

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.001

改性端羟基聚丁二烯-三异氰酸酯基网状聚氨酯合成及性能

崔永红, 马睿, 赵天波, 谢晓倩

(北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: 将端羟基聚丁二烯 (HTPB) 用 4 种中间体改性后, 与三异氰酸酯通过聚合交联反应制备改性端羟基聚丁二烯-三异氰酸酯基网状聚氨酯。改性后网状聚氨酯性能均有所提高, 拉伸强度提高了 1.05~2.83 MPa, 断裂伸长率增加了 4.9%~69.77%, 软段玻璃化转变温度 (T_{gs}) 和硬段玻璃化转变温度 (T_{gh}) 均提高。认为是改性后结构中—NO₂ 或三嗪环—C=N 基团与氨基甲酸酯中—NH₂ 形成氢键, 产生超分子交联。其中 PU-1-氯-2,4-二硝基苯 (DNCB)-4,4',4''-三苯甲烷三异氰酸酯 (TTI) 的力学性能和热性能最优, 拉伸强度为 5.67 MPa, 断裂伸长率为 174.83%, 认为是由于产生氢键和 TTI 本身结构对称; T_{gs} 和 T_{gh} 分别为 -67.28℃ 和 172.23℃, 认为是 TTI 中苯环使分子刚性、极性增强, 相分离度降低。

关键词: 网状聚氨酯; 三异氰酸酯; 端羟基聚丁二烯; 力学性能; 热性能

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)05-0001-07

Synthesis and Performance of Modified Hydroxyl-terminated Polybutadiene-triisocyanate Reticulation Polyurethane

Cui Yonghong, Ma Rui, Zhao Tianbo, Xie Xiaoqian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) was modified with four intermediates, and then cross-linked with triisocyanate to prepare modified hydroxyl-terminated polybutadiene-triisocyanate-based polyurethane. The properties of the modified reticulation polyurethane were improved, the tensile strength is increased by 1.05-2.83 MPa, the elongation at break is increased by 4.9%-69.77%, both T_{gs} and T_{gh} increases. It is considered that the —NO₂ or triazine ring —C=N group in the modified structure forms hydrogen bond with —NH₂ in carbamate, resulting in supramolecular crosslinking. Among them, PU-(DNCB)-(TTI) has the best mechanical and thermal properties. The tensile strength is increased to 5.67 MPa. The elongation at break was increased to 174.83%. These are considered to be due to hydrogen bonding and symmetrical structure of TTI. T_{gs} and T_{gh} are -67.28, 172.23℃, respectively. It is considered that benzene ring in TTI enhances molecular rigidity and polarity, and reduces phase separation.

Keywords: reticulation polyurethane; triisocyanate; hydroxyl-terminated polybutadiene; mechanical property; thermal property

聚氨酯 (PUR) 弹性体是指主链中含有氨基甲酸酯特征单元的一类高分子材料, 按低聚物多元醇的不同可分为聚酯型、聚醚型、聚丁二烯型 (即丁羟型) PUR 弹性体。与聚酯型、聚醚型 PUR 弹性体相比, 聚丁二烯型 PUR 弹性体因其优异的力学性能、

热性能、耐腐蚀性、疏水性、耐水解性、电绝缘性和低温弹性, 广泛应用于密封剂、胶粘剂、涂料和复合固体、推进剂、粘结剂等领域^[1]。PUR 弹性体分子主链是由玻璃化转变温度 (T_g) 低于室温的软链段 (简称软段) 和 T_g 高于室温的刚性链段 (简称硬段) 嵌

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11472048)

通信作者: 马睿, 在读博士, 主要从事相变材料以及炸药敏感技术的研究 E-mail: marui371@163.com

收稿日期: 2021-03-05

引用格式: 崔永红, 马睿, 赵天波, 等. 改性端羟基聚丁二烯-三异氰酸酯基网状聚氨酯合成及性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(5): 1-7.

Cui Yonghong, Ma Rui, Zhao Tianbo, et al. Synthesis and performance of modified hydroxyl-terminated polybutadiene-triisocyanate reticulation polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 1-7.

段而成。由于软段与硬段的热力学不相容性,导致硬段和软段的自发分离,硬段含量小极性不强,容易聚集在一起形成许多微区,分布于含量大的软段相中,形成微相分离的形态结构,这种结构使得 PUR 弹性体具有优异的力学性能^[2]。

当前对 PUR 的力学性能、热性能提出了更高的要求。已有文献报道通过改变—NCO/—OH 的比例^[3]、扩链剂类型来调节 PUR 性能^[4]。端羟基聚丁二烯 (HTPB) 型 PUR 弹性体是由硬段多异氰酸酯与软段 HTPB 反应交联得到的聚合物。异氰酸酯作为硬段对 PUR 的结构及性能有重要影响,科研工作者一般通过选用不同种类的二异氰酸酯,如氢化苯基甲烷二异氰酸酯 (H_{12} MDI)^[5-6]、萘二异氰酸酯 (NDI)^[7]、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)^[8]、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)^[9-10] 等以达到提高 PUR 应用性能的目的。由于 HTPB 分子内有大量的不饱和双键和活性羟基端^[11],其改性方式通常有 4 种^[12]:一是对端羟基进行改性,将端羟基转化为其它端官能团^[13];二是对末端碳原子进行功能化修饰^[14];三是对双键进行改性,引入功能基团^[15-16];四是利用 HTPB 分子链段构筑嵌段共聚物^[17-18]。

为进一步提高 PUR 的力学性能和热性能,笔者选取三种三异氰酸酯来制备网状 PUR。与二异氰酸酯制备线性 PUR 不同,三异氰酸酯制备得到的网状 PUR,可承受更大应力,力学性能更优。通过对 HTPB 的末端碳原子进行功能化修饰引入刚性结构改善 HTPB 网状 PUR 的力学、热性能、结晶性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

HTPB: 羟值 0.76 mmol/g,黎明化工有限公司;

L-赖氨酸三异氰酸酯 (LTI): 常州恒邦化工有限公司;

4,4',4"-三苯甲烷三异氰酸酯 (TTI): 辽宁红山化工有限公司;

硫代磷酸三苯基异氰酸酯 (TPTI): 常州恒邦化工有限公司;

4-硝基氯苯 (pNCB): 阿拉丁试剂有限公司;

1-氯-2,4-二硝基苯 (DNCB): 安耐吉化工有限公司;

三聚氯氰 (CYC)、2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (CDBC): 上海麦克林生化科技有限公司;

氢氧化钠 (NaOH)、二氯甲烷 (DCM)、无水甲醇

(MeOH)、正己烷 (Hex): 化学纯,市售。

1.2 仪器及设备

旋转蒸发仪: RE100-Pro 型,北京大龙兴创实验仪器有限公司;

恒温磁力搅拌器: 85-1 型,常州国华电器有限公司;

电热恒温水浴锅: GSY 型,北京市医疗设备厂;

油泵: E2M30 型,英国 EDWARDS 公司;

电热恒温干燥箱: DH-201 型,天津中环电炉股份有限公司;

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: 515 HPLC 型,美国 Waters 公司;

折射率检测器: 2414 型,美国 Waters 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: ALPHA 型,德国 Bruker 公司;

万能试验机: CMT6103 型,美国力学测试与模拟公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪: Q-800 型,美国 TA 公司;

X 射线粉末衍射 (PXRD) 仪: MiniFIEX 600 型,美国 Rigaku 公司。

1.3 试样制备

(1) 改性 HTPB 的制备。

称取 HTPB 10 g, 羟基物质的量 [$n_{(-OH)}$] = 7.6 mmol, 20 mL DCM 于三口圆底烧瓶, 搅拌溶解后, N_2 条件下加入 NaOH (1.824 g, 76 mmol)。室温搅拌 30 min 后加入改性剂 pNCB, DNCB, CYC, CDBC 4 种 [$n_{(-OH)}/n_{(-Cl)}$] = 1 / 1, N_2 条件下搅拌 3 h 后室温反应 12 h。反应结束后, 用 Hex 和 MeOH 反复洗涤, 薄层色谱 (TLC) 监测, 得到 4 种液体样品改性 HTPB[HTPB-(Y)] (Y = pNCB, DNCB, CYC, CDBC)。

(2) HTPB-三异氰酸酯基聚氨酯制备。

称 10 g HTPB [$n_{(-OH)}$] = 7.6 mmol 或 10 g 改性 HTPB-(Y) 于三口圆底烧瓶, 按 $n_{(-OH)}/n_{(-NCO)}$ = 1 / 1.2 比例分别称取 LTI, TTI, TPTI 加入反应瓶, 室温 N_2 条件下搅拌至混合均匀。将混合液放入真空烘箱至气泡消失后, 倒入聚四氟乙烯模具, 40℃ 烘箱固化 5 d, 得固体样品 PUR[PU-(X)] (X = LTI, TTI, TPTI) 或改性 PUR[PU-(Y)-(X)], 合成路线见图 1。

1.4 性能测试与表征

(1) 分子量的测定。

采用 GPC 折射率检测器测定 HTPB-(Y) 分子

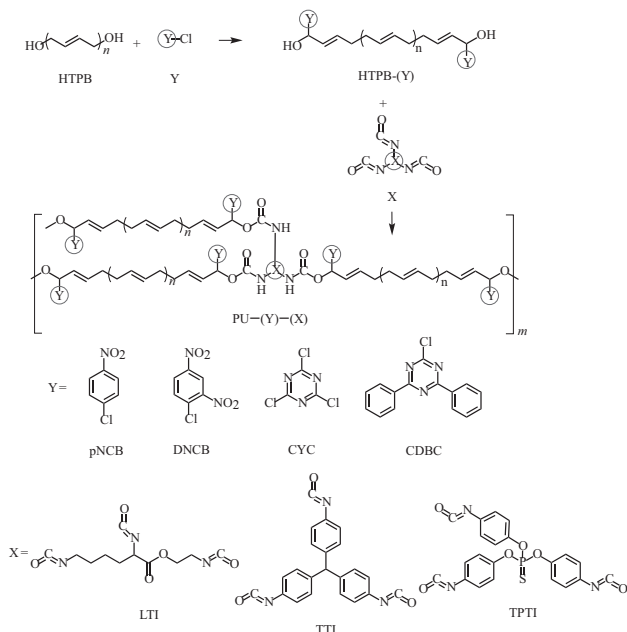


图1 PU-(Y)-(X)的合成路线

量。色谱纯级四氢呋喃(THF)为流动相,将浓度为3.0 mg/mL HTPB-(Y)的THF溶液注入GPC柱,流速为0.4 mL/min。GPC分子量校准采用聚苯乙烯标准,其多分散性指数 ≤ 1.1 。

(2) FTIR 表征。

采用透射模式,测试波长范围:1000~3500 cm^{-1} 。

(3) 力学性能测试。

拉伸强度按照GB/T 528-2009进行测试,拉伸速率为200 mm/min。VI型标准切割哑铃形样品。每种材料测试5个样品,取平均值为最后的测试结果。

(4) 热性能表征。

采用DMA仪对热性能进行分析,温度范围-100~300 $^{\circ}\text{C}$,频率1 Hz,升温速率为3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(5) PXRD 表征。

采用Cu靶 K_{α} 射线源($\lambda=0.154060\text{ nm}$),工作电压40 kV,工作电流50 mA,扫描速度为5 $^{\circ}/\text{min}$, 2θ 测角范围为3 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

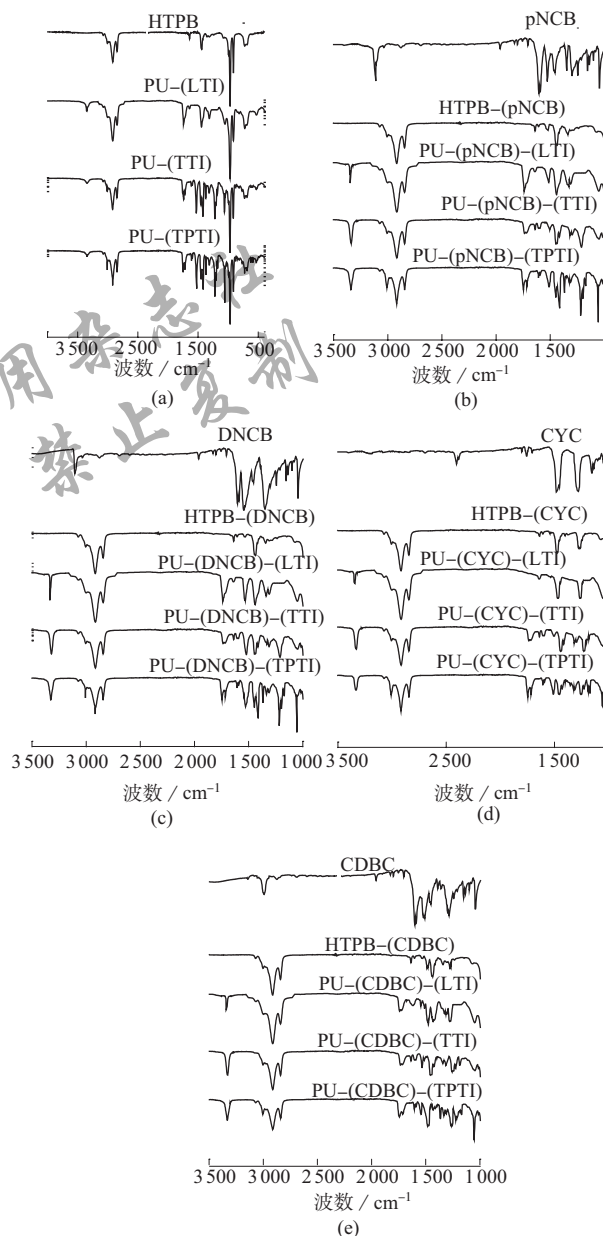
2.1 HTPB-(Y) 的表征

对样品HTPB-(Y)进行羟值和分子量的测定。数均分子量(M_n)[HTPB-(pNCB)]=6476,羟值为0.621 mmol/g; M_n [HTPB-(DNCB)]=6568,羟值为0.618 mmol/g; M_n [HTPB-(CYC)]=6584,羟值为0.614 mmol/g; M_n [HTPB-(CDBC)]=6602,羟值为0.603 mmol/g。

2.2 PU-(Y)-(X) 的表征

(1) FTIR 表征。

PU-(Y)-(X)的FTIR谱图如图2所示。HTPB-(Y)均在3010,2916,2845 cm^{-1} 处出现了HTPB特征峰,且HTPB-(pNCB)在1527,1347 cm^{-1} 处出现了一 NO_2 特征峰,HTPB-(DNCB)在1546,1349 cm^{-1} 处出现了一 NO_2 特征峰,HTPB-(CYC)在1484,1279 cm^{-1} 处出现了三嗪环特征峰,



a—HTPB及PU-(X); b—PU-(pNCB)-(X)和对应原料; c—PU-(DNCB)-(X)和对应原料; d—PU-(CYC)-(X)和对应原料; e—PU-(CDBC)-(X)和对应原料

图2 HTPB及PU-(X), PU-(pNCB)-(X), PU-(DNCB)-(X), PU-(CYC)-(X), PU-(CDBC)-(X)和对应原料的FTIR谱图

HTPB-(CDBC) 在 $1492, 1281 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了三嗪环特征峰。与改性前 PU-(X) 比较, 改性后 PU-(Y)-(X) 氨基甲酸酯中 -NH_2 特征峰均向低场移动: Y=pNCB 时 -NH_2 特征峰位于 $3350 \sim 3338 \text{ cm}^{-1}$, Y=DNCB 时 -NH_2 特征峰位于 $3322 \sim 3336 \text{ cm}^{-1}$, Y=CYC 时 -NH_2 特征峰位于 $3329 \sim 3342 \text{ cm}^{-1}$, Y=CDBC 时 -NH_2 特征峰位于 $3333 \sim 3347 \text{ cm}^{-1}$ 。

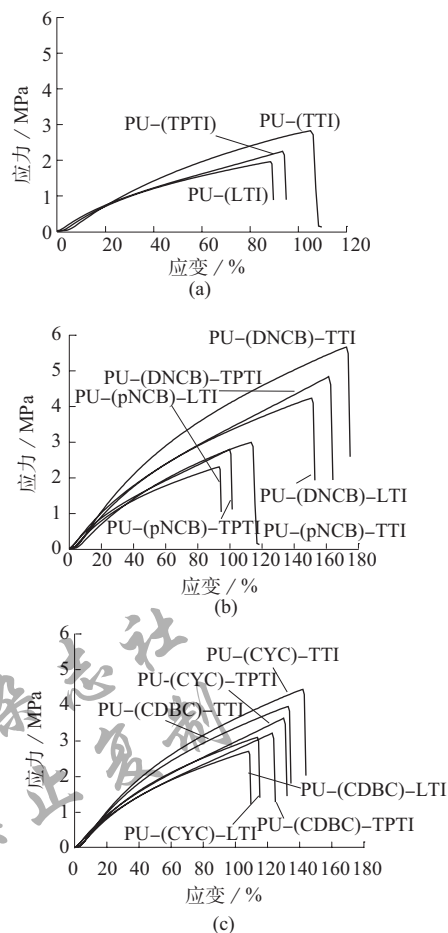
与原料、HTPB-(Y) 相比, PU-(Y)-(X) 中 -NO_2 , 三嗪环 (-C=N) 也向低场移动 Y=pNCB 时 -NO_2 特征峰位于 $1505 \sim 1514, 1318 \sim 1327 \text{ cm}^{-1}$, Y=DNCB- -NO_2 特征峰位于 $1523 \sim 1531 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1334 \sim 1340 \text{ cm}^{-1}$, Y=CYC 时 -C=N 特征峰位于 $1444 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1230 \sim 1259 \text{ cm}^{-1}$, Y=CDBC 时 -C=N 特征峰位于 $1462 \sim 1483 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1260 \sim 1272 \text{ cm}^{-1}$, 可能是由于改性后结构中 -NH_2 分别与 -NO_2 , -C=N 形成氢键。

与 PU-(pNCB)-(X) 比, PU-(DNCB)-(X) 结构中的 -NH_2 特征峰向更低场移动, 可能由于 DNCB 中 -NO_2 基团数目相对更多, 形成氢键数目更多, 而 PU-(pNCB)-(X) 结构中游离 -NH_2 和 -NO_2 相对较多。与 PU-(CDBC)-(X) 相比, PU-(CYC)-(X) 结构中的 -NH_2 特征峰向更低场移动, 可能由于 CDBC 中苯环占据体积, 位阻较大, 减少了一 -NH_2 与 -C=N 之间氢键的形成。

(2) 力学性能。

PU-(X), PU-(Y)-(X) 的应力-应变曲线如图 3 所示。样品的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸弹性模量见表 1。其中拉伸弹性模量由应力-应变图线性部分的斜率计算获得 (胡克定律)^[19-20]。

由图 3 和表 1 可知, PU-(Y)-(X) 的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸弹性模量整体均优于 PU-(X), 且拉伸强度和断裂伸长率同时提升, 拉伸强度提高了 $1.05 \sim 2.83 \text{ MPa}$, 断裂伸长率增加了 $4.90\% \sim 69.77\%$, 这可能是结构氨基甲酸酯中 -NH_2 与 -NO_2 或三嗪环 -C=N 产生的氢键, 形成了额外的超分子交联, 使交联密度增大, 并扩展到整个 PUR 体系, 从而提高样品力学性能。PU-(DNCB)-(TTI) 的力学性能相对最优: 拉伸强度为 5.67 MPa , 断裂伸长率为 174.83% , 拉伸弹性模量为 0.032 MPa 。原因可能有两点: 一是 DNCB 中苯环增加了结构刚性, 并且 -NO_2 数目较多, 形成氢键数目多, 超分子交联密度较大; 二是 TTI 分子刚性较强, 且结构对称, 产生的交联网络更均匀, 从而提高了力学性能。



a—PU-(X); b—PU-(pNCB)-(X) 和 PU-(DNCB)-(X);

c—PU-(CYC)-(X) 和 PU-(CDBC)-(X)

图 3 PU-(X), PU-(pNCB)-(X) 和 PU-(DNCB)-(X), PU-(CYC)-(X) 和 PU-(CDBC)-(X) 应力-应变曲线图

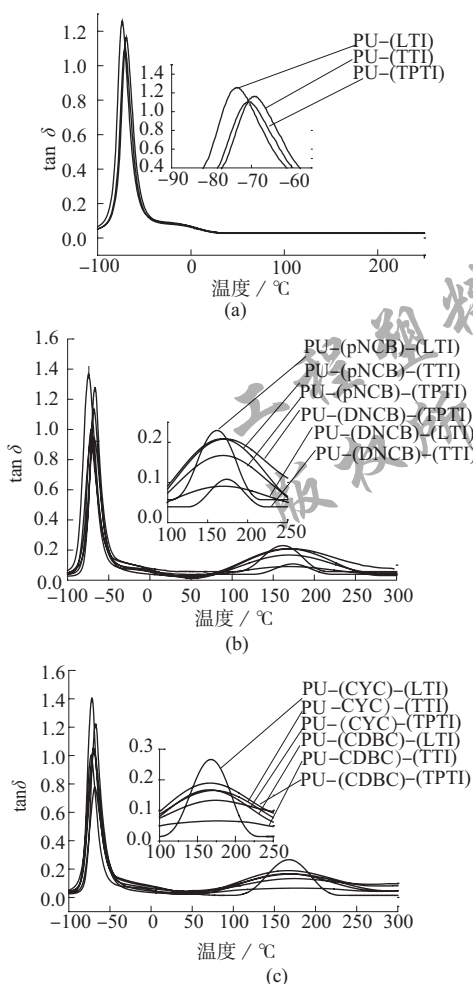
表 1 PU-(X) 和 PU-(Y)-(X) 力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / MPa
PU-(LTI)	1.96	89.66	0.022
PU-(TTI)	2.84	105.06	0.027
PU-(TPTI)	2.25	93.45	0.024
PU-(pNCB)-(LTI)	2.31	94.56	0.024
PU-(pNCB)-(TTI)	3.01	113.23	0.027
PU-(pNCB)-(TPTI)	2.53	99.79	0.025
PU-(DNCB)-(LTI)	4.22	150.88	0.028
PU-(DNCB)-(TTI)	5.67	174.83	0.032
PU-(DNCB)-(TPTI)	4.84	161.44	0.030
PU-(CYC)-(LTI)	3.09	113.72	0.027
PU-(CYC)-(TTI)	4.45	143.59	0.031
PU-(CYC)-(TPTI)	3.64	130.03	0.028
PU-(CDBC)-(LTI)	2.70	108.24	0.025
PU-(CDBC)-(TTI)	3.97	134.32	0.029
PU-(CDBC)-(TPTI)	3.22	122.87	0.026

(3) 热性能表征。

利用 DMA 对样品 PU-(Y)-(X) 热稳定性进行表征。链段混合和微相分离可以通过 T_g 进行观

察, DMA 曲线如图 4 所示。由图 4 可知与改性前 PU-(X) 相比, 改性后 PU-(Y)-(X) 的软段 T_g (T_{gs}) 和硬段 T_g (T_{gh}) 均提高, 可能是由于改性后结构中 $-\text{NO}_2$ 或三嗪环 $-\text{C}=\text{N}$ 基团与氨基甲酸酯中 $-\text{NH}_2$ 形成氢键, 从而增加软硬段混合度, 提高了 T_{gs} 。当 Y=DNCB 时 T_{gs} 温度最高, 可能由于 DNCB 中 $-\text{NO}_2$ 数目相对较多, 且 DNCB 体积适中没有阻碍氢键的形成。同种改性体, X=LTI 时 T_{gs} 最低, 可能因为 LTI 结构中亚甲基数目相对较多, 分子柔性使软硬段混合度相对不高; X=TTI 时 T_{gs} 和 T_{gh} 均最高, 分别为 -67.28°C , 172.23°C , 可能因为 TTI 中苯环使分子刚性、极性增强, 相分离度降低。

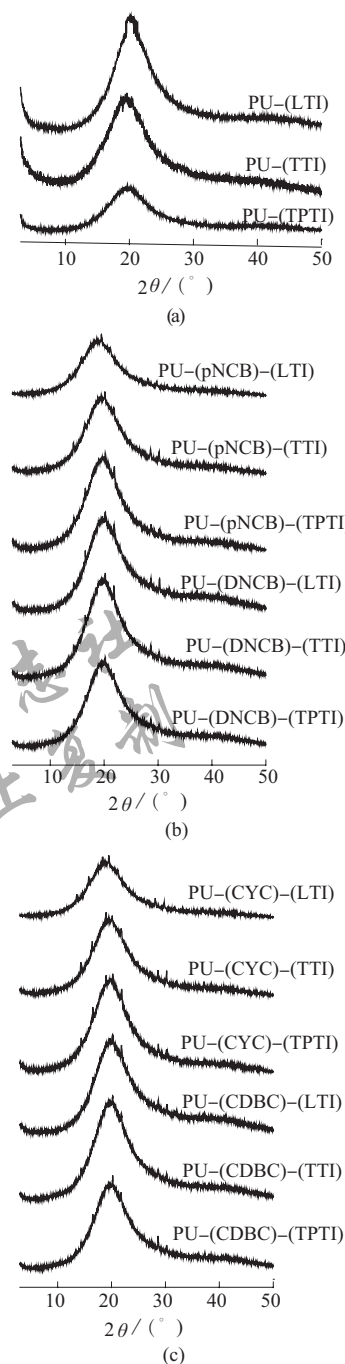


a—PU-(X); b—PU-(pNCB)-(X) 和 PU-(DNCB)-(X); c—PU-(CYC)-(X) 和 PU-(CDBC)-(X)

图 4 PU-(X), PU-(pNCB)-(X) 和 PU-(DNCB)-(X), PU-(CYC)-(X) 和 PU-(CDBC)-(X) 的 DMA 曲线图

(4) PXRD 表征。

PU-(Y)-(X) 的 PXRD 谱图如图 5 所示。由图 5 可知, 样品在 $15^\circ \sim 25^\circ$ 范围内呈现较宽弥散



a—PU-(X); b—PU-(pNCB)-(X) 和 PU-(DNCB)-(X); c—PU-(CYC)-(X) 和 PU-(CDBC)-(X)

图 5 PU-(X), PU-(pNCB)-(X) 和 PU-(DNCB)-(X), PU-(CYC)-(X) 和 PU-(CDBC)-(X) 的 PXRD 谱图

衍射峰, 表明 PU-(Y)-(X) 内部分子排列主要为非晶结构。同时在 $2\theta=14.32^\circ, 16.52^\circ, 20.22^\circ, 21.78^\circ, 28.64^\circ$ 和 30.26° 处呈现尖锐结晶峰, 表明改性后 PU-(Y)-(X) 产生了微晶结构, 可能是由于改性后结构氨基甲酸酯中 $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{NO}_2$ 或三嗪环 $-\text{C}=\text{N}$ 产生的氢键使分子链内或分子间排布发生变化, 从而软硬段之间产生强烈相互作用, 这种作用贯穿于

整个PUR体系,使链段混合度更高。其中Y=CYC时在 $2\theta=19.02^\circ$ 处出现新衍射峰,可能是结构中以C-Cl为成核剂形成了一些新的结晶区域。

3 结论

(1) 为提高PUR应用性能,选取三异氰酸酯与HTPB合成网状PUR[PU-(X)];HTPB用4种中间体改性后,再与三异氰酸酯反应制备改性HTPB-三异氰酸酯基网状PUR[PU-(Y)-(X)]。

(2) PU-(Y)-(X)的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸弹性模量整体优于PU-(X),拉伸强度提高了1.05~2.83 MPa,断裂伸长率增加了4.90%~69.77%,这可能是结构氨基甲酸酯中 $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{NO}_2$ 或三嗪环 $-\text{C}=\text{N}$ 产生的氢键,形成了额外的超分子交联,使交联密度增大,并扩展到整个PUR体系,从而提高PUR体系的力学性能。PU-(DNCB)-(TTI)的力学性能相对最优,拉伸强度为5.67 MPa,断裂伸长率为174.83%,这可能是除了产生氢键外,TTI本身结构对称,可以很好地提高力学性能。

(3) PU-(Y)-(X)与PU-(X)相比,通过DMA的结果可知,改性后PUR的 T_{gh} 和 T_{gs} 均提高,可能是改性后结构中 $-\text{NO}_2$ 或三嗪环 $-\text{C}=\text{N}$ 基团与氨基甲酸酯中 $-\text{NH}_2$ 形成氢键,从而增加软硬段混合度。PU-(DNCB)-(TTI)的热性能相对最优, T_{gs} 和 T_{gh} 均最高,分别为 -67.28°C 和 172.23°C ,这可能是TTI中苯环使分子刚性、极性增强,相分离度降低。

(4) PU-(Y)-(X)产生PU-(X)不具有的微晶结构,增加了链段混合度。

参考文献

- [1] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012:5-8.
Liu Yijun. Polyurethane resin and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012:5-8.
- [2] 易建军. 聚丁二烯型聚氨酯弹性体的合成及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
Yi Jianjun. Synthesis and property investigation of polybutadiene-based polyurethane elastomer[D]. Jinan: Shandong University, 2014.
- [3] Gaddam S K, Palanisamy A. Anionic waterborne polyurethane-imide dispersions from cottonseed oil based ionic polyol[J]. Industrial Crops & Products, 2017, 96:132-139.
- [4] 李帅, 张均, 陈建君, 等. 扩链剂对聚碳酸酯型形状记忆聚氨酯弹性体的影响[J]. 聚氨酯工业, 2018, 33(5):17-20.
Li Shuai, Zhang Jun, Chen Jianjun, et al. Effect of chain extender on polycarbonate shape memory polyurethane elastomer[J]. Polyurethane Industry, 2018, 33(5):17-20.
- [5] Tijen S, Bohn M A. Effects of four isocyanates and four plasticizers on the thermomechanical and tensile properties of hydroxyl-terminated polybutadiene elastomers and the effect of solid particle filling[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(18):2-15.
- [6] Wingborg N, 裴慧霞. 用不同的异氰酸酯和扩链剂增强端羟基聚丁二烯(HTPB)的拉伸强度[J]. 橡塑资源利用, 2017(6):12-19.
Wingborg N, Pei Huixia. The tensile strength of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) was enhanced with different isocyanates and chain extenders[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2017(6):12-19.
- [7] 张志毅, 牛慧军, 崔言云. 不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的耐热老化性能与动态力学性能研究[J]. 绝缘材料, 2012, 45(2):41-43, 47.
Zhang Zhiyi, Niu Huijun, Cui Yanyun. Heat aging properties and dynamic mechanical properties of polyurethane elastomer with different types of isocyanate[J]. Insulating Materials, 2012, 45(2):41-43, 47.
- [8] 刘超凡, 刘华, 傅鹏飞, 等. MDI合成聚氨酯型不饱和树脂及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(4):584-588.
Liu Chaofan, Liu Hua, Fu Pengfei, et al. Synthesis and properties of UPPU with MDI[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(4):584-588.
- [9] Ge Yuhua, Kang Jingyi, Zhou Junhong, et al. Theoretical investigation on thermal aging mechanism and the aging effect on mechanical properties of HTPB-IPDI polyurethane[J]. Computational Materials Science, 2016, 115:92-98.
- [10] 邹德荣, 何静. 预聚体法制备HTPB/IPDI基聚氨酯弹性体材料[J]. 聚氨酯工业, 2004(2):14-16.
Zou Derong, He Jing. The preparation of a polyurethane elastomer based HTPB / IPDI by prepolymer method[J]. Polyurethane Industry, 2004(2):14-16.
- [11] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012:6-24.
Liu Houjun. Handbook of polyurethane elastomer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012:6-24.
- [12] 张平安, 张习龙, 袁剑民, 等. 端羟基聚丁二烯化学改性研究进展[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(6):763-775.
Zhang Pingan, Zhang Xilong, Yuan Jianmin, et al. Recent advances in the chemical modification of hydroxyl terminated polybutadiene[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2020, 43(6):763-775.
- [13] 董婕. 端叠氮基聚丁二烯的合成与应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
Dong Jie. Synthesis and application of hydroxyl-terminated polybutadiene[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [14] Narasimha R B, Yadav J P P, Kuruma M, et al. Triazine functionalized hydroxyl terminated polybutadiene polyurethane: Influence of triazine structure[J]. Polymer, 2015, 77:323-332.

- [15] Nikje M M A, Hajifatheali H. Nanoclay-mediated epoxidation of HTPB using in-situ-generated dimethyl dioxirane[J]. Designed Monomers and Polymers, 2011, 14(2):155-165.
- [16] 张小华,徐伟箭,欧卫华,等.端羟基聚丁二烯液体橡胶的环氧化研究[J].热固性树脂,2004(2):14-16.
Zhang Xiaohua, Xu Weijian, Ou Weihua, et al. Epoxidation of hydroxy terminal polybutadiene liquid rubber[J]. Thermosetting Resin, 2004(2):14-16.
- [17] 张万斌,范晓东,朱秀忠,等.聚四氢呋喃-聚丁二烯-聚四氢呋喃三嵌段共聚物的合成与力学性能[J].固体火箭技术,2015, 38(2):251-255, 260.
Zhang Wanbin, Fan Xiaodong, Zhu Xiuzhong, et al. Synthesis and mechanical properties of poly(tetrahydrofuran)-poly(butadiene)-poly(tetrahydrofuran)triblock copolymer[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015, 38(2):251-255, 260.
- [18] 柴春鹏,罗运军,郭素芳,等.端羟基聚丁二烯与 ε -己内酯新型嵌段共聚物的合成与表征[J].含能材料,2008(3):301-304.
Chai Chunpeng, Luo Yunjun, Guo Sufang, et al. Synthesis and characterization of novel poly(ε -CL)-block-HTPB-block-poly(ε -CL) triblock copolymer[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008(3):301-304.
- [19] Jeon J Y, Tak T M. Synthesis and characterization of block copoly (urethane-imide)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62:763-769.
- [20] Zuo M, Takeichi T. Novel method for the preparation of poly(urethane-imide)s and their properties[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2015, 53(17):3745-3753.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名、学历或职称、主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 15 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆 <http://www.epa1973.net>, 点击“作者投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。