

甲基丙烯酸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

张 磊, 初立秋, 谭惠民

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘 要: 以聚甲基丙烯酸B 酯(BMA)为塑料相, 以端羟基聚丁二烯(HTPB)为基的聚氨酯(PU)为橡胶相合成了多种配方的互穿聚合物网络(IPN)胶片。测定了预聚物的黏度, 发现预聚物黏度可降低到 $0.500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下, 加入丙烯酸酯后, 其工艺性能得到改善。测试结果表明, 改进工艺后胶片的拉伸强度达 1.432 MPa , 断裂伸长率达 576.614% 。丙烯酸酯对胶片力学性能的改善效果显著。

关键词: 有机化学; 互穿聚合物网络; 工艺性能; 力学性能

中图分类号: TJ55; O633

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2006)01-0040-04

Improvement on Technological and Mechanical Properties of HTPB Based PU IPN by PBMA

ZHANG Lei, CHU Liqiu, TAN Huimin

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

Abstract: A series of IPNs were synthesized by BMA and HTPB based PU. The viscosity of prepolymers was tested. The results demonstrate that the viscosity of prepolymers decreased to less than $0.500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. The technological properties of IPNs were evidently enhanced with the introduction of BMA. The result of tensile test showed that the tensile strength of IPN film was 1.432 MPa , and the elongation at break was 576.614% . BMA had important effect on the improvement on mechanical properties of IPNs. The critical initiator contents of split phase in different PU/PBMA compose ratios were determined. The initiator content and the catalyst content were discussed in detail. The results show that good mechanical properties could be reached when the value of R was between 0.95 and 1.

Key words: organic chemistry; IPN; technological property; mechanical property

引 言

固体推进剂的力学性能受多种因素的影响, 其力学性能决定了固体推进剂的使用性能, 也决定了推进剂的能量性能是否能够真正得以体现。因此, 如何提高固体推进剂的力学性能, 使之满足各种火箭及导弹发动机的需要是固体推进剂改性研究工作的重点。复合固体推进剂要求具有尽可能高的固体填充量, 以提高推进剂的能量性能, 但过高的固含量造成黏度太大, 给混合和浇铸带来极大困难和危险。因此, 改善固体推进剂加工工艺性能成为人们迫切希望解决的问题^[1]。

互穿聚合物网络(IPN)技术是一门新型聚合物共混改性技术, 它是将两种或两种以上聚合物网络相互贯穿、缠结而形成具有某些特殊性能的聚合物共混物, 从而满足人们对材料性能多样化的需求^[2-3]。作为一种新的聚合物共混改性技术, 将IPN技术应用于固体推进剂黏结剂固化体系, 利用IPN独特的技术特点, 通过选用不同聚合物基体材料和选择相适应的共混方法, 达到提高固体推进剂力学性能、改善加工工艺性能的目的。IPN技术在聚合物共混改性方面的优越性, 可用于改善现有复合固体推进剂黏结剂体系的力学性能和工艺性能以及其他性能^[4-7]。

本研究探讨了在传统HTPB固体推进剂黏结剂

收稿日期: 2005-06-21; 修回日期: 2005-09-22

作者简介: 张磊(1980-), 男, 博士研究生, 从事高分子材料合成研究。



体系中加入甲基丙烯酸B酯形成IPN体系后,其工艺性能的改善,以及PU和PBMA的质量比、自由基引发剂含量、PU相催化剂用量以及固化参数R对其力学性能的影响。

1 实验

1.1 原料

端羟基聚丁二烯(HTPB),洛阳黎明化工研究院,100真空干燥后待用;甲苯二异氰酸酯(TDI),北京西中化工厂,减压蒸馏后待用;甲基丙烯酸B酯(BMA),美国Aldrich公司,减压蒸馏后待用;三苯基铋(TPB),上海有机所,配成邻苯二甲酸二丁酯溶液;二月桂酸二丁基锡(T-12),北京化工厂,配成邻苯二甲酸二丁酯溶液;过氧化苯甲酰(BPO),华北地区特种试剂开发中心,重结晶后待用;对二甲氨基苯甲醛(DMAB),美国Alfa Aesar公司;邻苯二甲酸二丁酯(DBP),北京化工厂,分子筛干燥。

1.2 胶片制备

将称量好的HTPB,TDI和BMA混于烧杯中,置于60烘箱中降黏,然后加入称量好的BPO、DMAB和TPB(或T-12),搅拌均匀,采用一步法浇铸工艺将原料注入自制的聚四氟乙烯模具中,将其置于60真空烘箱中,抽真空后通入氮气至常压,聚合4d,脱模并置于干燥器中,常温下放置一周后进行测试。

1.3 测试

黏度测试:NDJ-79型旋转式黏度计,上海安德仪器设备有限公司;静态力学拉伸测试:WD-4005型电子万能测试机,测试温度25,拉伸速度100mm/m in。

2 结果与讨论

2.1 工艺性能的改善

测定了不同HTPB羟值、不同两相PU/PBMA的质量比在混合试样固化前60时的黏度(μ),结果见表1。

由表1结果看出,IPN预聚体体系比单纯的PU预聚体体系的黏度小得多,说明丙烯酸酯的加入有效地降低了PU体系的黏度,使其在加工过程中更容易成型,减少了胶片中气泡的含量,有效地改善了

其加工工艺性能。

表1 黏度测试结果

Table 1 The viscosity test results

HTPB羟值/ (mmol · g ⁻¹)	m(PU)	m(PBMA)	μ / (Pa · s)
0.812	10	0	> 5.000
0.812	6	4	0.520
0.812	5	5	0.200
0.812	4	6	0.095
0.670	10	0	> 5.000
0.670	6	4	0.260
0.670	5	5	0.160
0.500	10	0	> 5.000
0.500	6	4	0.550
0.500	5	5	0.280
0.500	4	6	0.130

2.2 力学性能的改善

2.2.1 PU和PBMA质量比对力学性能的影响

PU和PBMA的质量比对胶片的力学性能有着非常重要的影响,但是不同的PU和PBMA质量比,胶片达到最大强度时所需自由基引发剂的量是不同的。因此,仅比较PU和PBMA的质量比对胶片力学性能的影响是不科学的。

IPN胶片极易产生分相现象,随着胶片中PBMA量的增加,这种分相现象越易出现,同时这种现象的出现也与引发剂的含量有着密切的关系。表2为不同PU/PBMA质量比下,胶片出现分相现象的临界引发剂含量。

表2 不同质量比时胶片分相的临界引发剂含量

Table 2 The critical BPO contents of IPN with different compose ratios

m(PU)	m(PBMA)	9	1	8	2	7	3	6	4	5	5
w(临界引发剂)/%		> 2	1.6	1.0	0.6	< 0.6					

由表2可以看出,PBMA质量分数越高,临界引发剂的质量分数越小,以至于当PBMA的质量分数达到40%时,就很难得到未分相的力学性能优良的胶片;当自由基引发剂的质量分数为0.48%时,胶片的最大拉伸强度只能达到0.506MPa,远低于纯PU胶片的强度,这是由于BMA在胶片中并未完全反应,大部分只起到了增塑剂的作用所致;稍微增大引发剂含量就会使胶片出现分相。

2.2.2 引发剂含量对力学性能的影响

引发剂含量对不同质量比的胶片力学性能,具

有不同的作用,如图 1 所示。

度渐强,断裂伸长率下降;当 BPO 质量分数达到 1.2% 后,断裂伸长率与拉伸强度同时增大,这是 IPN 协同效应的体现。从图 3 可以看到,当质量比为 7/3 时,IPN 的协同效应更加明显。随着 BPO 含量的增加,拉伸强度和断裂伸长率同时提高,当 BPO 质量分数达到 1.0% 时出现分相现象,胶片力学性能迅速增大,但不能够实际应用。

表 3 IPN 胶片与用 DBP 增塑的胶片力学性能比较

Table 3 Comparison of mechanical properties of PU/PBMA IPN s with PU/DBP film s

力学性能	$m(\text{PU})$	$m(\text{PBMA})$	σ/MPa	$\epsilon/\%$
PU/PBMA	9	1	0.704	351.644
	8	2	0.548	392.241
PU/DBP	9	1	0.652	348.375
	8	2	0.438	336.921

注: PU 与 PBMA 的质量比为 9/1 时 BPO 的质量分数为 0.6%, 质量比为 8/2 时 BPO 的质量分数为 0.4%。纯 PU 的拉伸强度为 0.720 MPa, 断裂伸长率为 398.684%。

2.2.3 催化剂含量对力学性能的影响

催化剂含量对胶片力学性能的影响不太明显。实验中,固定 T-12 溶液的体积,图 2 是以不同质量分数 T-12 为催化剂时,对 PU 与 PBMA 质量比为 8/2 的胶片力学性能的影响。

图 1 BPO 含量对胶片力学性能的影响

Fig. 1 The effect of BPO contents on mechanical properties

由图 1(a)可以看出,当 PU 和 PBMA 的质量比为 9/1 时,随着 BPO 质量分数的增加,拉伸强度(σ)增大,断裂伸长率(ϵ)下降。当 BPO 质量分数在 0.6% 以下时,双键单体转化率低,大部分单体没有参与反应,仅仅起到增塑剂的作用;当 BPO 质量分数达到 0.6% 以上后,随着 BPO 含量增加, PBMA 分子量逐渐增大,转化率增高,拉伸强度增大,断裂伸长率相应降低。由图 1(b)可知,当质量比为 8/2 时,其规律与质量比为 9/1 的胶片相似:当 BPO 质量分数在 0.8% 以下时, BMA 仅起到增塑剂作用,胶片力学性能低于纯 PU 胶片力学性能(表 3 为质量比为 9/1, 8/2 且 BPO 质量分数分别在 0.6%, 0.8% 以下的胶片力学性能和用 DBP 增塑的胶片力学性能的比较);当 BPO 质量分数达到 0.8% 以后,拉伸强

图 2 T-12 质量分数对质量比为 8/2 胶片力学性能的影响

Fig. 2 The effect of T-12 contents on mechanical properties of 8/2 IPN s

由图 2 可以看出,随着 T-12 质量分数的增加,拉伸强度和断裂伸长率同时下降,这是由于 PU 相催化剂质量分数越低,凝胶时间越长,力学性能越强。拉伸强度和断裂伸长率同时下降,也体现了 IPN 的协同效应。同时还可以看出,PU 相催化剂质量分数对胶片力学性能的影响不如自由基引发剂的影响显著,当 T-12 质量分数从 0.1% 增加到 20%,即增大了 200 倍,拉伸强度下降 25.5%,断裂伸长率仅下降

14.3%。

2.2.4 固化参数对力学性能的影响

在PU的形成过程中,由于存在多种化学反应,使PU结构变得很复杂。因此,固化参数(R)是PU合成中最重要的影响因素之一^[8]。由图3可以看出,随着 R 值的增加,拉伸强度先增加后减小,在 R 为0.95~1.00之间达到最大值;断裂伸长率下降。

图3 R 值对质量比为8/2胶片力学性能的影响

Fig. 3 The effect of the value of R on mechanical properties of 8/2 IPNs

3 结论

(1) BMA能够明显降低以HTPB为基的PU预聚体体系的黏度(可降低到0.500 Pa·s以下),工艺性能得到明显改善。

(2) PU与PBMA质量比对力学性能影响显著;自由基引发剂含量对胶片力学性能的影响随IPN质量比不同而略有改变;PU相催化剂对胶片

力学性能的影响不如自由基引发剂显著,质量分数越高,拉伸强度和断裂伸长率越低。

(3) 随着固化参数 R 的增加,拉伸强度先增大后减小,在 R 为0.95~1.00时达到最大值;断裂伸长率逐渐下降。

参考文献:

- [1] 侯林法 复合固体推进剂[M] 北京:宇航出版社,1994
- [2] 张留成,刘玉成 互穿网络聚合物[M] 北京:轻工业出版社,1990
- [3] Sperling L. H. Interpenetrating polymer network and related materials [M] New York: Plenum Press, 1981.
- [4] 高同斋,谭惠民 以HTPB为基的聚氨酯(PU)/聚甲基丙烯酸酯互穿聚合物网络的研究[J] 火炸药学报,2003,26(3): 9-11
- [5] 刘斩群,高同斋,谭惠民 PU/PGMA同步互穿网络的力学性能[J] 北京理工大学学报,1999,19(6): 774-777.
- [6] 秦东奇,王静媛,李峰,等 丁羟聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯IPN的结构与性能[J] 吉林大学自然科学学报,2000(2): 74-78
- [7] 高建宾,张宏元,陶永杰 互穿聚合物网络技术在固体推进剂中的应用前景[J] 化学推进剂与高分子材料,2003,1(4): 11-14
- [8] 高建宾,陶永杰,张宏元 GAP型PU/PMMA聚合物互穿网络的力学性能研究[J] 化学推进剂与高分子材料,2003,1(6): 31-34

王文玷同志荣获中国科技期刊编辑“银牛奖”

2005年中国科学技术期刊编辑学会三届六次常务理事会,对全国长期工作在编辑工作岗位有突出贡献的科技期刊编辑工作者进行了评选和表彰,并评选出金牛奖70名,银牛奖122名。《火炸药学报》常务副主编王文玷同志荣获中国科学技术期刊编辑学会授予的“银牛奖”。这一荣誉是对她多年来辛勤耕耘、默默奉献,为我国科技期刊事业的繁荣与发展做出重要贡献的肯定与鼓励。“银牛”是她工作经历的写照,是她诚实劳动、乐于奉献的见证,是她俯首甘为“孺子牛”的象征。

本刊编辑部