

丁羟弹性体溶胶表征方法研究^{*}

芦 明 袁其凤 宋永莱

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 提出了 HTPB-TDI (IPDI) 弹性体 (丁羟弹性体) 溶胶的表征项目及其分析测试方法, 研究了诸表征参数值与弹性体实验条件间的相关规律, 给出了丁羟弹性体溶胶的基本组成和结构。

主题词: 聚氨酯树脂, 合成弹性体, 端羟基聚丁二烯推进剂, 胶凝作用, 官能团分析
分类号: V512.3, TQ323.8

AN INVESTIGATION ON THE SOL CHARACTERIZATION METHOD FOR HTPB-BASED ELASTOMERS

Lu Ming Yuan Qifeng Song Yonglai

(Hubei Red-Star Chemical Institute, Xiangfan, 441003)

Abstract: The characterization items and analytical methods for sols of HTPB-based elastomers are presented. The relativity between the various characterization parameters and the conditions producing elastomer are investigated. The principal constitution and structure of HTPB-based elastomer sols are also determined.

Keywords: Polyurethane resin, Synthetic elastomer, Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Gelation, Functional group analysis

符 号 表

HTPB——端羟基聚丁二烯
TDI——甲苯二异氰酸酯
IPDI——异佛尔酮二异氰酸酯
HPLC——高效液相色谱

IR——红外光谱
[OH]——羟值
 R ——固化参数, 异氰酸酯与 HTPB 摩尔比
 $\bar{M}_n$ ——数均分子量

* 本文 1993 年 7 月 30 日收到

GPC——凝胶渗透色谱

 $\bar{M}_w$ ——重均分子量

NMR——核磁共振

 D ——分子量分布分散指数

TLC——薄层色谱

1 前 言

尽管弹性体力学性能主要取决于凝胶,但溶胶含量、成分和特性对弹性体性能亦有明显影响。因此,研究溶胶表征方法对全面、系统表征弹性体也是非常必要的。但目前国内外有关报道甚少。

另一方面,常用的弹性体网络结构特性参数多以凝胶为基础提出来的^[1]。然而对凝胶直接进行分析测试在技术上非常困难。现行方法只能给出这些参数的相对结果,而且个别项目至今尚无法测定。溶胶表征研究为解决该课题提出了一个新途径。相对说来,溶胶易于定量表征,可借助于特定数学模型给出弹性体某些网络结构参数的绝对值。这对深入研究弹性体具有重要意义。

本文采用多种分离分析手段进行了丁羟弹性体溶胶的表征研究,包括确定表征项目、规定分析测试方法、探索诸表征参数值的变化规律等。在此基础上,试图给出溶胶的基本组成和主成分结构模型,以便为弹性体特性及其微观结构研究提供可靠技术依据。

2 实验方法

2.1 溶胶分数测定和溶胶样品制备

溶胶分数测定采用常规索氏提取法。将丁羟弹性体胶片切碎后,置于 500ml 烧瓶中,以三氯甲烷为溶剂,室温溶胀 12h 左右,然后在 65℃ 水浴中回流 5~6h。过滤,滤液减压蒸馏除去大部分溶剂,并在 40~50℃ 条件下真空干燥至恒重。

2.2 羟值分析方法^[2]

准确称取 1.5~2.0g 溶胶样品(精确至 0.0001g)于 250ml 三角瓶中,以 5ml 甲苯溶解,加入 5ml 酰化试剂(4.0g 对甲苯磺酸溶于 148ml 乙酸乙酯中,缓缓加入 24ml 乙酐,摇匀),在 50±1℃ 水浴中反应 30min,加入 2ml 蒸馏水,搅拌 2min,加入 5ml 吡啶-水(3+1)溶液,再加热 30min。取出三角瓶,待体系冷至室温后加入 20ml 苯及 5 滴 0.1% 酚酞-乙醇指示剂,以 0.4mol/L 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液滴定。

2.3 异氰酸酯基含量测定方法^[3]

准确称取 1.5~2.0g 溶胶样品(精确至 0.0001g)于干燥的 250ml 三角瓶中,加入 15ml 2% 六氢吡啶-甲苯溶液,待样品完全溶解后,再加入 20ml 无水乙醇,滴加 0.1% 溴酚蓝-乙醇指示剂 5 滴,以 0.1mol/L 盐酸标准滴定溶液滴至溶液由蓝变为草绿色即为终点。

2.4 分子量分布测定方法^[4]

2.4.1 仪器和实验条件

635 型 HPLC 仪(日本日立公司),差示折光检测器,Shodex-A80M、Shodex-A804、Shodex-A802 组合 GPC 柱,柱温:25±2℃,以四氢呋喃为淋洗剂,以标准曲线法标定柱系,标样由宽分布溶胶原样经溶解分级法制备。

2.4.2 测定步骤

称取约 40mg 溶胶样品于 50ml 三角瓶中, 加四氢呋喃配成 0.2% 稀溶液, 静置过夜, 过滤后进样。所得谱图经处理后, 将有关数据输入计算机进行计算。

2.5 NMR 分析

AM500 型 NMR 仪 (西德 Bruker 公司), ^1H NMR 谱, ^1H 共振频率: 500.19MHz, 采样时间: 1.475s, 脉冲宽度: 5.0 μs , 样品管径: 5mm。

2.6 TLC 分析⁽⁵⁾

硅胶 G TLC 板, 110℃ 活化 30min, 展开剂: 1, 2-二氯乙烷/苯/四氢呋喃 (47/50/3), 显色剂: 碘蒸气。

2.5 IR 分析

IFS-85 型傅里叶变换 IR 光谱仪 (西德 Bruker 公司)。凝胶样品以四氯化碳溶胀后研磨成糊状, 铸膜。溶胶和 HTPB 样品直接铸模。

3 实验结果和讨论

3.1 羟值

溶胶羟值定义为 1 克溶胶中含有羟基的毫摩尔数。它是溶胶的主要特性参数。该参数既可作为丁羟弹性体固化程度的度量, 对 HTPB 质量特性研究也有一定意义。表 1 列出了多批丁羟弹性体溶胶羟值数据。

表 1 丁羟弹性体溶胶的羟值

HTPB		固化剂	R	溶胶分数 %	[OH] mmol/g	羟基剩余率, % ^①
批 号	[OH], mmol/g					
89-1X-3-2	0.510	TDI	1.00	15.90	0.096	3.1
		IPDI	1.00	26.24	0.103	5.6
87-1V-1-4	0.499	TDI	1.00	5.50	0.111	1.3
			0.90	8.45	0.129	2.3
			0.80	29.40	0.162	9.9
		IPDI	1.00	16.90	0.179	6.4
			0.93	19.20	0.185	7.5
			0.78	37.03	0.235	18.3
91-1X-1	0.499	TDI	1.10	7.52	0.116	1.8
			0.90	12.87	0.161	4.3
			0.80	32.53	0.199	13.4
		IPDI	1.10	13.45	0.242	6.9
			0.90	24.17	0.231	11.7
			0.80	39.01	0.234	19.1

注: ①该项为溶胶中剩余羟基摩尔数与投入反应羟基摩尔数之比。

由表 1 数据可以看出:

(1) 所研究的丁羟弹性体, 其溶胶羟值一般在 $0.10 \sim 0.25 \text{ mmol/g}$ 之间。固化体系和 R 对该结果有显著影响。 R 值相同时, HTPB-IPDI 弹性体溶胶羟值通常比 HTPB-TDI 弹性体高, HTPB 样品批号不同, 相差幅度亦不一致。随着 R 值的增加, HTPB-TDI 弹性体溶胶羟值降低, 而 HTPB-IPDI 弹性体羟值受 R 值影响较小;

(2) 尽管有些样品溶胶羟值较高, 但弹性体溶胶分数通常较低。因此, 就弹性体而言, 其羟基剩余量并不很大。这就是说在正常固化条件下, HTPB 中大部分羟基均已参加了反应。但当 R 值较低时, 如 IPDI 体系 $R < 0.9$, TDI 体系 $R < 0.8$ 时, 固化反应显然不完全。

3.2 异氰酸酯基含量

溶胶中的异氰酸酯基含量是溶胶的另一个重要表征参数。该参数对估计固化反应完成程度和弹性体后固化及老化研究有一定参考价值。表 2 列出了几批丁羟弹性体溶胶异氰酸酯基含量数据。

表 2 丁羟弹性体溶胶的异氰酸酯基含量

HTPB 批号	固化剂	R	溶胶分数 %	异氰酸酯基含量 mmol/g	异氰酸酯基剩余率, % ^①
3H-89-11	TDI	1.05	9.23	0.058	1.0
	IPDI	1.05	17.60	0.078	2.7
87-1V-1-4	TDI	1.00	5.50	0.026	0.3
		0.90	8.45	0.011	0.2
		0.80	29.40	0.006	0.5
	IPDI	1.00	16.90	0.055	2.0
		0.93	19.20	0.034	1.5
		0.78	37.03	0.026	2.6

注: ①该项为溶胶中剩余异氰酸酯基摩尔数与投入反应的异氰酸酯基摩尔数之比。

由表 2 可以看出:

(1) 丁羟弹性体溶胶中异氰酸酯基含量通常在 $0.01 \sim 0.08 \text{ mmol/g}$ 之间。 R 值、固化体系对其有明显影响。在 R 值较低的丁羟弹性体溶胶样品中尚含有微量异氰酸酯基。这说明在羟基过量情况下, 异氰酸酯基也不会全部参加反应。然而, 在 R 值等于 1 或略大于 1 的溶胶样品, 异氰酸酯基余量仍较羟基余量低得多。这可能与异氰酸酯易于挥发, 易参与某些副反应有关。

(2) 溶胶中异氰酸酯基含量与 R 值有较好相关性。随着 R 值的增大, 异氰酸酯基含量增加。另外, 在相同固化条件下, HTPB-IPDI 弹性体溶胶中异氰酸酯基含量比 HTPB-TDI 弹性体高, 这与两种固化剂的反应活性差异是一致的。

3.3 分子量分布

溶胶样品的分子量分布数据列于表 3。表 3 除给出了各样品的 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 和 D 值外, 还给出了它们的分子量分区含量。

表 3 丁羟弹性体溶胶的分子量及其分布数据

弹性体实验条件			$\overline{M}_n$ $\times 10^{-4}$	$\overline{M}_w$ $\times 10^{-4}$	D	分区含量 % ^①			
HTPB	固化剂	R				I	II	III	IV
89-1X-3-2	TDI	0.8	1.70	4.62	2.72	11.12	76.47	8.03	4.39
		0.9	1.44	3.61	2.51	5.44	79.64	9.32	5.60
		1.0	1.32	3.16	2.40	3.86	78.10	11.55	6.51
	IPDI	0.8	1.83	7.29	4.00	20.88	67.36	7.34	4.43
		0.9	1.35	5.13	3.80	13.46	69.37	9.80	6.45
		1.0	1.42	5.35	3.76	14.32	69.21	9.96	6.51
91-1X-1	TDI	0.8	2.82	6.92	2.46	20.84	73.84	3.82	1.82
		0.9	2.14	4.64	2.17	9.40	82.21	5.51	2.88
		1.0	1.95	4.48	2.30	8.40	81.94	5.86	3.80
		1.1	1.83	3.94	2.12	5.74	83.63	6.76	3.87
	IPDI	0.8	2.48	7.58	3.06	23.09	69.61	4.74	2.55
		0.9	2.15	5.83	2.62	15.30	76.28	5.50	2.92
		1.0	2.21	5.75	2.60	15.84	75.83	5.41	2.92
		1.1	2.12	5.43	2.56	14.25	76.75	5.87	3.13

注：①I 区 $\overline{M}_n \geq 10^5$ ；II 区 $10^5 > \overline{M}_n \geq 10^4$ ；III 区 $10^4 > \overline{M}_n \geq 5 \times 10^3$ ；IV 区 $\overline{M}_n < 5 \times 10^3$ 。

由表 3 数据可知：

(1) 在 R 值为 0.8~1.1 范围内，其 $\overline{M}_n$ 一般均在 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 之间。与 HTPB 相比，溶胶分子量分布较宽，其中高于 1×10^5 部分约为 4%~20%，低于 5×10^3 部分约为 2%~7%， D 值为 2.0~4.0。从溶胶低分子量部分含量数据估计，溶胶中未反应的 HTPB 分子已所剩甚少；

(2) 固化体系和固化参数对溶胶分子量分布影响显著。在同样条件下，HTPB-TDI 弹性体溶胶分子量分布比 HTPB-IPDI 体系窄，且高分子量部分含量低。但两类溶胶的低分子量部分含量相差不大。随着 R 值增大，HTPB-TDI 弹性体溶胶分子量降低，分子量分布变窄，且高分子量部分 ($\overline{M}_n \geq 10^5$) 相对含量减少，低分子量部分 ($\overline{M}_n < 10^4$) 相对含量增加，HTPB-IPDI 弹性体溶胶分子量分布受 R 值影响不大，但在 R 值较低时 ($R \leq 0.8$)，溶胶分子量通常较高；

(3) HTPB 特性对其弹性体溶胶分子量分布也有一定影响。不同批号 HTPB，即使采用同种固化剂，选用相同 R 值，在同样实验条件下制备弹性体样品，其溶胶分子量和分子量分布可能存在较大差异。

3.4 活性羟基类型分布

以 ¹H NMR 法研究了丁羟弹性体溶胶中活性羟基类型分布。溶胶样品的 ¹H NMR 谱各共振峰定性解析结果列于表 4。HTPB-TDI、HTPB-IPDI 两种弹性体溶胶及 HTPB ¹H NMR 谱图示于图 1~3。典型 HTPB-IPDI 弹性体溶胶样品 (HI-5) 的 NMR 定量分析结果列于表 5。

表 4 溶胶¹H NMR 谱共振峰的归属

ppm

羟基类型 ^①	HTPB	与 TDI 反应后	与 IPDI 反应后
A _o	4.11	4.63	4.58
A _i	4.02	4.53	4.48
V	3.53~3.38	4.13~3.95	4.01

注：①A_o-顺式烯丙羟基；A_i-反式烯丙羟基；V-α-乙烯基羟基。

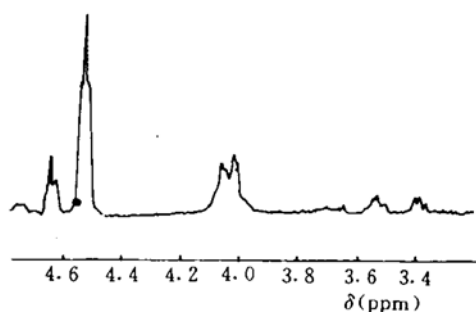
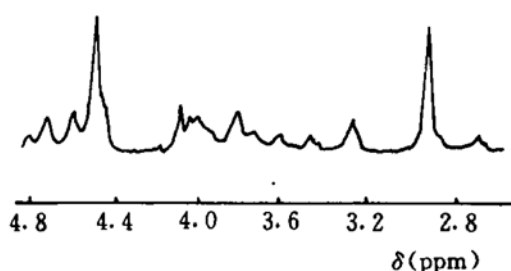
表 5 HTPB-IPDI 弹性体溶胶 NMR 分析结果

%

项 目	HI-5 ^①		
	A _o	A _i	V
已反应羟基	12.2	44.5	21.4
未反应羟基	2.9	9.7	9.3
反应程度	80.8	82.1	69.7
类型分布 ^②	13.2	44.3	42.5

注：①R 为 0.8。

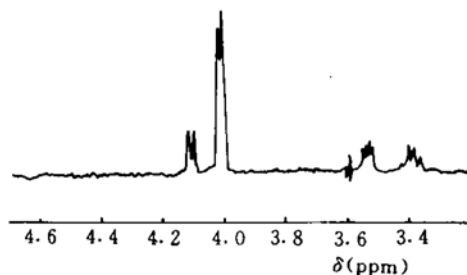
②HTPB 羟基分布 (A_o/A_i/V) 为 14.1/50.5/35.4。

图 1 HTPB-TDI 弹性体溶胶的¹H NMR 谱图图 2 HTPB-IPDI 弹性体溶胶的¹H NMR 谱图

实验结果表明：

(1) 当 $R \geq 1.0$ 时，在溶胶 NMR 谱图上已很难检出未反应羟基，说明此时绝大多数羟基均已参加反应。另外，从 NMR 谱图还可以看出，反应后的羟基均已形成氨基甲酸酯型结构。

(2) 对于 HTPB-IPDI 弹性体溶胶而言，当 $R < 1$ 时，体系中明显存在未反应羟基。由三种类型羟基已反应部分及未反应部分的定量关系推算，它们的反应程度有一定差异。在相同条件下，A_o、A_i 羟基的反应程度高于 V 羟基。因此，溶胶活性羟基的分布情况已不同于原 HTPB。A_o、A_i 羟基相对含量减少，V 羟基相对含量增加，且随 R 值的增大这种趋势更明显。

图 3 HTPB 的¹H NMR 谱图

(3) HTPB-TDI 弹性体溶胶活性羟基特性与 HTPB-IPDI 体系类似。但在该体系的¹HNMR 谱图中, 反应后 V 羟基的化学位移与未反应的 A₀、A₁ 羟基化学位移值相重叠, 无法进行准确定量计算。

3.5 溶胶的组成

为了考察溶胶的组成及溶胶中未参加固化反应 HTPB 的大致含量以及它们的官能度分布特性, 将丁羟弹性体溶胶和 HTPB 在同样条件下进行了 TLC 分离, 分离结果示于图 4。

由图 4 可以看出, 溶胶中相当于 HTPB II 官能度组分的斑点明显消失, 相当于 HTPB I 官能度组分的斑点, 颜色变浅, 面积缩小, 相当于 HTPB 零官能度组分的斑点基本不变, 溶胶主斑点留在 TLC 原点处, 看来丁羟弹性体溶胶与 HTPB 的 TLC 行为有根本区别, 溶胶的主成分已不是原胶, 但仍含有以零官能度和 I 官能度组分为主的少量 HTPB 成分。

3.6 溶胶主成分结构

用 IR 法鉴定了溶胶主成分结构。图 5~7 示出了 HTPB-TDI 弹性体溶胶、凝胶及 HTPB 的 IR 图。由这些谱图对比可以看出溶胶和凝胶的 IR 图十分相似, 但已不同于 HTPB。除还保留有聚丁二烯主链结构的诸吸收峰外, 增加了一些新峰, 这些新峰均与氨基甲酸酯键的形成有关。如 1740cm⁻¹的酯羰基吸收峰, 1533, 3480cm⁻¹的亚胺基吸收峰, 以及 1598cm⁻¹的苯环吸收峰等。只是反映硬段结构的诸吸收峰不如凝胶相应吸收峰那么强烈而已。因此该图可归属为 HTPB-TDI 聚氨酯。HTPB-IPDI 弹性体溶胶、凝胶和 HTPB IR 图对比情况与 HTPB-TDI 体系基本相同。由此可以认为丁羟弹性体溶胶主成分为短链聚氨酯。

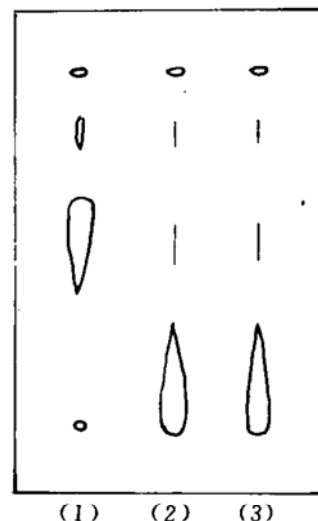


图 4 丁羟弹性体溶胶的 TLC 图

(1) HTPB

(2) HTPB-TDI 弹性体溶胶

(3) HTPB-IPDI 弹性体溶胶

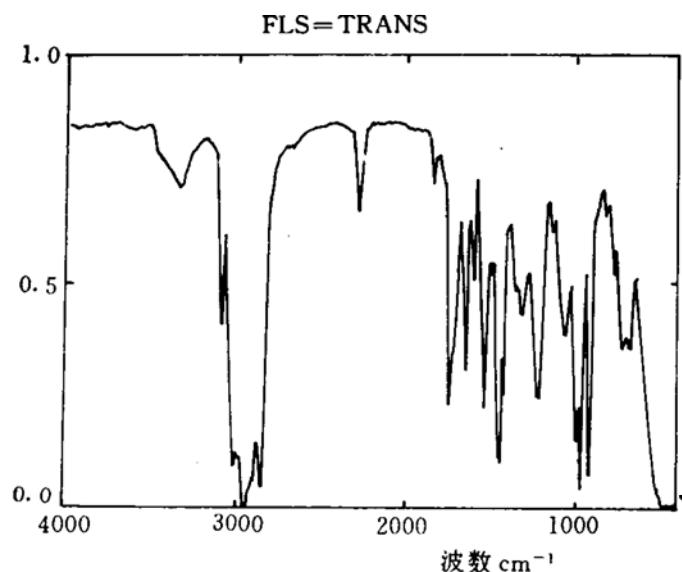


图 5 HTPB-TDI 弹性体溶胶 IR 图

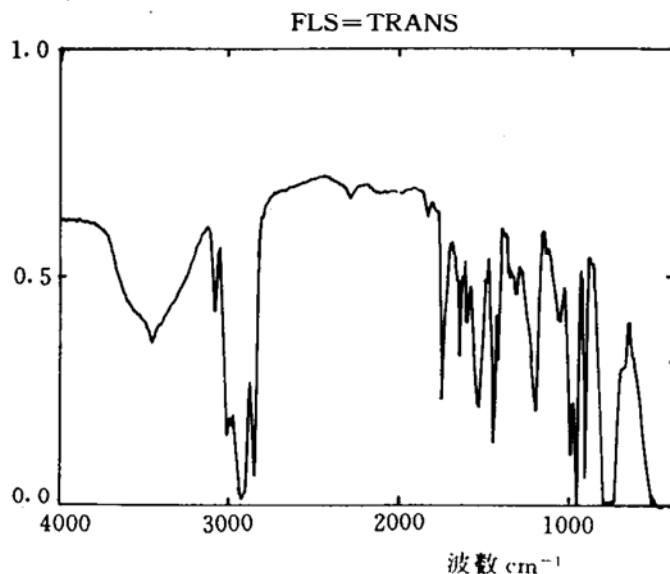


图 6 HTPB-TDI 弹性体凝胶 IR 图

4 结 论

(1) 提出了丁羟弹性体溶胶的主要表征项目及其分析测试方法, 并研究了各表征参数值与丁羟弹性体实验条件间的相关规律;

(2) 对不同条件下得到的丁羟弹性体溶胶的组成和结构进行了研究。认为丁羟弹性体溶胶的主成分为 HTPB-TDI (IPDI) 短链聚氨酯, 主要带有羟基端基。溶胶中还含有少量未参加反应的 HTPB 分子。

致 谢

程振炎、林梅茹、白杰等同志为本报告提供有关分析测试数据, 在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] 刘国雄. 丁羟推进剂力学性能的控制与改进. 航天部 42 所, 1981
- [2] 芦明等. 测定端羟基聚丁二烯羟值的乙酰-对甲苯磺酸法改进研究. 固体火箭技术, 1992, (1): 38~44
- [3] 中华人民共和国国家军用标准 甲苯二异氰酸酯分析方法 (报批稿). 1991
- [4] 程振炎等. HTPB 胶片溶胶分子量、分子量分布测试方法. 航空航天部 42 所, 1991
- [5] Inagaki H. Molecular Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadienes. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 3741~3752

(上接第 33 页)

参 考 文 献

- [1] Christiansen A G, Layton L H, Carpenter R L. HTPB Propellant Aging and Service Life. AIAA 80-1273
- [2] Thepenier J, Gondouin B, Coutanceau H Menez. Reliability of Solid Propellant Grains; Mechanical Analog Motors and Testing. AIAA 87-1987
- [3] Lloyd D K, Herrman C R, Corcoran W J. Techniques for Reliability Assessment and Growth in Large Solid Rocket Motor Development. AIAA 87-435
- [4] Ingramm G E, Lwelker E, Herrmann C R. Designing for Reliability of Large Solid Rocket Motors. AIAA 68-525
- [5] 胡昌寿. 可靠性-设计、试验、分析、管理. 北京: 宇航出版社, 1989
- [6] 戴树森等. 可靠性试验及其统计分析. 北京: 国防工业出版社, 1984

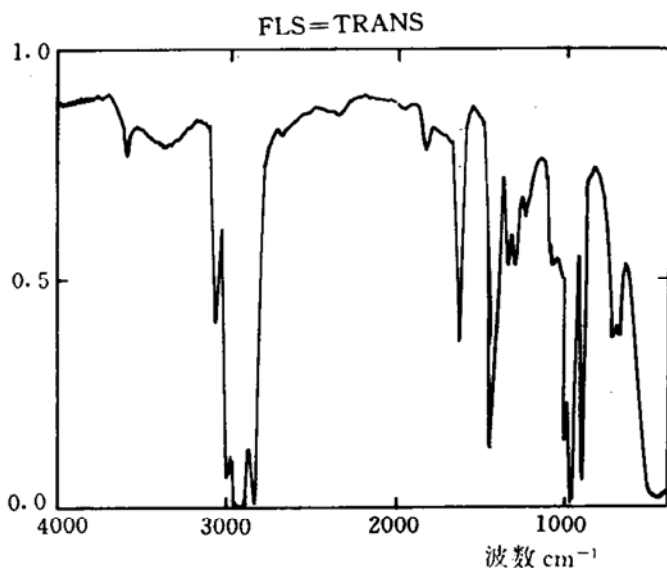


图 7 HTPB IR 图