

文章编号: 1006-9941(2007)04-0352-04

超支化聚酯对以 HTPB 为基的聚氨酯胶片力学性能的影响

宋雪晶, 罗运军, 柴春鹏

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 为了改善端羟基聚丁二烯(HTPB)复合固体推进剂粘合剂的力学性能,采用改性超支化聚酯与以 HTPB 为基的聚氨酯(PU)形成互穿网络。结果表明,改性超支化聚酯可以明显的提高 HTPB 胶片的力学性能,各代的超支化聚酯均在加入量为 20% 左右时,力学性能最好。其中加入 20% 第 4 代的改性超支化聚酯效果最为明显,其最大拉伸强度提高了 3.36 倍,达到 2.3 MPa,最大延伸率提高了 3.69 倍,达到 1860%。超支化聚酯的加入对 HTPB 胶片起到了很好的增强增韧作用。

关键词: 高分子材料; 复合固体推进剂; HTPB; 力学性能; 超支化聚酯; 互穿聚合物网络

中图分类号: V512; TJ7

文献标识码: A

1 引言

端羟基聚丁二烯(HTPB)为基的聚氨酯(PU)弹性体,是一类重要的固体推进剂粘合剂体系,具有粘度低、工艺性能好、推进剂比冲高等优点,在全世界范围内得到了广泛的应用,是世界各国复合推进剂使用的主要粘合剂品种^[1]。为满足新型武器型号对推进剂力学性能的要求,粘合剂体系的力学性能还有待进一步改善。若只依靠 PU 网络的各个参数调整已很难进一步提高其力学性能。互穿聚合物网络(IPN)作为一种新的聚合物共混改性技术,它独特的网络互穿结构、强迫互容、界面互穿以及协同作用等优点,引起了人们极大的关注^[2]。张磊^[3,4]等就采用聚甲基丙烯酸酯与丁羟形成互穿网络,改善丁羟形胶片的力学性能。而将超支化聚合物引入互穿聚合物网络中作为其中的一相,目前未见文献报道。

超支化聚合物具有高度支化结构,而且具有低黏度,良好的溶解性以及含有大量活性官能团等特点。利用超支化聚合物分子的三维结构特点,将其与另一相体形分子形成互穿网络,预计将改善 PU 体系的力学性能。本研究首先合成脂肪族超支化聚酯,然后将其端基改性,与以 HTPB 为基的 PU 网络进行互穿,并测试其力学性能。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

拉伸实验在 Instron-6022 材料试验机上进行。室温,拉伸速率为 100 mm/min。样品按照 WJ1056-85 标准切成哑铃形。

红外在 Nicolet8700 型红外光谱仪上进行测定,扫描次数 64 次,分辨率 4 cm^{-1} 。

¹HNMR 谱采用 Bruker ARX 400 核磁仪测试,以氘代丙酮为溶剂。

端羟基聚丁二烯(HTPB), 羟值 0.515 mmol/g,黎明化工研究院提供,真空干燥除水后使用。异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),德国巴斯夫公司产品。1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP),分析纯,北京化工厂。2,2-二羟甲基丙酸(bis-MPA),工业品(纯度 $\geq 98\%$,重结晶干燥后使用,东阳市向阳化工有限公司。三苯基铷(TPB),分析纯,上海有机所。

2.2 制备过程

2.2.1 超支化聚酯的制备

考虑到推进剂的加工性能,在选用超支化聚酯时不能采用刚性太强的芳香族单体,应选择脂肪族单体合成脂肪族的超支化聚酯。脂肪族超支化聚酯的合成过程为:以三羟甲基丙烷为中心核,二羟甲基丙酸为单体^[5,6],按 1: 3 的物质质量比将 1,1,1-三羟甲基丙烷和 2,2-二羟甲基丙酸加入到三口烧瓶中,加入原料总质量比为 0.3wt% 的催化剂对甲苯磺酸,在氮气保护下,120 °C 熔融搅拌 40 分钟,升温至 140 °C,抽真空,继续反应 4 h,得到无色块状固体,为第一代的超支化聚酯。得到第一代超支化聚酯之后,继续加入 2 倍于初始量

收稿日期: 2006-12-11; 修回日期: 2007-03-02

基金项目: 炸药药行业青年基金项目(42001060202)

作者简介: 宋雪晶(1982-),女,博士研究生,主要从事固体推进剂力学性能的研究。

通讯联系人: 罗运军(1964-),男,教授,主要从事含能材料的研究。

e-mail: yjluo@bit.edu.cn

的 2,2-二羟甲基丙酸和对应量的对甲苯磺酸,重复前面的过程即可制得第 2 代的超支化聚酯.以此类推,重复前面的过程就可以得到不同代数的超支化聚酯,分别记为 H10,H20,H30,H40,H50。

2.2.2 超支化聚酯的端基改性

超支化聚酯的端基为羟基,能够与形成聚氨酯网络相的单体 IPDI 反应,影响 HTPB 与异氰酸酯的配比,而且羟端基超支化聚酯的极性较大,与 HTPB 的相容性不好,为此本研究对上面合成的端羟基超支化聚酯用长链脂肪族单体进行改性^[7,8]以提高超支化聚酯与 HTPB 的相容性.具体过程为:于三口烧瓶中加入超支化聚酯和过量的硬脂酸,0.3wt% 的对甲苯磺酸作为催化剂,机械搅拌,氮气保护下,140 °C 反应,3 小时之后,抽真空,除去反应产生的水.得到改性的超支化聚酯分别记为 H11,H21,H31,H41,H51。

2.2.3 互穿网络胶片的制备

将 PU 组分 HTPB,IPDI,以及第二相组分,即不同代数的全改性超支化聚酯,按照配方用量称好,混合于烧杯中,加入催化剂 TPB,混合均匀后置于 60 °C 真空烘箱,真空脱气 1 h,然后到入自制的聚四氟乙烯模具,60 °C 固化 6 d,脱模,放入干燥器中,常温下放置一周后测试各项性能。

3 结果与讨论

3.1 超支化聚酯的结构表征

采用红外光谱和核磁来表征合成的超支化聚酯,由于各代超支化聚酯结构类似,这里以第一代超支化聚酯为例.对比原料和产物的红外(图 1),原料二羟甲基丙酸的羧基的吸收峰已经完全消失,羰基峰由原料的 1689 cm^{-1} 移到 1732 cm^{-1} 处,说明羰基由原来的羧基变为酯基; 3394 cm^{-1} 处的吸收为醇羟基的特征吸收峰; 2971 cm^{-1} 和 2886 cm^{-1} 附近的峰为烷基的吸收峰。

在超支化聚酯中几种不同质子的 ^1H NMR 化学位移(图 2)依次为 0.9 (3H, CH_3CH_2)、1.15 (2H, CH_3CH_2)、4.1 ~ 4.3 (2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$)、1.2 (3H, $\text{CH}_3-\text{C}-$)、3.7 (2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$)、4.2 (1H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$)。说明产物为超支化聚酯.并且对 1 到 5 代的超支化聚酯进行了 ^{13}C NMR 表征,得到支化度分别为 45.24%、37.58%、41.16%、45.14%、44.54%。

3.2 改性超支化聚酯的结构表征

同样采用红外光谱和核磁对改性的超支化聚酯进行了表征(以第一代超支化聚酯为例).改性后的超支化聚酯的红外谱图(图 3)与改性前的超支化聚酯相

比,其 3500 cm^{-1} 羟基峰已经消失,720 cm^{-1} 处出现 4 个以上 $-\text{CH}_2-$ 相连时的特征峰,2918.7 cm^{-1} 和 2850.6 cm^{-1} 附近的峰为烷基的吸收峰。

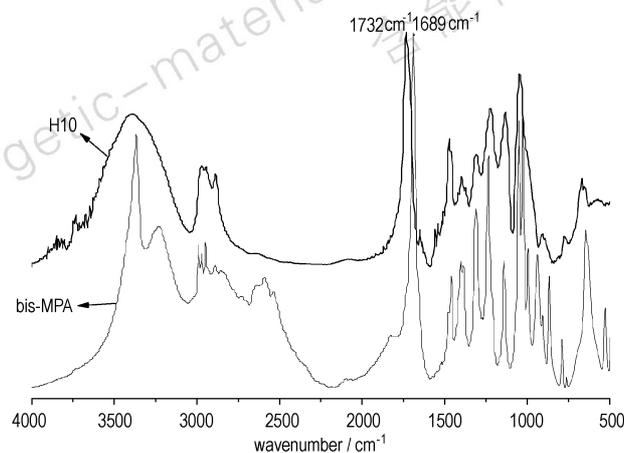


图 1 单体二羟甲基丙酸和一代超支化聚酯的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of bis-MPA and hyperbranched polyester of generation 1

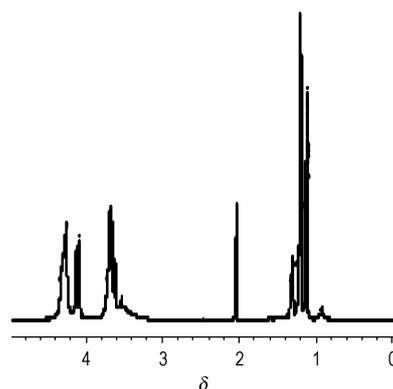


图 2 一代超支化聚酯的 ^1H NMR

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of hyperbranched polyester of generation 1

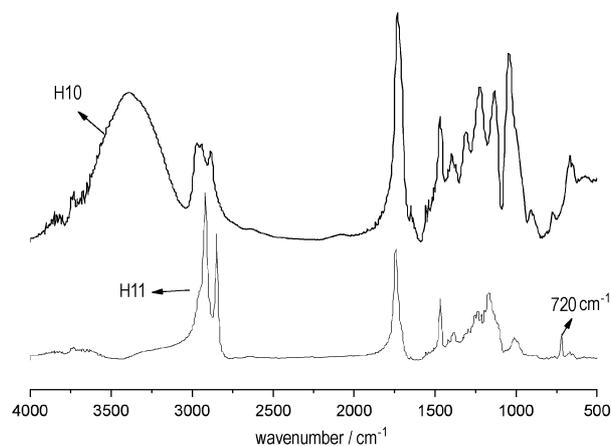


图 3 改性前后超支化聚酯的红外谱图

Fig. 3 IR spectra of hyperbranched polyester and modified hyperbranched polyester

对比改性前后超支化聚酯的 ^1H NMR谱(图2,图4),发现改性后羟基的质子峰消失,与端羟基相连的亚甲基在3.7处的质子峰消失,2.3处出现了与硬脂酸酯化后酯基相连的第一个亚甲基的质子峰,1.6处为酯化后与酯基相连的第二个亚甲基质子峰。说明硬脂酸已通过酯化反应接到超支化聚酯的端基上。

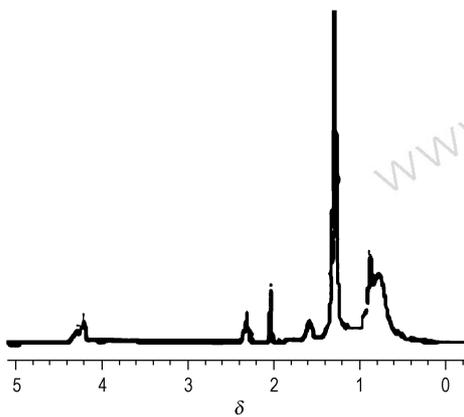


图4 改性超支化聚酯的 ^1H NMR
Fig. 4 ^1H NMR spectrum of modified hyperbranched polyester of generation 1

3.3 互穿胶片的力学性能

加入不同代数、不同含量的超支化聚酯对胶片最大拉伸强度的影响如图5所示。

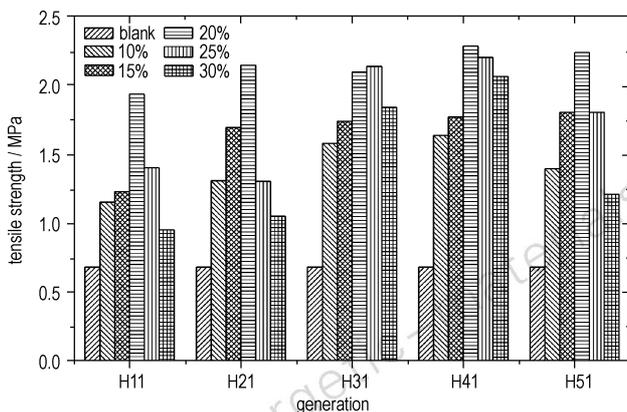


图5 不同代数及含量的超支化聚酯对胶片最大拉伸强度影响
Fig. 5 Effects of hyperbranched polyester on tensile strength of HTPB polyurethane elastomer

由上图可以看出,随着超支化聚酯含量的增加,胶片的最大拉伸强度先增加后减小,存在一个最大值,当加入20%左右不同代数的超支化聚酯时达到最大值,都比空白胶片的最大拉伸强度大3倍左右。其中在加入第4代超支化聚酯时达到的最大值高于其他代数,

比空白胶片的最大强度大3.36倍,达到2.3MPa。

不同代数、不同含量超支化聚酯对胶片最大延伸率的影响如图6所示。

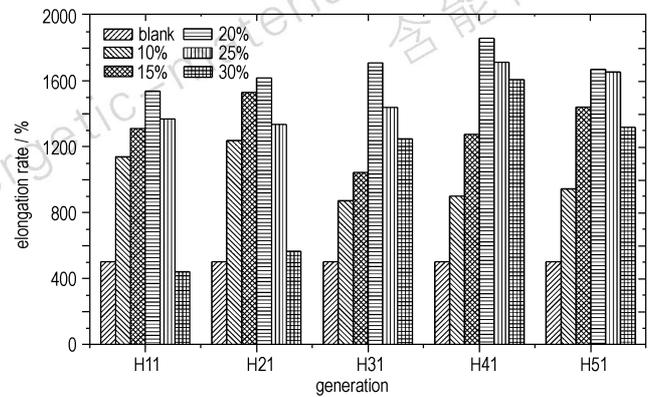


图6 不同代数及含量的超支化聚酯对胶片延伸率的影响
Fig. 6 Effects of hyperbranched polyester on elongation of HTPB Polyurethane Elastomer

延伸率随着代数及含量的变化趋势与拉伸强度的变化类似,都是在20%左右达到最大值,也都比空白胶片的最大延伸率高3倍以上。同时也是加入H41时延伸率最大,比空白胶片最大延伸率提高了3.69倍,达到1860%。

超支化聚合物与以HTPB为基的聚氨酯粘合剂体系形成的半互穿聚合物胶片的力学性能比空白的丁羟胶片的力学性能有较大幅度的提高,原因可能有几个方面:①互穿网络的协同作用,使形成互穿网络弹性体的性能优于组成互穿网络组分的各个单一体系的性能。超支化大分子与基体之间的微相分离可使超支化大分子有效吸收能量,产生应力集中,其弹性可使应力松弛,从而显著降低材料固化过程所产生的内应力^[9]。互穿网络聚合物在承受外力作用时应力可在两个网络之间相互传递,在拉伸过程中,交联的PU相与超支化聚酯相发生网络间的滑移,超支化聚酯相不是交联结构,其在交联的PU相中滑移程度较大,又由于其超支化的结构,与主网络之间的缠结点较多,所以强度和延伸率会有很大提高。②超支化聚合物近似球形结构,内部存在分子内空腔,在单相拉伸时吸收部分能量,也大幅度的提高了胶片的强度和韧性。③超支化聚酯的端基用硬脂酸封端,而长链的烷烃能产生较大的塑性形变^[10]。④超支化聚酯的加入对HTPB胶片的增强和增韧的作用还归因于超支化聚酯中含有大量的酯基,可以与HTPB相的氨基甲酸酯基的氨基形成氢键(结构图如7),这样就增强了网络之间的物理缠结,起到增强增韧的作用。

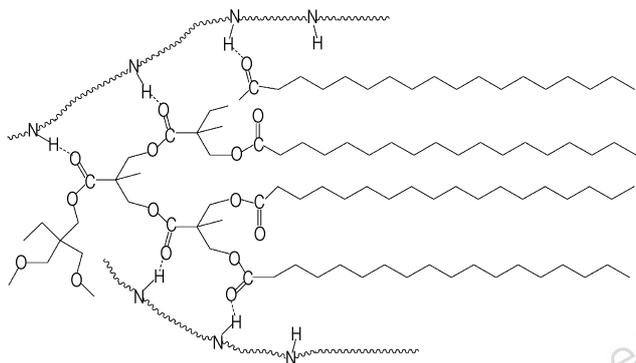


图7 超支化聚酯与氨基甲酸酯基形成氢键的结构示意图
(~~~~ 代表 PU 主链, 代表氢键)

Fig.7 H-bond between hyperbranched polyester and Polyurethane Elastomer
(~~~~ and stand for the main chain of PU and H-bond respectively)

4 结 论

(1) 成功合成了端羟基脂肪族超支化聚酯,并对其结构进行了表征。

(2) 用硬脂酸对端羟基的超支化聚酯的端基进行了改性,表征了其结构。

(3) 将改性的超支化聚酯与以 HTPB 为基的聚氨酯形成互穿网络,所制得的胶片力学性能有了大幅度的提高,加入含量为 20% 左右的第 4 代超支化聚酯时,胶片的最大拉伸强度和延伸率均达到最大值,其中最大拉伸强度比空白胶片提高了 3.36 倍,达到 2.3 MPa,最大延伸率提高了 3.69 倍,达到 1860%。可见将超支化聚合物用于固体推进剂有着很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1994.
HOU Lin-fa. Composite propellant [M]. Beijing: Beijing Astronautical Publishing Company, 1994.
- [2] 张留成, 刘玉龙. 互穿网络聚合物[M]. 北京: 烃加工出版社, 1990.
ZHANG Liu-cheng, LIU Yu-long. Interpenetrate polymer network [M]. Beijing: Hydrocarbon Processing Publishing Company, 1990.
- [3] 张磊, 范夕萍, 谭惠民. 互穿聚合物网络技术对丁羟推进剂粘合剂体系性能的改善[J]. 精细化工, 2006, 23(10): 1019 - 1022.
ZHANG Lei, FAN Xi-ping, TAN Hui-min. Study on HTPB based PU/PIMA interpenetrating polymer networks [J]. *Fine Chemical*, 2006, 23(10): 1019 - 1023.
- [4] 张磊, 初立秋, 谭惠民. 甲基丙烯酸 B 酯改善以 HTPB 为基聚氨酯互穿聚合物网络的工艺性能与力学性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 41 - 43.
ZHANG Lei, CHU Li-qiu, TAN Hui-min. Improvement on technological and mechanical properties of HTPB based PUIPN by PBMA [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 41 - 43.
- [5] Malmström E, Johansson M, Hult A. Hyperbranched aliphatic polyesters [J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 1698 - 1703.
- [6] Malmström E, Johansson M, Hult A. Effect of core-forming molecules on molecular weight distribution and degree of branching in the synthesis of hyperbranched polymers [J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 239 - 248.
- [7] Weberskirch R, Hettich R, et al. Synthesis of new amphiphilic star polymers derived from a hyperbranched macroinitiator by the cationic grafting from method [J]. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 863 - 873.
- [8] Y Hong, S J Coombsa, J J Cooper, et al. Film blowing of linear low-density polyethylene blended with a novel hyperbranched polymer processing aid [J]. *Polymer*, 2000, 41: 7705 - 7713.
- [9] Mezzenga R, Boogh L, et al. A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61: 787 - 795.
- [10] Mats Johansson, et al. Toughening of electron-beam cured acrylate resins [J]. *Macromol Mater Eng*, 2000, 280/281: 20 - 25.

Effects of Hyperbranched Polyester on Mechanical Properties of HTPB Polyurethane Elastomer

SONG Xue-jing, LUO Yun-jun, CHAI Chun-peng

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A novel interpenetrating polymer network, which based on modified hyperbranched polyester and HTPB polyurethane, was prepared for enhancing mechanical properties of HTPB based composite solid propellants. The results indicate that with the modified hyperbranched polyester added, the tensile strength and elongation of HTPB polyurethane elastomer improves obviously. Specially, when the content of modified hyperbranched polyester of generation 4 rises up to twenty percentage of the whole weight, the resultant elastomer has the best tensile strength and elongation, which increase 3.36 times and 3.69 times than pure elastomer, and reach 2.3 MPa and 1860% respectively. Therefore, the modified hyperbranched polyester can serve as a better modifier for HTPB propellants.

Key words: polymer materials; composite propellant; HTPB; mechanical properties; hyperbranched polyester; interpenetrating polymer network