

文章编号: 1006-9941(2008)03-0323-04

一种改性 HTPB 型聚氨酯的力学性能研究

孙捷, 郑元锁, 高国新, 王蕾, 谭溢波

(西安交通大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710049)

摘要: 采用过氧乙酸原位法对端羟基聚丁二烯 (HTPB) 进行环氧化改性, 制备出不同环氧值的环氧化端羟基聚丁二烯 (EHTPB)。将 EHTPB 分别与甲苯二异氰酸酯 (TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (H_{12} MDI) 三种异氰酸酯类固化剂以及扩链剂 1,4-丁二醇 (BDO) 固化交联形成聚氨酯, 然后对聚氨酯的力学性能进行了研究, 并利用红外和扫描电镜 (SEM) 对其结构进行了分析。结果表明: 对于产物力学性能, H_{12} MDI 是一种更好的固化剂; EHTPB 环氧值最佳值控制在 $0.18 \text{ mol} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 为好; 加入扩链剂 BDO 可以提高产物的力学性能, BDO 的最佳加入量为 BDO 的 $-OH$ 与 HTPB 的 $-OH$ 的摩尔比为 1~2, EHTPB/ H_{12} MDI/BDO 体系具备最佳的力学性能。

关键词: 高分子材料; 环氧化端羟基聚丁二烯 (EHTPB); 聚氨酯; 力学性能; 异氰酸酯; 1,4-丁二醇 (BDO)

中图分类号: V512; TQ323.8

文献标识码: A

1 引言

HTPB 型聚氨酯在国内外主要应用于固体火箭推进剂药柱粘合剂及衬层材料^[1], 但实际使用中存在极性小、力学性能差和粘合强度低等不足, 因此有必要对其进行大分子改性。据统计, 国外发生故障的固体发动机中有近三分之一是因衬层/药柱界面脱粘造成的, 因此, 有关改进衬层/药柱界面粘接技术的报道较多^[2]。Sekkar^[3]报道了 HTPB 型聚氨酯的力学性能与其结构模型参数间的关系, Sonal Desai 等^[4]和 Niklas Wingborg^[5]分别报道了二醇类扩链剂对 HTPB 型聚氨酯力学性能的影响, 但有关 EHTPB 型聚氨酯力学性能的报道较少。

本实验利用过氧乙酸原位法合成出环氧化改性端羟基聚丁二烯 (EHTPB), 在 HTPB 大分子上引入环氧基团, 同时提高了分子极性和固化交联点, 改善 HTPB 型聚氨酯的力学性能和粘合强度, 对提高推进剂药柱强度和改进界面脱粘问题有一定意义, 在此基础上, 进一步研究了 EHTPB 型聚氨酯的结构与力学性能。

2 实验部分

2.1 主要原料

HTPB: 羟值 = $0.67 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $M_n = 2950$, 黎明化工研究院; 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (H_{12} MDI) 和异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI): 东京化成工业株式会社, 分析纯; 辛酸亚锡: 美国 Strem Chemicals 公司, 分

析纯; 1,4-丁二醇 (BDO) 和甲苯二异氰酸酯 (TDI-80): 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 过氧化氢: 质量分数 30% 水溶液, 分析纯; 冰乙酸: 分析纯; 其余所需试剂均为分析纯。

2.2 不同环氧值 EHTPB 的合成

按质量比 10 : 15 : 20 : 2 称取 HTPB、冰乙酸、甲苯和磺酸催化剂, 置于 1000 mL 四口烧瓶中搅拌, 水浴加热。待升温至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 于 30 min 内滴加计量的 30% 的过氧化氢水溶液, 并继续反应 6.5 h。待产物冷却, 过滤除去磺酸催化剂, 静置分层, 用蒸馏水洗涤有机层至中性, 然后将有机层置于旋转蒸发仪中于 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 抽真空 3 h, 除去其中的甲苯和少量的水, 得到无色透明粘稠状产物。使用此方法最大的优势为开环副反应程度较低。

反应中通过调节过氧化氢水溶液的加入量 (质量分数) 可以得到不同环氧值的 EHTPB, 结果见表 1。

表 1 过氧化氢水溶液用量与 EHTPB 环氧值的关系
Table 1 Relationship between percentage of hydrogen peroxide and epoxide value of EHTPB

percentage of hydrogen peroxide /%	epoxide value of EHTPB / $\text{mol} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$
8.1	0.06
15.1	0.14
18.4	0.18
26.2	0.24
30.7	0.29

2.3 EHTPB 型聚氨酯的制备

称取一定量的 EHTPB, 根据其质量、羟值及异氰酸指数 R (R 定义为体系中 $-NCO$ 与 $-OH$ 的摩尔比) 计算加入异氰酸酯类固化剂的质量, 并加入质量分数 0.05% 辛

收稿日期: 2007-10-29; 修回日期: 2007-12-29

作者简介: 孙捷 (1982-), 男, 硕士研究生, 主要从事推进剂改良的研究工作。郑元锁 (1958-), 男, 教授, 博导, 主要从事含能材料和烧蚀材料的研究工作。e-mail: ajie@stu.xjtu.edu.cn

酸亚锡为催化剂,搅拌均匀后得到粘稠状液体,然后将混合物放入真空烘箱中,在 70 °C 下真空脱气至无气泡,最后将混合物倒入自制模具中,在 70 °C 下固化 7 d,得到约 2 mm 厚的透明胶片。若体系中加入扩链剂 BDO,计算 R 时还需要考虑 BDO 的—OH。 R 按照下式进行计算:

$$m_{\text{NCO}} \frac{2}{M_{\text{w}_{\text{NCO}}}} = (m_{\text{EHTPB}} \times I_{\text{OH}} + m_{\text{BDO}} \frac{2}{M_{\text{w}_{\text{BDO}}}}) \cdot R$$

式中, I_{OH} 为 EHTPB 的羟值; m_{NCO} 、 m_{EHTPB} 和 m_{BDO} 分别表示异氰酸酯类固化剂、EHTPB 和 BDO 的质量; $M_{\text{w}_{\text{NCO}}}$ 和 $M_{\text{w}_{\text{BDO}}}$ 分别表示异氰酸酯类固化剂和 BDO 的相对分子质量。

2.4 分析与测试

2.4.1 环氧值 E 的测定

参照文献[6]中盐酸-丙酮法测定 EHTPB 环氧值 E 。

2.4.2 羟值 I_{OH} 的测定

参照文献[7]中醋酐-吡啶法测定 EHTPB 羟值 I_{OH} 。

2.4.3 力学性能测试

将固化产物制成哑铃状试样,于上海登杰机器设备有限公司生产的 DXLL-50000 型电子拉力机上实验,拉伸速度 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,实验温度 25 °C,湿度 50%,记录最大拉伸强度和断裂伸长率。每个实验数据为三个同类测试试样的平均值。

2.4.4 邵氏硬度测试

上海化工机械四厂 XY-1 型橡胶硬度计,实验温度 25 °C,湿度 50%,每个试样在不同位置测试 3 次,每个试样的硬度为三次测试结果的平均值。

2.4.5 FT-IR 测试

FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪: AVATAAR360 型,美国 NICOLET 公司。

2.4.6 环境扫描电镜 (SEM) 测试

荷兰 Philips-FEI 公司 Quanta200 型环境扫描电镜,样本由附带的离子溅射仪喷金,厚 50 μm 。

3 结果和讨论

3.1 EHTPB 和 EHTPB 型聚氨酯的红外分析

图 1a 和图 1b 分别为原料 HTPB 和 EHTPB 的红外谱图。可利用反应前后 HTPB 的—CH₂—键含量不变,以原料 HTPB 的—CH₂—键中 C—H 键伸缩振动所对应的 2920 cm^{-1} 处吸收峰作为参比峰。由图 1a 可知,图中 967, 911, 723 cm^{-1} 处吸收峰分别对应为 HTPB 指纹区反式 1,4 双键结构、1,2 双键结构以及顺式 1,4 双键结构 C—H 在 —CH=CH— 中面外振动,而这几处峰透光率的减少说明反应中双键浓度的下

降,同时在图 1b 中 810, 880, 1240 cm^{-1} 处出现了环氧特征峰,说明 HTPB 发生了环氧化反应。另外, 3460 cm^{-1} 处的—OH 吸收峰升高以及 1740 cm^{-1} 处羰基吸收峰的产生表明环氧基团开环副反应的发生。

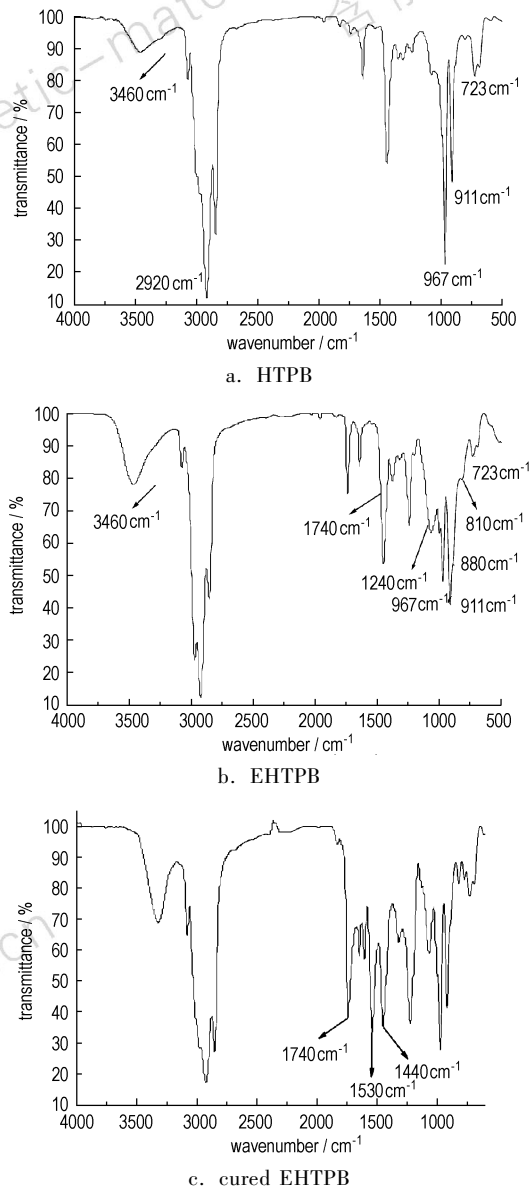


图 1 原料 HTPB、EHTPB 和 EHTPB 型聚氨酯的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of raw materials HTPB, EHTPB and EHTPB based polyurethane

图 1c 为固化后 EHTPB 型聚氨酯的红外谱图。图中 2240 cm^{-1} 处无异氰酸酯基团吸收峰说明固化完全,异氰酸酯类固化剂二聚体、异氰脲酸酯和氨基基的红外特征谱带分别在 1755 ~ 1780 cm^{-1} 和 1400 ~ 1420 cm^{-1} 处、1690 ~ 1720 cm^{-1} 和 1400 ~ 1428 cm^{-1} 处、1715 cm^{-1} 处,但 1755 ~ 1780 cm^{-1} 处吸收峰较弱,因此可以认为二聚体结构的含量较少。

3.2 环氧值对力学性能的影响

图2和图3分别为不同环氧值的EHTPB与三种固化剂固化产物力学性能的关系,体系R为1.4。可以看到,环氧基团的加入对体系性能影响很大,随着环氧值的增大,产物的拉伸强度逐渐增大,而断裂伸长率却不断减小。这是因为^[8]:一是环氧基团的加入使HTPB大分子极性增大,导致体系软硬段分离程度增加;二是环氧基团直接参与交联反应,导致体系交联密度进一步增大。因此,随着环氧值的增加,产物的拉伸强度增大,而断裂伸长率也下降很快。综合拉伸强度和伸长率,EHTPB环氧值最佳值控制在 $0.18 \text{ mol} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 为好。

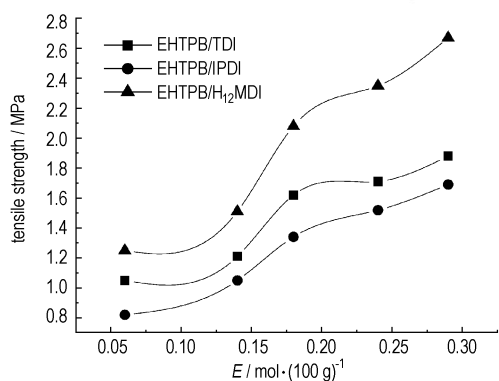


图2 环氧值对EHTPB基聚氨酯拉伸强度的影响

Fig.2 Effects of E on tensile strength of EHTPB based polyurethane

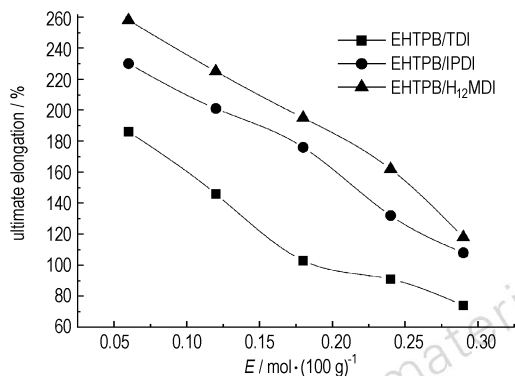


图3 环氧值对EHTPB基聚氨酯断裂伸长率的影响

Fig.3 Effects of E on ultimate elongation of EHTPB based polyurethane

3.3 EHTPB 固化产物的力学性能

表2给出EHTPB固化产物在不同R下力学性能的测试结果,所用EHTPB环氧值为 $0.18 \text{ mol} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$,不加扩链剂。可以发现,随着R增大,硬段含量增加,导致体系交联密度也不断增大,因此产物拉伸强度和邵氏硬度也随之增大,但交联密度的增大会阻碍高分子链段的活动性,因此断裂伸长率随R增大而减小。

对于不同固化剂: H_{12}MDI 分子结构对称,在一定拉力作用下固化体系内部可以产生应力结晶,阻止链

段滑移,因此力学性能较高;IPDI和TDI分子结构不对称,固化时其空间位阻妨碍了应力结晶,且TDI分子含有芳香环结构,导致了其固化产物拉伸强度和硬度大于IPDI,但断裂伸长率却小于IPDI。

3.4 扩链剂BDO对力学性能的影响

图4和图5为BDO对固化产物力学性能的影响,R为1.4,EHTPB环氧值为 $0.18 \text{ mol} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 。

表2 EHTPB与各种异氰酸类固化剂固化产物的力学性能和邵氏硬度

Table 2 Mechanical properties and Shore A of EHTPB/diisocyanate

macromolecule / diisocyanate	R	tensile strength /MPa	ultimate elongation /%	Shore A
EHTPB/TDI	1.0	0.96	185	55
	1.2	1.30	155	63
	1.4	1.62	112	68
EHTPB/IPDI	1.0	0.88	206	49
	1.2	1.15	168	52
	1.4	1.34	129	56
EHTPB/H ₁₂ MDI	1.0	1.16	266	62
	1.2	1.64	213	67
	1.4	2.08	178	73

Note: R is NCO/OH ratio.

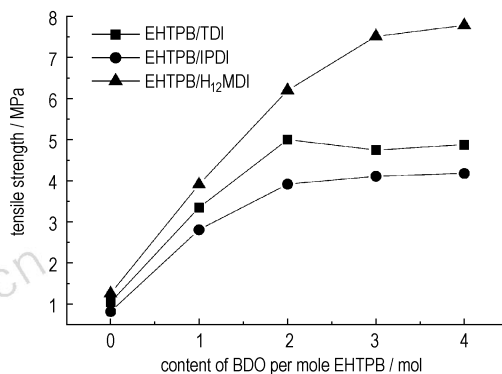


图4 扩链剂BDO对EHTPB基聚氨酯拉伸强度的影响

Fig.4 Effects of BDO on tensile strength of EHTPB based polyurethane

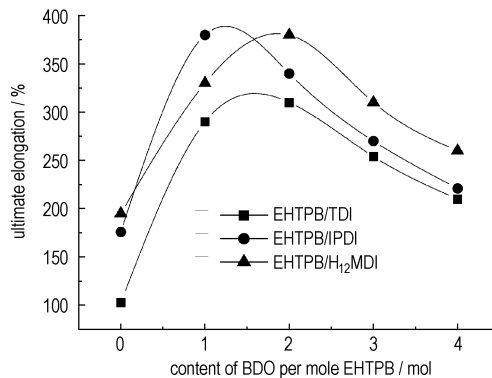


图5 扩链剂BDO对EHTPB基聚氨酯断裂伸长率的影响

Fig.5 Effects of BDO on ultimate elongation of EHTPB based polyurethane

根据断裂裂缝理论,聚氨酯弹性体的表面和内部一定存在微小的裂缝和缺陷,在应力作用下,断裂往往从这些薄弱环节开始,但在裂纹扩展阶段,除了原有的微孔变形和原有的裂纹缓慢扩展的过程以外,还可能产生新的微孔和裂纹,使原有的裂纹改变方向和分叉,导致了因应力的作用而积聚起来的能量分散,延缓弹性体的断裂,有利于强度的提高。按照这一理论,要提高弹性体的强度,就要延缓裂纹的急剧增长。

对于二醇类扩链剂,一方面它与 H_{12} MDI 反应并与固化剂一起成为硬段的组分,使微相分离增大,形成更多的硬段相,当裂纹经过这些硬段相时,硬段微区本身发生塑性变形,抵消大量能量,而且还可以导致裂纹改变方向和分叉,故可以提高产物拉伸性能;另一方面,它还能起增链作用,Niklas Wingborg^[3]认为,当硬段链长增加时,聚氨酯弹性体在一定应力应变作用下诱导结晶现象加剧,导致产物断裂伸长率增大。但随 BDO 加入量继续增加,弹性体内部硬段含量进一步增大,严重阻碍了大分子间的链段滑移,弹性体有发硬、发脆的趋势,应力诱导结晶作用减弱,表现为断裂伸长率显著下降。

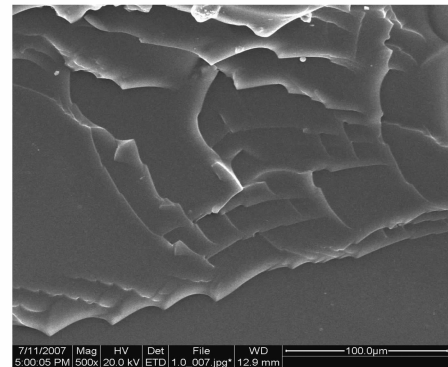
从图 4 和图 5 得出三种体系拉伸强度的关系为 EHTPB/ H_{12} MDI/BDO > EHTPB/TDI/BDO > EHTPB/IPDI/BDO,断裂伸长率的关系为 EHTPB/ H_{12} MDI/BDO > EHTPB/IPDI/BDO > EHTPB/TDI/BDO, BDO 的最佳加入量为 BDO 的—OH 与 HTPB 的—OH 之间的摩尔比为 1~2。

3.5 环境扫描电镜 (SEM) 分析

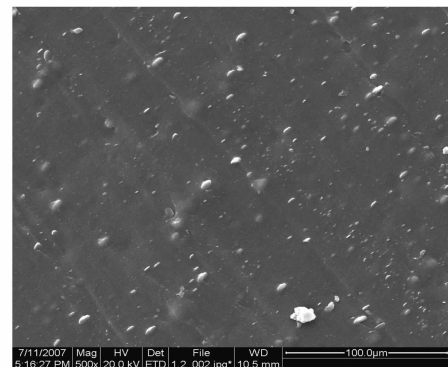
图 6 为不加 BDO 和加入 BDO 的 EHTPB/ H_{12} MDI 聚氨酯断层的 SEM 照片, R 为 1.4, BDO 的加入量为 BDO 的—OH 与 EHTPB 的—OH 之间的摩尔比等于 1.0。由图 6 可见, EHTPB/ H_{12} MDI 聚氨酯材料的断裂属于脆性断裂, BDO 的加入明显改变了两相态的结构,两相结构清晰可辨。微相分离的增大很好提高了 EHTPB/ H_{12} MDI 聚氨酯弹性体的力学性能。

4 结 论

H_{12} MDI 分子结构对称、空间位阻小,受到应力作用时出现应力结晶现象,阻止了链段进一步滑移,因此是较好的固化剂; EHTPB 环氧值最佳值控制在 $0.18 \text{ mol} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 为好;加入扩链剂 BDO 可以增加微相分离,从而提高聚氨酯弹性体的力学性能, BDO 的最佳加入量为 BDO 的—OH 与 HTPB 的—OH 之间的摩尔比为 1~2; EHTPB/ H_{12} MDI/BDO 体系具备最佳的力学性能。



a. EHTPB/ H_{12} MDI without BDO



b. EHTPB/ H_{12} MDI with BDO

图 6 EHTPB/ H_{12} MDI 聚氨酯的 SEM 照片

Fig. 6 Section SEM photographs of EHTPB/ H_{12} MDI

参考文献:

- [1] 苏昌银,张爱科. 固体火箭发动机预固化技术及其应用[J]. 固体火箭技术,2004,27(3): 198-203.
SU Chang-yin, ZHANG Ai-ke. Pre-cure technique and its applications for solid rocket motors[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(3): 198-203.
- [2] 尹华丽,李东峰,张纲要. IPDI 型 HTPB 推进剂界面软化因素研究[J]. 固体火箭技术,2005,28(1): 44-48.
YIN Hua-li, LI Dong-feng, ZHANG Gang-yao. Study on the interface softening factors of HTPB-IPDI propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(1): 44-48.
- [3] V Sekkar. Polyurethanes based on hydroxyl terminated polybutadiene: Modeling of network parameters and correlation with mechanical properties [J]. *Polymer*, 2000, 41: 6773-6786.
- [4] Sonal Desai, Thakore I M, Sara B D. Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyureanes[J]. *European Polymer Journal*, 2000, 36: 711-725.
- [5] Niklas Wingborg. Increasing the tensile strength of HTPB with different isocyanates and chain extenders [J]. *Polymer Testing*, 2002, 21: 283-287.

(下转 332 页)

Effects of Vent Duct on Explosion Venting Characteristics of Dust in the Vessel

YU Jian-liang, Lü Ming-yu

(The School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116011, China)

Abstract: Experimental studies on the explosion venting of aluminum dust were conducted in 1.3 L Hartmann tube connected to a vent duct. The experimental results show that the maximum reduced pressure increases with relieving pressure increasing. In the contrast, the maximum rate of pressure rise decreases with relieving pressure increasing. Vent duct being wider, the maximum reduced pressure is lower. There exists an optimum concentration making the maximum reduced pressure and the maximum rate of pressure rise reach to a maximum. The concentration is higher than that of no duct venting. The effect of dust particle size on the maximum reduced pressure can be ignored, while the maximum rate of pressure rise increases with particle size decreasing. The higher pressure is measured in the condition of tube connected to a duct.

Key words: non-ferrous metal metallurgy; vent duct; the maximum reduced pressure; the maximum rate of pressure rise

(上接 326 页)

[6] 吴志高,李世荣,卢军彩. 环氧值测定方法的改进[J]. 武汉化工学院学报,2006,28(1): 5-7.

WU Zhi-gao, LI Shi-rong, LU Jun-cai. Improved method for determining epoxy value [J]. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 2006, 28(1): 5-7.

[7] 马仁杰. 酰化法测定端羟基聚丁二烯羟值的测量不确定度评定

[J]. 化学分析计量,2004,13(1): 10-12.

MA Ren-jie. Evaluation of the uncertainty of measurement in the determination of the hydroxyl value of hydroxyl-terminated polybutadiene by acylation[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2004, 13(1): 10-12.

[8] 刘艺. 端羟基聚丁二烯的环氧改性和固化研究[D]. 西安: 西安交通大学,2005.

Mechanical Properties of Modified Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Polyurethane

SUN Jie, ZHENG Yuan-suo, GAO Guo-xin, WANG Lei, TAN Yi-bo

(Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The epoxidized hydroxyl-terminated polybutadiene (EHTPB) with different epoxide number was prepared by peroxide acetic acid in situ. EHTPB based polyurethane was prepared by curing with diisocyanates (toluene-diisocyanate(TDI), isophorone-diisocyanate(IPDI) and 4,4-dicyclohexylmethane-diisocyanate(H_{12} MDI), and chain extender 1,4-butanediol(BDO)). Its structure was also analyzed by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy(SEM). Results show that H_{12} MDI is a better solidified agent for improving mechanical properties of polyurethane. The optimal epoxide number of EHTPB is about $0.18 \text{ mol} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$. Mechanical properties of polyurethane can be improved by adding extender BDO. The optimal content of BDO is that the mole ratio of $-\text{OH}(\text{BDO}) / -\text{OH}(\text{EHTPB})$ is 1-2. The experimental results indicate that EHTPB/ H_{12} MDI/BDO based polyurethane has the highest mechanical properties.

Key words: polymer materials; epoxidized hydroxyl-terminated polybutadiene (EHTPB); polyurethane; mechanical property; diisocyanate; 1,4-butanediol (BDO)