

HT5”H]文章编号: 1006-9941(2004)05-0277-05

# 树形分子键合剂在 PET 试片中的应用

潘碧峰, 罗运军, 姚维尚, 谭惠民

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 在 PET 体系中加入 0.4% 的树形分子键合剂 (DBA), 分别考察了 DBA 对 HMX、RDX、AP 的键合效果, 证实树形分子键合剂提高了 PET 试片、PET-DBP-HMX 试片、PET-DBP-RDX 试片和 PET-DBP-AP 试片的力学性能。

**关键词:** 有机高分子材料; 树形分子键合剂 (DBA); PET; HMX; RDX; AP; 力学性能

**中图分类号:** O63

**文献标识码:** A

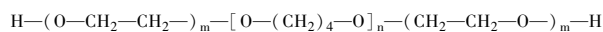
## 1 引言

随着固体推进剂的高能化和排气羽烟的低特征信号要求越来越高, 硝胺类炸药已经并将越来越多地用作推进剂的氧化剂。但由于粘合剂与硝胺颗粒间的界面粘结性能差, 致使推进剂的力学性能较差, 因此当今世界各国对硝胺用键合剂的探索研究十分活跃<sup>[1]</sup>。以聚酰胺 (Polyaminoamide, PAMAM) 树形分子为骨架的树形分子键合剂 (Dendrimer Bonding Agent, DBA) 具有较大的分子量 ( $10^3 \sim 10^5$ ) 并含有大量的末端基官能团, 其中包括胺基、酯基和能够与粘合剂网络形成主化学键的羟基, 这样可以保证键合剂在 NEPE 推进剂的极性增塑剂 (如硝基化合物、硝酸酯等) 中能有效地吸附在固体填料颗粒表面上<sup>[2]</sup>。通常, 树形分子键合剂通过氢键等作用力吸附在填料颗粒的表面, 树形分子键合剂上含有多个羟基, 能与固化剂多异氰酸酯发生交联反应, 在固体填料表面上形成一层坚韧的抗撕裂层, 同时又能与粘合剂以化学键的方式形成网络结构, 从而大大提高了推进剂的力学性能<sup>[3,4]</sup>。为此, 我们设计了在粘合剂体系中添加质量分数为 20% 的固体填料来研究 DBA 分子对试片力学性能的影响。按照推进剂的模拟配方制作出 PET-DBP-HMX-DBA、PET-DBP-RDX-DBA 和 PET-DBP-AP-DBA 试片 (其中 DBP 为增塑剂), 分别对各种试片的静态力学性能进行测定, 观察 DBA 分子提高试片力学性能的效果。

## 2 实验部分

### 2.1 原料

**预聚物:** 环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚 (poly epoxy-tetrahydrofuran, PET), 型号 P99006, 平均官能度  $f = 1.818$ 、羟值  $[\text{OH}] = 25.53 \text{ mgKOH/g}$ 、平均相对分子质量  $M_n = 4\ 000$ 、含水量 0.43%, 冠醚含量为 0.12%, 洛阳黎明化工研究院生产, 使用之前在 100 °C 下真空干燥处理 2 h 去除水份。其结构式为:



**交联剂:** 1,1,1-三(羟甲基)丙烷 (TMP), 分析纯, 天津市津达精细化学品厂生产, 使用前在 80 °C 真空干燥 3 h 去除水份, 置于干燥器内密封保存。

**催化剂:** 二月桂酸二丁基锡 (T-12), 分析纯, 北京化工厂生产, 配成 5% 的溶液使用。

**固化剂:** 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 德国进口。

**树形分子键合剂 (DBA):** 由作者在实验室制备, 其型号和参数见表 1。

表 1 DBA 分子的型号及其参数  
Table 1 Parameters of DBA samples

DBA sample	1107	1260	1233	2233	2260	2107
generation	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0
number of CN	7	0	3	6	0	14
number of COOCH <sub>3</sub>	0	6	3	6	12	0
number of OH	1	2	2	4	4	2

**氧化剂:** 奥克托今 (HMX), 工业品, 过 300 目, 在使用前置于 60 °C 的水烘箱中处理 7 天除去水份。

**氧化剂:** 黑索今 (RDX), 工业品, 过 300 目, 使用前置于 60 °C 的水烘箱中处理 7 天除去水份。

收稿日期: 2003-09-23; 修回日期: 2004-03-01

作者简介: 潘碧峰 (1977 -), 男, 博士后, 研究领域为纳米复合材料。e-mail: panbifeng@163.net

氧化剂:高氯酸铵(AP),工业品,粒径0.158~0.180 mm,使用前置于60℃的水烘箱中处理7天除去水份。

## 2.2 PET-DBA 试片的制备

首先确定PET试片的各种参数值, $\rho_T$ 值是表示聚氨酯反应中交联剂用量的重要参数,其含义为: $\rho_T =$ 含三个以上活泼氢化合物的当量数/含活泼氢化合物的总当量数。

$\rho_T$ 值的大小直接关系到交联密度的大小,对网络结构会产生决定性的影响。本研究选择 $\rho_T = 0.5$ 。

按异氰酸根与羟基的比值(NCO/OH)R=1.10及 $\rho_T = 0.5$ 称取IPDI、PET和TMP,原料总量为20 g,置于50 ml烧杯中,然后加入0.4%的DBA键合剂,置于60℃的烘箱中预热,使TMP完全溶解并降粘,搅拌30 min后加入2滴T-12催化剂,继续搅拌10 min,然后浇注到11 cm×7 cm×0.3 cm的聚四氟乙烯模具中,真空除去气泡,然后常压60℃下固化5天后取出,在干燥器内保存一周后切成哑铃形试片待测,试片号后的四位数字(如1107、1233等)表示所加入0.4%的DBA分子的型号,参见表1。

## 2.3 PET-DBP-HMX-DBA 试片的制备

按异氰酸根与羟基的比值(NCO/OH)R=1.10及 $\rho_T = 0.5$ 称取IPDI、PET和TMP,原料总量为20 g,置于50 ml烧杯中,加入10%的DBP增塑剂,然后加入0.4%的DBA键合剂,置于60℃的烘箱中预热使TMP完全溶解并降粘,搅拌30 min后加入2滴T-12催化剂,继续搅拌10 min,最后加入20%的HMX粉末,搅拌均匀(注意不能用玻璃棒用力搅拌),然后浇注到11 cm×7 cm×0.3 cm的聚四氟乙烯模具中,真空除去气泡,然后在常压60℃下固化5天后取出,在干燥器内保存一周后切成哑铃形试片待测。

## 2.4 PET-DBP-RDX-DBA 试片的制备

与PET-DBP-HMX-DBA试片的制备方法相似,所不同的是HMX替换为RDX粉末。

## 2.5 PET-DBP-AP-DBA 试片的制备

与PET-DBP-HMX-DBA试片的制备方法相似,所不同的是HMX替换为AP粉末。

## 2.6 静态力学性能测试

DBA加入PET试片中制备得到PET-DBA试片,进行力学性能测试时,采用Instron 6022型材料试验机进行拉伸试验,用切刀将样片按WJ1056-85切成哑铃状试样,厚度约为2 mm,每一试片切取五个试样,结果取平均值。测试条件为:拉伸测试速度为50 mm·min<sup>-1</sup>,预

拉伸速度为2 mm·min<sup>-1</sup>,测试温度25℃,相对湿度为50%,软件是General Tension-Compression Test,由拉伸曲线可得到最大抗拉强度 $\sigma_m$ 、最大伸长率 $\varepsilon_m$ 、断裂强度 $\sigma_b$ 、断裂伸长率 $\varepsilon_b$ 和破坏功W等参数。

## 3 结果与讨论

### 3.1 DBA 对 PET 试片力学性能的影响

从表2可以看到,未加键合剂的PET试片的最大抗拉强度为2.516 MPa,加入DBA分子后最大抗拉强度和伸长率都得到提高,其中最大抗拉强度基本上都大于3.0 MPa,而最大伸长率也从96.18%提高到120%以上。PET-1260试片的最大抗拉强度最高,为3.487 MPa,比PET试片的最大抗拉强度提高了38.6%,它的最大伸长率为135.9%,比PET试片的最大伸长率提高了41.3%。PET-2107试片的最大抗拉强度为2.910 MPa,比PET试片的最大抗拉强度提高了15.7%,而它的最大伸长率为157.3%,比PET试片提高了63.5%。由此可见,加入酯基含量高的DBA分子可以有效地提高最大抗拉强度,加入氰基含量高的DBA分子可以更有效地提高断裂伸长率。

表2 PET-DBA 试片的力学性能

Table 2 Mechanical properties of PET-DBA test pieces

test piece	mechanical properties at 25 °C				
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\sigma_b$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	W/J
PET	2.516	96.18	1.447	96.79	0.2154
PET-1233	3.164	144.2	1.870	151.2	0.3979
PET-2260	3.447	126.8	1.763	129.8	0.3350
PET-2233	3.108	135.4	1.517	138.2	0.2768
PET-1107	2.941	147.4	1.864	150.3	0.4826
PET-1260	3.487	135.9	1.795	138.1	0.4260
PET-2107	2.910	157.3	1.766	159.1	0.3544

图1是PET-DBA试片的应力-应变曲线,由表2可看出, $\varepsilon_m/\varepsilon_b$ 接近1,模量较大,说明粘合剂体系固化交联正常,从曲线图也可以看出PET-2107试片具有最大的伸长率,PET-2260试片具有较大的抗拉强度。

### 3.2 DBA 对 HMX 键合效果研究

表3的数据表明,加入键合剂后,PET-DBP-HMX试片的最大抗拉强度得到提高,PET-DBP-HMX-2260试片的最大抗拉强度为3.555 MPa,比PET-DBP-HMX试片提高了16.8%,而PET-DBP-HMX-2107试片的最大抗拉强度为3.080 MPa,强度也有所提高。就其断裂伸长率而言,PET-DBP-HMX-1107试片的最大,为118.0%,比空白试片提高了23.4%。这再一次证明

了氰基存在可以提高试片的断裂伸长率,而酯基的存在可以提高试片的最大抗拉强度。

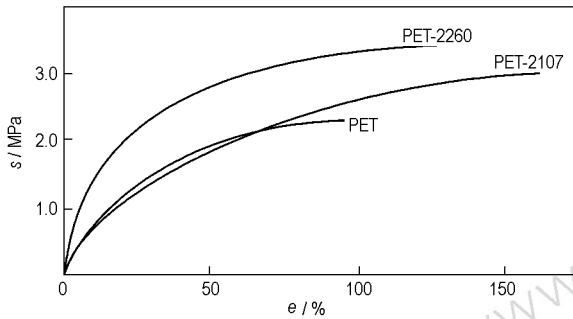


图 1 部分 PET-DBA 试片的应力-应变曲线图  
Fig. 1 Stress-strain curves PET-DBA test pieces

表 3 PET-DBP-HMX-DBA 试片的力学性能  
Table 3 Mechanical properties of PET-DBP-HMX-DBA test pieces

test piece	mechanical properties at 25 °C				
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\sigma_b$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	W/J
PETDBP-HMX	3.043	93.94	1.069	95.62	0.1666
PET-DBP-HMX-1233	3.389	90.89	0.6650	93.62	0.05559
PET-DBP-HMX-2260	3.555	98.58	0.9791	100.7	0.1565
PET-DBP-HMX-2233	3.522	85.59	0.9042	87.95	0.1228
PET-DBP-HMX-1107	3.267	114.9	1.044	118.0	0.2234
PET-DBP-HMX-1260	3.541	92.08	0.9831	95.76	0.1636
PET-DBP-HMX-2107	3.080	96.70	0.9338	99.04	0.1337

图 2 表示 PET-DBP-HMX-DBA 试片的应力-应变曲线图,由图可看出,加入键合剂后,最大应力  $\sigma_m$  提高,最大伸长率  $\varepsilon_m$  增大, $\varepsilon_m/\varepsilon_b$  接近 1,表明粘合剂体系固化交联正常、PET 粘合剂与 HMX 晶体的界面粘结正常<sup>[5,6]</sup>。从曲线图也可以看出 PET-DBP-HMX-2260 试片具有较大的抗拉强度,PET-DBP-HMX-1107 试片具有较大的断裂伸长率,曲线图直观地说明了树形分子键合剂提高试片力学性能的效果。

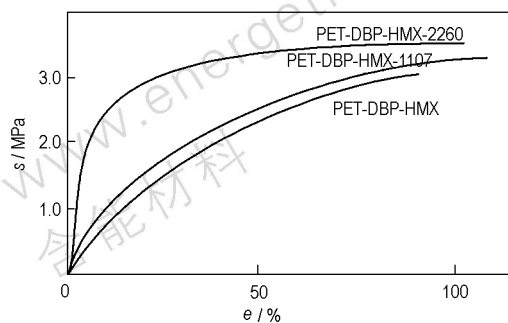


图 2 部分 PET-DBP-HMX-DBA 试片的应力-应变曲线  
Fig. 2 Stress-strain curves PET-DBP-HMX-DBA test pieces

### 3.3 DBA 对 RDX 的键合效果研究

表 4 中 PET-DBP-RDX-DBA 试片的力学性能数据表明,加入 DBA 分子后,PET-DBP-RDX-1260 试片具有最高的断裂伸长率,为 166.4%,比空白试片提高了 43.6%,其余的 PET-DBP-RDX-DBA 试片的断裂伸长率与空白试片基本持平。说明 1260 号 DBA 分子最适合作为 PET 体系的 RDX 颗粒的键合剂,这是由于酯基含量高,使体系形成更多的氢键缔合,提高了网络交联度,所以试片的力学强度得到提高。

表 4 PET-DBP-RDX-DBA 试片的力学性能  
Table 4 Mechanical properties of PET-DBP-RDX-DBA test pieces

test piece	mechanical properties at 25 °C				
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\sigma_b$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	W/J
PET-DBP-RDX	3.041	112.9	1.132	115.9	0.1981
PET-DBP-RDX-1233	3.020	124.3	1.022	126.8	0.1255
PET-DBP-RDX-2260	3.069	110.2	1.024	113.0	0.1840
PET-DBP-RDX-2233	2.985	83.55	1.023	85.12	0.1436
PET-DBP-RDX-1107	2.927	104.69	1.054	107.48	0.1763
PET-DBP-RDX-1260	3.210	163.9	1.195	166.4	0.3138
PET-DBP-RDX-2107	3.059	84.25	0.9628	87.685	0.1419

图 3 表示 PET-DBP-RDX-DBA 试片的应力-应变曲线图,由图可以看出,PET-DBP-RDX-1260 最大应力  $\sigma_m$  高,最大伸长率  $\varepsilon_m$  大, $\varepsilon_m/\varepsilon_b$  接近 1,说明粘合剂体系固化交联正常、PET 粘合剂与 RDX 晶体的界面粘结正常<sup>[5,6]</sup>,PET-DBP-RDX-1260 试片的初始模量较大,表明树形分子键合剂提高试片力学性能的效果。

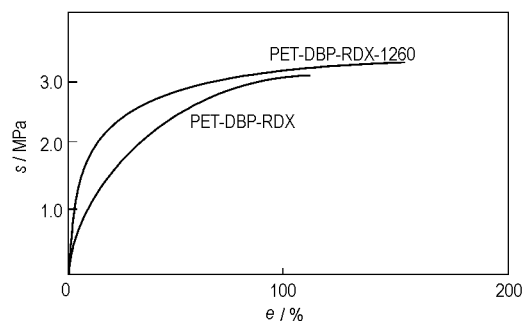
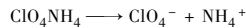


图 3 部分 PET-DBP-RDX-DBA 试片的应力-应变曲线  
Fig. 3 Stress-strain curves PET-DBP-RDX-DBA test pieces

### 3.4 DBA 对 AP 键合效果研究

表 5 的数据说明,PET-DBP-AP 试片的最大抗拉强度仅为 1.503 MPa,比 PET-DBP-HMX(3.043 MPa)、PET-DBP-RDX(3.041 MPa) 试片的最大抗拉强度降低了将近一倍,比 PET 试片(2.516 MPa) 也低很多。另

一方面,PET-DBP-AP 试片的断裂伸长率(337.3%)要比 PET-DBP-HMX 和 PET-DBP-RDX 试片的断裂伸长率(分别为 93.94% 和 112.9%)大得多。因此,AP 与 PET 试片的作用机理与 RDX 和 HMX 存在着很大的差别,不能用 RDX 和 HMX 晶体的作用机理套用在 AP 晶体上。从上表的数据可以看出,DBA 分子的加入,在一定程度上提高 PET-DBP-AP 试片的最大抗拉强度。如 PET-DBP-AP-2233 试片的最大抗拉强度为 1.685 MPa,比空白的 HTPB-DBP-AP 试片提高了 12.1%。最明显的变化是 PET-DBP-AP-2260 和 PET-DBP-AP-2107 试片的断裂伸长率分别为 669.8% 和 794.2%,比空白 PET-DBP-AP 试片的断裂伸长率提高了 98.6% 和 135.5%,表明了 2260 和 2107 号 DBA 分子的加入能有效提高 PET-DBP-AP 试片的断裂伸长率,其余种类的 DBA 分子也在一定程度上改善了 PET-DBP-AP 试片的力学性能。这些结果可能是由于(1) AP 与 HMX 和 RDX 粉末不同,AP 是一种带正负电荷的离子,它的存在使粘合剂体系呈现了一定的酸碱度,这种酸碱度对固化反应及固化催化作用产生干扰,从而影响了试片的力学性能;(2) AP 在 DBA 分子中有一定的溶解度;(3) 粘合剂体系对 AP 有一定的溶解能力,一部分的 AP 在粘合剂中发生电离作用<sup>[2]</sup>:



因此,PET-DBP-RDX 试片和 PET-DBP-HMX 试片的力学强度要比 PET-DBP-AP 试片大些。

表 5 PET-DBP-AP-DBA 试片的力学性能

Table 5 Mechanical properties of PET-DBP-AP-DBA test pieces

test piece	mechanical properties at 25 °C				
	$\sigma_m/\text{MPa}$	$\varepsilon_m/\%$	$\sigma_b/\text{MPa}$	$\varepsilon_b/\%$	W/J
PET-DBP-AP	1.503	336.1	0.5142	337.3	0.1455
PET-DBP-AP-1233	1.619	156.1	0.4932	158.6	0.1164
PET-DBP-AP-2260	1.649	667.3	0.6720	669.8	0.5634
PET-DBP-AP-2233	1.685	201.9	0.6005	204.2	0.1839
PET-DBP-AP-1107	1.683	339.3	0.6458	342.6	0.3759
PET-DBP-AP-1260	1.385	308.7	0.4721	310.5	0.2096
PET-DBP-AP-2107	1.455	793.0	0.6534	794.2	0.6823

图 4 表示 PET-DBP-AP-DBA 试片的应力-应变曲线图,由图可看出,加入键合剂后,最大应力  $\sigma_m$  略有提高,最大伸长率  $\varepsilon_m$  明显增大, $\varepsilon_m/\varepsilon_b$  接近 1,说明粘合剂体系固化交联正常,PET 粘合剂与 AP 晶体的界面粘结正常。从曲线图也可以看出,PET-DBP-AP 试

片的初始模量较大,PET-DBP-AP-2260 试片具有较大的抗拉强度,而 PET-DBP-AP-2107 试片具有较大的断裂伸长率,说明了树形分子键合剂提高试片力学性能的效果。

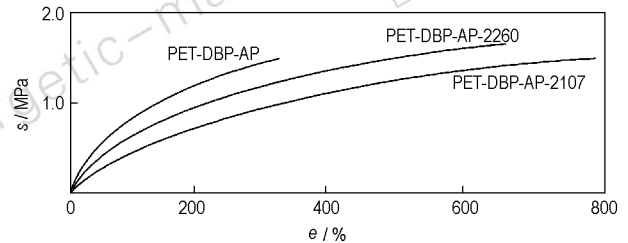


图 4 部分 PET-DBP-AP-DBA 试片的应力-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves PET-DBP-AP-DBA test pieces

## 4 结论

(1) 酯基含量高的 DBA 分子有助于提高 PET、PET-DBP-HMX 和 PET-DBP-RDX 试片的最大抗拉强度,脘基含量高的 DBA 分子可以有效地提高 PET 试片和 PET-DBP-HMX 试片的断裂伸长率。

(2) 树形分子键合剂 2107 和 2260 能显著提高 PET-DBP-AP 试片的断裂伸长率。

### 参考文献:

- [1] 姚维尚. 固体推进剂力学性能相关参数的表征及界面技术的研究[D]. 北京理工大学博士学位论文. 1997. YAO Wei-shang. Study on interfacial technology and characterization of relative parameter of solid propellant mechanical properties [D]. Doctoral Degree Thesis of Beijing Institute of Technology. 1997.
- [2] 田德余,彭网大. 固体火箭推进剂性能研究[M]. 北京: 宇航出版社,1992. TIAN De-yu, PENG Wang-da. Study on Properties on Solid Propellant [M]. Beijing: Astronavigation Publishing Company, 1992.
- [3] 刘云飞. 粘附固体填料改善复合固体推进剂燃烧和力学性能的研究[D]. 北京理工大学博士学位论文. 1998. LIU Yun-fei. Study on improvement of combustion and mechanical properties of solid propellant by adhering solid filler [D]. Doctoral Degree Thesis of Beijing Institute of Technology. 1998.
- [4] Kishore K, et al. The bonding ability and bonding site of new ferrocene based silicon compound in composite solid propellants [J]. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, 1986, 24(9): 471-476.

- [5] 姚维尚,戴健吾. 偶联剂与 HMX 的界面作用 [J]. 北京理工大学学报,1992, 12(S1): 88.  
YAO Wei-shang, DAI Jian-wu. Interfacial interaction between coupling agent and HMX[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*. 1992, 12(S1): 88.
- [6] 姚维尚. 硝胺填充含能材料中炸药-粘合剂间的粘附与脱湿[J]. 固体火箭技术,1993(1): 100.  
YAO Wei-shang. Adhesion and dewetting between dynamite and binder within nitro-amine filled energetic materials[J]. *Solid Rocket Technology*,1993(1): 100.

## Application of Dendrimer Bonding Agent in PET Test Pieces

PAN Bi-feng, LUO Yun-jun, TAN Hui-min

(Department of Material Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Dendrimer bonding agent (DBA) was applied in PET systems under the existence of solid filler (HMX, RDX and AP) to form test pieces. The mechanical properties of these test pieces were detected so as to study the bonding function of DBA. Excellent mechanical properties of propellant test pieces were obtained by adding 0.4% DBA. It was found that ester group could improve the max drawing intensity effectively while nitril group can improve the drawing rate. Also, stress-strain curves were analyzed to further investigate the interfacial binding property of test pieces.

**Key words:** polymer based composite; dendrimer bonding agent (DBA); PET; HMX; RDX; AP; mechanical property



### 敬请订阅《化学推进剂与高分子材料》

《化学推进剂与高分子材料》是由黎明化工研究院主办,中国聚氨酯工业协会、全国化学推进剂信息站协办的国内外公开发行的化工科技期刊,《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据-数字化期刊群》全文收录期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊,《中国学术期刊综合评价数据库》统计源期刊。

本刊主要报道聚氨酯、胶粘剂、涂料、工程塑料等高分子材料,推进剂原材料以及无机化工、精细化工等相应专业研究论文、专论与综述、生产实践经验总结与革新成果、新产品和新知识介绍、国内外科技简讯及市场动态等。

本刊内容新颖、信息量大、印刷质量好,在全国化工系统中有一定影响。在 1993,1996,2002 年化工期刊评比中连获优秀期刊奖。

本刊为双月刊。国内刊号为 CN 41-1354/TQ, 国际刊号为 ISSN 1672-2191, 广告经营许可证号为 4103004000006。采用国际标准大 16 开,由专业印刷厂精心承作。彩色封面印刷,设计装潢精美,正文内容及插页广告均用铜版纸。内地:每期定价 10 元,全年定价 60 元;港澳台:50 美元/年(400 港元/年);国外:60 美元/年。皆含邮资。本刊自办发行,同时又参加了全国非邮发报刊联合发行,以方便单位和个人订阅。热诚欢迎订阅者随时来电来函索取订单,也可直接寄款编辑部订阅。

真诚欢迎您订阅、投稿以及发布广告!

地址:河南省洛阳市邙岭路 5 号

邮编:471001

电话:0379-2301694,2303751

联系人:刘素琴 王喜荣

传真:0379-2303751

E-mail: lminfo2000@yahoo.com.cn

户名:黎明化工研究院

开户行:工行九都支行营业部

帐号:1705 0240 1920 0032 815