

· 中文核心期刊  
· EI 收录期刊

ISSN 1003-5214  
CN 21-1203/TQ  
CODEN JIHUFJ

# 精细化工®

## FINE CHEMICALS

第 1 期  
2026年 第43卷



西南化工研究设计院有限公司  
Southwest Institute of Chemical Co., Ltd.



广告

“绿氢醇新纪元，智造零碳未来”  
——中化西南院引领绿色氢醇一体化工程

ISSN 1003-5214



9 771003 521267



黏合剂

# 荧光铕配合物修饰端羟基聚丁二烯型 聚氨酯弹性体的制备及性能

陈科<sup>1</sup>, 姜文<sup>1</sup>, 杨乾<sup>1</sup>, 田文雪<sup>2</sup>, 王晓茹<sup>2</sup>, 李春香<sup>2\*</sup>

(1. 西安航天动力技术研究所, 陕西 西安 710000; 2. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 为建立端羟基聚丁二烯 (HTPB) 型聚氨酯弹性体微观尺度与细观尺度的可视图形化关联, 实现裂纹检测, 以 2-噻吩甲酰三氟丙酮和 2,2-双(羟甲基)丙酸 (DMPA) 为配体、Eu<sup>3+</sup> 为中心, 制备了一种二羟基修饰的荧光铕配合物 Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA, 并将其与 1,4-丁二醇 (BDO) 作为扩链剂, 以键合的方式加入到 HTPB 型聚氨酯弹性体的硬段合成过程中, 利用荧光标记法制备出一种荧光强度可调控的聚氨酯弹性体 (E-HTPB-PU)。采用 FTIR、荧光分光光度计对样品进行了表征, 通过拉伸测试和 Abaqus 仿真模拟, 考察了由 Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和 1,4-丁二醇组成的硬段含量对聚氨酯弹性体力学性能及可视化拉伸应变的荧光强度-应变的影响。结果表明, Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA 的化学式为 Eu(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>; E-HTPB-PU 为荧光强度可调控的 HTPB 型聚氨酯弹性体; 由硬段含量 (质量分数) 为 15% 制备的 E-HTPB-PU-15% 的综合力学性能最佳, 其断裂伸长率为 1074%, 拉伸强度为 1.21 MPa; E-HTPB-PU 的拉伸应变与荧光强度呈反比, 拉伸变形程度越大, 荧光强度越低, 以此实现了 E-HTPB-PU 在拉伸应变过程中所受力学与化学信号关系之间的可视化对应。但拉伸过程中微裂纹的出现伴随着 E-HTPB-PU 分子键的断裂或滑移, 导致 Eu 在裂纹四周的聚集, 因此, 断裂的局部区域荧光强度反而增大。

**关键词:** 端羟基聚丁二烯; 微裂纹; 弹性; 荧光标记; 可视化成像; 黏合剂

中图分类号: TQ334.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 01-0212-07

## Preparation and properties of fluorescent europium complex-modified hydroxyl-terminated polybutadiene-based polyurethane elastomer

CHEN Ke<sup>1</sup>, JIANG Wen<sup>1</sup>, YANG Qian<sup>1</sup>, TIAN Wenxue<sup>2</sup>, WANG Xiaoru<sup>2</sup>, LI Chunxiang<sup>2\*</sup>

(1. Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710000, Shaanxi, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

**Abstract:** To establish a visualized correlation between micro-scale and meso-scale structures of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB)-based polyurethane elastomer for crack detection, a dihydroxy-functionalized europium complex Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA was synthesized using 2-thenoyltrifluoroacetone and 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid (DMPA) as ligands, Eu<sup>3+</sup> as central metal. The complex and 1,4-butanediol (BDO) was incorporated as chain extender *via* covalent bonding during the hard segment synthesis of HTPB-based polyurethane elastomers, resulting in a elastomer (E-HTPB-PU) prepared through fluorescence labeling. The samples were characterized by FTIR and fluorescence spectrophotometer. The effect of the content of hard segment composing of Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA, toluene diisocyanate (TDI) and 1,4-butanediol on the mechanical properties and the fluorescence intensity-strain relationship during visualized tensile deformation were investigated through tensile testing and Abaqus simulation. The results demonstrated that the chemical formula of Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA was determined as Eu(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>, and E-HTPB-PU

收稿日期: 2025-01-10; 定用日期: 2025-02-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250031

作者简介: 陈科 (1989—), 男, 博士, E-mail: mdc404@163.com。联系人: 李春香 (1983—), 女, 副教授, E-mail: lichx@hit.edu.cn。

exhibited tunable fluorescence intensity. E-HTPB-PU-15% prepared by 15% hard segment content (mass fraction) showed the optimal comprehensive mechanical properties, with an elongation at break of 1074% and a tensile strength of 1.21 MPa. The tensile strain of E-HTPB-PU was inversely proportional to the fluorescence intensity, and the higher the tensile deformation degree, the lower the fluorescence intensity, so as to realize the visual correspondence between the mechanical and chemical signals received by E-HTPB-PU during the tensile strain process. However, the appearance of micro-crack in the tensile process was accompanied by the fracture or slip of the E-HTPB-PU molecular bond, which led to the aggregation of Eu around the crack. Therefore, the fluorescence intensity in the local cracked region increased.

**Key words:** hydroxy-terminated polybutadiene; micro-crack; elasticity; fluorescent labeling; visualization imaging; adhesives

聚氨酯弹性体被广泛应用于国民经济与国防军工等各个领域<sup>[1-5]</sup>, 其疲劳失效会引起巨大的经济损失和社会危害。聚氨酯弹性体的疲劳失效是由于长期承受交变载荷、变形而导致的性能劣化甚至损伤破坏<sup>[6]</sup>, 其疲劳产生过程如下: 首先, 弹性体承受循环应力或应变, 出现细小的微观缺陷, 然后, 微观缺陷不断扩展聚集形成宏观可见裂纹<sup>[7]</sup>。微裂纹导致材料刚度和强度降低, 是材料损伤的一种重要形式。当前, 主要通过实验或数学模型这两种方法研究裂纹扩展的规律和特征<sup>[8-10]</sup>。而有关微裂纹产生机制的研究大多依赖数值分析及模型方法, 缺乏实验探索。

端羟基聚丁二烯 (HTPB) 型聚氨酯弹性体是一种由 HTPB 为软段、异氰酸酯以及小分子二元醇为硬段嵌段聚合而成的聚合物<sup>[11]</sup>。在聚氨酯体系中, HTPB 分子链较长, 柔性较好; 异氰酸酯与小分子二元醇共同组成的嵌段分子链较短, 刚性相对较好<sup>[12]</sup>。HTPB 型聚氨酯弹性体受到外力拉伸, 会产生损伤或断裂。为探究 HTPB 型聚氨酯弹性体中缺陷产生的具体原因, 建立起微观尺度 (分子位置、断裂、滑移等信息) 与细观尺度 (缺陷) 的关联至关重要。

近年来, 荧光标记技术广泛运用于生化分析、生物传感器<sup>[13]</sup>、食品分析和临床检验方面, 并已渗透到材料科学研究领域中; 荧光标记法是以荧光材料对待测物质进行标记, 通过测定该物质在紫外光照射后产生的高强度荧光, 实现对待测物质的定性或定量分析。荧光标记技术可以用于检测材料表面裂纹, 具有检测灵敏度高、裂纹显示直观、操作简单、效率高等特点<sup>[14-15]</sup>, 因此, 采用荧光分子标记, 可以区分复杂弹性体中具体分子位置, 从而建立微观尺度与细观尺度的可视图形化对应关联。但是, 荧光标记技术是基于荧光官能团而发展的一类光学检测技术, 而 HTPB 型聚氨酯弹性体并不具备荧光官能团, 两者结合的研究鲜见报道。

本文拟制备一种荧光铕配合物, 将其以键合的方式作为荧光扩链剂加入到聚氨酯弹性体的硬段合

成过程中, 然后设计制备一系列硬段含量不同的聚氨酯弹性体。通过荧光标记技术, 区分复杂弹性体中具体分子位置, 建立微观尺度与细观尺度的可视图形化对应关联。以期 HTPB 型聚氨酯弹性体的裂纹检测和机理研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六水合氯化铕 ( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 质量分数 99.9%)、2-噻吩甲酰三氟丙酮 (HTTA, 质量分数 98%)、2,2-双(羟甲基)丙酸 (DMPA, 质量分数 98%)、甲苯二异氰酸酯 (TDI, 质量分数  $\geq 98.0\%$ ), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; HTPB, 天元航材 (营口) 科技股份有限公司; 1,4-丁二醇 (BDO), 分析纯, 济宁华凯树脂有限公司; 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 四氢呋喃 (THF), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司。

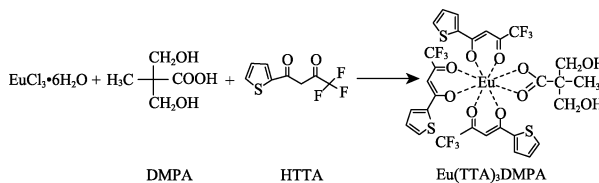
Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; LS55 型荧光分光光度计、IVIS Lumina 型荧光成像系统, 美国 Perkin Elmer 公司; UTM23327 型微机控制电子万能试验机, 深圳三思纵横科技股份有限公司; AVANCE III HD 600 MHz 型全数字化超导核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; Sigma 500 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 荧光铕配合物制备

参考文献[16-17]方法制备荧光铕配合物。室温下, 将 2.199 g (6 mmol)  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 无水乙醇后置于三口烧瓶中, 再向烧瓶中加入 3.999 g (18 mmol) HTTA 的乙醇溶液 (HTTA 在乙醇中溶解即可, 下同), 搅拌 10 min。随后, 用恒压漏斗缓慢滴加 0.804 g (6 mmol) DMPA 的乙醇溶液于上述溶液中, 搅拌 30 min。之后, 滴加质量分数 5%

的氢氧化钠水溶液调 pH 约为 7, 于 55 °C 水浴下反应 5 h。反应结束后, 将反应液倒入去离子水中, 经过滤、洗涤 3 次, 于 40 °C 真空干燥 24 h, 得到 2.967 g 黄色粉末, 即铈配合物粗产物。将铈配合物粗产物溶于无水乙醇, 再在去离子水中重结晶, 得到 2.603 g 重结晶产物, 记为  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 。其制备路线如下所示。



### 1.2.2 HTPB 型聚氨酯弹性体制备

聚氨酯弹性体由 HTPB、TDI、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  和 BDO 通过固化反应制得; 弹性体中 TDI、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  和 BDO 3 种试剂分子链组成的化学结构定义为弹性体硬段, 以 HTPB 分子链组成的化学结构定义为软段。固定  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  (荧光) 含量为 2%, 根据公式 (1) 和 (2) 对硬段含量进行设计<sup>[18]</sup>。

$$n(-\text{NCO}) = n[\text{HTPB}(-\text{OH})] + n[\text{扩链剂}(-\text{OH})] \quad (1)$$

$$\text{硬段含量}/\% = (m_{\text{TDI}} + m_{\text{扩链剂}}) / (m_{\text{HTPB}} + m_{\text{TDI}} + m_{\text{扩链剂}}) \times 100 \quad (2)$$

式中:  $n(-\text{NCO})$  为异氰酸酯基团物质的量, mol;  $n[\text{HTPB}(-\text{OH})]$  为 HTPB 中羟基物质的量, mol;  $n[\text{扩链剂}(-\text{OH})]$  为扩链剂中羟基物质的量, mol;  $m$  为下角标对应物质的质量, g;  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  与 BDO 均为扩链剂。

设计并合成硬段含量分别为 10%、15%、20%、25%、30% 的荧光 HTPB 型聚氨酯弹性体, 记为 E-HTPB-PU-10%、E-HTPB-PU-15%、E-HTPB-PU-20%、E-HTPB-PU-25%、E-HTPB-PU-30%, 具体配方如表 1 所示。

表 1 E-HTPB-PU 的原料配方

Table 1 Raw material formulation of HTPB type polyurethane elastomers with adjustable fluorescence intensity

样品名	硬段含量/%	HTPB/g	TDI/g	$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ /g	BDO/g
E-HTPB-PU-10%	10	10.00	0.75	0.22	0.14
E-HTPB-PU-15%	15	10.00	1.17	0.24	0.36
E-HTPB-PU-20%	20	10.00	1.65	0.25	0.60
E-HTPB-PU-25%	25	10.00	2.20	0.27	0.87
E-HTPB-PU-30%	30	10.00	2.82	0.29	1.19

E-HTPB-PU 的具体制备步骤如下: 首先, 将定量  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  溶解于 10 mL 四氢呋喃中, 得到  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  的四氢呋喃溶液, 备用; 将定量 HTPB 溶解于 10 mL 四氢呋喃中, 得到 HTPB 的四氢呋喃

溶液, 备用; 其次, 在 60 °C 水浴下将 HTPB 的四氢呋喃溶液、计量的 TDI 和占 HTPB 质量 1% 的 DBTDL 加入三口烧瓶中反应 2.5 h, 再将体系升温至 65 °C, 加入  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  的四氢呋喃溶液, 反应 2.5 h 后, 加入计量的 BDO 反应 2 h。反应结束后, 趁热倒入模具中成膜, 在室温下干燥 4 d, 于 60 °C 真空干燥箱中干燥 2 d, 得到 E-HTPB-PU。

HTPB 聚氨酯弹性体 (HTPB-PU) 的制备步骤与 E-HTPB-PU 相同, 仅未加入  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 。

### 1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 粉末及液体采用 KBr 压片法制样, 薄膜采用 ATR 模式, 波数范围 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。

<sup>1</sup>HNMR 测试: 氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 溶解测试样品。

荧光光谱测试:  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  测试条件为狭缝 5 nm, 电压 500 V, 扫描速率 1200 nm/min; E-HTPB-PU 测试条件为狭缝 2.6 nm, 电压 500 V, 扫描速率 1200 nm/min。

SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20  $\mu\text{A}$ , 电子加速电压 5.0 kV。

力学性能测试: 哑铃型试件的制作参照 GB/T 9865.1—1996 《硫化橡胶和热塑性橡胶样品和试样的制备》中 2 型进行制作。拉伸强度及断裂伸长率测试方法参照 GB/T 528—1992 《硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸性能的测定》中 2 型试样的检测方法进行。选取 3 个同批次表面平整且无气泡的 E-HTPB-PU 哑铃状样条, 样条尺寸为 20 mm×4 mm×2 mm, 在 100 mm/min 拉伸速率下对样条进行力学性能拉伸测试, 结果取算数平均值。

荧光成像测试: 在荧光成像系统中对 E-HTPB-PU 进行拉伸应变测试, 记录不同形变下的荧光示意图及其总体荧光强度变化, 样条尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm。采用荧光成像系统在激发波长为 420 nm、发射波长为 620 nm 条件下进行测试。根据式 (3) 对样品进行荧光量子产率计算。

$$\Phi/\% = I_{\text{emission}}/I_{\text{absorption}} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $\Phi$  为量子产率, %;  $I_{\text{emission}}$  为 E-HTPB-PU 的荧光发射强度, a.u.;  $I_{\text{absorption}}$  为 E-HTPB-PU 的荧光吸收强度, a.u.。

### 1.4 数据处理

使用 Abaqus 软件对 E-HTPB-PU 进行有限元分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征与测试结果分析

#### 2.1.1 FTIR

图 1 为  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  的 FTIR 谱图。

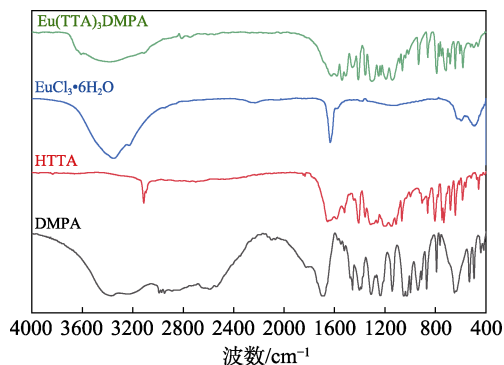


图1  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectrum of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$

从图1可以看出,  $1656\text{ cm}^{-1}$ 处是HTTA中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 形成配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 后 $\text{C}=\text{O}$ 键的吸收峰红移至 $1622\text{ cm}^{-1}$ 处, 说明HTTA中的 $\text{C}=\text{O}$ 键与 $\text{Eu}^{3+}$ 成功配位, 出现红移是因为配位后电子云平均化; DMPA和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 在 $3377\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰, 但形成配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 后, 因为 $-\text{OH}$ 的相对含量减少而强度减弱;  $1691\text{ cm}^{-1}$ 处是羰基( $\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动吸收峰, 形成配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 后此峰消失, 并且在 $1540$ 和 $1412\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $-\text{COO}-$ 的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰, 两者之间的差值为 $128\text{ cm}^{-1}$ ,  $<200\text{ cm}^{-1}$ , 说明羧酸根中的两个O原子均作为配位原子参与配位, 与 $\text{Eu}^{3+}$ 配位成键<sup>[16]</sup>, 再次证实DMPA中的 $\text{C}=\text{O}$ 键与 $\text{Eu}^{3+}$ 成功配位。 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图(图略)中,  $\delta$  1.01(叔丁基)、3.42( $-\text{CH}_3$ )、3.46( $-\text{CH}_2\text{OH}$ )、6.50~8.00(噻吩环)内均有较大面积的峰出现, 结合其FTIR谱图, 推测 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 的化学式为 $\text{Eu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{SF}_3)_3\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4$ 。

图2为HTPB-PU和E-HTPB-PU-15%的FTIR谱图。

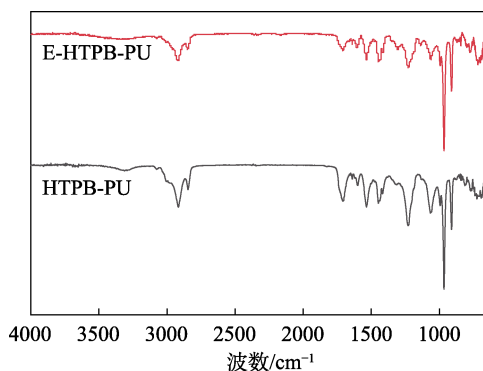


图2 HTPB-PU和E-HTPB-PU-15%的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of HTPB-PU and E-HTPB-PU-15%

从图2可以看出, 在HTPB-PU的FTIR谱图中,  $1540\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{N}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰;  $1710\text{ cm}^{-1}$ 处为羰基( $\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动峰;  $2260\text{ cm}^{-1}$ 处未出现异氰酸酯基( $-\text{NCO}$ )的特征峰。表明, HTPB-PU中有氨基甲酸酯基的存在, 证实其制备成功。在E-HTPB-PU-15%的FTIR谱图中, 除了存在上述HTPB-PU具有的特征峰外, 在 $1244$ 和 $1136\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了 $\text{C}-\text{F}$ 键和 $\text{C}-\text{S}$ 键的伸缩振动峰, 证实E-HTPB-PU-15%成功制备。

### 2.1.2 荧光光谱

图3为 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 的荧光光谱。从图3可以看出, 固定发射波长 $614\text{ nm}$ , 测得 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 固体粉末的激发光谱峰位于 $375\text{ nm}$ (图3a); 通过固定激发波长为 $375\text{ nm}$ , 测得 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 在 $580$ 、 $591$ 、 $614$ 、 $651$ 和 $697\text{ nm}$ 处出现了铈的5个特征发射峰, 分别对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 跃迁、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 电子跃迁以及 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 电子跃迁, 其荧光发射强度在 $614\text{ nm}$ 处达到最高, 且固定 $614\text{ nm}$ 的发射峰可得到 $375\text{ nm}$ 的激发峰。

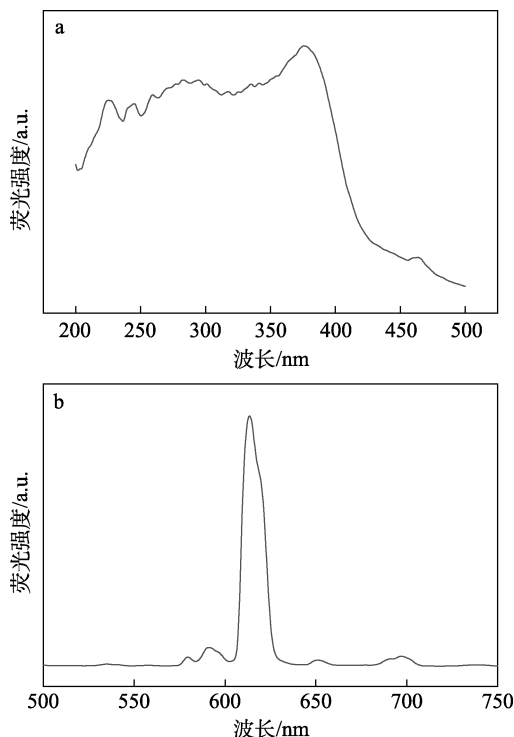


图3  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  的荧光激发光谱(a)和发射光谱(b)  
Fig. 3 Fluorescence excitation spectrum (a) and fluorescence emission spectrum (b) of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$

图4为 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 和E-HTPB-PU-15%的荧光光谱对比图。从图4可以看出, 固定发射波长 $614\text{ nm}$ , E-HTPB-PU-15%在 $373\text{ nm}$ 处获得最大激发峰, 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ 位于 $375\text{ nm}$ 处的激发峰相比, 出现蓝移现象, 且峰形也出现差别(图4a)。

这是因为,在制备弹性体的过程中, Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA 和 HTPB 共价结合,吸电子共轭效应导致铕电子云密度降低,造成蓝移;固定激发波长 373 nm, Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA 和 E-HTPB-PU-15%均在 614 nm 出现发射峰,表现为 Eu<sup>3+</sup>的特征荧光发射,归属于 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 电子跃迁。

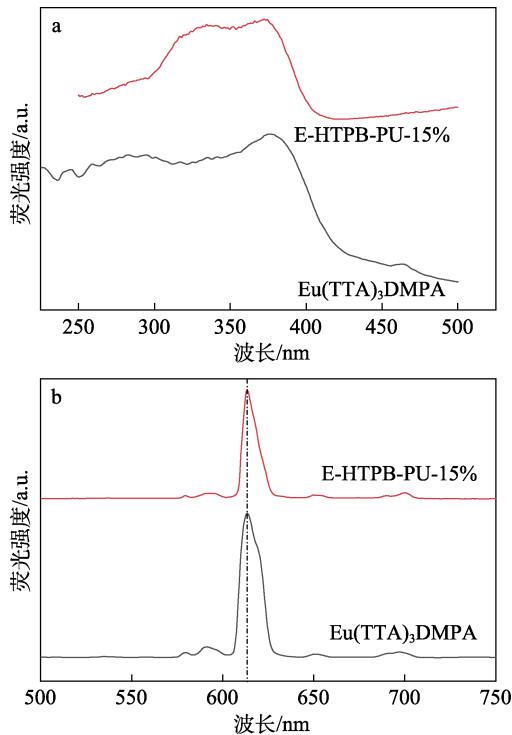


图 4 Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA 和 E-HTPB-PU-15%的荧光激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig. 4 Fluorescence excitation spectrum (a) and fluorescence emission spectrum (b) of Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA and E-HTPB-PU-15%

图 5 为是不同硬段含量的 E-HTPB-PU 的荧光光谱。从图 5 可以看出,固定发射波长为 614 nm, E-HTPB-PU 在 315~375 nm 之间有一个宽的激发峰,且在 373 nm 处达到最大激发峰 (图 5a); 固定激发波长为 373 nm, 所有 E-HTPB-PU 均在 614 nm 出现最强发射峰,表现为 Eu<sup>3+</sup>的特征荧光发射,归属于 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 电子跃迁。

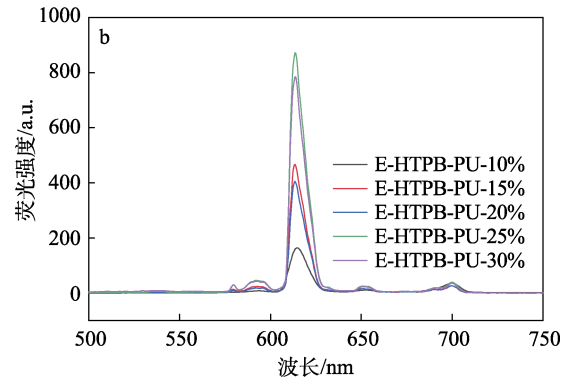
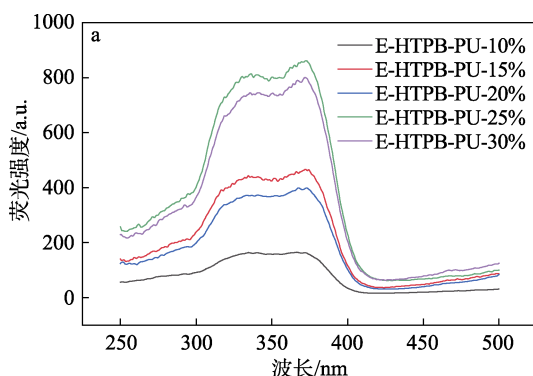


图 5 E-HTPB-PU 的荧光激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)  
Fig. 5 Fluorescence excitation spectrum (a) and fluorescence emission spectrum (b) of E-HTPB-PU

综上所述,硬段含量不影响 E-HTPB-PU 的荧光激发和发射峰位置,仅影响其荧光强度。这是因为,聚氨酯弹性体硬段含量仅与力学性能相关,而其荧光特性仅与 Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA 的结构和化学环境相关。

图 6 为不同硬段含量的 E-HTPB-PU 的荧光强度变化趋势图。

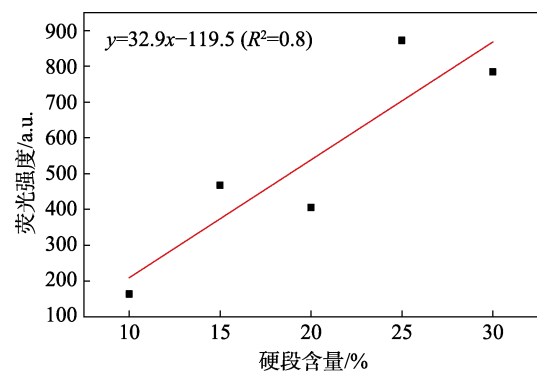


图 6 不同硬段含量 E-HTPB-PU 的荧光强度变化  
Fig. 6 Change of fluorescence intensity of E-HTPB-PU with different hard segment content

从图 6 可以看出,随着硬段含量的上升, E-HTPB-PU 的荧光强度逐渐增加,这是因为,荧光物质 Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA 在固化过程中发挥扩链剂的作用,属于弹性体的硬段部分,硬段含量上升,伴随着 Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA 总体添加量的增加,进而导致荧光强度增加。E-HTPB-PU-15%、E-HTPB-PU-25%的荧光强度出现波动,这是因为,聚氨酯弹性体中会发生氢键相互作用,导致聚集猝灭的发生,但按式 (3) 计算,两者荧光量子产率仍维持在 64.70%左右。从整体来看, Eu(TTA)<sub>3</sub>DMPA 以单分子形态在聚氨酯硬链段上分布,硬段含量的提高意味着链段刚性的提高,也说明其在聚氨酯硬链段的分布更广,因氢键而发生的聚集猝灭减缓。因此,随着硬段含量的增加,弹性体的荧光强度总体上呈现上升的趋势。

2.1.3 力学性能

图 7 为不同硬段含量的 E-HTPB-PU 的力学性能测试结果。

按照选取的 HTPB 羟值为 0.48 mmol/g, 理论上 10 g 的 HTPB 进行固化时, TDI 添加量为 0.84 g、BDO 添加量为 0.22 g, 对应计算可知该固化参数下获得的硬段含量为 9.52%。因此, 当硬段含量 > 9.52% 时, HTPB 中羟基将与氨基反应完全, 弹性体处于固化完全状态。由此可知, E-HTPB-PU-10%~E-HTPB-PU-30% 均处于固化完全状态。从图 7 可以看出, 随着硬段含量从 10% 增加到 30%, E-HTPB-PU 的拉伸强度逐渐增加 (图 7a), 这可能是因为, 硬段含量低时聚氨酯体系交联度较低, 硬段含量增大导致物理交联结构增多, 从而表现出拉伸强度 (模量) 升高。由于材料的拉伸强度与断裂伸长率之间的复杂非线性关系, 当硬段含量为 15% 时, E-HTPB-PU-15% 断裂伸长率为 1074%, 拉伸强度为 1.21 MPa; 当硬段含量为 30% 时, E-HTPB-PU-30% 拉伸强度最大, 为 7.22 MPa (图 7b)。以断裂伸长率为选用标准, E-HTPB-PU-15% 的综合力学性能最佳。

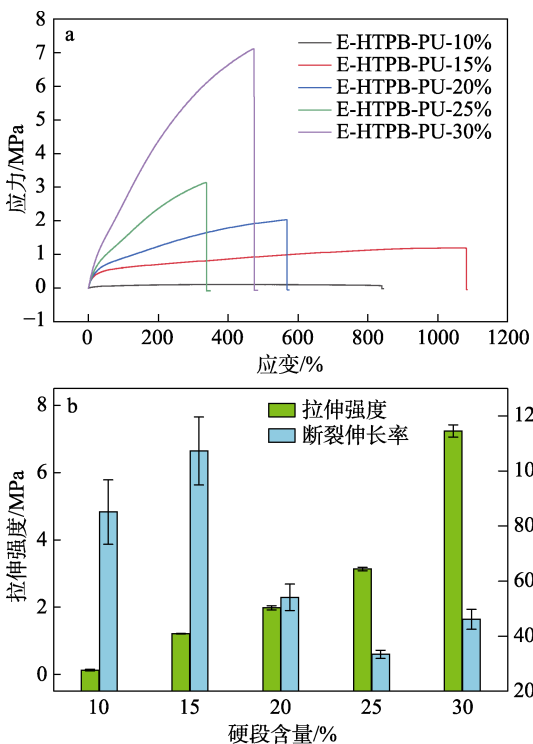


图 7 不同硬段含量的 E-HTPB-PU 的应力-应变曲线 (a) 和拉伸强度-断裂伸长率 (b)

Fig. 7 Stress-strain curve (a) and tensile strength-elongation at break (b) of E-HTPB-PU with different hard segment content

2.2 拉伸应变可视化结果分析

图 8 为 E-HTPB-PU-15% 的拉伸应变-荧光强度变化图, 图 9 为 E-HTPB-PU-15% 在不同拉伸应变测试中的荧光成像图。

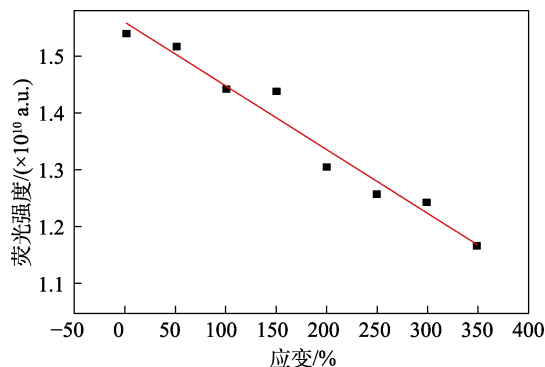
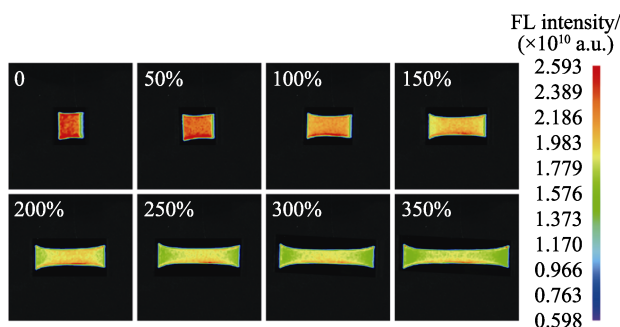


图 8 E-HTPB-PU-15% 的拉伸应变-荧光强度关系

Fig. 8 Relationship between tensile strain and fluorescence intensity of E-HTPB-PU-15%



图内百分数代表 E-HTPB-PU-15% 的应变

图 9 E-HTPB-PU-15% 在荧光成像系统中的不同拉伸应变测试图

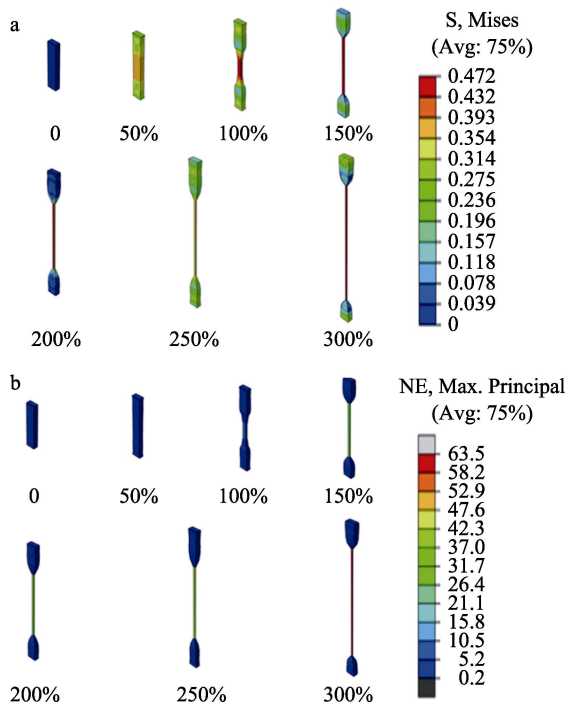
Fig. 9 Tensile strain test diagrams of E-HTPB-PU-15% in fluorescence imaging system

从图 8 可以看出, 随着拉伸应变的增加, 弹性体的荧光强度不断降低。虽然在拉伸过程中, E-HTPB-PU-15% 的荧光强度与拉伸应变的变化呈线性关系 ( $y = -0.00111x + 1.55833$ )。但从图 9 可以看出, 其细观变化呈非均匀变化分布。在拉伸过程中, E-HTPB-PU-15% 在靠近夹具两端的位置荧光强度较低, 中间位置荧光强度较高。这是因为, 在实际操作过程中, 拉伸夹具的挤压导致试件两端的厚度小于中间位置。随着拉伸应变的增加, E-HTPB-PU-15% 出现局部图形化明显色差, 这与荧光扩链剂在弹性体中的分布、分子链的断裂相关。

E-HTPB-PU 的拉伸应变与荧光强度呈反比, 拉伸变形程度越大, 荧光强度越低, 以此实现了 E-HTPB-PU 在拉伸应变过程中, 所受力学与化学信号关系之间的可视化对应。但在拉伸过程中, 微裂纹的出现伴随着 E-HTPB-PU 分子链的断裂或滑移, 导致 Eu 在裂纹四周的聚集, 因此, 断裂的局部区域荧光强度反而增大。

图 10 为 E-HTPB-PU-15% 的拉伸应力仿真测试结果。从图 10 可以看出, E-HTPB-PU-15% 在仿真模拟拉伸时, 随着拉伸应变的增加, 弹性体靠近中间位置的部分所受到的应力基本呈增加趋势。结合

在实际实验操作过程中,随着拉伸应变的增加,E-HTPB-PU-15%荧光强度呈下降趋势来看(图8),推测受到的应力越大,其荧光强度越低。



图内百分数代表 E-HTPB-PU-15%的应变

图 10 E-HTPB-PU-15%拉伸仿真模拟的应力云图(a)和应变云图(b)

Fig. 10 Stress cloud map (a) and strain cloud map (b) of E-HTPB-PU-15% in tensile simulation test

图 11 为拉伸过程中应变 150%时的 E-HTPB-PU-15%的荧光和 SEM 图。



图 11 应变 150%时的 E-HTPB-PU-15%的荧光和 SEM 图  
Fig. 11 Luminescence and SEM image of E-HTPB-PU-15% at strain 150%

从图 11 可以看出,与仿真结果一致(图 10),拉伸变形程度越大,荧光整体强度越低。但在发生断裂的局部区域,荧光强度反而增大,这可能由于,拉伸过程中微裂纹的出现伴随着 E-HTPB-PU 分子键的断裂或滑移,导致 Eu 在裂纹四周的聚集,这与图 9 中荧光强度分布情况一致。

### 3 结论

以 HTTA、DMPA 为配体,  $\text{Eu}^{3+}$  为中心,制备二羟基修饰的荧光铕配合物  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$ , 将其

作为荧光扩链剂引入 E-HTPB-PU 中。

(1) 结合 FTIR 和  $^1\text{H}$ NMR 表征,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DMPA}$  的化学式为  $\text{Eu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{SF}_3)_3\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4$ 。

(2) E-HTPB-PU 为荧光强度可调控的 HTPB 型聚氨酯弹性体。当硬段含量为 15% 时, E-HTPB-PU-15% 的断裂伸长率可达 1074%, 拉伸强度为 1.21 MPa。

(3) 可视化拉伸应变研究结果表明, E-HTPB-PU 的拉伸应变与荧光强度呈反比, 实现了 E-HTPB-PU 在拉伸应变过程中所受力学与化学信号关系之间的可视化对应。

### 参考文献:

- [1] WANG X L (王新灵), QU H (渠海), SUN D M (孙德梅), *et al.* Study of nano material-modified plastic track[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2016, 44(4): 39-42.
- [2] ZHU Y (朱熠), TENG T (滕腾). Progress in the application of thermoplastic elastomers in automotive industry[J]. Automobile Technology & Material (汽车工艺与材料), 2014(12): 39-45.
- [3] HAGHIGHAT H R, BARIKANI M, MORSHEDIAN J. A modified polyurethane elastomer using polyfunctional HTPB synthesized by *in-situ* nitroxide mediated polymerization of 1,3-butadiene[J]. Journal of Polymer Engineering, 2012, 32: 425-434.
- [4] ATHAR J, SIKDER A K, CHATTOPADHYAY S. Effect of microstructure on HTPB based polyurethane (HTPB-PU)[J]. Journal of Materials Science and Engineering B, 2015, 5:145-151.
- [5] LI L Z, TIAN B, LI L L, *et al.* Preparation and characterization of silicone oil modified polyurethane damping materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(22): 47579-47585.
- [6] TEE Y L, LOO M S, ANDRIYANA A. Recent advances on fatigue of rubber after the literature survey by Mars and Fatemi in 2002 and 2004[J]. International Journal of Fatigue, 2018, 110: 115-129.
- [7] WANG H (王昊), WEI Y T (危银涛). Review of research on rubber fatigue[J]. Tire Industry (轮胎工业), 2015(10): 579-585.
- [8] QIU X W (仇星文). Study on fatigue damage mechanism of tire rubber material and its numerical simulation[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2023.
- [9] LI F Z (李凡珠). Numerical simulation study on fatigue failure and hysteretic heat build-up based on thermo-mechanical coupling approach for natural rubber nanocomposites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2017.
- [10] YONG Z F (雍占福). Preparation of magnetorheological elastomers and fatigue fracture mechanism[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2018.
- [11] Shanxi Chemical Research Institute (山西省化工研究所). Polyurethane elastomers handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2001.
- [12] BONART R. X-ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in segmented urethane elastomers[J]. Journal of Macromolecular Science: Part B, 1968, 2(1): 115-138.
- [13] ZHANG L L (张良良), GUO X Y (郭晓燕), ZHENG L (郑俐), *et al.* Synthesis and properties of polyurethane-polyacrylamide composite fluorescence hydrogels[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(11): 1834-1840, 1847.
- [14] SONG Y K, LEE K H, KIM D M, *et al.* A microcapsule-type fluorescent probe for the detection of microcracks in cementitious materials[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 222: 1159-1165.
- [15] CHEN B (陈博), CHU W D (褚文道). Design of small-molecular fluorescent probe and expectations[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2018, 46(16): 21-22, 35.
- [16] XU D Z, ZHOU X, HUANG Q, *et al.* Facile fabrication of biodegradable lanthanide ions containing fluorescent polymeric nanoparticles: Characterization, optical properties and biological imaging[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 207: 226-232.
- [17] FANG R (方蓉). Preparation and properties of bonded rare earth polymer luminescent materials[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology (湖南工业大学), 2021.
- [18] LIU Y T (刘芸彤). Study on microstructure and dynamic mechanical properties of HTPB-based polyurethane elastomer[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2020.