

文章编号: 1006-9941(2015)10-0941-06

# PET/N-100 黏合剂体系的交联网络结构完整性分析

毛科铸, 马松, 罗运军

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 用单轴拉伸测试、红外光谱、溶胀平衡法分析了端羟基环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚(PET)与多官能度异氰酸酯(N-100)黏合剂胶片的力学性能、物理交联程度、交联网络结构完整性及韧性。结果表明: 随着固化参数( $R$ )值的增大, PET/N-100 黏合剂胶片的交联密度逐渐增加, 交联点间的链段平均分子量逐渐减小, 拉伸强度和弹性模量逐渐增大, 断裂伸长率逐渐减小。其交联网络完整性与氢键比例成正比, 与 N-100 含量成反比。当  $R$  值为 1.2 时, PET/N-100 黏合剂胶片的剪切模量校正因子  $D$  最大, 交联网络结构完整性最好, 力学性能较佳且韧性也最大。

**关键词:** 端羟基环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚(PET); 物理交联; 氢键; 交联网络结构完整性; 黏合剂; 韧性; 校正因子

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.005

## 1 引言

黏合剂体系是固体推进剂的重要组成和骨架基础, 其交联网络结构是固体推进剂的基础, 对推进剂的力学、燃烧、钝感等性能有直接且显著的影响<sup>[1-2]</sup>。黏合剂体系的交联网络结构研究不仅仅包括交联密度、交联点间平均分子量等参数, 还可以从物理交联, 网络缺陷等方向深层次地分析黏合剂体系的交联网络结构完整性, 它可以更直接的显示黏合剂体系力学性能的变化趋势。因此, 开展黏合剂体系交联网络结构完整性分析的研究具有十分重要的意义。

端羟基环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚(PET)黏合剂具有柔顺性好, 玻璃化转变温度低等优点, 广泛应用于高能推进剂中<sup>[3-5]</sup>; 多官能度异氰酸酯(N-100)是一种平均官能度大于 3.5 的脂肪族多异氰酸酯固化剂, 它克服了脂肪族二官能度异氰酸酯存在的反应活性小、挥发性大、毒性大及产品物理机械性能差等缺点, 也是目前应用较为广泛的固化剂<sup>[6]</sup>, 因此, PET/N-100 黏合剂体系成为当前的研究热点之一。诸多文献虽然都提到 PET/N-100 黏合剂体系存在交联网络缺陷多, 力学性能不理想等缺点<sup>[7-9]</sup>, 但均未对其交联网络结构

完整性进行系统地分析和研究。

因此, 本研究通过单轴拉伸测试、红外光谱测试、平衡溶胀法等手段分析了 PET/N-100 黏合剂胶片的力学性能、物理交联程度和交联密度; 借鉴聚氨酯弹性体的高弹性理论, 提出交联网络结构完整性分析理论; 并研究了固化参数( $R$ )值对黏合剂胶片力学性能和交联网络结构完整性的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

端羟基环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚(PET): 数均相对分子质量  $M_n=4038$ , 平均官能度为 1.76, 羟值为  $24.4 \text{ mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ , 洛阳黎明化工研究院; 多官能度异氰酸酯(N-100), 数均分子量  $M_n=725$ , 平均官能度为 3.9, 黎明化工研究院; 三苯基铋(TPB), 中科院上海有机化学研究所, 配制成浓度为 1% 的溶液, 溶剂为癸二酸二辛脂(DOS); 甲苯, 分析纯, 韦斯实验用品有限公司。

### 2.2 黏合剂胶片的制备

将预聚物 PET 和固化剂 N-100 组分按配方中预先计算好的量依次加入烧杯中, 搅拌 10 min 后, 添加一定量(3%)的固化催化剂, 搅拌 20 min 至均匀, 在  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  下抽真空除气泡约 2 h, 浇入聚四氟乙烯模具中, 置于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴烘箱内固化 7 d 成胶片, 取出后放入干燥器中静置 24 h, 以待测试。

收稿日期: 2014-12-30; 修回日期: 2015-02-02

作者简介: 毛科铸(1987-), 男, 博士研究生, 主要从事固体火箭推进剂研究。e-mail: maokezhu@163.com

通信联系人: 罗运军(1964-), 男, 博导, 主要从事含能材料研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

### 2.3 实验仪器及测试条件

#### (1) 力学性能测试

仪器: AGS-J 电子万能试验机, 日本 Shimadzu 公司。

测试条件: 按照 GB/T 528-1998 规定方法, 制备哑铃型样条, 测试温度为 25 °C, 拉伸速率为 100 mm · min<sup>-1</sup>。

#### (2) 交联密度测试

测试原理: 溶胀平衡法

测试条件: 参照文献 [10] 的溶胀平衡法测定黏合剂胶片的交联网络结构参数。

#### (3) 红外光谱测试

仪器: Nicolet8700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司。

测试条件: 全反射法, 红外谱图记录范围为 4000 ~ 500 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 R 值对 PET/N-100 黏合剂胶片力学性能的影响

固化参数  $R$  值表示聚氨酯黏合剂体系中所用异氰酸酯基与羟基的当量数之比, 这两种基团的反应是固化过程中的基本反应。因此,  $R$  值的大小对聚氨酯黏合剂体系的氢键作用、交联网络结构完整性和力学性能都有很大的影响。

图 1 是不同  $R$  值的 PET/N-100 黏合剂胶片的单轴拉伸曲线。随着  $R$  值的变化, 这组弹性体胶片的拉伸曲线类型没有明显变化, 无屈服, 断裂后能迅速恢复, 均表现出一定的高弹性特征, 但是它们的力学性能有着较规律的变化。

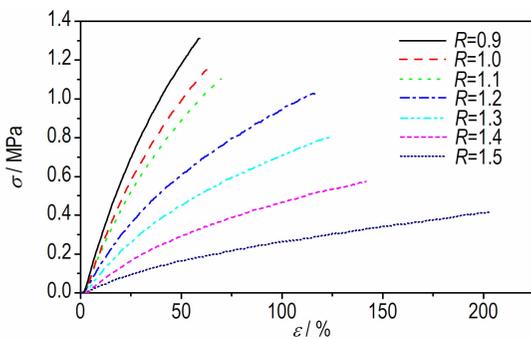


图 1 PET/N-100 聚氨酯胶片的拉伸曲线

Fig. 1 Tensile curves of PET/N-100 polyurethane films

表 1 是 PET/N-100 聚氨酯弹性体胶片的力学性能及网络结构参数数据, 包括最大拉伸强度 ( $\sigma_m$ )、断裂延伸率 ( $\varepsilon_b$ )、弹性模量 ( $E$ )、交联密度 ( $\nu_e$ )、交联点间平均分子量 ( $M_c$ ) 等。

表 1 PET/N-100 聚氨酯胶片的力学性能和网络结构参数

Table 1 Mechanical properties and network structure parameters of PET/N-100 polyurethane films

$R$	$\sigma_m$ / MPa	$\varepsilon_b$ / %	$E$ / MPa	$M_c$	$\nu_e \times 10^{-4}$
0.9	0.42	203.66	0.41	10843	0.96
1.0	0.58	141.83	0.59	7420	1.40
1.1	0.80	124.69	1.00	5542	1.88
1.2	1.03	116.33	1.50	4386	2.37
1.3	1.10	69.88	2.08	3048	3.41
1.4	1.15	62.78	2.24	2636	3.91
1.5	1.31	59.00	2.81	2202	4.72

Note:  $R$  is the curing parameters,  $\sigma_m$  is the max of tensile strength,  $\varepsilon_b$  is the elongation at break,  $E$  is the elasticity modulus,  $M_c$  is the average molecular weights between crosslinks,  $\nu_e$  is the crosslinking density.

由图 1 和表 1 的数据可以看出, 随着  $R$  值增大, PET/N-100 黏合剂胶片的交联密度 ( $\nu_e$ ) 逐渐增加, 交联点间的链段平均分子量 ( $M_c$ ) 逐渐减小, 其最大拉伸强度和弹性模量逐渐升高, 断裂延伸率逐渐降低。这是因为当  $R$  值小于 1.0 时, 随着  $R$  值增大, 更多的异氰酸酯基与羟基反应生成氨基甲酸酯基硬段, 大分子链呈线性增长, 刚性链间的氢键缔合数目增多, 内聚能增大, 使大分子链间的聚集作用增强; 当  $R$  值大于 1.0 时, 过量的异氰酸酯基与氨基甲酸酯基反应, 会形成脲基甲酸酯的进一步交联, 交联网络结构更加完整<sup>[7-9]</sup>。因此, PET/N-100 黏合剂胶片的力学性能与氢键作用和交联网络结构完整性密切相关。

### 3.2 R 值对 PET/N-100 黏合剂胶片氢键作用的影响

在聚氨酯弹性体的交联网络结构中, 不仅具有化学交联, 并且包含很多的物理交联, 这些物理交联主要是靠极性基团之间的氢键作用, 使链段缠结, 形成更多的物理交联点, 从而让弹性体胶片的交联网络结构更加完整, 提升其力学性能。在 PET/N-100 聚氨酯胶片中, 极性基团的氢键主要集中在氨基甲酸酯基团, 其羰基是氨基质子的主要接受体, 参与形成氢键后, 其 FTIR 谱峰将向低波数方向发生的频移<sup>[11-12]</sup>。因此, 通过对比自由羰基和与氢键合羰基的相对含量, 就可以计算出羰基参与氢键形成的百分数。图 2 给出了 PET/N-100 黏合剂胶片羰基部分的 FTIR 谱图。

由图 2 可知, 氨基甲酸酯基团上羰基的吸收峰明显地分成两部分, 说明形成氢键后, 谱峰发生了明显的频移, 其中 1725 cm<sup>-1</sup> 为自由羰基的吸收峰, 1695 cm<sup>-1</sup> 为与氢键合后发生频移的羰基吸收峰。通过对红外曲线

进行积分计算,就可以推算出自由羰基与氢键合羰基的比例,如表 2 所示。

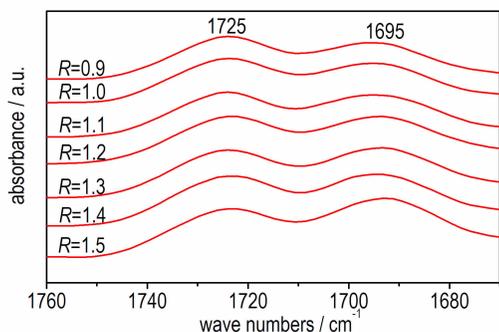


图 2 PET/N-100 聚氨酯黏合剂胶片羰基部分的 FTIR 谱图  
 Fig. 2 The FTIR spectra of carbonyl part in the PET/N-100 polyurethane films

表 2 PET/N-100 聚氨酯黏合剂胶片中与氢键合的羰基比例  
 Table 2 Proportion of the hydrogen bonding carbonyl group in the PET/N-100 polyurethane films

R	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	P/%
0.9	0.14290	0.14994	51.20
1.0	0.14755	0.16853	53.32
1.1	0.14484	0.20079	58.09
1.2	0.14799	0.23003	60.85
1.3	0.15556	0.24596	61.26
1.4	0.15061	0.24184	61.62
1.5	0.13806	0.27695	67.35

Note: S<sub>1</sub> is the absorption area of free carbonyl group, S<sub>2</sub> is the absorption area of hydrogen bonding carbonyl group, P is the proportion of the hydrogen bonding carbonyl group.

由表 2 可知,随着 R 值的增大,PET/N-100 聚氨酯黏合剂胶片中硬段含量升高,氨基甲酸酯基团中与氢键合的羰基比例逐渐增大,其交联网络结构的物理交联程度也逐渐增大。

### 3.3 R 值对 PET/N-100 黏合剂胶片剪切模量校正因子的影响

根据交联结构橡胶的高弹性统计理论<sup>[13]</sup>,外力对体系做的功全部变成弹性体储存的能量,所以储能函数(energy function)为:

$$W = G(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) / 2 \quad (1)$$

这里 G 是交联弹性体的剪切模量,即

$$G = NkT = N_A \rho kT / M_c = \rho RT / M_c \quad (2)$$

式中,λ 为形变参数;N 是交联网络中的总链数;k 是

玻尔兹曼常数;T 是绝对温度,K;N<sub>A</sub> 是阿伏伽德罗常数,6.02×10<sup>23</sup>;ρ 是交联弹性体的密度;M<sub>c</sub> 是两相邻交联点间的数均分子量;R 是摩尔气体常量,8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。

上述理论是假定交联网络中每条链的两端均接在交联点上,在形变中所有的链都对弹性力有贡献,这是理想化的,实际的交联网中不可能这么理想,还存在其它的结构特征,主要可分为下面三种,如图 3 所示<sup>[13]</sup>。

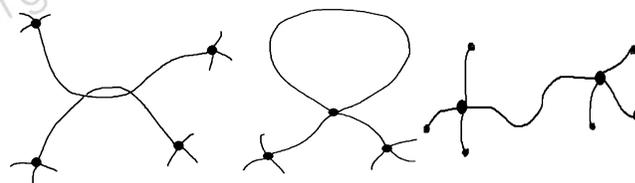


图 3 交联网络的另外三种可能结构  
 Fig. 3 The other three possibility of crosslinking network structure

图 3a 表示是由于分子链相互穿插而形成的缠结,即物理交联,它对限制交联网构象数的影响与化学交联的影响是一样的,对交联体的弹性会产生额外贡献;图 3b 表示的是同一个分子链上两点键而形成一个封口的环,这样的环对于交联网的弹性没有贡献,应该扣除;图 3c 表示的是由于分子链只有一端接在交联点上而形成的末端缺陷<sup>[13]</sup>。

对于这三种情况,由于均不能进行确切的计算和统计,因此可分别引入三个校正因子 A, B, C 表示这三种缺陷对拉力的贡献,简单地把它加在模量中,即:

$$G = (\rho RT / M_c) + A + B + C \quad (3)$$

其中,第一种物理交联结构使 A 为正值,第二种封口环结构使 B 为负值,而第三种末端缺陷也会使 C 为负值,但是由于弹性体胶片的分子量很大,末端数相对比例较小,因此可以忽略不计。那么它们的总和(D=A+B)可能为正,也可能为负。

交联弹性体在拉伸时并不符合虎克定律,即

$$f = G(\lambda - 1 / \lambda^2) \quad (4)$$

只有在 λ→1 时,即伸长很小时

$$E = 3G \quad (5)$$

所以,当 λ→1 时有

$$E = 3(\rho RT / M_c) + 3D \quad (6)$$

因此,剪切模量校正因子 D:

$$D = E/3 - \rho RT / M_c \quad (7)$$

根据公式(7)和实验数据,可计算出 PET/N-100 黏合剂的校正因子  $D$  的数值,结果列于表 3。

表 3  $R$  值对 PET/N-100 黏合剂胶片交联网络参数的影响

Table 3 Effect of the  $R$  value on the crosslinking network parameters of PET/N-100 binder films

$R$	$E/\text{MPa}$	$M_c$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D$
0.9	0.41	10843	1.04	-0.10
1.0	0.59	7420	1.04	-0.15
1.1	1.00	5542	1.04	-0.13
1.2	1.50	4386	1.03	-0.09
1.3	2.08	3048	1.04	-0.15
1.4	2.24	2636	1.03	-0.23
1.5	2.81	2202	1.04	-0.24

Note:  $R$  is the curing parameters,  $E$  is the elasticity modulus,  $M_c$  is the average molecular mass between crosslinks,  $\rho$  is the density of the binder films,  $D$  is the correction factor of shear modulus.

由表 3 中数据可以看出, PET/N-100 黏合剂胶片的校正因子均为负值,说明该体系中网络结构缺陷较多,通过氢键作用形成的物理交联结构不足以抵消网络缺陷带来的负面影响,这主要是因为固化剂 N-100 是官能度分布较宽的异氰酸酯,部分官能度较高的异氰酸酯分子与聚醚反应形成网络结构时,很容易出现图 3 中(2)所示的环状结构,从而影响整个交联网络结构的完整性。

另一方面,剪切模量校正因子  $D=A+B$ ,而  $A$  与氢键比例( $H$ )相关, $B$  与固化剂 N-100 的质量百分比( $N$ )有关,因此,可以假设它们符合如下经验方程:

$$D = aH + bN \quad (8)$$

那么,通过计算,它们可以变成如下形式:

$$\frac{N}{D} = -\frac{a}{b} \frac{H}{D} + \frac{1}{b} \quad (9)$$

通过计算得出  $N/D$  与  $H/D$ ,如表 4 所示,并对其做线性模拟便可求得经验方程(9)的系数。

通过直线拟合,如图 4 所示,且  $a = 1.7382$ ,  $b = -13.4953$ 。那么经验方程为:

$$D = 1.7382H - 13.4953N \quad (10)$$

因此,随着  $R$  值增大, N-100 含量( $N$ )逐渐增大,形成封口环结构的比例增大,使校正因子  $D$  降低,而由于氢键作用形成物理交联的比例( $H$ )也逐渐增大,使校正因子  $D$  升高,这是一对竞争机制。随着  $R$  值从 1.0 增大到 1.5,校正因子  $D$  先增大后减小,  $R$  值为

1.2 达到极大值,这就说明当  $R$  值为 1.2 时,交联结构中物理交联与网络缺陷的两者比例达到最大,对于胶片的力学性能贡献也就达到最大值,此胶片的交联网络结构最理想。当  $R$  为 0.9 时,其黏合剂胶片的校正因子  $D$  仅次于  $R$  为 1.2 的胶片,这是因为黏合剂体系中 N-100 含量( $N$ )较小,形成封口环结构的比例较低,而以此同时一部分端羟基聚醚不能与固化剂反应形成交联,从而使交联点偏少,硬段含量也较少,氢键作用较弱,形成的物理交联也较少,所以校正因子  $D$  值会较高,但是其交联网络结构并不理想。

表 4  $R$  值对 PET/N-100 黏合剂胶片交联网络完整性的影响

Table 4 Effect of the  $R$  value on the crosslinking network integrity of PET/N-100 binder films

$R$	$D$	$H$	$N$	$H/D$	$N/D$
0.9	-0.10	0.5120	0.0678	-5.1200	-0.6780
1.0	-0.15	0.5332	0.0748	-3.5547	-0.4987
1.1	-0.13	0.5809	0.0817	-4.4684	-0.6285
1.2	-0.09	0.6085	0.0884	-6.7611	-0.9822
1.3	-0.15	0.6126	0.0951	-4.0840	-0.6340
1.4	-0.23	0.6162	0.1017	-2.6791	-0.4422
1.5	-0.24	0.6735	0.1082	-2.8063	-0.4508

Note:  $H$  is the ratio of hydrogen bonding.

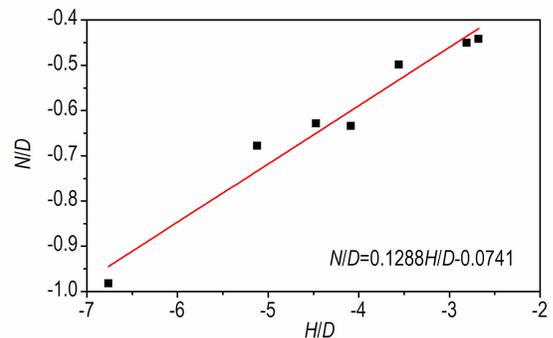


图 4  $N/D$  与  $H/D$  的关系

Fig. 4 A plot of  $N/D$  vs  $H/D$

通过上述分析研究,可以得到 PET/N-100 黏合剂胶片的储能函数:

$$W = [(\rho RT/M_c) + 1.7382H - 13.4953N] \times (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) / 2 \quad (11)$$

储能函数是交联结构高弹性统计理论得到的重要结果。从储能函数可以推导出任何形变类型的应力-应变关系,从而提供了交联弹性体中形变行为之间所

有的关系的基础。

### 3.4 R 值对 PET/N-100 黏合剂胶片韧性的影响

将聚氨酯弹性体胶片的单轴拉伸曲线进行积分处理,得到的数值可代表 PU 弹性体胶片的韧性,积分值越大,代表韧性越强,说明 PU 弹性体胶片具有更强的抗拉伸能力,表示其具有更完整的交联网络结构。

在力学性能数据中,有

$$\sigma = F/S \quad (12)$$

$$\varepsilon = L/L_0 \quad (13)$$

$$\int \sigma d\varepsilon = L_0 \times \int (F/S) dL \quad (14)$$

$$W' = \int FdL \quad (15)$$

式中,  $F$  是拉伸力, N;  $S$  是横截面积,  $m^2$ ;  $L$  是拉伸距离, m;  $L_0$  是试样原长度, m;  $W'$  是从拉伸到断裂的做功总量, J。因此,假设弹性体胶片在拉伸过程中横截面积不变,可将拉伸曲线的积分值近视作为拉伸断裂做功的总能量,即交联弹性体的韧性,如式(16)所示。

$$\int \sigma d\varepsilon = L_0 W'/S \quad (16)$$

图 5 给出了 PET/N-100 黏合剂胶片拉伸曲线积分值随着  $R$  值变化的趋势。

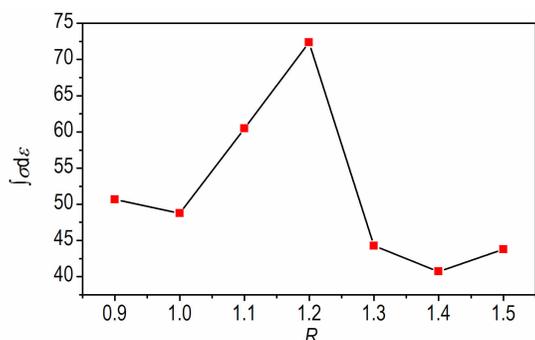


图 5  $R$  值对 PET/N-100 黏合剂胶片的拉伸曲线积分值的影响

Fig.5 Effect of the  $R$  value on the tensile curve integral value of PET/N-100 binder films

由图 5 可知,当  $R$  值从 1.0 升高到 1.4, PET/N-100 黏合剂胶片的韧性先升高后降低,在  $R$  值为 1.2 时达到极大值,这正是因为当  $R$  值为 1.2 时, PET/N-100 黏合剂胶片剪切模量的校正因子( $D$ )达到极大值,其交联网络结构完整性最好,这说明 PET/N-100 黏合剂胶片的韧性与其交联网络结构的校正因子有比较明显的对应关系,胶片的交联网络结构越完整,其韧性越强。

本研究表明,通过分析交联网络结构完整性的方法来研究黏合剂体系的力学性能是非常有效的,这对

于推进剂及炸药中交联网络结构的调节和优化可以提供重要的参考作用。

## 4 结 论

(1) 随着  $R$  值的增大, PET/N-100 黏合剂胶片的交联密度( $v_c$ )逐渐增加,交联点间的链段平均分子量( $M_c$ )逐渐减小,最大拉伸强度和弹性模量逐渐增大,而断裂伸长率逐渐减小。

(2) 随着  $R$  值的增大, PET/N-100 黏合剂胶片中硬段含量升高,氨基甲酸酯基团上的羰基与氢键合的比例逐渐增大,网络结构中的物理交联程度也逐渐增大。

(3) PET/N-100 黏合剂胶片的剪切模量校正因子( $D$ )与其氢键比例( $H$ )和固化剂 N-100 质量百分比( $N$ )相关,通过计算可获得其经验公式:

$$D = 1.7382H - 13.4953N.$$

(4) 当  $R$  值为 1.2 时, PET/N-100 黏合剂胶片的剪切模量校正因子  $D$  最大,交联网络结构完整性最好,力学性能较佳,拉伸强度为 1.03 MPa,延伸率为 116.33%,并且 PET/N-100 黏合剂胶片的韧性与交联网络结构完整性成对应关系,在  $R$  值为 1.2 时最大。

### 参考文献:

- [1] 刘晶如, 宋雪晶, 杨寅. NEPE 推进剂黏合剂网络结构调节研究[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(1): 72-76.
- [2] LIU Jing-ru, SONG Xue-jing, YANG Yin. Study on the adjustment method of NEPE propellant binder matrix structure[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2010, 33(1): 72-76.
- [3] 马庆云. 复合火药[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997: 35-36.
- [4] MA Qing-yun. Composite propellant[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997: 35-36.
- [5] Rodrigo I Caro, John M Bellerby. Characterization and comparison of two hydroxyl-terminated polyether prepolymers[J]. International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2010, 9(4): 351-364.
- [6] 周集义, 武怡, 徐保国, 等. 环氧乙烷四氢呋喃共聚醚 P(E-CO-T)的研制(II)[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15(6): 11-17.
- [7] ZHOU Ji-yi, WU Yi, XU Bao-guo, et al. A Study on the preparation of the copolymers of ethylene oxide and tetrahydrofuran P(E-CO-T)[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 1995, 15(6): 11-17.
- [8] Fisher Michael J. HTPE propellants mature over last decade[J]. The Johns Hopkins University Chemical Propulsion Information Agency, 2004, (2): 4-5.
- [9] 罗善国, 谭惠民, 张建国, 等. NMR 研究 HDI 与水加成产物 N-100 结构[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(1): 134-139.
- [10] LUO Shan-guo, TAN Hui-min, ZHANG Jian-guo, et al. The structure analysis and characterization of N-100 by NMR[J]. Chemical Journal of Chinese University, 1997, 18(1): 134-139.

- [7] 杨寅, 罗运军, 刘晶如. 三官能度 PET 对胶片和 NEPE 推进剂力学性能的影响[J]. 精细化工, 2008, 25(2): 118-120.  
YANG Yin, LUO Yun-jun, LIU Jing-ru, et al. Effect of trifunctional PET on the mechanical properties of elastomer and NEPE propellant[J]. *Fine Chemicals*, 2008, 25(2): 118-120.
- [8] Kim C K, Bin Bae S, Ahn J R, et al. Structure-property relationships of hydroxy-terminated polyether based polyurethane network[J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 61(2): 225-233.
- [9] 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 and Propellants*, 2012, 35(1): 55-58.
- [10] 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-ling, et al. Determination of the cross-link density of NEPE propellant by the swelling method[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(5): 51-58.
- [11] Tien Y I, Wei K H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios[J]. *Polymer*, 2001, 42(1): 3213-3221.
- [12] Iskender Yilgor, Emel Yilgor I, Guclu Guler. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes[J]. *Polymer*, 2006, 47(1): 4105-4114.
- [13] 何平笙. 高聚物的力学性能[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008.  
HE Ping-sheng. The mechanical properties of polymer[M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2008.

## Crosslinking Network Structure Integrity of PET/N-100 Binder System

MAO Ke-zhu, MA Song, LUO Yun-jun

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

**Abstract:** The mechanical properties, physical crosslinking degree, crosslinking network structure integrity and tenacity of hydroxyl-terminated epoxy ethane/tetrahydrofuran random copolyether (PET)/polyfunctional isocyanate (N-100) binder films were analyzed by the uniaxial tensile test, infrared spectrum testing and equilibrium swelling methods. Results show that with increasing curing parameter ( $R$ ), the crosslink density of PET/N-100 binder films increases gradually, the average molecular weight of chain segment between crosslink points decreases gradually, the maximum tensile strength and elastic modulus increases gradually, while the elongation at break decreases gradually. The crosslinking network structure integrity of PET/N-100 binder system is directly proportional to the ratio of hydrogen bonding, and is inversely proportional to the content of N-100. When the  $R$  value is 1.2, the correction factor of shear modulus of PET/N-100 binder films is the maximum, the crosslinking network structure is most complete, and the mechanical property is the better, the same as the tenacity of PET/N-100 binder film.

**Key words:** hydroxyl-terminated epoxy ethane/tetrahydrofuran random copolyether (PET); physical crosslinking; hydrogen bond; crosslinking network structure integrity; binder; tenacity; correction factor

**CLC number:** TJ55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.005