合剂 PTPET 与叠氮固化剂 GAP 以固化参数 $R=1.0$ 进行混合, 加入 DOS 溶液中, 充分搅拌均匀, 置于真空干燥箱, 抽真空除去气泡, 浇入 $60 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的聚四氟乙烯模具, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下固化 3 d 制成聚三唑弹性体胶片, 记为 S1~S4, 取出放入干燥器中静置 1 周后, 进行性能测试。S1~S4 相关参数见表 1。

表 1 聚三唑交联弹性体胶片 S1~S4 的组成

Table 1 The content of the polytriazole-crosslinked solid elastomer samples S1-S4 with different crosslinking catalyst

samples	PTPET/%	GAP/%	crosslinking catalyst/%
S1	10.00	0.05	0.01
S2	10.00	0.05	0.02
S3	10.00	0.05	0.05
S4	10.00	0.05	0.10

1.3 仪器及测试条件

(1) 红外表征: 傅里叶变换红外光谱 (FTIR), Nicolet 6700, 常温测试, 扫描次数为 32 次。

(2) 热稳定性测试: 热失重分析仪 TG: Netzsch 209 F1, 样品量 2~3 mg, 测试气氛 N_2 , 流量 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 加热速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 加热范围 $40 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(3) 密度测定: METTLER TOLEDO XP204, 样品尺寸 $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 常温测试, $d=0.1 \text{ mg}$ 。

(4) 交联网状结构测定: 采用平衡溶胀法^[12], 取一定体积的样品 S1~S4 (约 0.2 g, $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) 浸泡于甲苯中, 间隔 24 h 后取出用干燥的滤纸擦干表面溶剂, 称其质量, 直至 30 min 内相邻两次质量差小于 0.005 g。

根据质量加和性原理^[13]采用式(1)计算聚三唑弹性体的体积溶胀率,

$$q_v = 1 + (\omega/\omega_0 - 1)\rho_2/\rho_1 \quad (1)$$

式中, ω_0 为聚三唑弹性体起始质量, g; ω 为溶胀后的质量, g; ρ_1 为溶剂的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; ρ_2 为弹性体的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(5) 动态力学性能: 动态力学分析仪 (METTLER Instrument SDTA861e), 样品 S1~S4 尺寸 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 加热速率 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 频率 1 Hz, 加热范围 $-100 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

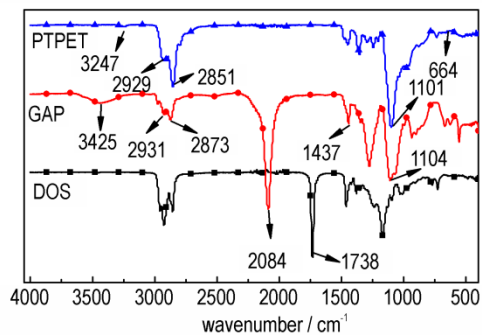
(6) 力学性能: 电子拉力试验机 (CMT4101, MTS 公司), 参考 GB/T 258-2009 测试标准^[14], 样品为标准哑铃状, 拉伸速率 $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

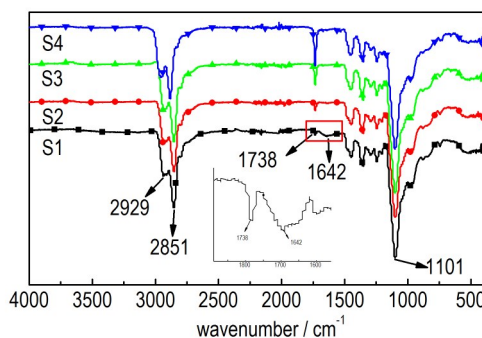
2.1 原材料与聚三唑交联弹性体的红外表征

为研究原材料基团间的反应程度, 对黏合剂 PTPET、叠氮固化剂 GAP、DOS 及聚三唑交联弹性体样品 S1~S4 进行了红外表征, 其红外谱图如图 1 所示。

由图 1a 的原料的特征峰可以看出, 黏合剂 PTPET



a. raw material



b. polytriazole-crosslinked solid elastomer S1-S4

图 1 原材料和样品 S1~S4 的红外谱图

Fig.1 FTIR curves of raw materials and samples S1-S4

红外谱图中特征峰 3247、664 cm^{-1} 分别为端炔基 C—H 伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 2929、2851 cm^{-1} 为不同种类亚甲基的伸缩振动吸收峰, 1101 cm^{-1} 为 C—O—C 醚键伸缩振动吸收峰; 叠氮固化剂 GAP 红外谱图中特征峰 3425 cm^{-1} 为端—OH 伸缩振动吸收峰, 2931, 2873, 1437 cm^{-1} 为不同种类亚甲基的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 2084 cm^{-1} 为叠氮基—N₃ 伸缩振动吸收峰, 1104 cm^{-1} 为 C—O—C 醚键伸缩振动吸收峰; 溶剂 DOS 红外谱图中特征峰 1738 cm^{-1} 为羰基—C=O 的伸缩振动吸收峰。

对比图 1a 原材料和图 1b 样品 S1~S4 的红外谱图可以看出, 叠氮固化剂 GAP 中的 2084 cm^{-1} 处—N₃ 吸收峰和黏合剂 PTPET 中的 3247 cm^{-1} 处端炔基 C—H 吸收峰完全消失, S1~S4 中特征峰 2929, 2851 cm^{-1} 为不同种类亚甲基的伸缩振动吸收峰, 1101 cm^{-1} 为 C—O—C 醚键伸缩振动吸收峰, 1738, 1642 cm^{-1} 处为叠氮基与炔基反应生成的三唑环特征吸收峰^[15], 表明黏合剂 PTPET 与叠氮固化剂 GAP 生成了聚三唑交联聚合物。

2.2 聚三唑交联弹性体与 PET 弹性体的热稳定性

为研究聚三唑交联弹性体 S1~S4 的热稳定性, 在 N₂ 气氛 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下, 对样品 S1~S4 和传统的 PET 弹性体进行热重分析法(TG)测试, 得到其质量损失曲线(TG)和质量损失速率曲线(DTG)如图 2 所示。

由图 2a 可以看出, S1~S4 的初始分解温度($T_{5\%}$)分别为 317.1, 270.1, 243.1, 238.0 $^{\circ}\text{C}$, 初始失重温度逐渐降低, 这是由于溶剂 DOS 分解导致。图 2a 还可以看出 S1~S4 网络的热失重并未受到影响。

从图 2a 可知, 样品 S3 和 S4 在 N₂ 气氛下的 TG 曲线表现为明显的 2 个分解阶段, DTG 曲线上的 2 个失重速率峰也验证了这一现象(图 2b)。第一阶段 S3 和 S4 的分解温度大约在 270 $^{\circ}\text{C}$, 为溶剂 DOS 的分解; 第二个阶段他们的分解峰温约在 405 $^{\circ}\text{C}$, 为聚三唑弹性体的热分解温度, 比 PET 弹性体的高约 8.9 $^{\circ}\text{C}$, 说明聚三唑弹性体的稳定性较好。S1~S4 主碳链热分解峰温分别为 405.2、402.8、406.6、405.2 $^{\circ}\text{C}$, 分解温度基本相同, 说明交联催化剂的含量不影响聚三唑交联弹性体的热分解。这里需要说明, 依据文献^[16]报道点击化学中的三唑环的热分解温度约在 350 $^{\circ}\text{C}$, 但在图 2 中 S1~S4 分解曲线不明显, 分析认为这是由于 405 $^{\circ}\text{C}$ 左右 S1~S4 的聚醚链主碳链的分解掩盖了三唑环的分解。

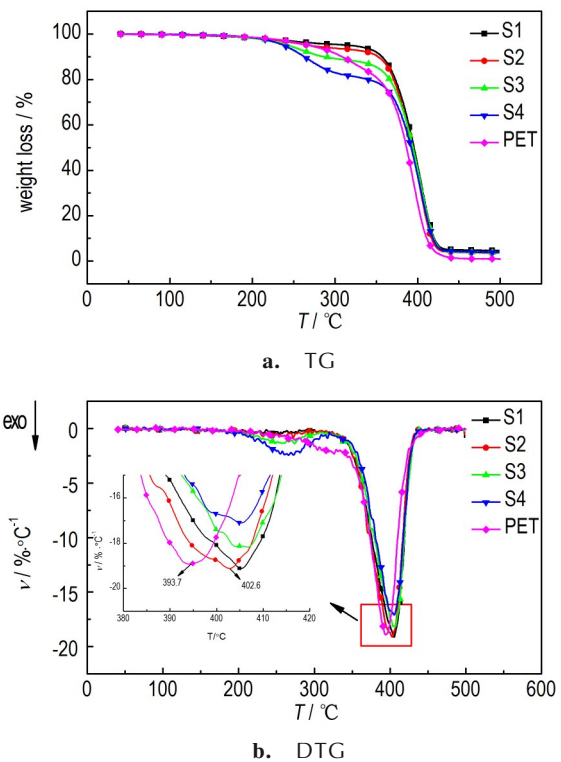


图 2 样品 S1~S4 和 PET 弹性体的 TG 和 DTG 曲线
Fig.2 TG and DTG curves of samples S1-S4 and PET elastomer

2.3 交联催化剂对聚三唑交联弹性体的动态力学性能的影响

为了考察交联催化剂的含量对聚三唑弹性体玻璃化转变温度(T_g)的影响, 对样品 S1~S4 进行了 DMA 研究, 得到损耗因子-温度曲线(图 3)及动态力学结果(表 2)。其中, 工程上将损耗因子 $\tan\delta$ 峰值对应的温度作为玻璃化转变温度 T_g 。

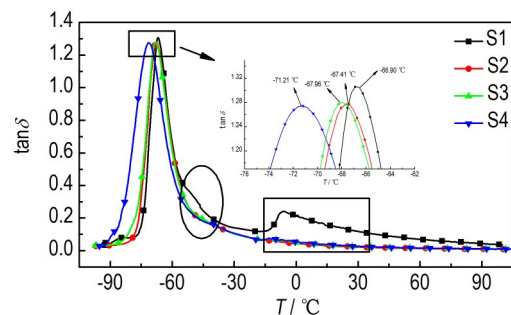


图 3 样品 S1~S4 的损耗因子-温度曲线
Fig.3 Loss factor-temperature curve of samples S1-S4

由图 3 可以看出, 对于交联催化剂含量为 0.02% 的样品 S1 在 -45 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现了较小的肩峰, 在 -17~0 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现了平台上升现象; 当对于交联催化剂含量大于 0.02% 的样品 S2~S4 则未出现肩峰和平台上

表2 样品S1~S4的动态力学参数

Table 2 Dynamic mechanical parameters of samples S1-S4

samples	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\tan\delta$
S1	-66.90	1.307
S2	-67.41	1.279
S3	-67.96	1.277
S4	-71.21	1.275

Note: T_g , glass transition temperature. $\tan\delta$, energy dissipation factor.

升现象。分析认为肩峰是因为聚三唑弹性体中存在不规则的未交联的网状结构。未完全交联的样品S1的网络结构中存在悬挂链, 悬挂链具有可以自由运动的末端链段, 能够通过自由链段的滑移导致了粘弹性松弛, 通过粘弹松弛将作用在其上的功能转化为热能, 从而引起损耗因子 $\tan\delta$ 的增加, 出现肩峰。随着交联催化剂含量的增多, 样品S2~S4的悬挂链的数量减少, 粘弹性松弛导致的热量损失减少, 因此平台上升期后损耗因子 $\tan\delta$ 也减少。平台上升期是由于悬挂链的熔融相变导致^[14]。样品S2~S4因网络结构交联完全, 无自由移动的链段, 不存在肩峰和平台上升现象。

从图3可以看出, 样品S1~S4的玻璃化转变温度 T_g 随着DOS含量的增加向低温方向偏移, 这是由于聚三唑弹性体中随着DOS含量的增加, 低分子量组分会引起自由体积增大, 使PTPET大分子间的相互作用减弱, 链段内旋转势垒减少, 活动性增强, 从而导致玻璃化转变温度 T_g 下降^[17](表2), 交联催化剂含量对聚三唑弹性体的玻璃化温度影响较小。

2.4 交联催化剂对聚三唑交联弹性体的力学性能与网络结构的影响

为了考察交联催化剂含量对聚三唑弹性体的力学性能和网络结构的影响, 对样品S1~4进行了平衡溶胀试验和单轴拉伸试验, 得到其溶胀曲线(图4)与单轴拉伸曲线(图5)。

由图4可以看出, 在溶胀初期, 样品S1~S4, 随着交联催化剂含量的增加, 其初始溶胀速率(曲线的斜率)逐渐减小, 420 min左右, 溶胀达到平衡。

图5是添加不同交联催化剂含量的聚三唑弹性体的常温拉伸曲线。随着交联催化剂含量的增加, 样品S1~S4的拉伸曲线类型无明显变化, 无屈服, 断裂后能迅速恢复, 均表现出一定的高弹性特征。

由图4的结果计算得到聚三唑弹性体S1~S4的交联网络结构参数, 结果见表3。其中, 弹性体交联网络结构的表观分子量 M_c , $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可由式(2)Flory-Huggins理论^[18]得到; ν_{2m} , 聚合物的体积分数, 由式(3)可得; χ_1 ,

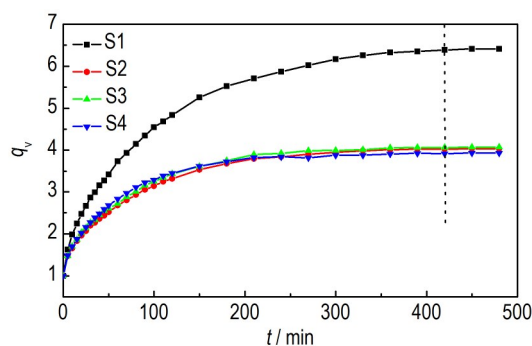


图4 样品S1~S4的溶胀曲线

Fig.4 Swelling curve of samples S1-S4

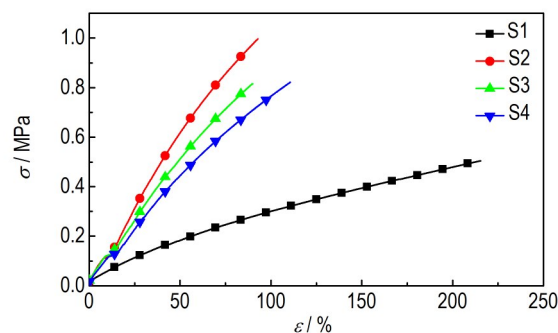


图5 样品S1~S4的应力-应变曲线

Fig.5 Stress-strain curve of samples S1-S4

弹性体和溶剂间的Flory-Huggins相互作用参数, 由Bristow Watson方程^[19](式(4))可得; δ_p 和 δ_s 是弹性体和溶剂甲苯的溶度参数, 可根据基团加和性^[20]计算而得, 分别为 $18.06 (\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 和 $18.1 (\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$; N_0 是弹性体交联网络的表观密度, $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-1}$, 可以根据弹性体的密度和表观分子量 M_c (式(5))计算而得。

$$M_c = -V\rho(\nu_{2m}^{1/3} - \nu_{2m}/2) / [\ln(1 - \nu_{2m}) + \nu_{2m} + \chi_1 \nu_{2m}^2] \quad (2)$$

$$\nu_{2m} = 1/q_v \quad (3)$$

$$\chi_1 = 0.34 + V/RT(\delta_p - \delta_s)^2 \quad (4)$$

$$N_0 = \rho/M_c \quad (5)$$

式中, ρ 为弹性体密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; V 为溶剂甲苯的摩尔体积, $\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}$; q_v 为弹性体溶胀平衡时的体积溶胀率。

由表3和图5可知, 随着交联催化剂含量的增加, 样品S1~S4网络结构中的表观密度(N_0)先增加后减小, 交联点间的链段平均表观分子量(M_c)先减小后增大, 在交联催化剂含量为0.02%时(样品S2)达到极值, 平均表观分子量 M_c 为 $3483 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表观密度 N_0 为 $0.301 \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。从表3数据知, 随着交联催化剂含量的增加, 样品S1~S4的最大拉伸强度和弹性模量先增大后减小, 断裂延伸率先降低后升高。对于聚

表3 样品S1~S4的交联网络结构参数和力学性能

Table 3 Mechanical properties and structure parameters of samples S1-S4

sample	E / MPa	σ_m / MPa	ε_b / %	χ_1	q_v	ν_{2m}	ρ / g·cm ⁻³	M_c / g·mol ⁻¹	N_0 / mmol·cm ⁻¹
S1	0.50	0.50	215	0.340	6.408	0.156	1.059	9729	0.109
S2	1.49	1.00	93	0.340	4.030	0.248	1.047	3483	0.301
S3	1.30	0.82	90	0.340	3.932	0.254	1.035	3251	0.318
S4	1.00	0.82	110	0.340	4.094	0.245	1.046	3567	0.293

Note: E , Young's modulus. σ_m , Maximum tensile strength. ε_b , Elongation at break. M_c , apparent molecular weight. ρ , density of elastomer. ν_{2m} , volume fraction of polymer. q_v , volume swelling ratio. χ_1 , interaction parameters of Flory-huggins between elastomer and solvent. N_0 , apparent density.

三唑弹性体来说,拉伸应变与表观分子量 M_c 成正比,拉伸强度和模量和表观密度 N_0 成正比,样品 S2 的拉伸强度 σ_m 为 1.00 MPa,断裂延伸率 ε_b 为 93%,表明其力学性能较优,端炔基与叠氮基反应生成五元聚三唑环刚性硬段,拉伸强度达到最大值,交联网络结构交联完善。聚三唑弹性体 S1 具有最大的 M_c (9729) 和最小的 N_0 (0.109),由于 GAP 的叠氮基团与 PTPET 的端丙炔基反应不完全,交联网络中存在部分悬挂的侧链^[21]。聚三唑弹性体 S3 和 S4 的表观分子量 M_c 和表观密度 N_0 数值相近,网络结构也交联完全,但由于溶剂 DOS 的含量较多,小分子增塑剂增加了链段滑动的柔性,导致拉伸强度降低。总体,样品 S2 的交联网络结构完整,力学性能最优。

3 结论

(1) 聚三唑交联固体弹性体的热稳定性较 PET 弹性体稳定,分解温度约为 405 °C,不随交联催化剂含量的增加而改变。

(2) 聚三唑交联固体弹性体 S2 网状结构交联完全,且弹性体的弹性模量为 1.49 MPa,拉伸强度为 1.00 MPa,拉伸断裂延伸率为 93%。当增加交联催化剂含量时,对弹性体的交联网络结构影响较小。

(3) 聚三唑交联固体弹性体的动态力学性能表明交联催化剂含量较低时交联不完全,易出现损耗因子峰。

(4) 交联催化剂溶解于 DOS 中,溶解度较小,DOS 含量较多,一定程度上影响弹性体玻璃化转变温度的表征,下一步工作考察快速有效溶解交联催化剂的溶剂。

参考文献:

- [1] MENKE K, HEINTZ T, SCHWEIKERT W, et al. Formulation and properties of ADN/GAP propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34: 218-230.
- [2] 曲正阳,翟进贤,张晗昱,等.端炔基聚乙二醇的合成及固化[J].

火炸药学报, 2010, 33(6): 61-64.

QU Zheng-yang, ZHAI Jin-xian, ZHANG Han-yu, et al. Synthesis and curing research of alkyne-terminated polyethylene glycol[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(6): 61-64.

- [3] LANDSEM E, JENSEN T L, KRISTENSEN T E, et al. Isocyanate-free and dual curing of smokeless composite rocket propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38: 75-86.
- [4] 曲正阳,翟进贤,杨荣杰.聚三唑交联固体复合固体推进剂力学及燃烧性能研究[J].推进技术, 2014, 35(6): 846-851.
QU Zheng-yang, ZHAI Jin-xian, YANG Rong-jie. Study on the mechanical and burning properties of polytriazole crosslinked solid composite propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2014, 35(6): 846-851.
- [5] PONTIUS H, BOHN M, ANIOL J. Stability and compatibility of a new curing agent for binders applicable with ADN evaluated by heat generation rate measurements[C]//39th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe. Germany, June 24-27, 2008, P.129/1-34.
- [6] ROLF Huisgen. 1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1963, 2(10): 565-598.
- [7] HARTMUTH C Kolb, M G Finn, K Barry Sharpless. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(11): 2004-2021.
- [8] VESEVOLOD V Rostovtsev, LUKE G Green, VALERY V Fokin, et al. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(14): 2596-2599.
- [9] Vesevolod V R, Valery V F, Sharpless K B. A Stepwise huisgen cycloaddition process: Copper (1)-catalyzed regioselective ligation of azides and terminal alkynes[J]. *Angewandte Chemie*, 2002, 41(14): 2596-2599.
- [10] Kluger W. Combining Ring-Opening Metathesis Polymerization (romp) with sharpless-type "click" reactions: An easy method for the preparation of side chain functionalized poly (oxynorbornenes) [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(25): 9321-9330.
- [11] SREENIVAS J K, WANG Q, FINN M G. Head-to-Tail peptide cyclodimerization by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(15): 2215-2220.
- [12] 张伟,樊学忠,杨彩宁,等.溶胀法测定 NEPE 推进剂的交联密度[J].火炸药学报, 2008, 31(5): 51-58.

- ZHANG Wei, FAN Xue-zhong, YANG Cai-ning, et al. Determination of the cross-link density of NEPE propellant by the swelling method[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2008, 31(5): 51-58.
- [13] ZHAI Jin-xian, ZHANG Ning, Guo Xiao-yan, et al. Study on bulk preparation and properties of click chemistry end-cross-linked copolyether elastomers[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 52(78):72-81.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 528-2009: 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China.State Bureau of Technical Supervision. GB/T 528-2009: Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of tensile stress-strain properties[S]. Beijing: China Standard Press, 2009.
- [15] 邹业成, 曲正阳, 翟进贤, 等. 聚醚本体末端点击化学交联反应动力学研究[J]. *高分子学报*, 2016 (2): 219-225.
- ZOU Ye-cheng, QU Zheng-yan, ZHAI Jin-xian, et al. Kinetics study on polyether bulk end-cross-linking CuAAC reaction[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016 (2): 219-225.
- [16] QU Z-y, Zhai J-x, Yang R-j. Comparison between properties of polyether polytriazole elastomers and polyether polyurethane elastomers [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(3): 314-321.
- [17] 付一政, 胡双启, 兰艳花, 等. HTPB/增塑剂玻璃化转变温度及力学性能的分子动力学模拟[J]. *化学学报*, 2010, 68(8): 809-813.
- FU Yi-zheng, HU Shuang-qi, LAN Yan-hua, et al. Molecular dynamics simulation on the glass transition temperature and mechanical properties of HTPB/Plasticizer Blends[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(8): 809-813.
- [18] FLORY P J, REHNER J. Statistical Mechanics of Cross Linked Polymer Networks II. Swelling[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1943, 11(11): 521-526.
- [19] BRISTOW GM, WATSONWF. Cohesive energy density of polymers. part 2.-cohesive energy density from viscosity measurements [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1958, 54: 1742-1747.
- [20] KREVELLEN VAN D W. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions [M]. Solvenia: Elsevier Science, 2009.
- [21] 徐婉. NEPE推进剂固化体系研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2009.
- XU wan. Investigation on the Curing System of NEPE Propellant[D]. Changsha: Hunan University, 2009.

Effects of Crosslinking Catalyst on Properties of Polytriazole-crosslinked Solid Elastomer

ZHANG Yong-li¹, YANG Rong-jie², ZHANG Wei-hai¹, GAO Xi-fei¹, JIANG En-zhou¹, ZHANG Yu-xuan¹

(1. Xi'an North Huian Chemical Industry Co. Ltd., Xi'an 710302, China; 2. School of materials, Beijing Institute of Technology Beijing, Beijing 100081, China)

Abstract: The effect of crosslinking catalyst Copper 2, 4-glutarate-cyclooctadiene complex dosage on the properties of polytriazole-crosslinked solid elastomer was studied. Propargyl-terminated ethylene oxide-tetrahydrofuran copolymer (PTPET) was used as an adhesive and polyazide compound as a curing agent, a series of polytriazole-crosslinked solid elastomers S1-S4 were prepared by adding crosslinked catalysts of 0.01%, 0.02%, 0.05% and 0.10%. The chemical structure, thermal stability, mechanical properties and network structure of polytriazole-crosslinked solid elastomers were characterized by FTIR, TG, equilibrium swelling method and DMA. It was found that PTPET elastomer is more stable than PET elastomer, the dosage of the catalyst did not influence the thermal stability of the elastomer, and the decomposition temperature for all samples is at 405 °C. The elastomer S2 with 0.02% crosslinking catalyst has the most perfect network structure and the best mechanical properties, and the glass transition temperature is -67.4 °C.

Key words: catalyst; click chemistry; propargyl-terminated ethylene oxide-tetrahydrofuran copolymer; elastomer

CLC number: Tj55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021212

(责编: 姜梅)