

文章编号: 1006-9941(2015)07-0638-06

HTPE 交联改性 NC

任治, 李笑江, 刘萌, 王晗, 吴雄岗

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用溶液共混法, 制备了不同比例的硝化棉 (NC)/端羟基聚醚 (HTPE) 物理共混物以及 NC/HTPE/甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI) 交联聚合物。用混合熔法研究了物理共混体系的相容性。用动态热机械分析研究了共混物的动态力学性能。用傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱法研究了 NC 和 HTPE 间的交联反应状态及分子间相互作用。结果表明, NC/HTPE 是部分相容体系, 且相容性与组成有关。随着 HTPE 比例的增加, 共混体系的玻璃化温度逐渐降低, 当 NC 含量为 30% 时, NC/HTPE 物理共混体系的低温 T_g 为 $-9.8\text{ }^\circ\text{C}$, 交联体系的 T_g 为 $-1.4\text{ }^\circ\text{C}$, 相比 NC 的 T_g 有大幅度的降低。与 NC/HTPE 物理共混体系相比, 化学交联可使 NC 和 HTPE 的相容性增加。交联后的异氰酸酯基在 2270 cm^{-1} 处的特征吸收峰消失, 说明交联反应比较完全。共混后 NC 的羟基和硝基的伸缩振动吸收峰均向低波数移动, 说明 NC 和 HTPE 间存在氢键相互作用。交联之后, 羟基和硝基的吸收峰移动减小, 说明交联使 NC 和 HTPE 间的氢键作用被化学键作用部分取代。

关键词: 硝化棉; 端羟基聚醚 (HTPE); 化学交联; 玻璃化温度; 相容性

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.006

1 引言

硝化棉 (NC) 作为传统的含能粘合剂, 是双基推进剂的重要组成部分之一; 在中小型火箭、导弹发动机装药中应用广泛^[1]。但由于 NC 分子链刚性较强等原因, NC 的玻璃化温度较高, 导致双基推进剂低温延伸率小, 易脆化, 限制了它的应用温度范围。因此, NC 改性的研究对双基推进剂的发展有积极的意义。端羟基聚醚 (HTPE) 是以聚四氢呋喃 (PTHF) 和聚乙二醇 (PEG) 为组分的一种嵌段共聚物^[2]; 具有分子柔顺性好、玻璃化温度低、与硝酸酯类增塑剂相容性好、对慢速烤燃响应低^[3-5]等优点, 被用作端羟基聚丁二烯 (HTPB) 的替代品来改善固体推进剂的低温力学性能和钝感特性。但国内外多将 HTPE 作为复合推进剂的粘合剂研究^[6-8], 未见其在双基推进剂中的公开应用研究报道^[9]。鉴于 HTPE 的优异性能, 本研究选用 HTPE 对 NC 进行物理共混和化学交联改性, 对比研究了 NC/HTPE 物理共混和化学交联体系的相容性、动

态力学性能及分子间相互作用, 以期改善双基推进剂的低温力学性能提供理论参考。

2 实验部分

2.1 实验原料

硝化棉 (NC, 含氮量 12.0%), 四川北方硝化棉股份有限公司; 端羟基聚醚 (HTPE, 数均分子量 M_n 4380, 羟值 $30.79\text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$), 黎明化工研究院; 甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI), 分析纯, 上海试剂一厂; 丙酮, 分析纯, 利安隆博华 (天津) 医药化学有限公司。

2.2 NC/HTPE 物理共混物的制备

将 NC 和 HTPE 分别置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴烘箱中烘至恒重, 将烘干除水后的 NC 配制成质量分数为 12% 的丙酮溶液, HTPE 配制成质量分数为 20% 的丙酮溶液; 然后按照不同质量比将 NC 溶液和 HTPE 溶液混和并震荡形成均匀的共混物溶液。

2.3 NC/HTPE 胶片的制备

先在室温下静置消除气泡, 后将共混物溶液放置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴烘箱中驱除部分溶剂, 待共混物溶液自然冷却后将其浇注于聚四氟乙烯模具中, 自然挥发为致密膜, 退模并置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘至恒重得到共混物样品。

2.4 NC/TDI/HTPE 交联聚合物的制备

将 NC 和 HTPE 分别置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴烘箱中烘至

收稿日期: 2014-09-12; 修回日期: 2014-11-20

基金项目: 总装备部预研基金资助 (JKY31)

作者简介: 任治 (1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事双基推进剂粘合剂改性研究。e-mail: renzhi3258@foxmail.com

通信联系人: 李笑江 (1966-), 男, 研究员, 主要从事固体推进剂研究工作。e-mail: xiaojianglee@sohu.com

恒重,将烘干除水后的 NC 配制成质量分数为 12% 的丙酮溶液,HTPE 配制成质量分数为 20% 的丙酮溶液,TDI 配制成质量分数为 5% 的丙酮溶液;然后将 TDI 溶液按一定的摩尔比 ($R=1.2$) 加入 HTPE 溶液中,混和并震荡,在恒温磁力搅拌器中反应 2 d,形成均匀透明的预聚物溶液。再按一定的质量比 (NC 质量分数分别为 30%, 40%, 50%) 加入 NC 溶液,混和并震荡,在同样的条件下反应 2 d,得到 NC/TDI/HTPE 预聚物溶液。

2.5 NC/TDI/HTPE 胶片的制备

先将预聚物溶液在室温下静置消除气泡,再将其放置于 60 °C 水浴烘箱中驱除部分溶剂,待预聚物溶液自然冷却后将其浇注于聚四氟乙烯模具中,溶剂自然挥发同时发生后固化反应形成致密膜,退模并置于 60 °C 烘箱中烘至恒重得到 NC/TDI/HTPE 交联聚合物样品。合成路线如图 1 所示。其中,HTPE 质量保持恒定,NC 的质量以 HTPE 与 NC 的不同比例确定,TDI 的质量以 $-NCO/-OH$ 摩尔比 (R 值恒定) 确定。

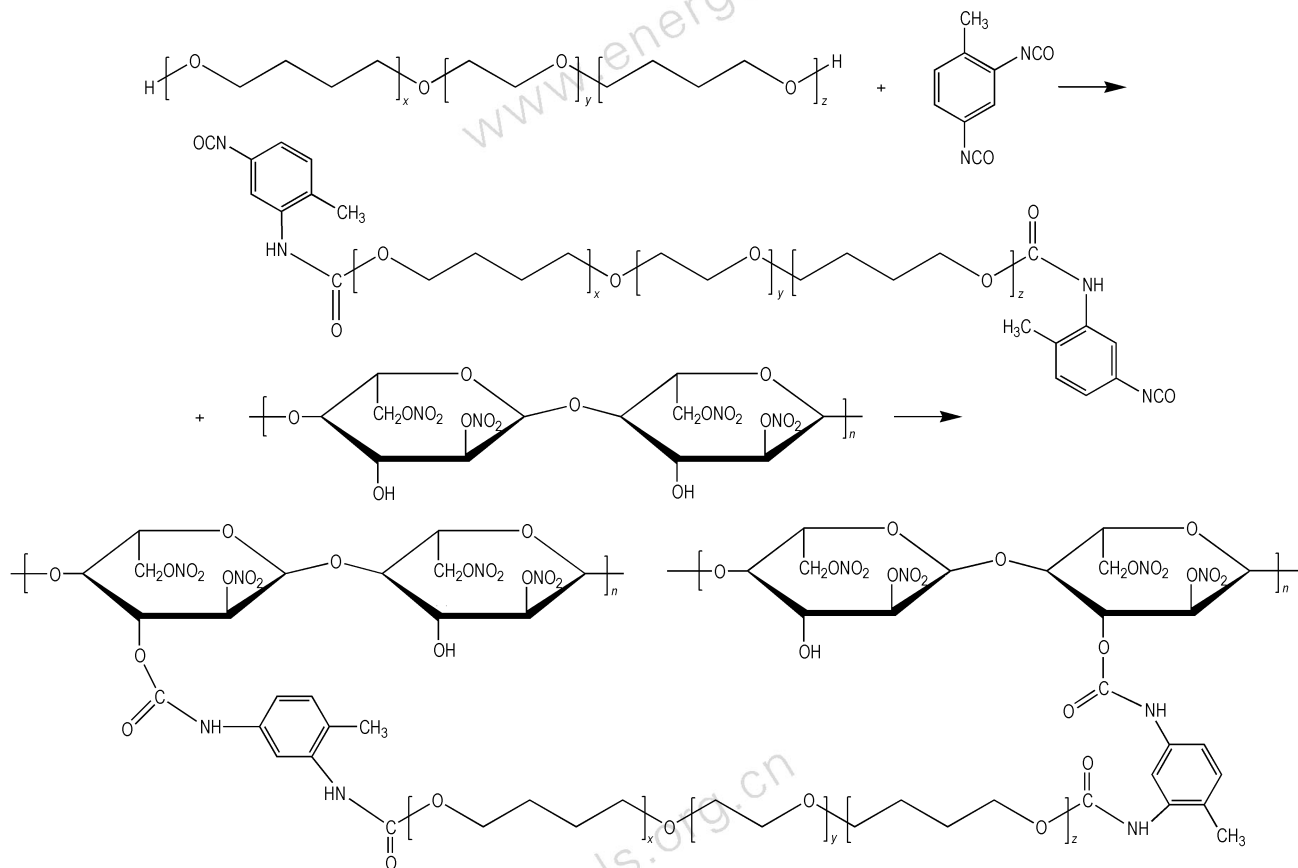


图 1 HTPE 交联改性 NC 的制备反应式

Fig.1 The preparation reaction formula of modification NC by HTPE crosslink

2.6 分析与表征

动态热机械分析: DMA242C, 德国 NETZSCH 公司; 测试样品的储能模量、损耗模量及损耗角正切; 温度范围为 $-80 \sim 160$ °C, 频率为 1, 5, 10 Hz, 振幅为 20 μm , 升温速率为 2 °C \cdot min $^{-1}$ 。

傅里叶变换红外光谱: Tensor 27, 德国 Bruker 公司, GladiATR 附件, 美国 PIKE 公司; 分辨率为 4 cm $^{-1}$, 扫描次数为 16 次。

3 结果与讨论

3.1 NC/HTPE 共混物的混合焓

由热力学理论可知, 聚合物共混时, 当体系自由能 $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$ 时, 可形成完全相容体系, 由于高分子混合时混合熵 ΔS_m 变化很小, 即 $\Delta G_m \approx \Delta H_m$, 因此可用混合焓 ΔH_m 来判断共混体系的相容性, Schreier 提出了两组分共混聚合物的混合焓计算公式^[10]:

$\Delta H_m = \{x_1 M_1 \rho_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 [x_2 / (x_1 M_2 \rho_2 + x_2 M_1 \rho_1)]\}^{1/2}$ (1)

式中, x_1 和 x_2 分别为两种聚合物的质量分数, %; M_1 和 M_2 分别为两种单体单元的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ_1 和 ρ_2 分别为两种聚合物密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; δ_1 和 δ_2 分别为两种聚合物的溶解度参数, $(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。根据文献[10]的结论, ΔH_m 的临界值为 $41.868 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当二元共混物的 ΔH_m 小于临界值时, 共混物为完全相容体系; 当二元共混物的 ΔH_m 大于临界值时, 为完全不相容体系; 当 ΔH_m 与临界值相交时, 则为部分相容体系, 且相容性与组成有关。

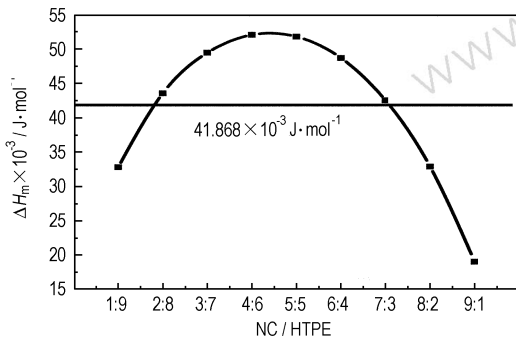


图2 NC/HTPE 共混物组成与混合焓变关系

Fig. 2 Relationship between the composition of NC/HTPE blend and its enthalpy of mixing

由图2可知, 计算得出的共混物混合焓曲线与临界值基准线相交, 说明 NC 和 HTPE 是部分相容体系, 当 NC 质量分数为 30% ~ 50% 时, NC 和 HTPE 的相容性较差, 其它比例下虽然相容性较好, 但是 NC 含量太高会导致共混物玻璃化温度较高, NC 含量太低导致共混物平均分子量太小难以成型, 故确定 NC 含量为 30% ~ 50%, 采用 TDI 进行反应增容, 可兼顾共混物的玻璃化温度和成型能力。

3.2 NC/HTPE 共混物及 NC/HTPE/TDI 交联聚合物的动态力学性能

通过对共混物进行动态力学性能实验, 得到共混物的储能模量和损耗模量等粘弹性参数随温度变化的曲线, 进而得到玻璃化温度。聚合物共混物的玻璃化温度与两种聚合物分子级别的混合程度直接相关。若两种聚合物组分完全相容, 形成均相体系, 则只有一个玻璃化温度; 若两组分完全不相容, 形成界面明显的两相结构, 则有两个玻璃化温度, 分别等于两组份各自的玻璃化温度。部分相容的体系则介于上述两种情况之间。玻璃化温度不仅能表征共混物的相容性, 还可预测共混物的低温力学性能, 玻璃化温度越低, 则聚合

物的低温力学性能临界温度也越低^[11]。图3是测试频率为 1 Hz 时, NC/HTPE 共混物的损耗模量与温度的关系。图4是测试频率为 1 Hz 时, NC/HTPE/TDI 交联聚合物的损耗模量与温度的关系。按 ASTM D4065-06 标准^[12], 以损耗模量的峰值对应的温度为玻璃化温度, 得到的物理共混物和交联聚合物的 T_g 和物理共混物高低温转变的 ΔT_g 见表1。

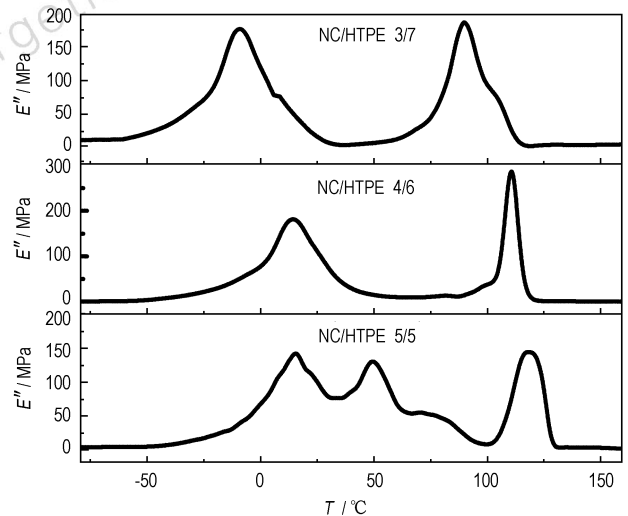


图3 NC/HTPE 共混物的损耗模量-温度关系

Fig. 3 Relationship between loss modulus and temperature of NC/HTPE blends

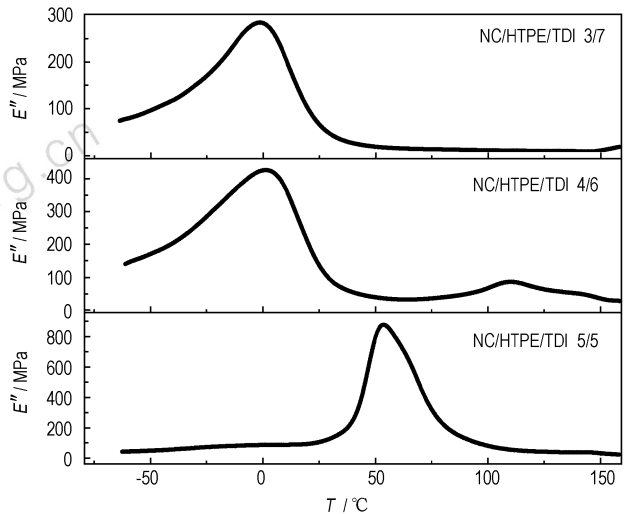


图4 NC/HTPE/TDI 交联聚合物的损耗模量-温度关系

Fig. 4 Relationship between loss modulus and temperature of NC/HTPE/TDI crosslink polymers

由图3、图4和表1可知, NC 和 HTPE 物理共混物有两个或三个玻璃化温度, 且高、低温玻璃化温度的

ΔT_g 均在 100 °C 左右,说明两者的相容性较差,与上文混合焓计算的结果一致。当使用 TDI 反应增容之后,交联聚合物只出现一个玻璃化温度,说明交联使 NC 和 HTPE 的相容性变好;从相结构的角度看,物理共混物中的 NC 和 HTPE 分子间仅有范德华力和氢键相互作用,因此会发生微相分离,形成界面过渡层,所以表现出两个或多个 T_g ,故 NC/HTPE 物理共混物是部分相容体系;而交联体系中的 NC 和 HTPE 被 TDI 通过化学键连接在一起,属于强迫性增容,由于化学键作用远远强于物理共混体系中的范德华力和氢键相互作用,因此,不再发生相分离,或者相分离的程度非常小而不能通过动态力学试验方法检测出,所以只表现出一个 T_g ,故 NC/HTPE/TDI 交联聚合物是完全相容体系。由表 1 可知,物理共混物的低温 T_g 和交联聚合物 T_g 与 NC 的 T_g (NC 的 T_g 为 173 ~ 176 °C^[13]) 相比均有较大幅度的降低,说明无论是物理共混还是化学交联均达到了改善 NC 低温力学性能的目的。一般情况下,交联使聚合物的自由体积减少,分子链段运动受阻程度增加,因此导致 T_g 升高。而本研究交联聚合物的 T_g 与物理共混物的低温 T_g 差值的平均值为 20 °C,说明交联对共混物低温力学性能的不良影响较小;原因可能是交联密度不大,自由体积减少不多,因此交联聚合物的 T_g 升高不明显。

表 1 1 Hz 时 NC/HTPE/TDI 交联聚合物与 NC / HTPE 共混物的玻璃化温度

Table 1 Glass temperature of NC/HTPE/TDI crosslink polymers and NC / HTPE blends at 1 Hz

$m(\text{NC})/m(\text{HTPE})$	NC/HTPE			NC/HTPE/TDI
	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
3/7	-9.8	89.9	99.7	-1.4
4/6	14.6	111.1	96.5	1.2
5/5	15.3	118.2	102.9	53.5

3.3 NC/HTPE 共混物和 NC/HTPE/TDI 交联聚合物分子间相互作用

红外光谱法研究聚合物相容性的原理是,对于相容的聚合物共混体系,由于异种聚合物分子之间有强的相互作用,所产生的光谱相对于两聚合物组分的光谱谱带产生一定的偏离,相互作用越强,谱带移动越大^[14]。

共混体系的 FT-IR 光谱分析结果见图 5 和图 6。3500 cm^{-1} 处的宽峰为 NC 中未硝化的羟基或 HTPE 的端羟基振动吸收峰;2860 cm^{-1} 和 2940 cm^{-1} 分别

为亚甲基的对称和反对称伸缩振动;1640 cm^{-1} 和 1277 cm^{-1} 分别是硝基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动;1536 cm^{-1} 为酰胺 II 带 N—H 键的变形振动峰。1100 cm^{-1} 为醚键的伸缩振动;837 cm^{-1} 是 N—O 键的伸缩振动。由图 6 可知,交联后 2270 cm^{-1} 处异氰酸酯基的特征吸收峰消失,说明交联反应进行得比较完全。对比图 5 和图 6 可知,1536 cm^{-1} 形成的新吸收峰为酰胺 II 带 N—H 键的变形振动峰,进一步说明 NC 上的残余羟基与含异氰酸酯基的 HTPE 预聚物发生了反应。

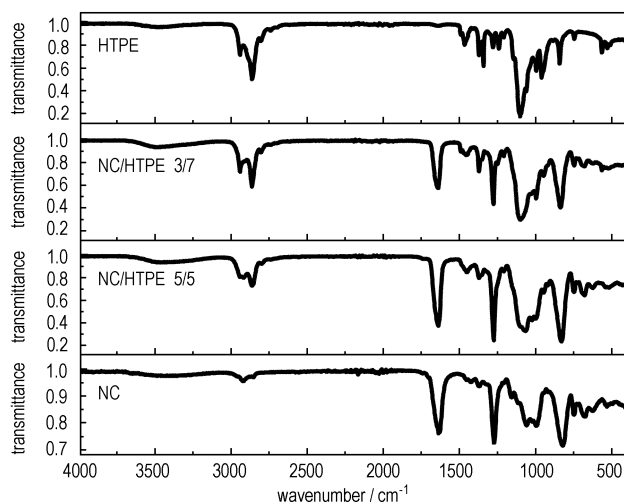


图 5 NC、HTPE 和 NC/HTPE 共混物的红外光谱

Fig. 5 IR spectra of NC, HTPE and NC/HTPE blends

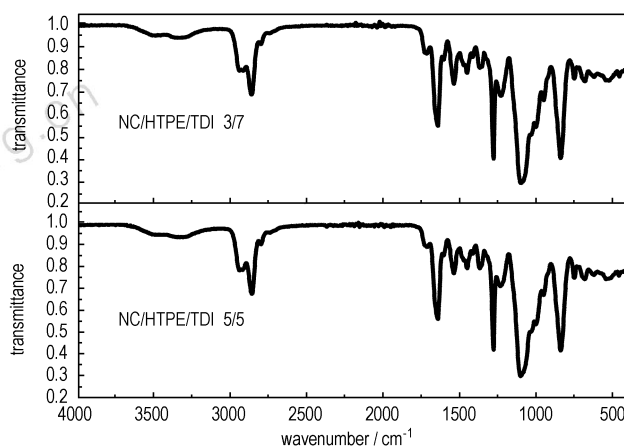


图 6 NC/HTPE/TDI 交联聚合物的红外光谱

Fig. 6 IR spectra of NC/HTPE/TDI crosslink polymers

表 2 和表 3 是 NC/HTPE 物理共混物及交联聚合物部分基团的振动吸收峰随共混比例的变化规律。由表 2 可知,随着 NC 的含量增加,羟基的振动吸收峰从

3491 cm^{-1} 移动至 3441 cm^{-1} ; 硝基的对称和反对称伸缩振动分别移动至 1272 cm^{-1} 和 1634 cm^{-1} ; N—O 键的伸缩振动移动至 821 cm^{-1} 。综上可知, NC 的硝基和 HTPE 的端羟基伸缩振动吸收峰均向低波数移动, 说明两者之间存在着一定的氢键相互作用。由表 3 可知, NC 和 HTPE 由 TDI 交联之后, 羟基、硝基振动吸收峰的位移显著变小, 说明交联使 NC 和 HTPE 间的氢键作用减弱, 进一步表明了交联使原氢键相互作用被化学键作用部分取代, 因此交联聚合物的相容性更好。

表 2 不同共混比时特征官能团的波数

Table 2 Wave numbers of characteristic functional groups at different blend ratios

$m(\text{NC})/m(\text{HTPE})$	—OH(ν_s) / cm^{-1}	—NO ₂ (ν_{as}) / cm^{-1}	—NO ₂ (ν_s) / cm^{-1}	N—O(ν_s) / cm^{-1}
3/7	3491	1640	1277	837
5/5	3466	1639	1275	831
10/0	3441	1634	1272	821

表 3 不同交联共混比时特征官能团的波数

Table 3 Wave numbers of characteristic functional groups at different crosslink blend ratios

$m(\text{NC})/m(\text{HTPE})$	—OH(ν_s) / cm^{-1}	—NO ₂ (ν_{as}) / cm^{-1}	—NO ₂ (ν_s) / cm^{-1}	N—O(ν_s) / cm^{-1}
3/7	3481	1641	1277	838
5/5	3479	1640	1277	838
10/0	3441	1634	1272	821

4 结 论

(1) 用溶液共混法可制得 NC/HTPE 共混聚合物和 NC/HTPE/TDI 交联聚合物。

(2) NC 和 HTPE 是部分相容体系, 当 NC 质量分数小于 50% 时, 共混物有两个 T_g , 且低温 T_g 较低, 说明材料的低温韧性和柔顺性较好; 随着 HTPE 比例的增加, 共混体系的玻璃化温度逐渐降低; 交联之后的聚合物只有一个 T_g , 说明交联使得 NC 和 HTPE 间的相容性变好, 而低温玻璃化温度变化不大说明交联不会显著降低共混物的低温力学性能。

(3) 红外光谱分析表明, 共混后 NC 的羟基和硝基的伸缩振动吸收峰均向低波数移动, 说明 NC 和 HTPE 间存在一定的氢键相互作用。而交联之后, 特征官能团的波数移动显著减小, 说明交联使 NC 和 HTPE

间的氢键作用被化学键作用所取代, 相容性增加。

参考文献:

- [1] 张端庆. 固体火箭推进剂[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991: 43.
- [2] Caro R I, Bellerby J M, Kronfli E. Synthesis and characterization of a hydroxy terminated polyether (HTPE) copolymer for use as a binder in composite rocket propellants[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2007, 6(3): 289-306.
- [3] 赵孝彬, 李军, 程立国, 等. 固体推进剂慢速烤燃特性的影响因素研究[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 669-672.
ZHAO Xiao-bin, LI Jun, CHENG Li-guo, et al. Influence factors of slow cook-off characteristic for solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 669-672.
- [4] 毛科铸, 夏敏, 罗运军, 等. 固化剂类型对 HTPE 型聚氨酯弹性体胶片性能的影响[J]. 火炸药学报, 2012, 35(1): 55-58.
MAO Ke-zhu, XIA Min, LUO Yun-jun, et al. Effect of curing agent types on properties of HTPE polyurethane elastomer films[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(1): 55-58.
- [5] 赵孝彬, 李军, 程立国, 等. 固体推进剂慢速烤燃特性的影响因素研究[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 669-672.
ZHAO Xiao-bin, LI Jun, CHENG Li-guo, et al. Influence factors of slow cook-off characteristic for solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 669-672.
- [6] 汪存东, 罗运军, 夏敏. HTPE 的合成及弹性体的性能[J]. 含能材料, 2011, 19(5): 518-522.
WANG Cun-dong, LUO Yun-jun, XIA Min. Synthesis of HTPE and properties of HTPE elastomers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(5): 518-522.
- [7] 宋晓庆, 周集义, 王文浩, 等. HTPE 推进剂研究进展[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 349-352.
SONG Xiao-qing, ZHOU Ji-yi, WANG Wen-hao. Review on HTPE propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 349-351.
- [8] 闫大庆, 徐丹丹, 师经国. 固体推进剂粘合剂 HTPE 研究及其分子设计思想概述[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(6): 644-650.
YAN Da-qing, XU Dan-dan, SHI Jing-guo. A review of solid propellant binder HTPE development and its molecular design philosophy[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(6): 644-650.
- [9] Caro R I. Hydroxy-terminated polyether binders for composite rocket propellants[D]. UK: Cranfield University, 2006.
- [10] Bernard Schneier. Polymer compatibility[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1973, 17(10): 3175-3185.
- [11] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 349.
- [12] ASTM D4065-06. Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures[S].
- [13] 张端庆. 火药用原料性能与制备[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995: 11.
- [14] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 31.

Modification of Crosslink NC by HTPE

REN Zhi, LI Xiao-jiang, LIU Meng, WANG Han, WU Xiong-gang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The physical blends of nitrocellulose (NC)/hydroxy terminated polyether (HTPE) with different proportions and NC/HTPE/toluene-2,4-diisocyanate (TDI) cross-linked polymers were prepared by a solution mixing method. The compatibility of NC and HTPE were studied by the enthalpy of mixing method. The dynamic mechanical properties of the blends were analyzed by dynamic thermal mechanical analysis. The crosslink reaction state between NC and HTPE as well as the interaction between the molecules were studied by means of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Results show that two polymers are a partial miscible system and the degree of miscibility is relevant with the constitution of the blends. With the proportion of HTPE increase, the glass transition temperature of the blend system decreases gradually. When the mass fraction of NC is 30%, the T_g of NC/HTPE physical blend system is $-9.8\text{ }^\circ\text{C}$, while the T_g of the chemical crosslink system is $-1.4\text{ }^\circ\text{C}$, both the T_g of the two systems reduced greatly in contrast with the T_g of NC. Compared with the NC/HTPE physical blend system, the chemical cross-linking can make the compatibility of NC and HTPE increase. The characteristic absorption peak of isocyanate group at 2270 cm^{-1} disappears after crosslink, demonstrating that the crosslink reaction is relatively complete. The stretching vibration absorption peak of hydroxy and nitro group of NC after blending shifts to low wave numbers, indicating the existence of hydrogen bond interaction between NC and HTPE. After crosslinking, the shift of hydroxy and nitro group decreases, showing that the hydrogen bond interaction between NC and HTPE is partly substituted by chemical bond interaction.

Key words: nitrocellulose; hydroxy terminated polyether (HTPE); chemical crosslink; glass temperature; miscibility

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.006