

推进剂用热塑性聚氨酯弹性体的合成及表征^{*}

何吉宇, 谭惠民

(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘 要: 以聚己二酸乙二醇酯 (PEA)、环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚 (PET), 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 及 1, 4-丁二醇 (BDO) 为原料; 采用熔融二步法合成了一种能为硝酸酯增塑并满足推进剂使用要求的醚/酯共聚型热塑性聚氨酯弹性体 (TPUE)。采用凝胶渗透色谱 (GPC), 傅里叶变换红外光谱 FTIR, 力学性能测试和硝化甘油吸收实验等对 TPUE 进行表征。结果表明, 制备的 TPUE 具有较高的相对分子质量 ($\overline{M}_n > 50000$) 和聚氨酯的结构特征, 软段具有较低的玻璃化转变温度, 以及具有与硝酸酯良好的相容性, 具有满足推进剂使用要求的力学性能。

关键词: 聚氨酯推进剂; 热塑性; 弹性体

中图分类号: V512.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2004) 03-0271-03

Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane elastomer for propellants

HE Ji-yu, TAN Hu-min

(Coll. of Material Science and Engineering, Beijing Inst. of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Nitroester plasticized thermoplastic Ether/Ester polyurethane elastomer suitable for thermoplastic propellant binders were prepared basing on polyethylene adipate, ethylene oxide/tetrahydrofuran random copolyether, isophorone diisocyanate and 1, 4-butanediol. Melt-prepolymerization method was adopted to synthesize thermoplastic polyurethane elastomer with different fraction of hard segments. GPC, FTIR, tensile test techniques and the miscibility with nitrate ester were applied to make further characterization of the TPUE. It shows that the TPUE has a higher molecular weight ($\overline{M}_n > 50000$) with polyurethane characterization and exhibits excellent intergrate properties to meet requirements of lower T_g of soft segments and good miscibility with nitrate ester and mechanical properties.

Key words: Polyurethane propellant; Thermoplasticity; Elastomer

1 引 言

在固体推进剂中采用热塑性弹性体(TPE)为粘合剂^[1], 可以解决传统热固性推进剂加工不良品和超期服役推进剂难以回收利用、生产效率低下、批间重复性差的问题, 并且使其具有优异的高低温力学性能^[2]。也可以改善传统热塑性推进剂的力学等性能, 增加固含量。目前, 已用作复合固体推进剂粘合剂的TPE有: Kraton G 1652^[2], 一种聚苯乙烯-乙烯丁二烯-聚苯乙烯TPE; Hyeas40-04^[3], 一种由乙烯和丙烯酸或丙烯酸酯组成的嵌段共聚物; Estone5712^[4], 一种热塑

性聚氨酯弹性体。美国采用热塑性弹性体压伸复合推进剂已用于火箭发动机、气体发生器、枪炮等装置上。德国也已研究TPE为粘合剂的固体推进剂, 并已应用于底喷固体发动机中^[5]。近年来, 美国研究低易损性(LOVA)发射药时, 也开始采用TPE作为粘合剂^[6]。但这些粘合剂都存在着玻璃化温度较高, 加工温度较高(大于120℃)等问题, 而且, 国外采用的热塑性弹性体大都不能为硝酸酯等含能增塑剂所增塑, 使得推进剂的能量水平偏低^[3, 7]。

热塑性聚氨酯弹性体(TPUE)是由热力学上不相容的硬段和软段交替组成的(A-B)_n型线性多嵌段

^{*} 收稿日期: 2003-08-18; 修订日期: 2003-12-05。

作者简介: 何吉宇 (1970—), 男, 博士生, 副教授, 研究方向为推进剂物理和化学及工艺。E-mail: hejiyu@bit.edu.cn

聚合物, 由于具有独特的微相分离结构, 因此其物理机械性能相当优异^[8]。通过分子设计, 本文合成了一种能为硝酸酯增塑并满足推进剂使用要求的醚/酯共聚型热塑性聚氨酯弹性体。

2 实验部分

2.1 原料

聚己二酸乙二醇酯二元醇 (PEA), 烟台合成革工贸有限公司, 数均分子量 2000, 平均官能度 2; 环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚 (PET), 化工部黎明化工研究院, 数均分子量 4000, 平均官能度 1.82; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 德国巴斯夫公司; 1,4-丁二醇 (BDO), 军事医学科学院药材供应站; 硝化甘油, 本实验室合成。

2.2 TPUE 的合成

将计量好的 PEA 和 PET 在氮气保护下, 升温至 90~100℃, 加入预热的 IPDI, 搅拌下反应 60~90min, 继续升温至 110~120℃, 加入预热的 BDO, 在快速搅拌下反应 1~3min, 最后将产物倒入 100℃下预热的模具中, 于 110~120℃, 在氮气氛围中熟化 20h 左右, 脱模得产物。

2.3 TPUE 的表征

凝胶渗透色谱 (GPC): 用凝胶渗透色谱仪测定相对分子质量及其分布, 溶剂为四氢呋喃; 固体 TPUE 采用 ATR 反射技术进行红外测量分析; 差式扫描量热分析 (DSC) 采用 Perkin Elmer DSC-7 型差式扫描量热仪, 升温速率为 10℃/min, 样品量为 20~30mg。力学性能测试采用 Instron-6022 型万能材料试验机测试, 拉伸速率 100mm/min, 测试温度为 25℃; 硝酸酯相

容性实验: 采用 TPUE 小粒浸在硝化甘油中 48h, 考察其相容性。

3 结果与讨论

3.1 TPUE 的相对分子质量

采用凝胶渗透色谱法, 对硬段质量分数为 50% 的 TPUE 进行表征, 其数均相对分子质量为 51000, 重均相对分子质量为 102000, 分散指数为 2.0, 如图 1。GPC 谱图呈现单峰, 峰型基本对称, 可以认为反应比较完全。有微量的杂质峰或溶剂峰。典型 Estane TPUE 的数均相对分子质量一般在 35000~50000 左右^[9], 所合成 TPUE 的数均相对分子质量是比较高的。

3.2 TPUE 的 FTIR 分析

应用 FTIR 对 TPUE 分子结构进行定性表征, 得 FTIR 谱图 (图 2) 并进行归属, 结果见表 1。谱图的归属与定性分析表明该聚合物具有聚氨酯的特征。

3.3 TPUE 的 DSC 表征

由于构成热塑性弹性体的两相基本保持者各自嵌段高聚物的嵌段结构, 因此常常显示出各自的玻璃化转变温度 T_g 或熔点 T_m 。软段的玻璃化温度直接影响材料的低温力学性能。

对于 PEA-MDI-BDO 类 TPUE 有 -25℃ 的软段玻璃化转变温度^[10]。对于 PEA-IPDI-BDO 类 TPUE, 由于 IPDI 具有高度的不对称结构, 且存在异构体, 硬段结晶能力弱, 软硬段相容性好, 微相分离程度变差, 导致其低温 -25℃ 左右的软段玻璃化转变峰消失, 材料的低温柔性变差^[11]。采用 DSC 对所合成的 PEA-PET-IPDI-BDO 类 TPUE 在低温区域进行了扫描, 见图 3。

Table 1 FTIR curve peaks of TPUE

ν/cm^{-1}	3500~3200	2950	2860	1725	1530	1310	1240	1135
Attribution	$\nu(\text{NH})$ and $\text{it}'\text{s}$ hydrogen bond	$\text{vas}(\text{CH}_2)$	$\text{vs}(\text{CH}_2)$	(CONH) I band	(CONH) II band	(CONH) III band	$\text{vas}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\text{vs}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$

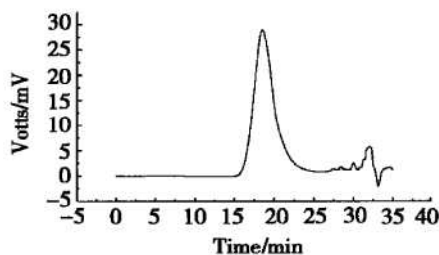


Fig.1 GPC curve of TPUE with 50% hard segment contents

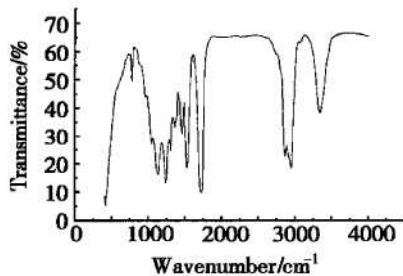


Fig.2 FTIR curves of TPUE

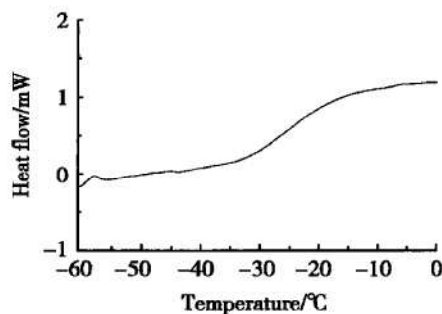


Fig.3 DSC curve of TPUE with PEA/PET as soft segment

采用聚酯/聚醚混合软段,减小了 TPUE 软硬段相容性,提高了微相分离程度,出现低温- 25℃左右玻璃化转变峰,及- 58℃左右更低温的玻璃化转变温度。- 58℃左右是 PET 软段的玻璃化转变温度,- 25℃是 PEA 软段的玻璃化转变温度。混合软段的两组分都具有足够的长度且不互溶,所以各自保持材料的玻璃化转变。因此,材料的低温柔性也得以保证。

3.4 TPUE 的力学性能

TPUE 力学性能与其分子结构和微观相分离结构密切相关。所得不同硬段含量 TPUE 的力学性能见表 2。随着硬段质量分数的增加,TPUE 的拉伸强度增加,而最大延伸率则降低。可见,硬段不仅起物理交联的作用,且还呈现出补强作用。此外,从最大拉伸强度和其对应的延伸率结果来看,硬段质量分数 50% 的 TPUE 体现了满足推进剂使用要求的综合力学性能,即延伸率大于 500%,力学强度也可以。

Table 2 Mechanical properties of TPUE with different hard segment contents

Sample	Wh / %	σ_m / MPa	ϵ_m / %
1	40	4.84	954
2	45	5.76	768
3	50	15.73	576
4	55	20.81	468

note: Wh is hard segment contents

3.5 TPUE 对硝酸酯的吸收能力

TPUE 对硝酸酯的吸收能力如表 3 所示。当硬段含量低于 50% 时,所合成聚酯/酯型热塑性聚氨酯弹性体可完全溶解在硝酸酯中。当硬段含量增大时,聚氨酯弹性体在硝酸酯中的溶解性能变差。这是因为随着硬段含量的增加,硬段微区的聚集作用增强,硬段微区的氢键作用力也进一步增强,从而使得硬段微区的假性交联作用难以破坏。另一方面,热塑性聚氨酯弹性体中决定与硝酸酯相容性好坏的部分主要是软段部分,随着硬段含量的增加,软段含量的减少,溶度参数差变大。由于这两方面的综合作用结果,使得高硬段含量的聚氨酯弹性体与硝化甘油的相容性变差。尽管如此,与聚酯型聚氨酯相比,聚酯/酯型聚氨酯弹性体显示出了与硝酸酯好得多的相容性^[12]。

Table 3 NG absorption of TPUE

Sample	Wh / %	Weight of TPUE sample m_0 / g	Miscibility
1	40	0.5112	Dissolved
2	45	0.5092	Dissolved
3	50	0.5320	Dissolved
4	55	0.5032	Partly dissolved

4 结 论

(1) 以聚己二酸乙二醇酯二元醇和环氧乙烷 / 四氢呋喃无规共聚醚为混合软段,选择非对称结构的异佛尔酮二异氰酸酯为主要异氰酸酯,以 1,4-丁二醇为扩链剂,采用熔融二步法合成了推进剂用 TPUE。

(2) FTIR 及 GPC 的结果表明,TPUE 具有合适的相对分子质量和聚氨酯的结构特征。

(3) 力学性能测试表明硬段质量分数 50% 左右的 TPUE 具有满足推进剂使用要求的综合力学性能。

(4) 硝化甘油吸收实验表明所制备的 TPUE 与硝酸酯具有良好的相容性。

参考文献:

[1] Cohen N S. Review of composite propellant burn rate modeling[J]. *AIAA*, 1980, 18(3), 277~ 293.

[2] Henry C A. Thermoplastic composites rocket propellant[P]. *USP*: 4361526, 1982.

[3] Butler G B. Investigation of thermoplastic elastomers as propellant binders[R]. *AD-A 078691*, 1979.

[4] Ernie D B. Process for preparing solid propellant grains using thermoplastic binders and products thereof [P]. *USP*: 4764316, 1986.

[5] Klohn W. Base bleed solid propellant with thermoplastic elastomer as binder[A]. The prociding of 12nd ICT[C]. 1981.

[6] James C W C. Annual report on thermoplastic elastomers as LOVA binders[R]. *AD-A 137363*, 1983.

[7] Butler G B. Investigation of thermoplastic elastomers as propellant binders[R]. *AD-A 078691*, 1979.

[8] Paik Sung C S, Smith T W. Properties of segmented polyether PUU based on 2, 4-TDI[J]. *Macromolecules*, 1980(13) .

[9] Nohay A, Mc Grath J E. Block copolymers[M]. *New York: Academic Press Inc.*, 1977.

[10] 霍尔登 G. 热塑性弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[11] 任 迪. 火药用热塑性聚氨酯弹性体的合成与性质 [D]. 北京: 北京理工大学, 2000.

[12] 陈福泰, 多应权, 罗运军, 等. 硝酸酯增塑的热塑性聚氨酯弹性体推进剂[J]. 推进技术, 2000, 21(2). (CHEN Furtai, DUO Ying-quan, LUO Yur-jun, et al. Nitrate ester plasticized thermoplastic polyurethane elastomers propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(2) .)

(编辑: 王居信)