

文章编号: 1006-9941(2010)02-0167-07

# GAP/HTPB 共混粘合剂体系的力学性能研究

倪冰, 覃光明, 冉秀伦

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 利用端羟基聚丁二烯(HTPB)粘合剂和端羟基叠氮聚醚(GAP)共混,以改善纯 GAP 粘合剂的力学性能;探讨各种固化反应条件对共混粘合剂力学性能的影响;静态拉伸测试结果显示共混胶片的确产生了协同效应,GAP 与 HTPB 质量比 1:1 时,常温下粘合剂拉伸强度可达到 3.833 MPa,最大延伸率可达 593%。动态热机械测试(DMA)结果显示,通过调整固化工艺条件,能够使得 GAP 与 HTPB 本不相容的两相产生反应增容,损耗因子-温度( $\tan\delta-T$ )曲线在  $-60.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近出现单一的玻璃化温度;SEM 照片更从微观形态上印证了以上两点。结果显示,HTPB 与 GAP 共混粘合剂体系具有良好的力学性能,对 GAP 在复合固体推进剂中的应用具有一定的参考价值。

**关键词:** 高分子材料;复合固体推进剂;端羟基叠氮聚醚(GAP);共混改性;反应增容

**中图分类号:** TJ55; V512; TB324

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.010

## 1 引言

GAP 具有能量密度高、安全性好、环境友好、低特征信号等优点,但由于其力学性能方面的缺陷,限制了其作为粘合剂在复合固体推进剂中的运用<sup>[1-2]</sup>。共混是聚合物改性中非常常用和有效的方法之一,为了改善 GAP 粘合剂的力学性能,国内外对 GAP 与其他粘合剂的共混进行了研究,已见报道的有聚乙二醇(PEG)、聚己内酯(PCL)、乙二醇/四氢呋喃共聚醚(PET)、3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷-四氢呋喃共聚醚(BAMO/F)等高聚物,比如刘晶如<sup>[3]</sup>等人通过化学共聚的方法,用 BAMO/F 来改善 GAP 的交联网络结构,胶片的拉伸强度  $\sigma_m$  可达到 1.03 MPa,断裂伸长率  $\varepsilon_b$  达到 505.3%;李平等人<sup>[4]</sup>研究发现 PET 与 GAP 具有纯 GAP 与纯 PET 无法比拟的优越性能,拉伸强度显著提高,延伸率较高;尤其在二者重量比率相近(摩尔数相同)时,强度和延伸率均达到最大: $\sigma_m = 1.06\text{ MPa}$ ,  $\varepsilon_b = 139\%$ ;该体系所有共聚物只有一个  $T_g$ ,而且处于两种纯组份  $T_g$  之间,说明共聚体系是可溶混的;Byoung Sun Min<sup>[5]</sup>则制备了 GAP/PEG 和 GAP/PCL 两种共聚聚氨基酯,以多官能团异氰酸酯/异佛尔酮二异氰酸酯(N-100/IPDI)为复合固化剂,并

且用不同比例的低聚 GAP 和硝酸酯进行增塑。得到两种体系最佳力学性能分别为  $\sigma_m = 2.17\text{ MPa}$ ,  $\varepsilon_m = 253\%$  和  $\sigma_m = 0.83\text{ MPa}$ ,  $\varepsilon_m = 232\%$ 。但是关于 HTPB 和 GAP 的共混研究的报道目前还较少。

GAP 的分子主链是聚醚,侧链是叠氮甲基,它的分子是极性的;HTPB 的分子是非极性的,因此这两种聚合物是不相容的<sup>[6]</sup>。而且两者的密度也存在着较大的差距(GAP  $1.3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , HTPB  $0.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。这些因素使得这两种组分在共混工艺中很容易发生相分离,甚至出现分层的情况。

本工作的基本原理是,选用合适的固化剂、固化催化剂和交联剂,在必要的搅拌下,使 GAP 和 HTPB 两种组分同时发生交联固化反应,达到反应增容的效果,以制得均匀无孔、力学性能优良的粘合剂体系。该研究的重点在于调整各种影响因素,寻找到合适的交联反应速度,使得交联反应的速度大于相分离的速度。

## 2 实验部分

### 2.1 原料

GAP,羟值  $31.92\text{ mg KOH/g}$ ,数均分子量 2874,黎明化工研究院;HTPB,羟值  $38.15\text{ mg KOH/g}$ ,数均分子量 3250,黎明化工研究院;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),分析纯,东京化成工业株式会社;三羟甲基丙烷(TMP),纯度  $\geq 95.5\%$ ,上海试剂一厂;甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),上海试剂一厂;六次甲基二异氰

收稿日期: 2009-08-06; 修回日期: 2009-11-12

作者简介: 倪冰(1985-),男,在读硕士,从事高能推进剂力学性能研究。  
e-mail: nibing03304547@163.com

酸酯(HDI),西安近代化学研究所;多官能团异氰酸酯(N-100),西安近代化学研究所;4-丁二醇(BDO),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,天津市化学试剂一厂;乙酸乙酯,分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

## 2.2 原料的预处理

GAP、HTPB 使用之前在 60℃ 的旋转蒸发器中除水 8 h 以上;按照实验所需比例将 TMP 溶解于 BDO 配成溶剂,并在 50℃ 下的真空除水罐中真空除水 2 h;按一定质量比将 DBTDL 或 TPB 溶于乙酸乙酯配成溶液作为固化催化剂。

## 2.3 GAP/HTPB 胶片的制备

GAP/HTPB 共混工艺采用一步法,将所有的组分称量后,一次性投入到反应容器中,反应容器安装有搅拌桨,并接有循环水真空泵,置于恒温加热器加热的水槽中,这些设备为共混工艺提供必需的搅拌、真空环境和确定的反应温度。

## 2.4 测试与表征

### 2.4.1 弹性体胶片静态力学性能测试

将固化完后的弹性体胶片制成标准哑铃型,采用 Instron-4505 型材料试验机测试试样的拉伸强度和延伸率,方法依据 GJB770B-2005,拉伸速率 500 mm·min<sup>-1</sup>,测试温度为 233.0, 293.0, 323.0 K。

### 2.4.2 动态热机械性能测试(DMA)

选用 TA DMA2980 型仪器动态力学仪,并采用单悬臂夹具,试样尺寸为 30 mm × (12 ~ 13) mm × (3 ~ 4) mm,频率 1 Hz,振幅 5 μm,温度范围 -120 ~ 50℃,步进式升温,温度步长 2℃·min<sup>-1</sup>。

### 2.4.3 微观形态观察

扫描电镜分析(SEM),将样品的平整切面进行喷金处理,再置于电镜下观察表面形貌。

### 2.4.4 凝胶分数的测定

将重为  $W_1$  样品粉碎成尺寸约 0.5 mm × 2 mm × 2 mm 的碎片,置于滤纸制成的漏斗中,放入索氏提取器,以乙酸乙酯为溶剂,在约 75℃ 下恒温加热进行回流约 8 h,提取出试样中的溶胶部分。提取后的试样恒温干燥 8 h 后称重  $W_2$ ,凝胶分数(%)  $G = (W_1 - W_2) / W_1$ 。

### 2.4.5 哈克流变仪

以 Thermo Haake Rheostress 300 型流变仪测试 GAP 与 HTPB 在不同催化剂的催化下固化过程中的粘度变化,以此比较固化反应速度的快慢。PP35 Ti 锥形转头,50℃ 下,转速在 300 s 内从 0 r·s<sup>-1</sup> 递增到

20 r·s<sup>-1</sup>。每一个数据点都取转速为 10 r·s<sup>-1</sup> 时所对应的粘度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 粘合剂体系力学性能影响因素

#### 3.1.1 固化剂种类的影响

固化剂的种类对聚氨酯反应有着很大的影响,对聚氨酯胶片的力学性能也有着很大的影响。选用 HDI、TDI、IPDI、N-100 四种固化剂,对于性质稳定的 HTPB 来说,四种固化剂都能够与之稳定反应得到致密无孔的胶片;但是 GAP 的情况却完全不同,只有 N-100 和 GAP 反应能制得无孔的胶片从而测得力学性能,如表 1 所示。而 GAP 与 N-100 固化所得胶片力学性能很差,常温下  $\sigma_m = 0.467$  MPa,  $\varepsilon_m = 141\%$ 。以上结果和相关文献[7]报道基本一致。

表 1 各种固化剂与 GAP 反应现象

Table 1 Reaction phenomena of GAP cured with different curing agents

curing agent	phenomenon of curing reaction	behavior of cured matrices
HDI	foams	few holes; phase separation
tdi	foams; rapid viscosity growth	holes
ipdi	foams	holes; soft
N-100	few foams	no holes; brittle; low strength

但如果将 HTPB 和 GAP 按一定的比例共混,以上四种固化剂与之反应都可以得到无孔的胶片。可见将 HTPB 与 GAP 共混,在一定程度上改善了 GAP 作为粘合剂的工艺稳定性。四种固化剂都在同样的条件下制得胶片的力学性能见表 2。由表 2 可知,不同的固化剂对共混体系力学性能的影响很明显, HDI 与 N-100 在强度方面要明显优于 TDI 和 IPDI,而在延伸率方面则 HDI 和 IPDI 明显优于 TDI 和 N-100,其中又以 IPDI 固化的共混胶片体系断裂延伸率最佳。

表 2 GAP/HTPB 共混体系在四种固化剂下的力学性能

Table 2 Mechanical properties of GAP/HTPB blend binders cured by four different curing agents

curing agent	$\sigma_m$ /MPa			$\varepsilon_m$ /%		
	-40℃	20℃	50℃	-40℃	20℃	50℃
HDI	unbroken	1.04	0.602	>500	414	251
N-100	5.60	1.11	0.874	440	109	89.5
TDI	3.37	0.673	0.499	566	191	138
IPDI	unbroken	0.639	0.337	>500	851	563

Note: All data are obtained under the reaction condition:  $m(\text{GAP})/m(\text{HTPB}) = 30:70, R=1$ .

### 3.1.2 催化剂量的影响

由于 GAP 与 HTPB 两种高聚物的热力学不相容性,使得两种组分在固化工艺过程中会产生自发的相分离,而机械搅拌正是通过施加外来的能量以阻碍自发相分离,从而使两相之间达到较小的相畴。但机械搅拌产生的均匀性是可逆的,要长久维持这种状态必须依靠化学反应。正如前文提及,使聚氨酯反应形成网络的速度大于相分离的速度,就能得到所预期的结果。为此,利用哈克流变仪考察了推进剂生产工艺中最常用的两种催化剂 T-12 与 TPB 分别对 GAP/IPDI、HTPB/IPDI 两固化体系的催化效果。由图 1 可知,从反应速度看,T-12 相较于 TPB 响应更灵敏,催化效果更好,也更加适合本研究的要求。但值得注意的是,从工艺性能方面的要求出发,固化剂浓度也不能过高,否则粘度增加过快不利于工艺操作。经过一系列探索,发现当 T-12 与粘合剂体系质量比在 0.05‰~0.15‰ 的范围时,既能达到所需的反应速度,又不会使粘度增加过快。制得的胶片质地均匀,不存在宏观相分离。

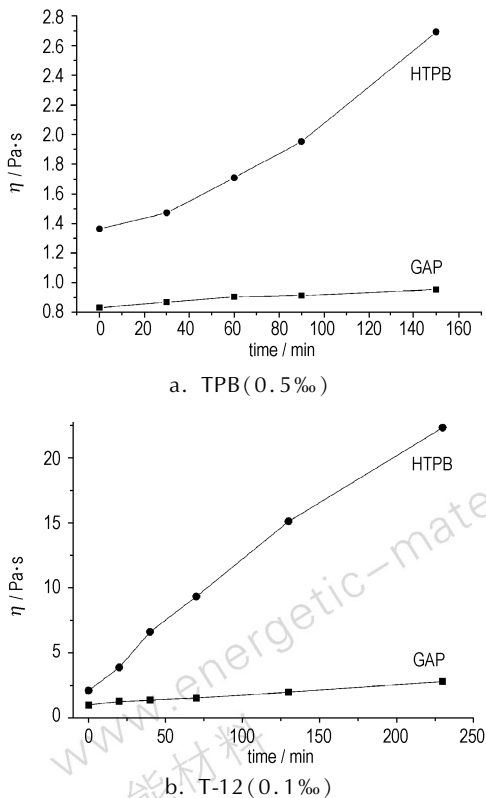


图 1 不同催化剂对 GAP/IPDI 与 HTPB/IPDI 体系的催化效果  
Fig. 1 Effects of different catalysts on GAP/IPDI and HTPB/IPDI reaction systems

基于催化剂浓度对粘合剂工艺性能的影响,初步确定 T-12 催化剂浓度的适宜范围 0.05‰~0.15‰。

而除了工艺性能,催化剂浓度变化对共混粘合剂体系力学性能的影响也需要考察,实验结果见表 3。可以发现随着 T-12 浓度的增加或者 TPB 的加入,体系力学性能存在一定波动,没有表现出规律性,特别是低温、高温下的拉伸强度和常温下最大延伸率波动较小,因此催化剂浓度变化对粘合剂体系力学性能的影响没有对工艺性能的影响那么突出与明显,即在选择催化剂浓度的时,主要考虑的还是工艺操作性能。

表 3 不同固化催化剂浓度下共混粘合剂体系的力学性能

Table 3 Mechanical Properties of blend matrices with different concentrations of catalyst

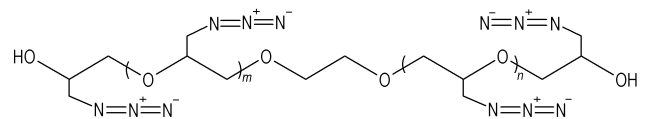
concentration of T-12 / ‰	$\sigma_m$ / MPa			$\varepsilon_m$ / %		
	-40 °C	20 °C	50 °C	-40 °C	20 °C	50 °C
0.05	16.655	4.357	1.896	271	339	203
0.1	14.920	4.122	1.864	264	351	232
0.15	11.020	3.358	1.754	161	352	308
0.1(0.1) <sup>1)</sup>	16.069	4.326	2.400	183	343	278

Note: 1) Catalyzed by T-12 ( $w=0.1\%$ ) and TPB ( $w=0.1\%$ ). The data in the bracket means the reaction was catalyzed by TPB (0.1‰) meanwhile.

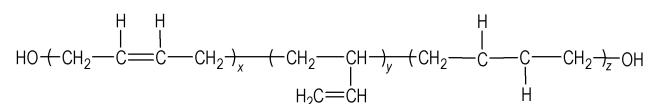
All data are obtained under the reaction condition:  $m(\text{GAP})/m(\text{HTPB})=1:1$ ,  $m(\text{BDO}/\text{TMP}=1:1)/m(\text{GAP}+\text{HTPB})=5\%$ ,  $R=1.2$ .

### 3.1.3 固化参数 R 值的影响

固化参数关系到聚氨酯反应的程度,特别是在两种反应活性不同的预聚物存在的情况下,是对共混体系力学性能有着重要影响的一个因素。由 3.1.2 节的哈克流变仪测试的固化过程粘度变化(图 1)可以看出,在同样的固化条件下,HTPB 比 GAP 反应速度明显快很多,这应该是由 HTPB 中 70% 的羟基是烯丙基伯羟基所致,见 Scheme 1,而 GAP 中的羟基是仲羟基(见 Scheme 2)。根据文献报道[8],这两种羟基在同样的反应环境下,烯丙基伯羟基与异氰酸基的反应活性比仲羟基高 9~12 倍。



Scheme 1



Scheme 2

另外,通过索氏提取器可以测的不同 R 值下粘合剂胶片的凝胶分数,如图 2 所示。凝胶分数随着 R 值

的增大,先逐渐变大,到达一个峰值之后,又有下降的趋势。在  $R$  值不足时,固化反应率很低,特别是反应效率低的 GAP 大部分不能够转化为聚氨酯网络,因此拉伸强度不高,而且线性 GAP 有一定的增塑作用(低温下 GAP 为玻璃态,除外)<sup>[5]</sup>,体系的最大延伸率并不低(表 4);随着  $R$  值增大,HTPB 和 GAP 在充足的异氰酸酯中反应,特别是 GAP 能够更多地转变为聚氨酯网络,分子链间的氢键作用加强,拉伸强度进一步提高。拉伸强度开始上升,而没有 GAP 的增塑使得常温、高温最大延伸率下降; $R$  值进一步变大,意味着体系中异氰酸酯过剩,反应体系总质量一定的情况下,参加固化反应的比例下降,凝胶分数反而会下降。而固化反应更加彻底,链的增长更完善,因此最大延伸率有所回升。

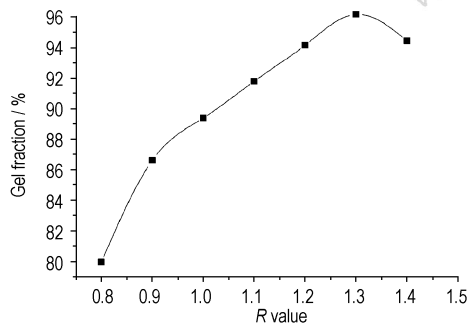


图 2 不同  $R$  值下共混粘合剂体系的凝胶分数

Fig. 2 Gel fractions of blend matrices with different  $R$  value

表 4 固化参数对共混粘合剂体系力学性能的影响

Table 4 Effects of the NCO/OH equivalent ratio ( $R$  value) on the mechanical properties of blend matrices

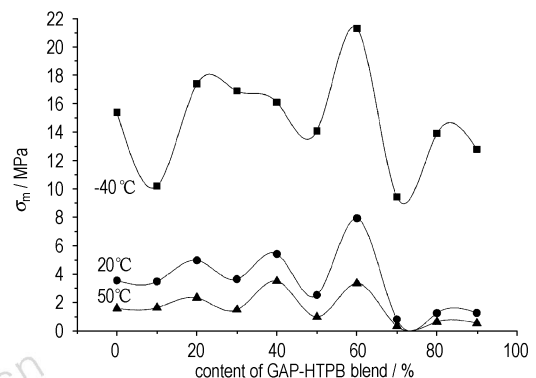
NCO/OH equivalent ratio	$\sigma_m$ /MPa			$\varepsilon_m$ /%		
	-40 °C	20 °C	50 °C	-40 °C	20 °C	50 °C
0.8	unbroken	4.08	1.53	>500	484	392
0.9	10.6	4.28	1.60	545	605	525
1.0	16.9	3.64	1.49	570	350	201
1.1	14.7	3.23	1.47	563	300	169
1.2	unbroken	4.56	1.97	>500	468	386
1.3	16.5	7.23	2.45	507	492	266
1.4	14.8	8.12	3.21	454	561	444

Note: All data are obtained under the reaction condition:  $m$  (BDO/TMP = 1 : 1) /  $m$  (GAP + HTPB) = 5%, catalyzed by T-12 ( $w = 0.1\%$ ),  $m$  (GAP) /  $m$  (HTPB) = 30 : 70.

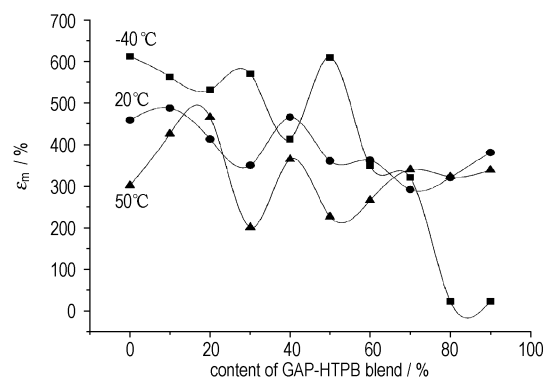
### 3.1.4 组分比 GAP/HTPB 的影响

图 3 是组分比对共混粘合剂体系力学性能的影响关系。GAP/HTPB 粘合剂体系随着 GAP 含量的增加,最大延伸率总体呈现出下降的走势,而拉伸强度呈现出两头小,中间大的总体走势。从粘合剂均聚物分子结构来看,GAP 具有较大的侧链,一方面使其承载

原子数减少,例如相对分子量为 3000 的 GAP 粘合剂主链骨架上仅有约 90 个承载原子,而同等分子量 HTPB 却有 200 多个;另一方面大侧链对链旋转的阻碍作用变大,因而链的柔顺性差。HTPB 主链是聚丁二烯结构,支链极少,因而柔顺性优越<sup>[9]</sup>。因此最大延伸率会随着 GAP 的增多呈现下降的总体走势。从分子间作用来看,GAP、HTPB 分别与异氰酸酯反应分别生成聚醚聚氨酯与聚烯烃聚氨酯,聚醚聚氨酯由于主链上具有许多醚键,硬段的-NH 不仅可以与硬段本身含有的羰基形成氢键,也可以和软段的醚基形成氢键<sup>[10]</sup>。聚烯烃聚氨酯分子中软段不能提供形成氢键所要求的强电负性元素,氢键只能在硬段之间形成,氢键有助于硬段聚集形成硬段微区,溶于软段相中的硬段由于无氢键形成而处于自由态。HTPB 的软硬段间相互作用力小于 GAP。所以强极性的 GAP 的增多,分子链段间作用力变强使得拉伸强度能够有一定改善,但是 GAP 进一步增多,由于大侧链的存在,分子链间缠结少,拉伸强度又会表现下降的走势。



a. relationship of  $\sigma_m$  and content of GAP



b. relationship of  $\varepsilon_m$  and content of GAP

图 3 组分比对共混粘合剂体系力学性能的影响

Fig. 3 Effects of content of GAP in GAP/HTPB blend on mechanical properties of blend matrices

$m$  (BDO/TMP = 1 : 1) /  $m$  (GAP + HTPB) = 5%,  $R = 1.0$ , T-12 ( $w = 0.1\%$ )

同时,拉伸强度与最大延伸率随着 GAP 含量变化表现出并不是单调上升或者单调下降,而是存在着一定的波动。这些波动的存在是由于 GAP/HTPB 粘合剂是一个十分复杂错综的固化反应体系,接枝、嵌段、半互穿等多种聚合形式可能共存,多层次的反应形式导致复杂的网络结构,从而使得 GAP/HTPB 粘合剂体系力学性能随 GAP 量变化的规律性不突出。

特别值得注意的是共混粘合剂的低温力学性能。本研究所用 GAP 的玻璃化温度在  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右,HTPB 的玻璃化温度在  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右。所以在  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, GAP 应呈玻璃态,HTPB 呈橡胶态,两种相态互补共存使得粘合剂体系表现出了十分优异的力学性能,由图 3a 可见低温拉伸强度普遍在  $10\sim 20\text{ MPa}$  的范围内,特别是  $m(\text{GAP})/m(\text{HTPB})=60:40$  和  $90:10$  时,分别达到  $21.3, 22.8\text{ MPa}$ 。

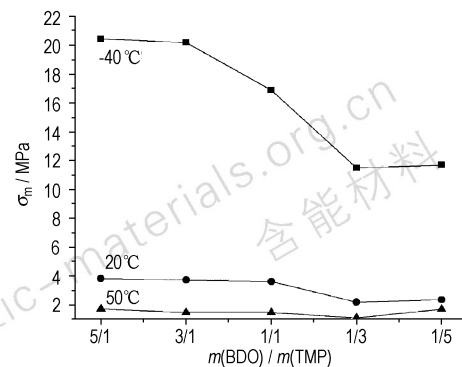
### 3.1.5 交联剂的影响

固化体系中,交联剂对体系力学性能也起到至关重要的作用。选用三羟甲基丙烷(TMP)和 1,4-丁二醇(BDO)两种醇类作为改善体系力学性能 of 的交联剂。在保持交联剂总量不变的前提下,调整 BDO 和 TMP 的质量比,粘合剂体系力学性能变化如图 4 所示。由图 4 可以发现,BDO/TMP = 5 : 1 时,共混粘合剂拉伸强度达到  $3.833\text{ MPa}$ ,最大延伸率达到  $593\%$ ,随着 BDO 量的减少,TMP 量增多,在去除实验偶然误差的基础上,强度和延伸率总体上呈现递减的趋势。可见,对于 GAP/HTPB 粘合剂体系来说,当  $R=1.2$ ,TMP 与 BDO 的总质量占粘合剂体系质量  $5\%$  时,BDO 对体系力学作用的贡献比 TMP 更加重要一些。这应该是由于选用的 GAP 和 HTPB 的数均分子量都只有  $3000$  左右,主链的分子数较少,BDO 的扩链作用使得链长度增加,构象数目增多,柔顺性相应改善;TMP 的交联作用使得链的柔顺性下降,刚性加强<sup>[11]</sup>。TMP 量的增加使得刚性加强会对粘合剂的拉伸强度产生正面影响,而 BDO 的减少使得主链变短会对粘合剂拉伸强度产生负面影响,这两种效果中和后,实验结果表明后者占了主要地位,拉伸强度整体上呈现了下降趋势。而 TMP 量的增多,BDO 量的减少分别使得网络结构中交联点增多,链长度下降,这两个因素都可能促使粘合剂最大延伸率下降。

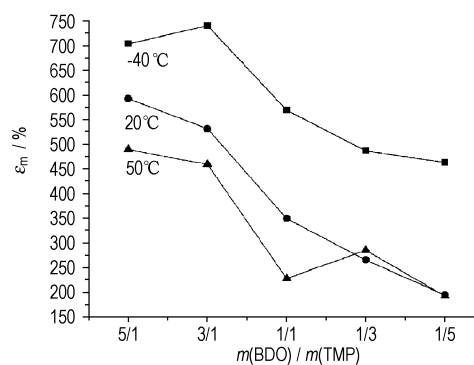
### 3.2 粘合剂体系的溶混性

确定聚合物共混物的溶混性,最常用的方法之一是测定共混物玻璃化转变温度。可溶混的聚合物共聚物,显示单一的玻璃化温度,该温度介于两共混组分的

$T_g$  之间,其转变的突然性与共混组分相似;反之则会出现两个玻璃化温度。



a. curves of  $\sigma_m$  vs. BDO/TMP



b. curves of  $\epsilon_m$  vs. BDO/TMP

图 4 交联剂对共混粘合剂体系力学性能的影响

Fig. 4 Effects of cross-linker on the mechanical properties of blend matrices

$m(\text{GAP})/m(\text{HTPB})=50:50, T-12 (w=0.1\%)$ ,  $R=1.2$ ,  $m(\text{BDO}+\text{TMP})/m(\text{GAP}+\text{HTPB})=5\%$

DMA 是测定聚合物玻璃化温度常用的手段之一,由此可以得到储能模量、损耗模量、损耗因子随温度的变化曲线,从其中的数值突变性可以得到高聚物玻璃化温度<sup>[12]</sup>。而损耗因子-温度 ( $\text{Tan}\delta-T$ ) 变化曲线最常用来断定  $T_g$ 。不同共混粘合剂体系的 DMA 曲线如图 5 所示。由图 5 可知,  $R=0.9$  时,可以看出  $\text{Tan}\delta-T$  曲线在  $-60.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $-33.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右有两个峰,分别对应着 HTPB 与 GAP 两相的玻璃化温度,说明这两相混溶性不佳。当  $R=1.4$  时,只出现  $-60.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右出现一个峰,说明  $R$  值的增大使得反应更加彻底,可能两相之间的嵌段和接枝现象更加明显,强制相容加强,从而使溶混性改善。

从高聚物-溶液理论来说,共混高聚物也是一种溶液。使共混高聚物达到热力学上的完全溶混,其混合自由能  $\Delta G_M$  必须小于零,但与聚合物和溶剂混合的情况不同,由于高聚物分子链节间的连接互相牵连,使其混

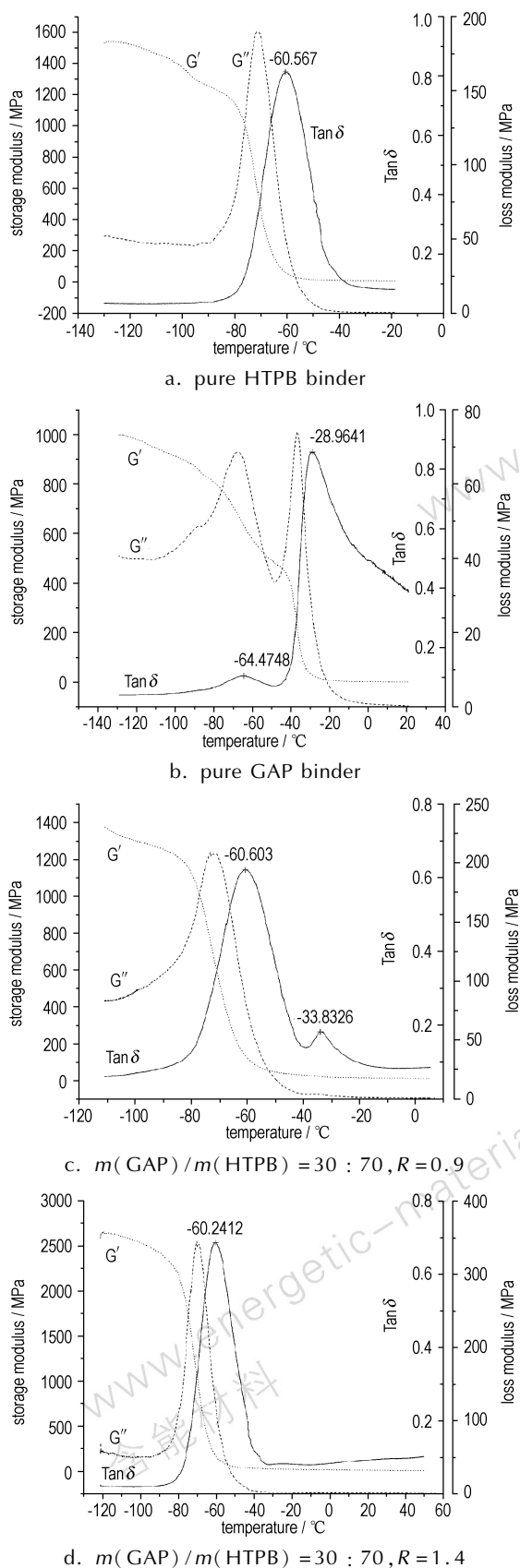


图5 不同共混粘合剂体系的DMA曲线

Fig. 5 The DMA curves of different blend binders

合熵  $\Delta S_M$  很小;混合过程又常为吸热过程,因而一般情况下  $\Delta F_M > 0$ ,因而绝大部分高分子-高分子混合物都不能达到分子水平的混溶,或者说不相容的,而是形成非均相的混合物。在不完全相容的高分子-高分子混合物中,相容性的概念是指两相互溶的程度,即相畴的大小。相畴越大,溶混性越差;相畴越小,溶混性越好。

而 GAP 和 HTPB 共混也是如此,在固化反应不充分 ( $R = 0.9$ ) 的情况下,不相容的两相会自发产生相分离,相畴较大。在固化比较完全 ( $R = 1.2$ ) 的情况下,两种高分子之间的嵌段和接枝反应更加频繁,生成的高分子部分链段和 GAP 相相容,部分链段和 HTPB 相相容,这促使 GAP 和 HTPB 溶混性改善,相畴变小。

尽管两种粘合剂在使用前都已严格除水,但由于 GAP 是一种端羟基聚醚,且含有叠氮甲基这种强极性的侧链,而且实验设备相对简易,在投料与转移等过程中都可能因接触空气而吸附一定量的水分,这使得胶片制备过程中一部分异氰酸酯被水分消耗,而不能为网络结构做出贡献。因此  $R$  值对混溶性及网络结构影响明显。

### 3.3 粘合剂体系的微观形态

在放大 1000 倍的扫描电镜下,发现同样条件下 ( $\text{GAP}/\text{HTPB} = 3 : 7, T-12$  浓度 0.1%, 交联剂 BDO/TMP = 1 : 1, 浓度 5%), 固化参数值分别是  $R = 0.8$  (图 6a) 和  $R = 1.4$  (图 6b) 的胶片存在着明显的差别。虽然两者在肉眼都观察不到相分离,但放大 1000 倍后可发现前者的 GAP 和 HTPB 存在着明显的相分离,连续相是 HTPB, 圆点状的分散相(其中的少量气孔应该是切断过程中刀片的摩擦力使得较小的分散相脱落造成的)是 GAP; 后者已经不存在这种相分离现象,这应该是由于  $R$  值增大使得固化反应更加彻底,交联网络形成更加完善,反应增容效应更加明显。这和前文所提及的固化参数对力学性能的影响是相互印证的,也进一步说明固化参数  $R$  对共混粘合剂体系有着重要的影响。

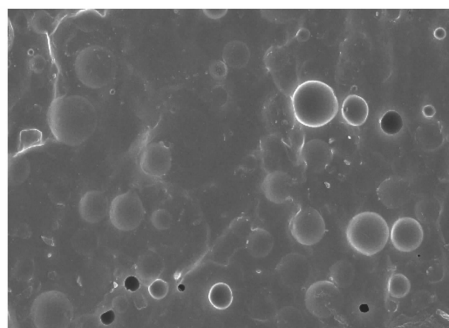
## 4 结论

(1) HTPB 与 GAP 两种粘合剂共混,能够获得优良的力学性能,当  $m(\text{GAP})/m(\text{HTPB}) = 1 : 1, R = 1.2, m(\text{BDO}/\text{TMP} = 5 : 1)/m(\text{GAP} + \text{HTPB}) = 5\%$  的条件下,粘合剂拉伸强度达到 3.833 MPa,最大延伸率达到 593%。

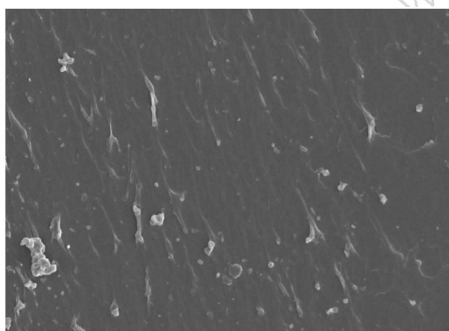
(2) 共混粘合剂体系的力学性能受组分比、交联剂、固化参数、固化剂种类影响明显,表现出一定的规律性;催化剂种类和浓度对固化工艺有影响,但是在满足工艺

要求的前提下,并不对体系力学性能产生显著影响。

(3) HTPB 与 GAP 是热力学不相容的,但合适的条件下,可通过化学反应达到强制相容的状态,显示单一的玻璃化温度,这与体系的微观形态是互相一致的。



a.  $R = 0.8$



b.  $R = 1.4$

图 6 不同固化参数值的共混胶片 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of blend binders with different  $R$  value

#### 参考文献:

- [1] 庞爱民,郑剑. 高能固体推进剂技术未来发展展望[J]. 固体火箭技术, 1997,27(4): 289-293.  
PANG Ai-min, ZHENG Jian. Prospect of the research and development of high energy solid propellant technology[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1997,27(4): 289-293.

- [2] 杨可喜. 叠氮复合固体推进剂技术研究[J]. 上海航天, 1998(5): 44-50.  
YANG Ke-xi. Study on azide composite solid propellant techniques[J]. *Aerospace Shanghai*, 1998(5): 44-50.
- [3] 刘晶如,罗运军,杨寅. GAP 推进剂粘合剂固化体系力学性能的研究[J]. 精细化工, 2007,24(10): 1128-1131.  
LIU Jing-ru, LUO Yun-jun, YANG Yin. Study of mechanical properties of gap propellant binder curing system [J]. *Fine Chemicals*, 2007,24(10): 1128-1131.
- [4] 李平,陈强,李旭利. GAP 粘合剂系统力学性能研究[D]. 西安: 西安近代化学研究所, 1998.
- [5] Byoung Sun Min. Characterization of the plasticized GAP/PEG and GAP/PCL block copolyurethane binder matrices and its propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(2): 131-138.
- [6] Suresh Mathew, S K Manu, T L Varghese. Thermomechanical and morphological characteristics of cross-linked GAP and GAP-HTPB networks with different diisocyanates[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008,33(2): 146-152.
- [7] 武湃. GAP 贫氧推进剂热分解特征与燃速相关性研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2002.
- [8] 刘晶如,罗运军,杨寅. GAP 贫氧推进剂固化气孔问题研究[J]. 固体火箭技术, 2008,31(1): 72-74.  
LIU Jing-ru, LUO Yun-jun, YANG Yin. Study on pore problem of GAP low-oxygen propellant during curing process[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008,31(1): 72-74.
- [9] 陈文厦,郑邯勇,王树峰,等. 叠氮类含能粘合剂研究进展[J]. 船舶防化, 2007(2): 1-5.  
CHEN Zhi-sha, ZHENG Han-yong, WANG Shu-feng, et al. Status and advance of azide energetic binders [J]. *Chemical Defence on Ships*, 2007(2): 1-5.
- [10] 赵孝彬,张小平,郑剑,等. 聚合物共混物的相容性及相分离[J]. 高分子通报, 2001,4(8): 75-80.  
ZHAO Xiao-bin, ZHANG Xiao-ping, Zhen Jian, et al. Compatibility and phase separation of polymer blends [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2001,4(8): 75-80.
- [11] 金日光,华幼卿. 高分子物理(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [12] Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. Polymer-polymer miscibility [M]. Academic Press: Inc. America,1979: 115-131.

## Mechanical Properties of GAP/HTPB Blend Binders

NI Bing, QIN Guang-ming, RAN Xiu-lun

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

**Abstract:** Glycidyl azido polymer (GAP) was modified with hydroxy terminated polybutadiene (HTPB) to improve the mechanical properties of GAP. Effects of different reaction conditions on mechanical properties of blend binders were discussed. Static tensile test results show synergy effect on mechanical properties of blend binders, and tensile strength and maximum elongation could reach 3.833 MPa and 593% while weight ratio of GAP and HTPB is 1 : 1.  $\text{Tan}\delta$ - $T$  curve from dynamic thermomechanical analysis shows single glass transition temperature near  $-60.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , implying that reactive compatibilization of immiscible GAP/HTPB blend binders could be got by controlling the curing reaction conditions. Micromorphology of GAP/HTPB blend binders displayed in SEM photos formed corroborating with the former two conclusions. In a word, HTPB/GAP blend binders with excellent mechanical properties possessed a good prospect for applications of GAP in composite solid propellants.

**Key words:** polymer materials; composite solid propellant; glycidyl azide polymer (GAP); blending modification; reactive compatibilization

CLC number: Tj55; V512; TB324

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.010