

超支化聚氨酯对以PET为基聚氨酯 胶片性能的影响

吴彬, 柴春鹏, 夏敏, 罗运军

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要:为改善环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PET)固体推进剂黏合剂的力学性能,采用超支化聚氨酯(HBPU)与以PET为基聚氨酯(PU)相形成半互穿网络,并测试了PET胶片的力学性能。结果表明,超支化聚氨酯可以明显提高PET胶片的力学性能,超支化聚氨酯改性胶片的延伸率最大达650.14%,是相同 R 值时空白PET胶片的2.09倍。当 R 值为1.5时,超支化聚氨酯改性胶片的拉伸强度有显著增加,可以达到1.64MPa,是空白胶片的2.23倍。超支化聚氨酯对PET胶片起到了很好的增强增韧作用。

关键词:材料科学;固体推进剂;PET;胶片;超支化聚氨酯;力学性能

中图分类号: TJ55;O642

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2009)06-0011-04

Effect of Hyperbranched Polyurethane on the Properties of PET-based Polyurethane Films

WU Bin, CHAI Chun-peng, XIA Min, LUO Yun-jun

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

Abstract: In order to improve the mechanical properties of the adhesives in PET-based solid propellant, the hyperbranched polyurethane was used as a phase to the formation of semi-IPN with PET-based polyurethane (PU). The results showed that the addition of hyperbranched polyurethane can significantly improve the mechanical properties of PET film, with the maximum elongation of 650.14% which is 2.09 times of the blank PET film under the same case of R value. The tensile strength of the hyperbranched polyurethane modified PET films with the R value of 1.5 was improved significantly to the maximum of 1.64MPa which is 2.23 times of the blank PET film. The addition of hyperbranched polyurethane played a very good role in strengthening and toughening modification of PET films.

Key words: material science; solid propellant; PET; film; hyperbranched polyurethane; mechanical property

引言

环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PET)为基的聚氨酯(PU)弹性体,是一类重要的高能固体推进剂的黏合剂体系,其主链柔顺性好,具有黏度低、良好的低温性能、老化性能和工艺性能等优点,是硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂使用的主要黏合剂品种^[1]。但是,只依靠调整PU网络的各个参数很难使其力学性能有进一步提高。互穿聚合物网络(IPN)作为一种新的聚合物共混改性技术,其独特的网络互穿结

构、强迫互容、界面互穿以及协同作用等优点,引起了人们极大的关注^[2-3]。宋雪晶^[4-6]等采用超支化聚氨酯与以丁羟(HTPB)为基的聚氨酯(PU)相形成互穿网络,达到提高HTPB推进剂力学性能的目的。超支化聚氨酯与PET黏合剂体系可以形成互穿或半互穿聚合物网络,从而使胶片的力学性能比空白胶片有所提高。目前,国内外的相关研究还很少。

超支化聚氨酯作为超支化聚合物的一种,具有高度支化结构、多官能度、低黏度及与其他分子可设计的相容性等特点^[7]。本研究首先合成出端羟基超支化聚氨酯,然后与PET为基的PU网络进行共混

收稿日期:2009-10-28; 修回日期:2009-12-11

基金项目:火炸药行业青年基金项目(42001060202)

作者简介:吴彬(1982-),女,博士研究生,从事固体推进剂力学性能的研究。

互穿,以期改善 PET 基 PU 黏合剂体系的力学性能并降低黏度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AGS-J 电子万能试验机,岛津公司,测试温度 25℃,拉伸速度 10 mm/min,样品按照 WJ1056-85 标准切成哑铃型,厚度约为 2 mm,每一组胶片切取 5~8 个试样,取有效测试结果的平均值; Nicolet8700 型红外光谱仪,溴化钾压片,扫描次数 64 次,分辨率 4 cm⁻¹,扫描范围 500~4 000 cm⁻¹; DSC-1 型差热分析仪,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司,称量样品 5~6 mg,放入测试仪器中,首先从室温升高到 50℃,消除热历史,在液氮作用下冷却到 -120℃,开始记录,升温速率 10℃/min,升温至 50℃,氮气流速 40 mL/min。

四氢呋喃-环氧乙烷共聚醚(PET)由黎明化工研究院生产,羟值 25.18 mg KOH/g,相对分子质量 4 100,官能度 1.84,使用前在 80~100℃真空烘箱中脱水 2 h;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),德国巴斯夫公司;1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP),分析纯,北京化工厂;邻苯二甲酸二丁酯(DBP),分析纯,天津市博迪化工有限公司,分子筛干燥;二月桂酸二丁基锡(T-12),化学纯,天津市化学试剂一厂,配置质量分数 5%二月桂酸二丁基锡的邻苯二甲酸二丁酯溶液,置于阴暗干燥处备用;三苯基铋(TPB),纯度 ≥ 99%,上海有机所。

1.2 端羟基超支化聚氨酯(HBPU-OH)的制备

分别称取 0.05 mol 的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二乙醇胺(DEA),溶于 50 mL 四氢呋喃(THF)中,将 IPDI 的 THF 溶液置于冰盐浴中,冷却至 -5~0℃,磁力搅拌,并以 1 滴/s 的速度滴入 DEA 的 THF 溶液,滴加完后,在 0℃下继续反应 1 h,然后水浴,逐渐升温至 40℃,反应 3 h。向反应体系中加入原料质量 1%的 T-12 催化剂,然后以 1 滴/s 的速度加入 10 mL DEA 的 THF 溶液(摩尔浓度为 2 mol/L),继续反应 1 h 后终止。将产物移至单口瓶中,旋蒸 10 min,得到约 30 mL 无色透明微黏稠的液体。量取 150 mL 乙醚(乙醚与产物溶液的体积比约为 5:1),在磁力搅拌下,逐滴加入产物溶液,产生大量白色沉淀。将沉淀物用布氏漏斗抽滤,得到白色固体,真空常温干燥 12 h,得到粉末状白色固体 HBPU-OH 产物。根据化工行业标准 HG/T 2709-1995 测得该产物的羟基含量为 6.55 mol/g,氨基基与缩二脲基浓

度比为 1:1。该产物 HBPU-OH 与 PET 黏合剂系统的混容性良好。

1.3 胶片的制备

将 PU 组分 PET, IPDI, 以及第二相组分端羟基超支化聚氨酯,按照适当比例混合于烧杯中,加入催化剂 TPB,混合均匀后置于 60℃真空烘箱,真空脱气 1 h,然后倒入自制的四氟乙烯模具,60℃固化 7 d,脱模,放入干燥器中,常温放置一周后测试各项性能。

2 结果与讨论

2.1 超支化聚氨酯的结构表征

端羟基超支化聚氨酯 HBPU-OH 的红外光谱图如图 1 所示。

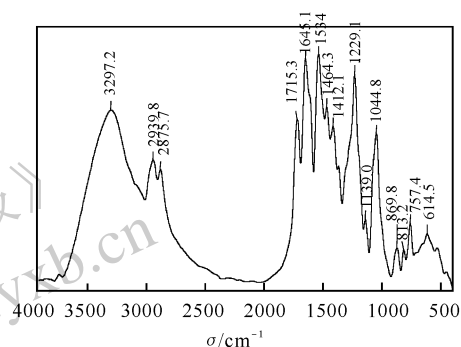


图 1 端羟基超支化聚氨酯(HBPU-OH)的红外谱图

Fig. 1 IR spectrum of HBPU-OH

由图 1 可见,在 3 297 cm⁻¹处有羟基的伸缩振动吸收峰,也是脲结构 -NH-CO-N= 中 N-H 的伸缩振动吸收峰;在 2 875~2 851 cm⁻¹处有 -CH₃、-CH₂ 的伸缩振动吸收峰;1 715 cm⁻¹处是氨基甲酸酯结构 -NH-COO- 中的羰基的伸缩振动吸收峰;1 645 cm⁻¹处为脲结构中羰基的伸缩振动吸收峰;1 534 cm⁻¹处是聚氨酯二级酰胺上 C-N-H 的弯曲振动吸收峰;1 464 cm⁻¹和 1 412 cm⁻¹处是 -CH₂- 的变形振动和 -CH₃ 的反对称变形振动吸收峰;1 229 cm⁻¹处是氨基甲酸酯结构中 C-O 的伸缩振动吸收峰;1 044 cm⁻¹处是一级醇的 C-O 的伸缩振动吸收峰;757 cm⁻¹处是碳链骨架的平面摇摆振动吸收峰。根据这些吸收峰,可以确定实验得到的产物为 HBPU-OH。在 2 250~2 850 cm⁻¹区间内没有出现 -NCO 的特征吸收峰,证明 IPDI 中的 -NCO 基团已反应完全。

2.2 胶片的力学性能

不同 R 值(异氰酸基与羟基的摩尔比)条件下, PET/IPDI 黏合剂体系胶片的力学性能如图 2 所示。由于 PET 的官能度小于 2, PET/IPDI 黏合剂体系胶

片中采用适量的三羟甲基丙烷(TMP)作为交联剂。

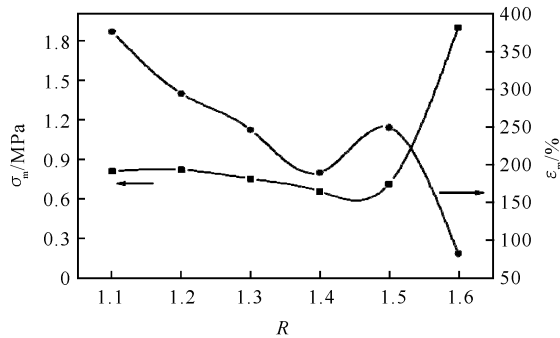


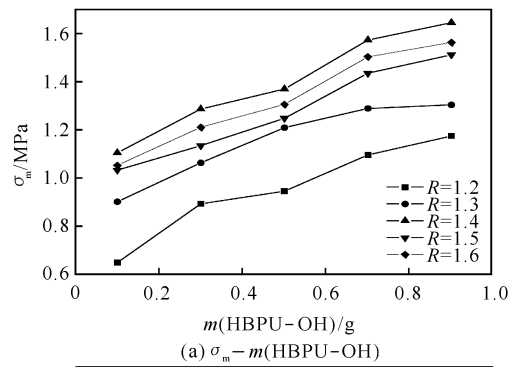
图2 PET/IPDI体系R值对力学性能的影响

Fig. 2 Effect of the R value on mechanical properties of PET/IPDI films

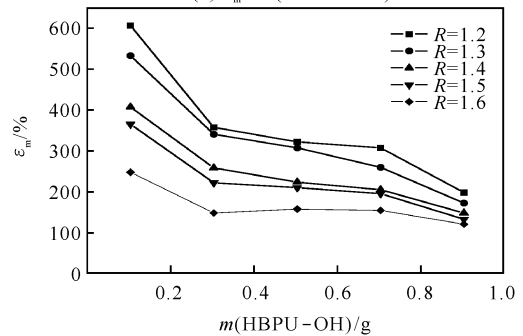
由图2可以看出,对于TMP作为交联剂的PET/IPDI/TMP体系,反应开始时R值的变化对最大拉伸强度的影响不大;当R值大于1.5后,随着R值的增加拉伸强度增大,而延伸率呈下降趋势。这是因为IPDI的反应很慢,当R值较小时,交联密度很小,所得胶片较软,无法达到测试要求,拉伸强度很低。当R大于1.5时,性能出现突变,交联密度增大,胶片变硬,链间相对分子质量下降,使得力学性能随R值的增大而大幅度上升,延伸率下降较快。

添加端羟基的超支化聚氨酯(HBPU-OH)后,PET胶片的力学性能变化规律如图3所示。

由图3可知,超支化聚氨酯的加入使胶片的力学性能有了显著的提升,与空白胶片相比,改性胶片的延伸率最大达到650.145%,是相同R值情况下空白PET胶片的2.09倍。改性胶片的拉伸强度在 $R=1.5$ 以下也有显著增加,可以达到1.643MPa,是空白胶片的2.23倍。这是由于超支化聚氨酯的端羟基参与固化反应,增大了交联密度,也可能是由于超支化聚氨酯与PET黏合剂体系形成了互穿或半互穿聚合物网络。互穿网络的协同作用使形成互穿网络弹性体的性能优于组成互穿网络组分的各个单一体系的性能。另外,由于超支化聚氨酯中含有大量的氨基酯基,可以与氨基甲酸酯基的氨基形成氢键。这样就增强了网络之间的物理缠结,从而使胶片的力学性能比空白胶片有较大幅度的提高。在固定R值的情况下,随着超支化聚氨酯用量的增大,PET/IPDI体系胶片的拉伸强度增大,延伸率下降。这是由于超支化聚氨酯的含量增加时,体系的交联密度也随之增加,在互穿聚合物网络中两网络间存在氢键和网络间缠结节点的增多,使两相之间的相互作用增强,从而导致拉伸强度有所增加。但交联反应降低了高分子链间的滑动能力,使胶片延伸率有所下降。



(a) $\sigma_m - m(\text{HBPU-OH})$

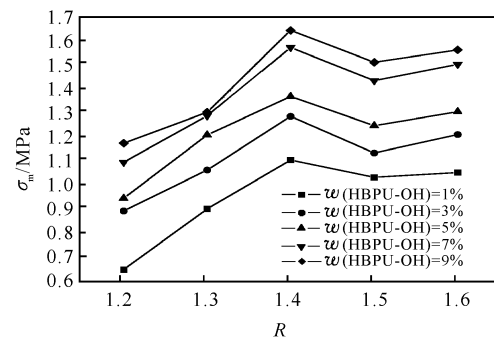


(b) $\epsilon_m - m(\text{HBPU-OH})$

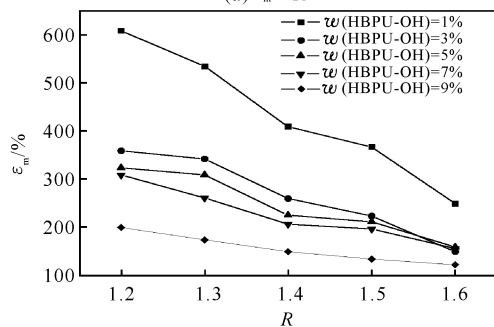
图3 HBPU-OH添加量对胶片拉伸强度(a)和延伸率(b)的影响

Fig. 3 Effect of HBPU-OH content on tensile strength and elongation of films

图4为不同R值对胶片拉伸强度和延伸率的影响。



(a) $\sigma_m - R$



(b) $\epsilon_m - R$

图4 不同R值对胶片拉伸强度(a)和延伸率(b)的影响

Fig. 4 Effect of the R value on tensile strength and elongation of films

从图 4 中可以看出,对于 HBPU-OH 改性的 PET/IPDI 体系,在相同 HBPU-OH 添加量的条件下,胶片拉伸强度刚开始随 R 值的增大而增大,当 R 值大于 1.4 后,曲线趋于平稳并有小幅下降,而伸长率一直呈下降趋势。这是由于随着 R 值的增加,使交联密度有所增加,所以拉伸强度得到提高,但交联密度的增加使得分子链柔顺性下降,导致延伸率降低。当 R 值继续增大时,黏合剂的网络形成趋于完全, R 值的进一步增加对胶片力学性能的影响不大。

2.3 胶片的 DSC 表征

采用动态 DSC 表征了 PET 胶片的玻璃化转变温度。在实验过程中,采用“二次升温”的方法获得所需温度范围内的升温曲线。 R 值一定时 HBPU-OH 添加量对 PET/IPDI 体系玻璃化转变温度的影响如图 5 所示,HBPU-OH 添加量一定时 R 值对 PET/IPDI 体系玻璃化转变温度的影响如图 6 所示。

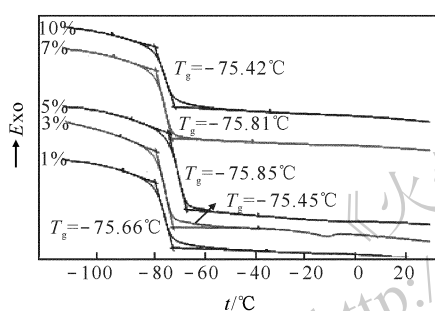


图 5 HBPU-OH 添加量对 PET/IPDI 体系玻璃化转变温度的影响

Fig. 5 Effect of HBPU-OH content on glass transition temperature of PET/IPDI film with the same R values

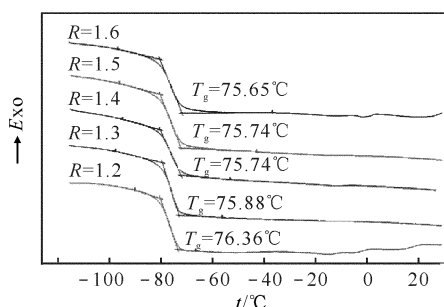


图 6 R 值对 PET/IPDI 体系玻璃化转变温度的影响

Fig. 6 Effect of different R values on glass transition temperature of PET/IPDI films with the same HBPU-OH content

根据 DSC 曲线可计算得到在 HBPU-OH 质量分数为 1%、3%、5%、7% 和 10% 时,体系的玻璃化转变温度分别为 -75.66 、 -75.45 、 -75.85 、 -75.81 和 -75.42 $^{\circ}\text{C}$ 。

由图 5 和以上数据可知,在同一 R 值的情况下,超支化聚氨酯添加量的增加对玻璃化转变温度影响不大。这是由于热固性材料固化形成交联结构聚合物后,由于不存在整个分子链的运动,因而链段的运动成为固化产物分子的主要运动,固化产物能表现出明显的玻璃化转变。胶片固化产物的玻璃化转变是由相邻交联点间分子链的链段运动引起的,因此交联点间分子链段的柔顺性对玻璃化转变温度的影响很大,即 PET 链段的柔顺性对玻璃化转变温度影响很大。而超支化聚氨酯的加入只对交联密度有所影响,PET 链段本身没有发生变化,所以,与空白 PET/IPDI 体系胶片相比改性胶片的玻璃化转变温度变化很大。数据分析表明,在同一 R 值下,不同 HBPU-OH 添加量的对胶片的玻璃化转变温度基本没有影响。

根据 DSC 曲线可计算出 R 值为 1.2、1.3、1.4、1.5 和 1.6 时,体系的玻璃化转变温度值分别为 -76.35 、 -75.88 、 -75.74 、 -75.74 和 -75.65 $^{\circ}\text{C}$ 。

由图 6 和以上数据可知,在 HBPU-OH 添加量固定的情况下,随着 R 值的增大,胶片的玻璃化转变温度呈上升趋势。这是由于 R 值的增大会使胶片交联密度有所增加,网络结构紧密,从而导致玻璃化转变温度的升高。

3 结 论

(1) 成功合成了端羟基超支化聚氨酯 (HBPU-OH),并对其结构进行了表征。

(2) HBPU-OH 可以有效改善 PET 胶片的力学性能。当 R 值相同时,延伸率最大可达 650.14%,是空白胶片的 2.09 倍;当 R 小于 1.5 时,拉伸强度也有显著增加,可以达到空白胶片的 2.23 倍;将超支化聚氨酯用于 NEPE 固体推进剂有较好的应用前景。

(3) 当 R 值固定时,超支化聚氨酯添加量的增加对玻璃化转变温度影响不大。在 HBPU-OH 添加量一定的情况下,随着 R 值的增大,胶片的玻璃化转变温度呈上升趋势。

参考文献:

- [1] 周集义,谭惠民. 环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚在 NEPE 推进剂中的应用进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2001(3):1-3.
- [2] 张留成,刘玉龙. 互穿网络聚合物[M]. 北京: 烃加工出版社,1990:3-8.

(下转第 19 页)

- polynitroimidazoles and their derivatives[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(5): 46-50.
- [3] Hindi, Khadijah M, Panzner, Matthew J; Tessier, Claire A, et al. The medicinal applications of imidazolium carbene-metal complexes[J]. Chem Rev, 2009, 109(8): 3859-3884.
- [4] Franzoi A C, Migowski P, Dupont J, et al. Development of biosensors containing laccase and imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid for the determination of rutin [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 639(1/2): 90-95.
- [5] Egashira M, Yamamoto Y, Fukutake T, et al. A novel method for preparation of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids [J]. Fluorine Chem. 2006, 127: 1261-1264.
- [6] Tian Y Q, Xu L, You X Z, et al. Determination of the solvo thermal synthesis mechanism of metal imidazoles by X-ray single-crystal studies of a photoluminescent Cadmium (II) imidazolate and intermediate involving piperazine [J]. Eur. J. Inorg. Chem, 2004: 1039-1044.
- [7] Tian Y Q, Chen Z X, et al. Two polymorphs of Cobalt (II) imidazolate polymers synthesized solvo thermally by using one organic template N, N-dimethylacetamid [J]. Inorg Chem, 2004, 43: 4631-4635.
- [8] 张伟,樊学忠,刘子如. 2,4-二硝基咪唑铅配合物 Pb(DNI)₂(H₂O)₄ 的热分解 [J]. 化学学报, 2009, 67(5): 420-424.
- ZHANG Wei, FAN Xue-zhong, LIU Zi-ru. Thermal decomposition of lead(II) salt of 2,4-dinitroimidazole [J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(5): 420-424.
- [9] Lazzús J A. Estimation of density as a function of temperature and pressure for imidazolium-based ionic liquids using a multilayer net with particle swarm optimization [J]. Int J Thermophys, 2009, 30: 883-909.
- [10] Justyna Ąuczak, Jungnickel C, Josko-wska M. Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336: 111-116.
- [11] 王小军,曹端林,李永祥. 不敏感炸药 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑的研究进展 [J]. 化工中间体, 2009, (3): 10-13.
- WANG Xiao-jun, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang. Progress in the low insensitive explosive of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazoles [J]. Chemical Intermediate, 2009(3): 10-13.
- [12] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for the solution of crystal structures. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- [13] Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures [CP/CD]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
-
- (上接第14页)
- [3] 张磊,初立秋,谭惠民. 甲惠丙烯酸 B 酯改善以 HTPB 为基聚氨酯互穿聚合物网络的工艺性能与力学性能 [J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 40-43.
- ZHANG Lei, CHU Li-qiu, TAN Hui-min. Improvement on technological and mechanical properties of HTPB based PU IPN by PBMA [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(1): 40-43.
- [4] 宋雪晶,罗运军,李国平,等. 超支化聚醚/丁羟聚氨酯互穿网络的制备及力学性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 1-4.
- SONG Xue-jing, LUO Yun-jun, LI Guo-ping, et al. Synthesis and mechanical properties of hyperbranched polyether/HTPB polyurethane based IPN [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 25(3): 1-4.
- [5] 宋雪晶,罗运军,柴春鹏. 超支化聚酯/端羟基聚丁二烯型聚氨酯互穿网络的固化动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008(9): 104-107.
- SONG Xue-jing, LUO Yun-jun, CHAI Chun-peng. Curing kinetics of hyperbranched polyester (HBPE)/HTPB polyurethane IPN by FT-IR [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008(9): 104-107.
- [6] 宋雪晶,罗运军,柴春鹏. 超支化聚酯对以 HTPB 为基的聚氨酯胶片力学性能的影响 [J]. 含能材料, 2007(4): 352-355.
- SONG Xue-jing, LUO Yun-jun, CHAI Chun-peng. Effects of hyperbranched polyester on mechanical properties of HTPB polyurethane elastomer [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007(4): 352-355.
- [7] 吴彬,罗运军,张政委. 超支化聚氨酯的现状与发展动态 [J]. 化工进展, 2009, 28(3): 418-423.
- WU Bin, LUO Yun-jun, ZHANG Zheng-wei. Development of hyperbranched polyurethanes [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(3): 418-423.