

热塑性聚氨酯弹性体表面接触角测量 及粘合性能分析

张文雨^{1,2} 朱洪立³ 罗运军⁴ 任丽萍¹

(1.中国兵器工业标准化研究所,北京 100089;2.清华大学材料学院,北京 100084;
3.中国兵器工业第五十三研究所,济南 250031;4.北京理工大学材料科学工程学院,北京 100081)

摘 要 通过接触角法研究了推进剂用普通热塑性聚氨酯弹性体(BTPU)和改性后的热塑性聚氨酯弹性体(DTPU)粘合剂的表面性能,并通过进一步的分析比较了二者与推进剂中的高能硝胺黑索今(RDX)的相互作用大小,结果表明,DTPU 的表面能(40.55mJ/m^2)大于 BTPU(34.59mJ/m^2),DTPU 与 RDX 的粘附功为 81.83mJ/m^2 ,BTPU 与 RDX 的粘附功为 72.30mJ/m^2 ,DTPU 与固体推进剂中 RDX 的粘附能力好于 BTPU,更适用于用作固体推进剂的粘结剂。

关键词 接触角法,热塑性聚氨酯弹性体,表面性能,粘附功

Surface property of thermoplastic polyurethane elastomer by contact angle

Zhang Wenyu^{1,2} Zhu Hongli³ Luo Yunjun⁴ Ren Liping¹

(1.Standardization Research Institute of China North Industries Group Corporation,
Beijing 100089;2.School of Materials Science and Engineering,Tsinghua,Beijing 100084;
3.53th Research Institute of China North Industries Group Corporation,Jinan 250031;
4.School of Material Science and Engineering,Beijing Institute of Technology,Beijing 100081)

Abstract Contact angle method was employed to investigate the surface properties of thermoplastic polyurethane elastomers(BTPU) and modified thermoplastic polyurethane elastomers(DTPU), both of which were used as binders for propellants. And the interactions of two kinds of thermoplastic polyurethane elastomers with high-energy ammonium nitrate hexogen (RDX) in propellants were further evaluated and compared. Results showed that the surface free energy of DTPU (40.55mJ/m^2) was higher than BTPU (34.59mJ/m^2), the interface adhesion energy between DTPU and RDX was 81.83mJ/m^2 and the interface adhesion energy between BTPU and RDX was 72.30mJ/m^2 . That was to say that the adhesion energy between DTPU and RDX in solid propellants was better than that between BTPU and RDX. Thus DTPU was more suitable to be used as solid propellant binders than BTPU.

Key words contact angle method, thermoplastic polyurethane elastomer, surface property, interface adhesion energy

固体推进剂是一种含能复合高分子材料,主要由高能固体填料和高分子粘合剂体系构成,固体推进剂的力学性能除与高能固体填料的体积分数、高分子粘合剂本身的性质有关之外,高能固体填料与粘合剂界面的粘结性能也是影响推进剂力学性能的重要因素^[1-4],因此研究固体填料和高分子粘合剂的表面能,进而对二者之间的粘结性能进行判断,对改善推进剂的性能,尤其是力学性能具有重要的指导意义。

接触角法是一种常用的表征固体表面性能的方法,它操作简单,方便,快捷,是获得聚合物表面结构及其变化最有效、最敏感的方法之一^[5-10]。本研究首先对固体推进剂常用的聚氨酯弹性体进行改性,然后用接触角法研究了改性的新型聚氨酯弹性体以及普通的聚氨酯弹性体的表面能,并计算了这两种聚氨酯弹性体与高能固体填料的粘附功。对比其在改性双基推进剂中的应用效果,可知接触角法是一种有效的预测固体推进剂用聚氨酯弹性体粘合剂

基金项目:基础产品创新计划火炸药专项(A2220061373)

作者简介:张文雨(1982-),女,博士,副研究员,主要从事高分子材料的研究。

粘结性能的有效方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 纯度 99.5%), 德国巴斯夫公司; 聚己二酸乙二醇丙二醇酯(PEPA, 数均分子量 2000, 平均官能度 2), 烟台华大化学工业有限公司; 环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚(PET), 化工部黎明化工研究院; 二羟甲基丙二酸二乙酯(DBM), 实验室自制; 1,4-丁二醇(BDO, 纯度 99.5%, 4Å 分子筛处理), 天津市永大化学试剂研发中心; 甲酰胺(分析纯), 天津光复精细化工研究所; 去离子水, 国药集团化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型), 德国 IKA 公司; 平板硫化机(XLB 型), 常州市第一橡胶设备厂; 接触角测量仪(OCA20 型), 德国 Datephysics 仪器公司; 真空干燥箱(DZF6050 型), 北京欣惠泽奥科技有限公司。

1.2 样品的制备

采用熔融两步法合成了两种聚氨酯弹性体, 其具体过程为: 首先将 12.50g PET、12.50g PEPA 以及 18.53g IPDI 在氮气保护下, 采用电动搅拌器(RW 20 型, 德国 IKA 公司)升温至 80~90℃, 搅拌反应 2h, 之后加入扩链剂 BDO 6.47g, 继续通氮气, 快速搅拌 1~3min, 将产物倒入聚四氟乙烯模具中, 采用真空干燥箱(DZF6050 型, 北京欣惠泽奥科技有限公司)于 100℃ 在氮气氛围中熟化 20h 左右, 脱模得到普通聚氨酯弹性体(BTPU)。改性后的聚氨酯弹性体(DTPU)制备方法同上, 不同之处在于使用的 IPDI 为 13.77g, 扩链剂使用的是 DBM, 为 11.23g。然后, 采用平板硫化机(XLB 型, 常州市第一橡胶设备厂)将聚合物压成平板状样品。

1.3 推进剂的制备

采用制得的聚氨酯代替部分硝化纤维素, 采用吸收压延工艺制得改性双基推进剂(NMDB)。

1.4 样品测试

采用接触角测量仪(OCA20 型, 德国 Datephysics

仪器公司)对样品进行静态接触角的测量, 液滴为 2μL, 滴速为中速。采用 SCA20 软件处理。接触角测试示意图见图 1。

在 20℃ 条件下, 选用蒸馏水和甲酰胺作为参比液测定样品在聚氨酯胶片上的接触角, 每种样品平行测十次, 取接近的六组数据的平均值为最后采用的接触角。参比液表面张力(γ_L)及其分量数据见表 1。

表 1 参比液表面张力及其分量数据

参比液	表面张力(γ_L)/ (mJ·m ⁻²)	表面张力色散分量 (γ_L^d)/(mJ·m ⁻²)	表面张力极性分量 (γ_L^p)/(mJ·m ⁻²)
甲酰胺	58.20	39.00	19.20
蒸馏水	72.80	21.80	51.00

2 结果与讨论

2.1 接触角分析

接触角法属于热力学方法, 当液体与固体表面接触, 达到浸润平衡。此时得到聚合物对某种液体的接触角, 可根据 Young 方程进一步得到聚合物的表面能, 见式(1)。

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (1)$$

式中, γ_L 为所选用液体的表面张力, mJ/m²; γ_s 为固体(聚合物)的表面能, mJ/m²; γ_{SL} 为固-液两相间的界面张力, mJ/m²。

液体在固体表面附着过程的能量变化即附着功由 Dupre^[11]关系式得出, 见式(2)。

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2)$$

式中, W_a 为粘附功, mJ/m²。

由式(1)和式(2)得式(3)。

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

又因两相之间的界面张力关系^[12], 得式(4)。

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d)^{1/2}(\gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_L^p)^{1/2}(\gamma_s^p)^{1/2} \quad (4)$$

式中, γ_s^d 为固体表面能的色散分量, mJ/m²; γ_s^p 为固体表面能的极性分量, mJ/m²。

同理得式(5)。

$$W_a = 2(\gamma_s^d)^{1/2}(\gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_L^p)^{1/2}(\gamma_s^p)^{1/2} \quad (5)$$

由式(3)和式(5)得式(6)。

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) / 2(\gamma_L^d)^{1/2} = (\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_s^p)^{1/2} \times (\gamma_L^p / \gamma_L^d)^{1/2} \quad (6)$$

利用两种或者多种已知表面张力的液体, 测出其与固体表面相互作用的接触角, 以 $\gamma_L (1 + \cos \theta) / 2(\gamma_L^d)^{1/2}$ 对 $(\gamma_L^p / \gamma_L^d)^{1/2}$ 作图, 所得直线的斜率为 $(\gamma_s^p)^{1/2}$, 截距为 $(\gamma_s^d)^{1/2}$, 由此可进一步求出固体表面



图 1 接触角测试示意图

能的极性分量(γ_s^p)和色散分量(γ_s^d)。将得到的 γ_s^p 和 γ_s^d 代入式(5)和式(6)即可求得粘附功和界面张力。通过粘附功来分析组分间相互作用的强弱。

2.2 表面性能分析

不同参比液条件下 DTPU 和 BTPU 的接触角见表 2。

表 2 不同参比液条件下 DTPU 和 BTPU 的接触角

样品	接触角/(°)	
	水	甲酰胺
DTPU	67.9	48.0
BTPU	82.1	59.7

运用接触角数据计算 DTPU 和 BTPU 的表面能及分量,见表 3。从表 3 可知,DTPU 表面能的色散分量较 BTPU 表面能的色散分量稍低,但比较接近,这与反气相色谱法所得到的结果是一致的^[13],但是反气相色谱法所测得的 DTPU 和 BTPU 的表面能色散分量比接触角法所测得的表面能色散分量稍高,这主要是由于在反气相色谱法中,探针分子优先与聚合物表面能量较高的点相互作用所造成的^[14];从表 3 还可知,DTPU 表面能极性分量比 BTPU 有所增加,DTPU 的表面能极性分量为 $12.71\text{mJ}/\text{m}^2$,高于 BTPU 的表面能极性分量 ($5.03\text{mJ}/\text{m}^2$),主要是由于二者聚合物的结构不同造成的,由于在制备过程中,DTPU 使用的是 DBM 作为扩链剂,使得 DTPU 有侧酯基,侧酯基的存在,导致极性基团增加,因此 DTPU 的表面能极性分量会提高,由于极性分量的大幅度提高,DTPU 的表面能为 $40.55\text{mJ}/\text{m}^2$ 较 BTPU 的表面能($34.59\text{mJ}/\text{m}^2$)高。

表 3 DTPU 和 BTPU 的表面能及其分量

样品	表面能/ ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	表面能色散分量/ ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	表面能极性分量/ ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
DTPU	40.55	27.84	12.71
BTPU	34.59	29.56	5.03

2.3 DTPU、BTPU 与高能硝胺固体颗粒的粘结效果分析

粘附功最能直接体现粘合剂粘结能力的大小,为了更加直观地考察 DTPU、BTPU 与高能固体填料颗粒相互作用的大小,对 DTPU、BTPU 与高能硝胺固体颗粒($d=0.1062\text{mm}$)^[15]的粘附功进行了计算,见表 4。从表 4 可知,DTPU 与高能硝胺固体颗粒的粘附功为 $81.83\text{mJ}/\text{m}^2$ 比 BTPU

($72.30\text{mJ}/\text{m}^2$)的高,界面张力为 $0.53\text{mJ}/\text{m}^2$,比 BTPU($4.10\text{mJ}/\text{m}^2$)的小;说明 DTPU 界面浸润变好,粘结强度增加,DTPU 与高能硝胺固体颗粒的粘结能力要好于 BTPU。研究结果表明,以 DBM 为扩链剂制得的 DTPU 与推进剂中高能固体颗粒界面之间的相互作用要优于 BTPU,有利于减少固体推进剂“脱湿”现象的发生,改善了固体推进剂的性能。

表 4 DTPU、BTPU 与高能硝胺固体颗粒的界面张力和粘附功

样品	DTPU	BTPU
界面张力/($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	0.53	4.10
粘附功/($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	81.83	72.30

2.4 添加 BTPU、DTPU 对 NMDB 推进剂力学性能的影响

NMDB 推进剂配方见表 5。

表 5 NMDB 推进剂的配方

组分	硝化棉 (NC)	硝化甘油 (NG)	粘结剂 (TPUE)	黑索今 (RDX)	其他
含量 ^① /%	29	28	1	35.9	6.1

注:①为 wt,质量分数,下同。

添加 BTPU、DTPU 对 NMDB 推进剂力学性能的影响见表 6。从表 6 可知,添加少量的 DTPU 后,NMDB 推进剂低温(-40°C 条件下)延伸率为 3.27%,较添加 BTPU 的 NMDB 推进剂的低温延伸率(2.25%)提高了 45%;添加 DTPU 后的 NMDB 推进剂高温(50°C 条件下)的抗拉强度为 2.11MPa ,比添加 BTPU 的 NMDB 推进剂的抗拉强度(1.85MPa)也有提高,提高幅度为 14%,而 DTPU 本身的力学性能要比 BTPU 差^[16]。这说明,改性后的 DTPU 的高温性能改善主要是由于其与硝胺填料比普通 BTPU 具备更好的表面粘附性能。在固体推进剂中,BTPU 与硝胺固体填料之间存在明显的相界面,当采用与高能固体填料具有较强相互作用力的 DTPU 时,聚氨酯弹性体与 RDX 高能固体填料之间的相界面作用力就会增大,通过应力传递,固体填料能起到更好的补强作用,从而有效改善推进剂的性能。

表 6 添加 BTPU、DTPU 对 NMDB 推进剂力学性能的影响

样品	50℃		-40℃	
	抗拉强度/MPa	延伸率/%	抗拉强度/MPa	延伸率/%
BTPU	1.85	26.90	28.50	2.25
DTPU	2.11	25.20	33.30	3.27

3 结论

采用接触角法测定了普通的 BTPU 和改性的 DTPU 表面能,并计算了它们与高能固体填料的粘附功。研究表明:DTPU 与固体推进剂中高能硝胺固体颗粒的粘结能力要好于 BTPU,DTPU 与 RDX 的粘附功为 $81.83\text{mJ}/\text{m}^2$,BTPU 与 RDX 的粘附功为 $72.30\text{mJ}/\text{m}^2$,DTPU 更适用于用作固体推进剂的粘结剂。此结论与 BTPU、DTPU 在改性固体推进剂中的应用效果是一致的。

接触角法简单、方便、快捷,是一种有效的预测聚氨酯弹性体粘合剂界面性能的方法,可作为聚氨酯粘合剂在推进剂中应用效果的预测。

参考文献

- [1] 付小龙,樊学忠,张伟,等.端环氧聚丁二烯与固体填料之间界面性能的研究[J].中国粘附剂,2015,24(7):22-25.
- [2] Chen Y, Liu Y F, Shi L, et al. Study on the synthesis and interfacial interaction performance of novel dodecylamine-based bonding agents used for composite solid propellants[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2015, 40(1): 50-59.
- [3] 张习龙,刘苗娥,王祝愿,等.BEBA 对丁羟推进剂界面粘接作用的研究[J].固体火箭技术,2016,39(5):667-671.
- [4] 郭惠丽,宁建会,王国强.提高复合推进剂力学性能的技术途径[J].火炸药学报,2008,31(4):67-71.
- [5] 陈晓磊.固体聚合物表面接触角的测量及表面能研究[D].长沙:中南大学,2012.
- [6] 吴伟,刘丹丹,徐志成,等.支链化甜菜碱和阳离子表面活性剂在聚甲基丙烯酸甲酯表面的吸附及其润湿性质[J].物理化学

学报,2016,32(5):1214-1220.

- [7] Colin A G, Peter C T, Michael D, et al. Estimating the mechanical properties of retinal tissue using contact angle measurements of a spreading droplet[J]. Langmuir, 2013, 29(16): 5080-5084.
- [8] Tingey K G, Andrade J D. Probing microheterogeneity of poly(ether urethanes) in an aqueous environment[J]. Langmuir, 1991, 7: 2471-2478.
- [9] Kwok D Y, Neumann A W. Contact angle measurement and contact angle interpretation[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1999, 81: 167-249.
- [10] 王新平,陈志方,沈之荃.高分子表面动态行为与接触角时间依赖性[J].中国科学 B 辑,2005,35(1):64-69.
- [11] 波丘斯 阿方萨斯 V. 粘附与胶黏剂技术导论[M]. 北京:化学工业出版社,2005,10-68.
- [12] 胡福增,郑安呐.聚合物及其复合材料表面[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001,15-89.
- [13] 张文雨,李晋庆,罗运军.具有键合功能热塑性聚氨酯的表面性能[J].高分子材料科学与工程,2012,28(2):28-31.
- [14] Papadopolou S K, Dritsas G, Karapanagiotis I, et al. Surface characterization of poly(2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate) by inverse gas chromatography and contact angle measurements[J]. European Polymer Journal, 2010, 46: 202-208.
- [15] 杜美娜.高能固体推进剂组分的界面性质研究[D].北京:北京理工大学,2008.
- [16] 张文雨,李晋庆,罗运军,等.DBM 和 BDO 为扩链剂的聚氨酯粘合剂性能[J].含能材料,2012,20(1):49-52.

收稿日期:2017-04-11

修稿日期:2018-05-29

合肥工大等提出 DNA 纳米自组装动态调控新方法

近日,合肥工业大学化学与化工学院研究员李育林课题组提出一种全新的调控方法,使 DNA 纳米自组装不再依赖特殊结构设计即可实现动态控制,进一步拓宽了 DNA 纳米材料的应用前景。

以 DNA 分子为原料,利用 DNA 链与链之间复杂的相互作用,可采用类似“搭积木”等方式将 DNA 组装成为各种稳定有序的微纳米结构材料。通过对这些结构材料进行动态控制,可在生物计算、化学传感、药物递送等多个领域实现其

各种目标功能。然而,目前采用的动态调控策略需要采用特殊 DNA 序列或进行特定化学修饰,从而限制了其应用拓展。

李育林课题组与中国科学技术大学、美国普渡大学合作,通过循环改变材料溶液 pH 值,实现了对 DNA 结构材料中纳米笼结构自组装与解组装过程的动态调控。该方法可广泛应用于所有 DNA 纳米组装体系,且不需要特殊 DNA 碱基序列设计,也不需要特定 DNA 化学修饰,具有重要的潜在应用价值。

(新型)