

文章编号:1006-9941(2019)02-0131-06

GAP基自修复粘结剂的制备及性能

菅晓霞,宋育芳,赵盟辉,梁益,周伟良,肖乐勤

(南京理工大学 化工学院,江苏 南京 210094)

摘要: 为了延长粘结剂的储存寿命,采用一步法将具有可自修复性能的双硫官能团引入叠氮粘结剂中,首次合成了具有自修复性能的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基自修复粘结剂。通过傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和光学显微镜对其结构和表面形貌进行表征,在此基础上,通过自修复前后拉伸强度的变化,考察了不同自修复温度和不同自修复时间下的自修复效率。结果显示:合成的GAP基自修复粘结剂具有聚氨酯结构,60℃下24h后表面裂纹基本愈合完全。提高自修复温度和延长自修复时间,均有助于提高体系的自修复效率。同时随着交联剂质量分数的增加,自修复效率先提高后降低,其中交联剂质量分数为8%的配方,自修复效率可达98.2%,相对于自修复效率为61.7%的对比如,表明双硫官能团的引入能够提高体系的自修复效率。

关键词: 聚叠氮缩水甘油醚(GAP);自修复;双硫键;粘结剂

中图分类号: TJ55; TJ04;

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018169

1 引言

粘结剂在火炸药配方中,起着基体和骨架的作用,其自身性质的优劣,将在很大程度上决定火药性能^[1]。引入自修复官能团,利用其结构自身在一定条件下的自修复,不但可以延长粘结剂的储存寿命,而且可以通过自修复来减少火药内微裂纹导致的力学性能下降,具有一定的实际意义。

具有自修复性的官能团种类繁多^[2-5],但是目前报道的大多数官能团实现自修复的温度普遍偏高。双硫键可在低于60℃下发生可逆置换反应,实现对材料的自修复,属于一种弱共价键,可满足火药的加工要求,具有其他材料无法比拟的优势^[6-7]。目前关于含双硫键自修复的体系报道较多,Rekondo等^[8]利用含有苯环的4,4'-二氨基二苯二硫醚作为扩链剂,以聚醚多元醇为主链合成了具有一定自修复性的热固性聚氨酯,在常温下可实现自修复。王巍巍^[9]利用含双硫键的4,4'-二氨基二苯二硫醚作为扩链剂制备了聚酯型

聚氨酯自修复弹性体,其首次自修复效率高达95%,二次自修复效率为62.3%。本课题组^[10]曾制备了以聚四氢呋喃作软段,羟乙基二硫化物为扩链剂的自修复聚氨酯,拉伸强度达5 MPa,断裂伸长率为700%,该体系利用氢键和双硫的协同作用,在60℃下,6h可实现完全自修复。目前还没有关于双硫自修复在含能粘结剂中应用的报道。

为此,本研究通过采用含双硫官能团的扩链剂,制备得到了具有聚氨酯结构的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基自修复粘结剂,并表征了其结构,采用光学显微镜对自修复前后的形貌进行考察,结合自修复前后试样拉伸强度的变化,考察了自修复温度,自修复时间以及不同交联剂质量分数下体系的自修复效率,并与不含自修复官能团的对比如进行了对比。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 聚叠氮缩水甘油醚(GAP),羟值0.316 mmol·g⁻¹,黎明化工研究设计院有限责任公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、三羟甲基丙烷(TMP)和二月桂酸二丁基锡(DBTDL),均为分析纯,阿拉丁试剂;双(2-羟乙基)二硫醚(HEDS),分析纯,梯希爱(上

收稿日期:2018-06-26;修回日期:2018-08-15

网络出版日期:2018-10-30

基金项目:国防科技项目基金(0106069)

作者简介:菅晓霞(1980-),讲师,博士,从事高分子材料和含能材料研究,e-mail:jxx259@163.com

引用本文:菅晓霞,宋育芳,赵盟辉,等. GAP基自修复粘结剂的制备及性能[J]. 含能材料,2019,27(2): 131-136.

JIAN Xiao-xia, SONG Yu-fang, ZHAO Meng-hui, et al. Preparation and Performance of Self-healing Binder Based on GAP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(2): 131-136.

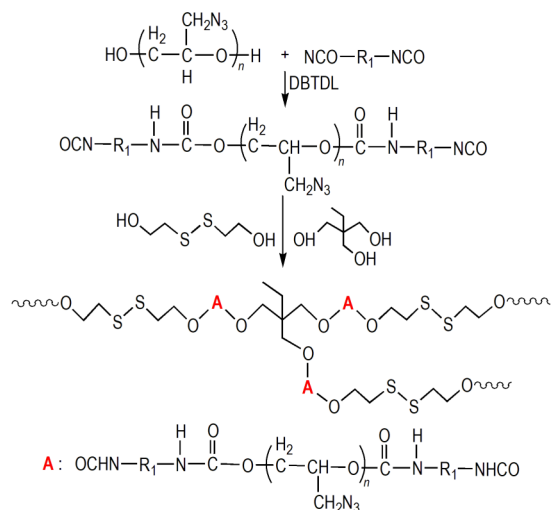
海)化成工业发展有限公司;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;乙酸乙酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器:DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,河南省予华仪器有限公司;DZF-6020型真空干燥箱,DHG-9140A型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;MZ-4102冲片机,江苏明珠试验机械有限公司;2XZ-2型旋片式真空泵,临海市谭氏真空设备有限公司;聚四氟乙烯模具,实验室加工;Tensor 27傅里叶红外光谱仪,德国Bruker光谱仪器公司;三维视频显微镜,美国科士达中国有限公司;AXS GmbH的X射线衍射仪,德国布鲁克(北京)科技有限公司;Instron 3367型精密万能材料试验机,英斯特朗中国有限公司。

2.2 实验过程

采用一步法制备 GAP 基自修复粘结剂,将软段 GAP,固化剂 IPDI,扩链剂 HEDS 和交联剂 TMP,以及适量的 DBTDL 催化剂,分别加入烧瓶中搅匀后,倒入模具中,置于 60 °C 的烘箱中固化成型。制备了交联剂质量分数(TMP 的羟基占总羟基(GAP+HEDS+TMP)的百分含量)5%,8%,10%,15%的粘结剂,合成反应方程式如 Scheme1 所示。

对比样的制备:为了进行自修复性能的对比,将扩链剂 HEDS 替换为 BDO,合成了交联剂质量分数为 5% 的 BDO 基聚氨酯粘结剂。



Scheme 1 Synthesis of self-healing binder based on GAP

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

分辨率 4 cm^{-1} 下测试得到 GAP 基自修复粘结剂

及对比样的傅里叶红外光谱,结果如图 1 所示,由图 1a 可知,2250 cm^{-1} 处—NCO 基团的特征峰已完全消失,表明 IPDI 已反应完全;3440~3200 cm^{-1} 和 1520~1500 cm^{-1} 分别为 N—H 伸缩振动和弯曲振动峰,1740~1680 cm^{-1} 为氨基甲酸酯中 C=O 伸缩振动吸收峰,2090 cm^{-1} 为—N₃ 特征峰,2940 和 2874 cm^{-1} 为 C—H 的对称和不对称伸缩振动峰,表明合成了氨基甲酸酯结构的粘结剂^[11]。从局部放大图(图 1b)中可以看出随着交联剂质量分数的增加,1740~1660 cm^{-1} 处羰基特征峰的强度也略有增加。

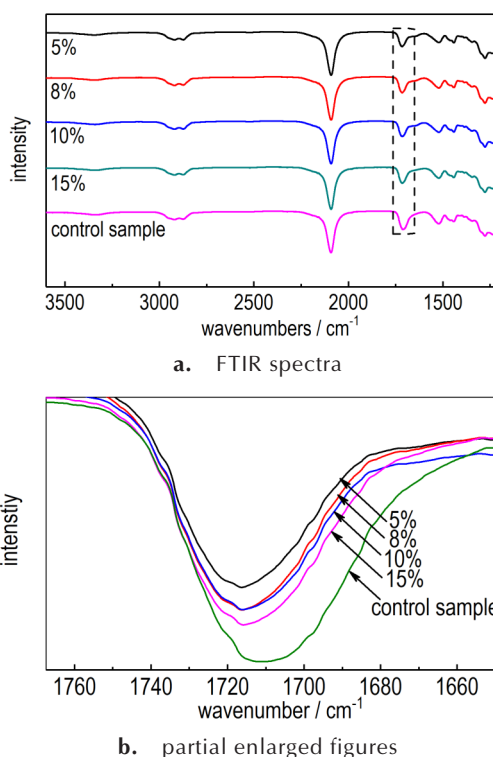


图 1 GAP 基自修复粘结剂及对比样的红外光谱图及羰基的局部放大图

Fig.1 FTIR spectra of self-healing binders based on GAP and the control sample and the partial enlarged figures of carbonyl group

3.2 显微镜观察

选取交联剂质量分数居中(10%)的试样,用刀片将其切断后,拼接在一起后放入 60 °C 烘箱,24 h 后取出,采用放大 100 倍的显微镜,观察其表面形貌变化,从中可见表面还看得到接痕,但切断的两部分已经基本愈合为一体。用手拉拽修复试样,仅是表面的接口处略有撕裂,试样整体未被拉断,进一步表明试样已经基本愈合,结果见图 2,表明制备得到的 GAP 基自修复粘结剂有自修复性。

采用三维显微镜观察了自修复样与对比样自修复前后的表面状况,如图3所示,由图3可以看到,GAP

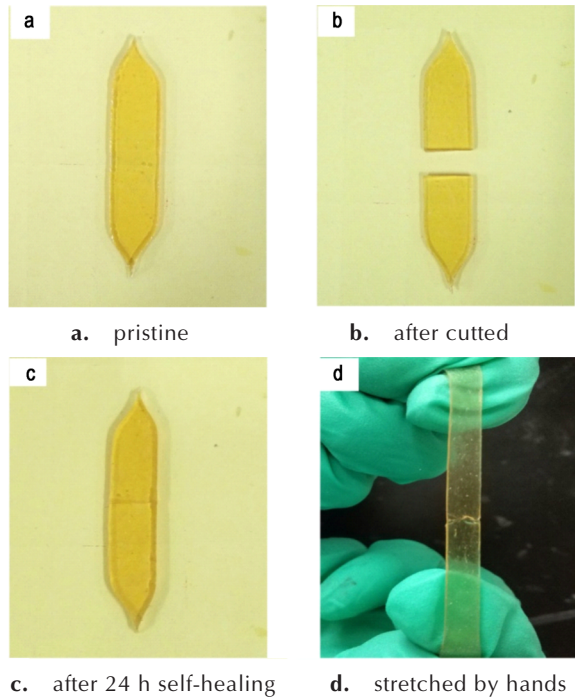


图2 60 °C下GAP基自修复粘结剂的修复过程
Fig.2 The healing process of GAP based self-healing binders at 60 °C

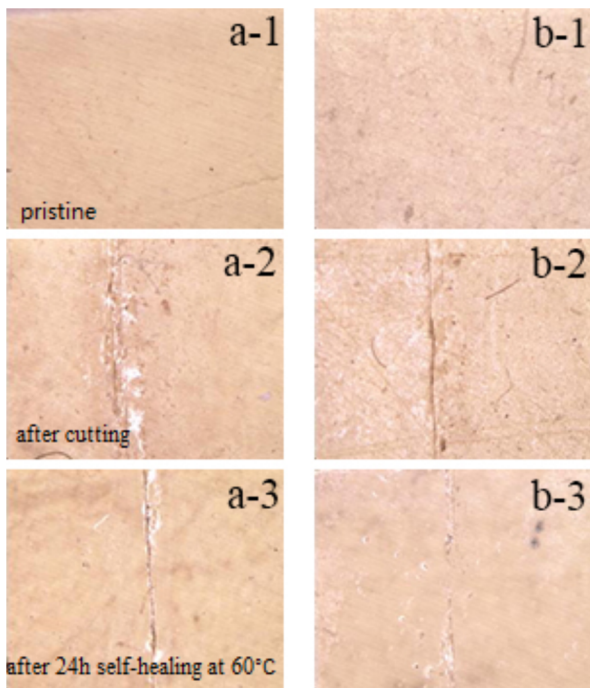


图3 对比样和GAP基自修复粘结剂放大100倍的三维显微镜照片
Fig.3 3D microscope photographs(x100) of control sample and self-healing binder based on GAP

基自修复粘结剂在60 °C修复24 h后,表面基本无裂纹,而对比样在24 h后表面裂纹明显。

3.3 XRD 分析

图4为GAP基自修复粘结剂和对比样的XRD图谱(扫描范围为0°~45°),由图4可知,所有样品在2θ为20°左右处均有一个大包峰,归属于聚氨酯中软段形成的峰,表明制得得到的自修复粘结剂具有聚氨酯结构,但是链段大部分为无定形态,分子链的有序性较低。随着交联剂质量分数增加,峰强度增加,表明体系中部分硬段溶于软段中,软硬段不能很好分离,进而导致软段的峰强增加,这与一般聚氨酯粘结剂的结晶性能一致。所采用的对比样交联剂含量为5%,较同样配方自修复粘结剂的软段含量高,因此其衍射峰强度略高。

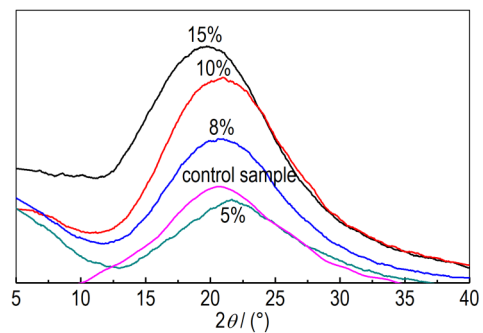


图4 GAP基自修复粘结剂与对比样的XRD谱图
Fig.4 XRD patterns of self-healing binders based on GAP and the control sample

3.4 力学性能表征

3.4.1 交联剂质量分数对自修复性能的影响

对自修复前后的试样进行拉伸测试,测试温度(20±2) °C,拉伸速率100 mm·min⁻¹。得到自修复前后各样品的拉伸强度,结果如图5所示。

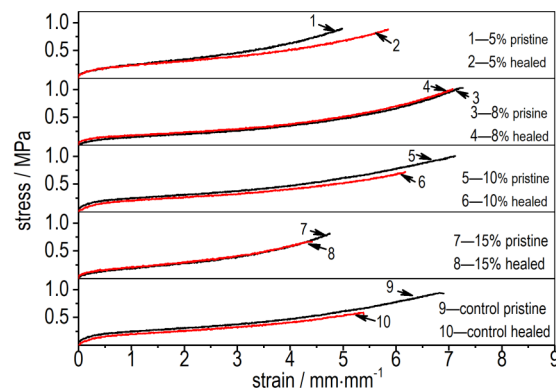


图5 GAP基自修复粘结剂样品与对比样的应力-应变曲线
Fig.5 Stress-strain curves of self-healing binders based on GAP and the control sample

从图5可以看出随着交联剂质量分数的增加, GAP基自修复粘结剂的拉伸强度都接近1 MPa, 变化不是很大, 这主要由于制备的粘结剂中高的软段含量(大约90%)有关, 断裂伸率先升后降是由于随着交联剂的增加, 较多的硬段聚集规整排列, 提高了体系的微相分离程度, 但是进一步增加交联剂含量, 则体系中相应的双硫扩链剂含量也增多, 双硫键是一种弱共价键^[12], 因此拉伸易发生断裂。结合图6可以看出, 交联剂质量分数为8%时聚氨酯的拉伸强度和断裂伸长率均最高, 分别为1.03 MPa和726%。自修复效率则基本呈现下降的趋势, 5%的自修复效率最高, 达到了98.7%, 8%的自修复效率为98.2%, 之后下降开始变得明显, 这是因为随着交联剂的增加, 降低了软段的含量, 同时降低了分子的流动性, 一定程度上抑制了双硫键(S—S)的动态可逆交换^[13], 但是交联剂含量为15%的体系, 自修复效率又略有上升, 可能是双硫键含量较高所致。

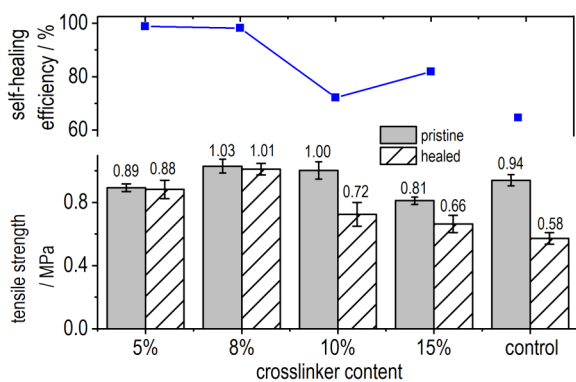


图6 交联剂质量分数对GAP基自修复粘结剂自修复效率的影响

Fig. 6 Influence of mass fraction of cross-linker on the self-healing efficiency of self-healing binders based on GAP

对比样的力学性能与自修复试样相差不大, 也与其较高的软段含量(90%)有关, 对比样的自修复效率为61.7%, 这是由聚氨酯结构中大量的氢键所致, 这与课题组之前报道过的聚四氢呋喃醚二醇基自修复聚氨酯, 其中氢键的贡献率达到46%较一致^[10,14]。结合报道的GAP基粘结剂力学性能结果可见, 本研究中自修复体系的拉伸强度较低^[15], 这是由于所采用的固化剂IPDI属于脂肪族结构, 同时制备的粘结剂中较高的软段含量, 两者共同作用所致。

3.4.2 修复温度对自修复性能的影响

双硫键自修复是热可逆的, 所以其自修复过程需要借助一定的热刺激。为了探究温度对体系自修复性能的影响, 选取交联剂质量分数居中(10%)的GAP基

自修复粘结剂, 分别对试样在20, 40, 50 °C和60 °C下自修复24 h后进行拉伸测试, 结果如图7所示。

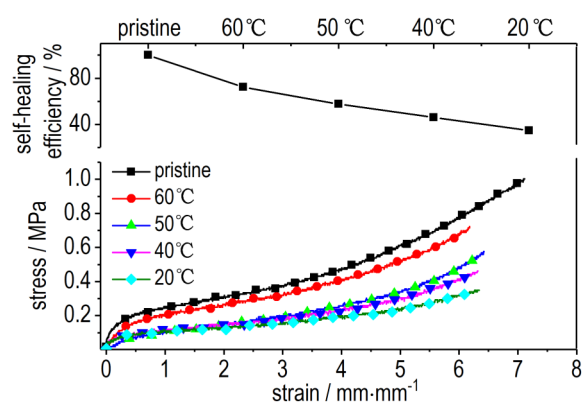


图7 自修复温度对GAP基自修复粘结剂应力-应变曲线的影响

Fig. 7 Effect of self-healing temperatures on the stress-strain curves of self-healing binders based on GAP

从图7中可以看到, 自修复温度从20 °C提高到60 °C, 试样拉伸强度随之增大, 粘结剂的自修复效率从34.8%提高到72.4%, 60 °C时自修复效率最高。同时拉伸强度于20~60 °C基本呈线性递增, 这表明升温有利于材料的自修复, 这是因为升高温度有利于与双硫键相连的聚合物链段运动, 从而促进双硫键的可逆交换反应^[16]。

3.4.3 修复时间对自修复性能的影响

将交联剂质量分数为10%的GAP基自修复粘结剂试样, 置于60 °C烘箱中分别放置1, 2, 5, 10, 15 h和24 h, 进行拉伸性能测试, 结果见图8所示。

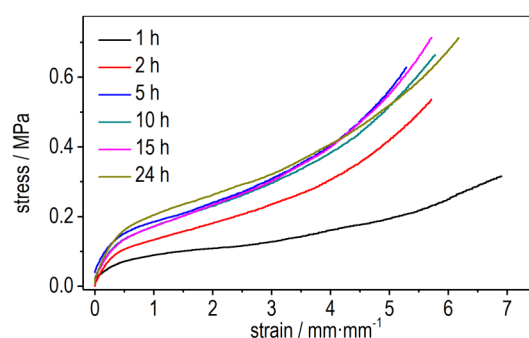


图8 自修复时间对GAP基自修复粘结剂应力-应变曲线的影响

Fig. 8 Effect of self-healing time on the stress-strain curves of self-healing binders based on GAP

从图8中可以看出, 自修复1, 2, 5 h的样品, 其应力-应变曲线变化明显, 而自修复5, 10, 15, 24 h后, 样品应力-应变曲线趋势则趋于稳定。从图9可知, 随着

自修复时间的增加,粘结剂的拉伸强度也随之增加,这可能是因为自修复时间越长,双硫键的动态交换作用越充分,进而导致了自修复效率提高,因而拉伸强度也能恢复并接近原样。

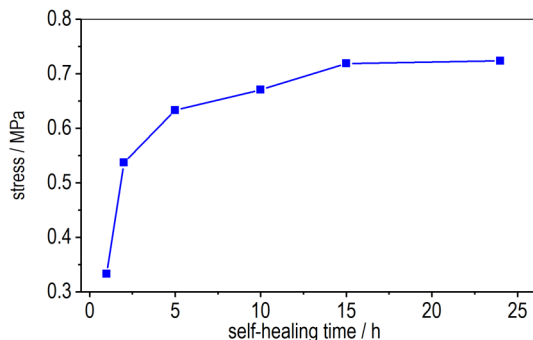


图9 不同时间自修复后的粘结剂拉伸强度

Fig.9 The tensile strength of binders at different self-healing time

4 结论

(1)采用一步法制备得到GAP基自修复粘结剂,红外光谱和XRD结果表明其结构为氨基甲酸酯结构,且为无定形态,软硬段相分离不明显。三维显微镜观察结果显示在60℃自修复24h后GAP基自修复粘结剂的表面基本无裂纹;

(2)测试了GAP基自修复粘结剂样品的拉伸强度,结果表明,GAP基自修复粘结剂在自修复5h后,自修复效率增加趋于平缓,24h能基本达到平衡。自修复温度从20℃提高到60℃,粘结剂的自修复效率从34.8%提高到72.4%。交联剂质量分数为8%的试样,在60℃处理24h后自修复效率可达98.2%,与对比样的自修复效率(61.7%)相比,双硫键的引入提高了该粘结剂的自修复效率。

参考文献:

- [1] 罗运军,葛震.叠氮类含能粘合剂研究进展[J].精细化工,2013,30(4):374-377.
LUO Yun-jun, GE Zhen. Progress in the research into azide energetic binders[J]. *Fine Chemicals*, 2013, 30(4): 374-377.
- [2] Amamoto Y, Otsuka H, Takahara A, et al. Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(29): 3975-3980.
- [3] Jo Y Y, Lee A S, Baek K Y, et al. Thermally reversible self-healing polysilsesquioxane structure-property relationships based on Diels-Alder chemistry [J]. *Polymer*, 2017, 108(1): 58-65.
- [4] Huyang G, Debertin A E, Sun J. Design and development of self-healing dental composites [J]. *Materials & Design*, 2016, 94: 295-302.
- [5] Zhang Y, Ying H, Hart K R, et al. Malleable and recyclable poly(urea-urethane) thermosets bearing hindered urea bonds [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(35): 7646-7651.
- [6] Xu Y, Chen D. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217(10): 1191-1196.
- [7] An S Y, Noh S M, Nam J H, et al. Dual sulfide-disulfide cross-linked networks with rapid and room temperature self-healability [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(13): 1255-1260.
- [8] Rekondo A, Martin R, Ruizdeluzuriaga A, et al. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis [J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(2): 237-240.
- [9] 杨一林,卢珣,王巍巍,等.热可逆自修复聚氨酯弹性体的制备及表征[J].材料工程,2017,45(8):1-8.
YANG Yi-lin, LU Xun, WANG Wei-wei, et al. Preparation and characterization of thermally reversible self-healing polyurethane elastomer [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(8): 1-8.
- [10] Jian X, Hu Y, Zhou W, et al. Self-healing polyurethane based on disulfide bond and hydrogen bond [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, DOI:10.1002/pat.4135.
- [11] 菅晓霞,郑启龙,胡义文,等. PBT弹性体力学性能及低温脆性研究[J].固体火箭技术,2017,40(2):189-193.
JIAN Xiao-xia, ZHENG Qi-long, HU Yi-wen, et al. Mechanical properties and low temperature embrittlement of PBT elastomer [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(2): 189-193.
- [12] 王巍巍.热可逆自修复弹性体的制备、结构与性能研究[D].广州:华南理工大学,2015.
WANG Wei-wei. Studies on preparation, structure and properties of thermally reversible self-healing elastomers [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [13] Lafont U, Van Z H, Van d Z S. Influence of cross-linkers on the cohesive and adhesive self-healing ability of polysulfide-based thermosets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 6280-6288.
- [14] Yang J X, Long Y Y, Pan L, et al. Spontaneously healable thermoplastic elastomers achieved through one-pot living ring-opening metathesis copolymerization of well-designed bulky monomers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(19): 12445-12455.
- [15] 菅晓霞,肖乐勤,左海丽,等.GAP基热塑性弹性体的合成及表征[J].含能材料,2008,16(5):614-617.
JIAN Xiao-xia, XIAO Le-qin, ZUO Hai-li, et al. Synthesis and characterization of GAP-based thermoplastic elastomer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 614-617.
- [16] Xu Y, Chen D. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds [J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2016, 217(10): 1191-1196.

Preparation and Performance of Self-healing Binder Based on GAP

JIAN Xiao-xia, SONG Yu-fang, ZHAO Meng-hui, LIANG Yi, ZHOU Wei-liang, XIAO Le-qin

(School of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

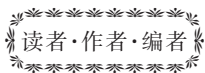
Abstract: To prolong the storage life of binder, the poly(glycidyl azide) ether (GAP)-based binders with self-healing performance were firstly synthesized by introducing disulfide functional group into an azide binder through an one-step method. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD) and optical microscopy were used to characterize its structure and surface topography characterization. On this basis, the self-healing efficiency under different self-healing temperature and different self-healing time was examined through the change of tensile strength before and after self-healing. Results show that the synthesized GAP-based self-healing binder has a polyurethane structure, the surface cracks of self-healing binder are completely healed after 24 h at 60 °C. Increasing the temperature and prolonging the self-healing time are helpful to improve the self-healing efficiency. At the same time, the self-healing efficiency is firstly improved and then decreased with increasing mass fraction of the cross-linking agent, in which, the self-healing efficiency for the formula with a cross-linker mass fraction of 8% can reach 98%. Compared with control sample with the self-healing efficiency as 61.7%, which proves that the introduction of disulfide functional groups can improve the self-healing efficiency of the system.

Key words: poly(glycidyl azide) ether (GAP); self-healing; disulfide bond; binder

CLC number: Tj55; Tj04

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018169



《含能材料》“损伤与点火”专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部