

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.02.002

低分子量 HTPB 聚氨酯弹性体的制备及其性能*

邓 敏 肖乐勤 管晓霞 周伟良
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 为改善高固含量高聚物黏结炸药(PBX)和丁羟推进剂的工艺性能,以低分子量的端羟基聚丁二烯(HTPB)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为主要原料,选用一缩二乙二醇(DEG)为扩链剂,采用二步法制备了聚氨酯弹性体。研究了催化剂用量对浆料黏度的影响,固化参数 R 及扩链剂用量对 HTPB 聚氨酯弹性体力学性能的影响。试验结果表明,当催化剂质量分数为0.004%时,适用期可达5 h; R 值为1.1,DEG 羟基含量占反应总羟基量的60%时,聚氨酯弹性体力学性能较好,拉伸强度达7.60 MPa,断裂伸长率达540.21%。动态力学分析(DMA)测试结果显示,低分子量 HTPB 聚氨酯弹性体有两个明显的玻璃化转变温度,说明样品存在明显的微相分离结构。

[关键词] 低分子量端羟基聚丁二烯;黏度;异佛尔酮二异氰酸酯;一缩二乙二醇;力学性能

[分类号] TQ560.7;V512

Preparation and Properties of Polyurethane Elastomers Containing Low-molecular Weight HTPB

DENG Min, XIAO Leqin, JIAN Xiaoxia, ZHOU Weiliang
School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to improve the process performance of polymer bonded explosive (PBX) with high solid content and HTPB propellant, the polyurethane elastomer was prepared by two-step method, using low-molecular weight hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) and isophorone diisocyanate (IPDI) as the main ingredient, and diethylene glycol (DEG) as chain extender. Effect of catalyst dosage on the viscosity of slurry, and influence of curing parameters R and chain extension agent dosage on the mechanical properties of HTPB polyurethane elastomer were studied. Results show that the pot-life is 5 h at 0.004% mass fraction of catalyst; and the polyurethane elastomer exhibits good mechanical properties with tensile strength of 7.60 MPa, elongation of 540.21% at an R value of 1.1 and DEG mass fraction of 60%. Results of dynamic mechanical analysis (DMA) show that there are two distinct glass transition temperatures in the low-molecular weight HTPB polyurethane elastomers, which shows that the sample has obvious microphase separation structure.

[KEYWORDS] low-molecular weight hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB); viscosity; isophorone diisocyanate (IPDI); diethylene glycol (DEG); mechanical properties

引言

端羟基聚丁二烯(HTPB)是20世纪60年代发展起来的一种新型多元醇预聚物^[1-3]。因 HTPB 制成的复合推进剂具有成本低、能量高、力学性能优良等优点,在复合推进剂体系中得到广泛应用。一般而言,预聚物分子量较高,得到的聚氨酯弹性体力学性能也较好,制备的固体推进剂性能更优良。高聚

物黏结炸药(PBX)充分利用了高能炸药的爆轰性能和高分子材料优异的力学性能^[4],使药剂的综合性能远远优于传统的蜡钝感炸药和铸装炸药,具有较高的机械强度和能量密度、较低的感受^[5]。在 PBX 炸药和丁羟推进剂的加工过程中,预聚物的分子量对其各方面性能均存在一定的影响^[6-8]。预聚物分子量高,导致的药浆黏度增大,会明显增加浇注的难度。工艺性能的下降,对于实际生产是不利的。对于高固含量的PBX炸药和丁羟推进剂体系,如果使用分子量较小的HTPB,能减小黏度^[8],这对工艺性能

* 收稿日期:2016-07-01
作者简介:邓敏(1992-),男,硕士研究生,主要从事于含能高分子材料方向研究。E-mail:13770321559@163.com
通信作者:周伟良(1963-),男,研究员,博导,主要从事含能材料方面的研究。E-mail:wzzhou331@163.com

是有利的。低分子量的预聚物黏度较低,有利于工艺加工过程,但是制备的弹性体力学性能较差。

基于此,选用低分子量的 HTPB 作为预聚物,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为固化剂,采用二步法制备力学性能优良的 HTPB 聚氨酯弹性体,既能保证良好的拉伸强度,也能保证一定的断裂伸长率。此外,开展其力学性能和工艺性能研究,以期为高固含量的 PBX 炸药和性能优化的丁羟推进剂的制备提供一种途径。

1 试验

1.1 主要原料

HTPB-1,羟值 1.370 mmol/g,数均分子量 1 610 g/mol,60 ℃ 时黏度为 425 mPa · s;HTPB-2,羟值 0.704 mmol/g,数均分子量 3 100 g/mol,60 ℃ 时黏度为 1 078 mPa · s;IPDI,阿拉丁试剂;一缩二乙二醇(DEG),上海凌峰化学试剂有限公司,4 Å 分子筛脱水处理;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),配成邻苯二甲酸二丁酯溶液备用;邻苯二甲酸二丁酯(DBP),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 试样制备(二步法)

原料 HTPB 于 90 ℃ 下真空除水后备用。向四口烧瓶中按比例加入 HTPB 及 IPDI,加入计量的催化剂 DBTDL 溶液,在 N₂ 保护下,于 60 ℃ 下搅拌一定时间,得到预聚物。之后,加入扩链剂 DEG,快速搅拌一定时间,浆料浇注于聚四氟乙烯模具上,60 ℃ 下真空脱除气泡后,于 60 ℃ 下固化 5 d。

1.3 性能测试

黏度测试:SNB-3 型数字式黏度计,上海尼润智能科技有限公司。60 ℃ 下对浆料黏度的变化进行测定,将体系黏度达到 25 Pa · s^[9]所用的时间定为适用期。

A 型邵氏硬度测试:弹性体的邵氏硬度测试使用型号为 HTS-200A 的邵氏硬度计,上海精密仪器仪表有限公司。按照标准 D2240—2005(2010)^[10]测定,样品的邵氏硬度取为同一个样品 5 次测试结果的平均值。

拉伸测试:CMT4254 型微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司。将胶片裁剪成哑铃状试样,测试其拉伸强度和断裂伸长率,试样标距为 20 mm,拉伸速度为 100 mm/min,测试温度为(20 ± 2)℃。平行测定 3 组,取平均值。

动态力学性能测试(DMA):采用美国 TA 公司

的 DMAQ800V7.0Build 113,测试样品的损耗角正切(tanδ),测试温度为 -60 ~ 90 ℃,频率为 1、2、5、10、20 Hz,升温速度 3 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对浆料黏度的影响

催化剂 DBTDL 的加入能够降低反应活化能,加快反应速度,缩短固化时间。由于黏度测试设备以及剪切速率的不同,相同试样测试结果差别可能较大,因此,将无固体填料的浆料黏度达到 25 Pa · s 所用的时间定为适用期。调节催化剂的用量,根据适用期的长短选择合适的催化剂用量。

图 1 是不同 DBTDL 催化剂用量对浆料黏度及适用期的影响。

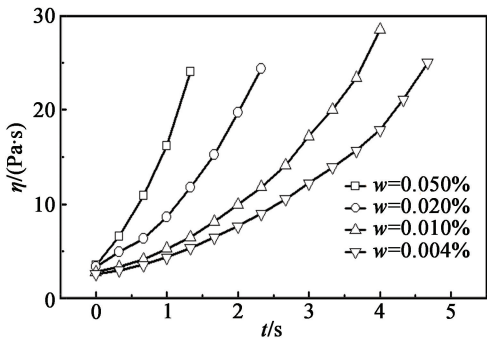


图 1 DBTDL 用量对浆料黏度及适用期的影响

Fig. 1 Effect of DBTDL content on the viscosity of slurry and storage life

分别考察了质量分数为 0.004%、0.010%、0.020%、0.050% 时催化剂对浆料黏度的影响。从图 1 中可以看出,催化剂质量分数为 0.050% 时,体系黏度迅速增加,适用期仅有 1.5 h;催化剂质量分数为 0.020% 时,适用期为 2.5 h;催化剂质量分数为 0.010% 时,适用期为 3.5 h;而催化剂质量分数为 0.004% 时,适用期可达 5.0 h。由于黏合剂体系在实际应用中需要保持一定的适用期,便于浇注成型,所以结合适用期考虑,催化剂的质量分数为 0.004% 时较好。

2.2 HTPB 聚氨酯弹性体的力学性能

2.2.1 HTPB 分子量对聚氨酯弹性体力学性能的影响

徐宏等^[11]通过研究不同分子量的 HTPB 型聚氨酯的力学性能发现,当固化参数一定时($R = 1.05$),随着 HTPB 分子量的减小,交联密度增大,拉伸强度 σ_m 增大,断裂伸长率 ε_b 减小,如表 1 所示。

表 1 HTPB 分子量对聚氨酯弹性体力学性能的影响

Tab. 1 Effect of HTPB molecular weight on mechanical properties of polyurethane elastomer

分子量	$\varepsilon_b/\%$	σ_m/MPa
2 920	509	0.87
2 750	195	1.02

羟值为 0.704 mmol/g 的 HTPB-2 采用一步法制备聚氨酯弹性体;羟值为 1.370 mmol/g 的 HTPB-1 采用 1.2 中的二步法制备聚氨酯弹性体。从图 2 可以看出,低分子量 HTPB 通过二步法合成的聚氨酯弹性体在提高其拉伸强度的同时,断裂伸长率也有所提高。

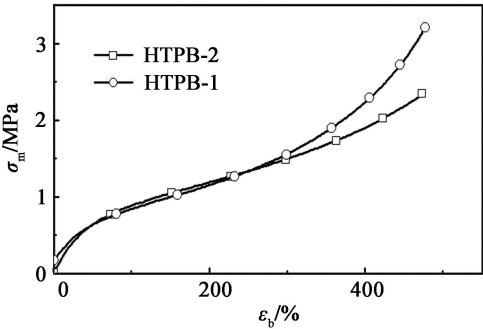


图 2 羟值对聚氨酯弹性体力学性能的影响
Fig. 2 Effect of hydroxyl value on mechanical properties of polyurethane elastomer

2.2.2 扩链剂用量对聚氨酯弹性体力学性能的影响

扩链剂又称链增长剂,能与聚合物链上的官能团反应而使分子链扩展,采用扩链剂调节聚氨酯弹性体的力学性能是聚氨酯工业中的一种常用的方法^[12]。DEG 属于二醇类扩链剂,一方面与 IPDI 反应,形成硬段,增加相分离程度,在软段中起物理交联点的作用,增加强度;另一方面,还起到扩链的作用,使分子量增大,有利于聚氨酯弹性体延伸率的增大。扩链剂用量的不同,改变了分子链中硬段含量以及弹性体结构,从而影响弹性体的性能^[3]。将固化参数 R 设定为 1.1,改变 DEG 的用量,考察扩链剂用量对 HTPB-IPDI 基聚氨酯弹性体力学性能的影响。DEG 羟基分别占总羟基的 30%、40%、50%、60%、67% 时,样品标号分别为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]。DEG 含量对力学性能以及邵氏硬度的影响如表 2 所示。

由表 2 中结果可知:

1) 随着 DEG 含量的增加,拉伸强度逐渐增大,

表 2 DEG 含量对聚氨酯弹性体性能的影响

Tab. 2 Effect of DEG content on properties of polyurethane elastomer

样品	σ_m/MPa	$\varepsilon_b/\%$	A 型邵氏硬度
1 [#]	2.45	406.96	56
2 [#]	3.09	484.72	62
3 [#]	7.21	521.51	69
4 [#]	7.60	540.21	74
5 [#]	10.94	314.00	85

断裂伸长率呈现先增加后减小的趋势,邵氏硬度逐渐增大。这是因为,随着 DEG 含量的增加,硬段含量增大,增大了聚氨酯弹性体的微相分离程度,氢键的含量增大,有利于提高分子链间的物理作用,增大拉伸强度;另一方面,DEG 使硬段增长,硬段链长增加时弹性体在应力作用下产生诱导结晶现象^[13](试样拉伸过程中发白),有利于断裂伸长率的提高。但是,随着 DEG 含量的进一步提高,硬段含量太高,在软段中分布的均匀性下降,过多的硬段也阻碍了大分子间的链段运动,使聚氨酯弹性体发硬发脆,导致断裂伸长率下降。

2) 配方 4[#] 综合性能最好,拉伸强度为 7.60 MPa,断裂伸长率为 540.21%。

2.2.3 固化参数对聚氨酯弹性体力学性能的影响

调节固化参数 R 是调节聚氨酯弹性体力学性能的一种重要的手段。若 R 偏小,固化体系无法固化完全,表现为固化时间长、无法形成胶片、强度低;若 R 偏大,过多的 IPDI 无法反应,导致分子量减小,也不能固化完全,强度低。通过调节 IPDI 用量,即调节 R 值,研究固化参数对聚氨酯弹性体力学性能的影响。

固定 DEG 羟基占总羟基的 50%,改变固化参数, R 值不同时聚氨酯弹性体的力学性能如表 3 所示。由表 3 中结果可知:随着 R 值的增大,拉伸强度逐步增大,断裂伸长率逐渐减小,邵氏硬度逐渐增大。这是因为,随着 IPDI 的增加,增大了交联密度,从而提高了拉伸强度,但是交联密度的增大阻碍了

表 3 固化参数对聚氨酯弹性体性能的影响

Tab. 3 Effect of curing parameters on properties of polyurethane elastomer

样品	R	σ_m/MPa	$\varepsilon_b/\%$	A 型邵氏硬度
6 [#]	1.0	4.50	581.00	65
7 [#]	1.1	7.21	521.51	69
8 [#]	1.2	9.15	408.85	80
9 [#]	1.3	9.97	368.68	83

链段的滑移,导致断裂伸长率减小。

2.3 低分子量 HTPB 聚氨酯弹性体的动态力学性能

图3是样品4#胶片的损耗角正切与温度的关系图。以 $\tan\delta$ 出现峰值对应的温度为当前加载频率下的玻璃化转变温度。从图3中可以看出,存在两个明显的玻璃化转变温度,分别是软段和硬段的玻璃化转变温度。不同加载频率下软、硬段以及对应的损耗峰峰值见表4。

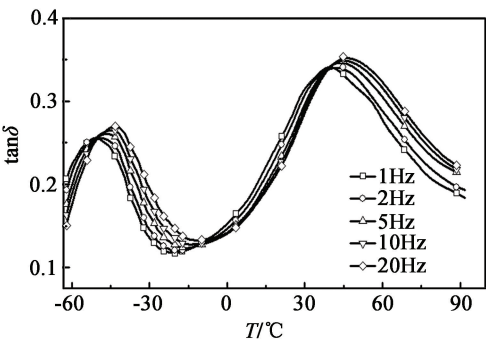


图3 不同频率下的损耗峰正切曲线

Fig.3 The tangential loss peak curves under different frequencies

表4 试样的DMA测试结果

Tab.4 Testing results of DMA measurement				
f/Hz	$T_{\text{g软}}/\text{°C}$	$\tan \delta_{\text{软}}(\text{max})$	$T_{\text{g硬}}/\text{°C}$	$\tan \delta_{\text{硬}}(\text{max})$
1	-50.01	0.257 1	39.48	0.346 0
2	-49.41	0.256 3	46.16	0.340 6
5	-44.03	0.260 8	47.39	0.348 4
10	-43.79	0.265 4	48.58	0.350 9
20	-41.91	0.270 0	49.79	0.353 5

以1 Hz加载频率为例,其软段的玻璃化转变温度为-50.01℃,硬段的玻璃化转变温度为39.48℃。一般情况下,硬段的玻璃化转变温度难以测定,在这里,由于微相分离非常明显,以至于出现两个玻璃化转变温度,试样拉伸过程中产生发白现象也说明了微相分离程度很明显。图3中还可以看出,随着加载频率的增大,可使 $\tan\delta$ 曲线向高温方向移动。这是因为高分子链段运动依赖于时间,加载频率的增大相当于缩短了链段松弛的时间,链段的运动速度跟不上外力的变化,从而导致所需温度更高。

3 结论

1)对低分子量 HTPB 体系,控制催化剂用量,当

加入催化剂 DBTDL 质量分数为 0.004% 时,浆料适用期可达 5 h,满足加工性的要求。

2)当固化参数 R 为 1.1,扩链剂 DEG 的羟基含量占总羟基的 60% 时,力学性能较好,拉伸强度可达 7.60 MPa,断裂伸长率可达 540.21%。

3)以二步法制备的低分子量 HTPB 聚氨酯弹性体在保证优良力学性能的同时,降低了浆料黏度,对改善高固含量 PBX 炸药和丁羟推进剂的工艺性能有一定的指导意义。

参 考 文 献

[1] BAI C Y, ZHANG X Y, DAI J B, et al. Water resistance of the membranes for UV curable waterborne polyurethane dispersions[J]. Process on Organic Coatings, 2007,59(4): 331-336.

[2] 全一武,陈庆民. 聚丁二烯聚氨酯(脲)[J]. 高分子通报,2003(1): 59-62,70.

QUAN Y W, CHEN Q M. Advance in the studies on polyurethane(UREA) containing polybutadiene[J]. Polymer Bulletin, 2003(1): 59-62,70.

[3] 陈韩根. 室温固化浇注型 HTPB 胶粘剂弹性体的制备及性能研究[D]. 太原:中北大学,2014.

CHEN H G. Study on preparation and properties of room temperature curing adhesive for casting HTPB elastomers [D]. Taiyuan:North University of China,2014.

[4] 宋伟冬. 起爆逻辑网络用挤注型传爆药研究[D]:太原:中北大学,2011.

SONG W D. Study on the squeezing booster explosive used in the initiating logic network [D]. Taiyuan: North University of China,2011.

[5] 吴凯,刘玉存,刘仕瑞. PBX 炸药概述及其发展与前景[J]. 山西化工,2012,32(2):36-39.

WU K,LIU Y C,LIU S R. Overview and trends of PBX explosives[J]. Shanxi Chemical Industry,2012,32(2): 36-39.

[6] 赵娟,徐洪涛,封雪松. 黏结剂相对分子质量对浇注 PBX 固化应力的影响[J]. 爆破器材,2016,45(2):6-10.

ZHAO J,XU H T, FENG X S. Effects of binder with different relative molecular mass on curing stresses of casting polymer bonded explosives [J]. Explosive Materials, 2016,45(2):6-10.

[7] 陈春燕,王晓峰,李巍,等. 热固型浇注 PBX 力学行为的影响因素探讨[J]. 爆破器材,2014,43(5):6-10.

CHEN C Y, WANG X F, LI W, et al. Influence factors of the mechanical behavior of thermoset casting plastic bonded explosives[J]. Explosive Materials,2014,43(5):

- [illegible]

(上接第5页)

- [14] 朱卫华,王桂香,贡雪东,等. 高能化合物的分子设计 [M]. 北京:科学出版社,2014:17-18.
- [15] WANG G X, GONG X D, XIAO H M. Theoretical investigation on density , detonation properties , and pyrolysis mechanism of nitro derivatives of benzene and aminobenzenes [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2009, 109(7):1522-1530.
- [16] ZHANG J Y, DU H C, WANG F, et al. DFT studies on a high energy density cage compound 4-trinitroethyl-2, 6 , 8 , 10 , 12-pentanitrohezaaisowrtzitane [J]. The Journal of Physical Chemistry A , 2011 , 115(24): 6617-6621.
- [17] HILL T L. An introduction to statistical thermodynamics [M]. USA: Addison-Wesley Publishing Co. , 1960:22-50.
- cies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100 (41): 16502-16513.
- [19] WONG M W. Vibrational frequency prediction using density functional theory [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 256(4/5): 391-399.
- [20] 张建英. 有机笼状化合物的分子设计与性能研究 [D]. 南京:南京理工大学,2013.
- ZHANG J Y. Molecular design and theoretical study on organic cage compounds[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology,2013.
- [21] 肖鹤鸣,许晓娟,邱玲. 高能量密度材料的理论设计 [M]. 北京:科学出版社,2008:19-32.