

聚氨酯增韧不饱和聚酯包覆层的研究

杨士山, 张伟, 王吉贵
(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:应用极限力学性能测试、差示扫描量热仪和扫描电镜等方法研究了含双键的聚氨酯(PUUP)对不饱和聚酯(CNVER)的增韧效果。结果表明, PUUP可明显增韧 CNVER 不饱和聚酯包覆层, 随 PUUP 含量增加, 包覆层的拉伸强度显著降低、延伸率明显增大; CNVER 包覆层的玻璃化温度为 41.1°C, PUUP 包覆层的 T_g 为 -4.87°C, 两者共混的 PUUP/CNVER (70/30) 包覆层的玻璃化转化温度介于上述两者之间, 为 1.4°C; PUUP 与 CNVER 的相容性好, 2 种聚合物共混后产生微相分离, 赋予了材料良好的力学性能, 是典型的橡胶增韧塑料材料。

关键词: 不饱和聚酯; 包覆层; 增韧; 力学性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)04-0059-03

Research on PUUP toughened unsaturated polyester inhibitor

YANG Shi-shan, ZHANG Wei, WANG Ji-gui

(Xi'an Modern Chemistry Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The effect of PUUP (a type of polyurether) on the CNVER (unsaturated polyester) inhibitor is studied by uniaxial tensile test, DSC, SEM, etc. The results indicate that PUUP can obviously increase the flexibility of CNVER inhibitor. As the content of PUUP increasing, the maximum tensile stress of the inhibitor decreases and its elongation increases at the same time. The glass transition temperatures (T_g) of CNVER, PUUP and the polymer blend (PUUP/CNVER 70/30) are 41.1°C, -4.9°C and 1.4°C, respectively, which suggests good compatibility between CNVER and PUUP. Moreover, the polymer blend inhibitor shows a typical mechanical behavior of rubber toughened plastic material. The formation of microphase separation in the polymer blend leads to the excellent mechanical properties.

Key words: unsaturated polyester; inhibitor; toughening; mechanical property

不饱和聚酯类(UP)包覆层^[1]具有强度大、固化后透明、价格便宜以及工艺简单等优点,因而国内外许多型号的推进剂装药采用了UP作为包覆层。但UP类包覆层的一个致命的缺点是脆性大,其低温延伸率一般只有2%~3%,与推进剂的线胀系数不匹配,包覆层容易在温度变化、应力的冲击下开裂导致装药结构完整性受损(或破坏),导致发动机工作异常,严重时甚至引起发动机解体或爆炸。因此,需要提高UP类包覆层的韧性以保障推进剂装药安全可靠工作。研究人员对UP包覆层的增韧进行了大量的研究^[2-6],但结果仍不理想,未获得实质性进展。笔者针对上述问题,采用聚氨酯(PUUP)预聚体来提高UP包覆层的韧性,系统研究了其对UP包覆层力学性能和微观结构等的影响,为该类包覆层的增韧改性研究提供技术参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

CNVER,含碳氮杂环的乙烯基酯树脂^[5],自制; PUUP,一种含双键的聚氨酯^[5],自制;过氧化环己酮,工业品,建材 253 厂;环烷酸钴,工业品,建材

253 厂。

为分析 PUUP 对不饱和聚酯包覆层的增韧效果,设计不饱和聚酯包覆层的基础配方见表 1。

表 1 不饱和聚酯包覆层的基础配方

UP 的质量 分数/%	过氧化环己酮的 质量分数/%	环烷酸钴的 质量分数/%
95~97	3~5	0.6~1.0

注:UP即为PUUP和CNVER的混合物。

将 PUUP 逐渐加入 CNVER, 制备包覆层样品, 两组分在包覆层黏合剂中的相对含量如表 2 所示。

表 2 PUUP 和 CNVER 在包覆层黏合剂中的相对含量

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CNVER 的质 量分数/%	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
PUUP 的质 量分数/%	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

1.2 胶片制备方法

将配好的胶料搅拌均匀后按配方加入引发剂和

促进剂,充分混合,放入真空箱内脱气,然后再把树脂倒进预先清洁并涂好脱模剂的模具里。最后放进定好温度的水浴烘箱内固化成型,室温放置一周后测试各种性能。

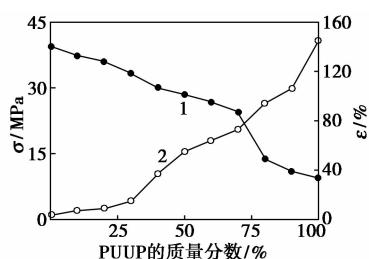
1.3 测试方法

采用英国 Instron 公司 4500 型万能材料试验机测试胶片的力学性能,样品尺寸 2 mm × 4 mm × 10 mm,单轴拉伸速率 200 mm/min;采用美国 TA 公司 DSC-2910 型差示扫描量热仪(DSC)测试胶片的玻璃化温度;采用日本 JSM-5800 扫描电镜(SEM)进行断面形貌观测,胶片断面喷金。

2 结果与讨论

2.1 PUUP 相对含量对包覆层力学性能的影响

PUUP 是一种含双键的聚氨酯,它与不饱和聚酯 CNVER 的极性相近,混容性良好,固化后不分层,固化工艺与传统的不饱和聚酯相同。因此,本文中采用 PUUP 来增韧以 CNVER 为黏合剂的不饱和聚酯包覆层,图 1 列出了不同 PUUP 相对含量对包覆层胶片力学性能的影响。



1—拉伸强度(σ);2—延伸率(ϵ)

图 1 PUUP 含量对 UP 包覆层力学性能的影响

由图 1 可知,随 PUUP 含量增加,包覆层的拉伸强度显著降低、延伸率明显增大。不含 PUUP 的包覆层的拉伸强度为 39.4 MPa,延伸率仅 3.5%;当 PUUP 在黏合剂中的质量分数达到 70% 时,包覆层的拉伸强度下降到 24.5 MPa(降幅达 37.8%),延伸率则提高了 20 倍左右,达到 70.1%,在兼顾推进剂装药强度要求的前提下,大幅提高了包覆层的延伸率,有效达到了对 CNVER 不饱和聚酯包覆层增韧的目的;同时看出,当包覆层黏合剂为 PUUP(PUUP 在黏合剂中的质量分数达到 100%)时,这种聚氨酯包覆层的强度为 9.4 MPa,延伸率达 144.6%,表现出了极好的韧性。上述变化与 2 种黏合剂的结构相关,由于 2 种黏合剂相容性良好,共混后 CNVER 中的碳氮杂环结构保证了包覆层的强度和刚性,PUUP 的聚醚键柔顺性好,改善了包覆层的

柔韧性。因此包覆层的拉伸强度随着 PUUP 含量的增加而降低,延伸率随 PUUP 含量的增加而提高。采用实验配方 8 包覆推进剂,并进行了端面燃烧静止发动机试验,结果表明发动机工作正常,壳体残留基本完整,说明采用 PUUP 对 CNVER 不饱和聚酯进行增韧后的包覆层限燃可靠,满足装药的工作要求。

2.2 包覆层玻璃化转变温度(T_g)的变化

复合高分子材料的玻璃化转变过程是其分子链段对外加载荷(温度、力等)的松弛响应,相应引起材料的力学性能和物化特性的显著变化,对评价材料的性能具有重要价值。因此,应用 DSC 方法对设计的典型包覆层试验配方 1、8 和 11 的玻璃化转变过程进行研究,各样品的玻璃化转化过程见图 2,玻璃化温度见表 3。

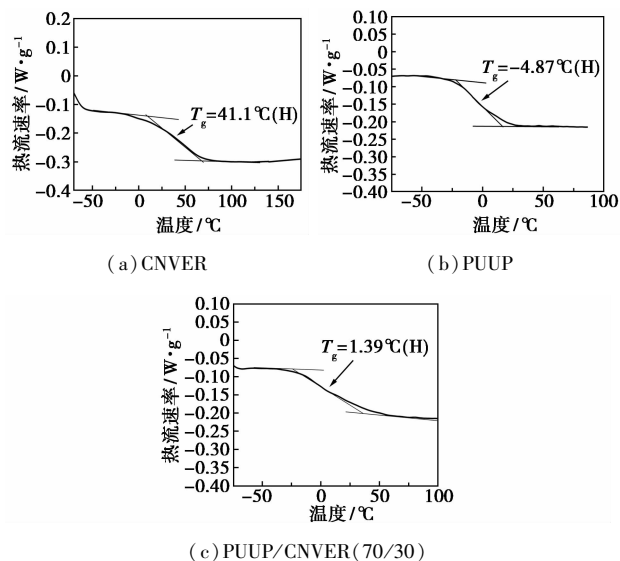


图 2 包覆层样品的玻璃化转变

表 3 包覆层样品的玻璃化转变温度

包覆层样品	CNVER	PUUP	PUUP/CNVER (70/30)	PUUP/CNVER (70/30)的计算值
$T_g/^\circ\text{C}$	41.1	-4.9	1.4	5.3

由图 2 和表 3 可知,3 种典型包覆层均出现明显的玻璃化转化过程,其中 CNVER 包覆层的玻璃化温度最高,PUUP 包覆层的 T_g 最低,两者共混的 PUUP/CNVER(70/30) 包覆层只有 1 个玻璃化转化温度,且介于上述两者之间。采用描述无规高聚物的 T_g 与构成共聚物的均聚物单体 T_g 之间关系的 Fox 方程^[7]对 PUUP/CNVER(70/30) 的 T_g 进行估算可知,该共混高聚物的 T_g 为 5.3°C,与试验测得的 1.4°C 符合较好。上述结果表明,PUUP 和

CNVER具有良好的相容性,调节两者比例进行共混,能够制得具有合理软硬段分布的高分子合金(如PUUP/CNVER 70/30),其中刚性的CNVER使包覆层具有较高的强度,而玻璃化温度较低的PUUP作为柔性链段,具有内增塑作用,它与CNVER充分反应,既明显降低了体系的 T_g ,又使其具有较大的延伸率,相应明显提高了包覆层的韧性。

2.3 包覆层断面微观形貌的变化

高分子材料的结构决定其性能,为深入分析材料微观结构与宏观性能的关系,全面研究了上述包覆层样品1、8和11的微观形貌,结果见图3。

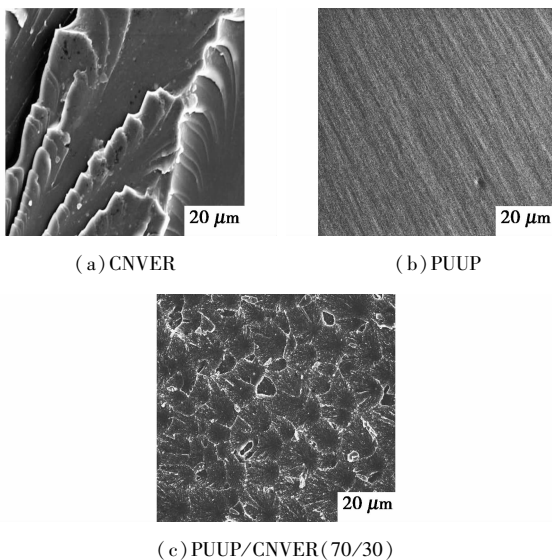


图3 包覆层样品的微观形貌

由图3可知,脆性聚酯包覆层CNVER的断面形貌一般为宏观表面光滑并有些不规则的特征(如羽毛状或河流状),见图3(a);柔性聚氨酯包覆层PUUP的断面形貌则全部由辉纹覆盖,见图3(b);图3(c)是PUUP/CNVER(70/30)包覆层的断面形貌,可以发现其表面上均匀存在直径在 $10\ \mu\text{m}$ 左右的发散孔洞和更小的实心粒子,两相界面比较清晰,

说明PUUP与CNVER的相容性很好,2种聚合物共混后产生的分散相很小且分布均匀,这些微观(或亚微观)的相分离现象(微相分离)赋予了材料良好的力学性能,其中的刚性链段CNVER使包覆层具有很好的强度,柔性的链段PUUP发挥橡胶相作用,是典型的橡胶增韧塑料材料。

3 结语

(1)PUUP可明显增韧CNVER不饱和聚酯包覆层,随PUUP含量增加,包覆层的拉伸强度显著降低、延伸率明显增大,采用PUUP对CNVER进行增韧后的包覆层限燃可靠,满足装药的工作要求。

(2)CNVER包覆层的玻璃化温度为 41.1°C ,PUUP包覆层的 T_g 为 -4.9°C ,两者共混的PUUP/CNVER(70/30)包覆层的玻璃化转化温度介于上述两者之间,为 1.4°C 。PUUP对CNVER具有内增塑作用,既明显降低了体系的 T_g ,又提高包覆层的韧性。

(3)PUUP与CNVER的相容性好,2种聚合物共混后产生微相分离,赋予了材料良好的力学性能,是典型的橡胶增韧塑料材料。

参考文献

- [1] 张端庆. 固体火箭推进剂[M]. 北京:兵器工业出版社,1991.
- [2] Agrawal J P, Pokharakar R D. Inhibition of rocket propellants[J]. Journal of Scientific and Industrial Research, 1980, 39: 633-640.
- [3] 徐群华, 孟卫, 杨绪杰, 等. 纳米二氧化钛增韧不饱和聚酯树脂的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2): 158-160.
- [4] 刘勇. 不饱和聚酯树脂增韧技术进展[J]. 高分子材料, 1997, 4(4): 57-60.
- [5] 杨士山. 改性不饱和聚酯包覆层的合成与配方研究[D]. 西安:西安近代化学研究所, 2003.
- [6] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- [7] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社, 1997. ■

陶氏与滨化签署在华新建合资企业备忘录

陶氏化学公司与滨化集团股份有限公司(滨化)2011年3月29日宣布,双方已签署关于合资项目的谅解备忘录。该合资企业将由陶氏与滨化各持股50%,生产四氯乙烯(PCE)。四氯乙烯是生产非臭氧层损耗制冷剂的关键原料;该制冷剂适用于工业、汽车、消费品、商业、建筑及其他应用领域。

合作双方将探讨在中国的山东省滨州市新建一座世界级规模的四氯乙烯制造工厂。新工厂前期目标定为年产4万t/a四氯乙烯,同时具备将年产量提升至8万t/a的能力。如果陶氏与滨化双方能顺利达成谅解备忘录的条款和各阶段性目标,并获得相应的政府批准,工厂预计将于2014年投产。(吴燕)