复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 4 期 8 月 2009 年
Vol. 26 No. 4 August 2009

文章编号：1000-3851(2009)04-0074-05

铜粉的改性及其在聚氨酯基低红外发射率复合涂层中的应用

余慧娟，徐国跃*，罗 艳，邵春明，谭淑娟
（南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 211100）

摘 要： 使用 γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)作为偶联剂，对铜粉(Cu)进行了表面化学改性；研究了采用不同偶联剂浓度改性 Cu 粉时对 50%Cu/聚氨酯(PU)复合涂层力学性能、红外发射率、耐腐蚀性能的影响，并对其影响机制进行了分析。结果表明：经过改性后，硅烷偶联剂接枝于 Cu 粉表面。与未改性样品比较，适当硅烷偶联剂浓度改性的 50%Cu/PU 涂层在 8～14 μm 波段的红外发射率仍然保持很低(0.1)；涂层力学性能有较大的提高，附着力从 2 级增加到 1 级，铅笔硬度由 4 H 增加到 6 H，两者均达到最高级；在保持涂层红外发射率不变的前提下，涂层耐碱、酸、盐时间分别从 1、50、10 h 改善到 90、60、50 h；分析认为 Cu 粉的改性改善了其与聚氨酯界面的相容性及涂层致密性。

关键词： 铜粉；偶联剂；复合涂层；发射率；力学性能；耐腐蚀性能
中图分类号： TQ630；TB43 **文献标志码：** A

Modification of Cu and its application in polyurethane low infrared emissivity composite coating

YU Huijuan, XU Guoyue*, LUO Yan, SHAO Chunming, TAN Shujuan
(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 211100, China)

Abstract: Copper powder (Cu) pigment was modified with silane coupling agent (KH550) as modifying agent. The effect and mechanism of Cu pigment modified with different coupling agent concentrations on mechanical property, infrared emissivity and corrosion resistance property of 50%Cu/polyurethane (PU) composite coatings were investigated in detail. The results indicate that the Cu pigment is modified by silane coupling agent successfully. Compared to that of Cu pigment without modification, low infrared emissivity 50%Cu/PU composite coatings treated with a suitable coupling agent concentration still keep the low value of 0.1 in 8～14 μm. However, the adhesion of the coatings is improved from grade 2 to grade 1; the hardness is increased from 4 H to 6 H. The anti-alkaline, anti-acid and anti-salt times are improved from 1 h to 90 h, 50 h to 60 h, 10 h to 50 h before the emissivity of the coatings is increased, respectively. The modification of Cu improves the interfacial compliance between Cu and PU, and results in higher compactness of the coating.

Keywords: copper powder; coupling agent; composite coating; emissivity; mechanical property; corrosion resistance property

20 世纪 70 年代以来，随着红外探测器的广泛应用及图像处理过程的日益精确，以降低和削弱敌方红外探测设备效能为目的的红外隐身技术越来越受到世界各国政府和科研人员的重视[1-5]。其中红外隐身涂料由于具有制造和施工方便、成本低、应用不受几何形状限制等特点，在热红外隐身技术研究中占有重要的地位[6-9]。

低红外发射率涂料的研制是红外隐身涂料发展的一大难点。本文作者曾经报道了在 8～14 μm 波段红外发射率低至 0.14 的涂料的制备[10]，认为将其作为目标保护涂料将获得良好的红外隐身效果。然而所制备的低红外发射率涂层体系因其高的填料填充比，使涂层力学、耐腐蚀性能下降[11]。因此，在保证红外发射率低的前提下，实现红外涂层的优

收稿日期： 2008-06-30；**收修改稿日期：** 2008-11-17
基金项目： 武器装备预研项目(51410040305HK0214)；国家自然科学基金重大研究计划(90505008)；973(xxxxx03zt2-06-ZZT2)
通讯作者： 徐国跃，教授，博士生导师，从事功能材料研究 E-mail：xuguoy@nuaa.edu.cn

良工程应用性能是本文作者的研究重点。

材料力学、耐腐蚀性很大程度取决于树脂与填料界面的结构[12]，改善两者界面的性质有利于涂层性能的提高[13-14]。硅烷偶联剂 KH550 是一种能改善聚合物与填料之间界面作用的化合物。其一端含有易于水解的基团(乙氧基)，可与金属表面的羟基或水反应生成共价键，另一端含有氨基，可与聚合物通过氢键相互作用，增强铜粉与聚合物的界面强度。从而提高复合材料的综合性能[15-16]。

本文作者以经过表面改性的 Cu 粉颗粒为填料，选择目前常用于飞机蒙皮的保护漆聚氨酯为黏合剂，制备了 Cu/PU 复合涂层，研究了 Cu 粉经偶联剂改性后对复合涂层力学性能、涂层红外发射率及耐蚀性能的影响，并针对 Cu 粉改性对低发射率涂层性能产生影响的作用机制进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚氨酯(PU)；Cu 粉；γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)，分子结构为 $NH_2C_3H_6Si(OC_2H_5)_3$；丙酮。

1.2 实验过程

将一定量的 Cu 粉加入丙酮中，采用超声波方法预分散 10 min。然后逐滴滴加不同浓度的硅烷偶联剂 KH550/丙酮溶液，在 40℃下使用超声波方法处理 30 min，对其进行液相表面化学改性。之后过滤，用丙酮洗涤，真空干燥，制得样品。分别选择体积比为 0.01∶1、0.02∶1、0.04∶1、0.06∶1、0.08∶1的 KH550/丙酮溶液对 Cu 粉进行表面化学改性处理，制得的铜粉改性样品标记为 Cu1、Cu2、Cu3、Cu4、Cu5，未改性铜粉标记为 Cu0。

在聚氨酯中，分别加入质量分数为 50%的不同浓度硅烷偶联剂改性得到的 Cu0、Cu1、Cu2、Cu3、Cu4、Cu5，混合搅拌→加入固化剂→混合→超声振荡→涂片→室温固化 3 天，制得 Cu/PU 复合涂层样品，分别命名为 50% Cu0/PU、50% Cu1/PU、50% Cu2/PU、50% Cu3/PU、50% Cu4/PU、50% Cu5/PU 涂层。

将试验涂层样板分别浸入到 10% NaOH、10% H_2SO_4、3% NaCl 腐蚀溶液中(GB/T 1763－79)。待达到规定浸泡时间后取出样板，水洗除腐蚀物，吹干，测量涂层发射率。

1.3 分析表征

采用中科院上海技术物理研究所研制的 IR－2 双波段发射率测量仪测量涂层在 8～14 μm 波段的红外发射率。用荷兰 Quanta 200 扫描电子显微镜对样品形貌进行表征。样品的红外吸收光谱通过美国 PE 公司 Spectrum GX－Ⅲ型傅里叶变换红外光谱仪测试获得。按 GB/T 1720－79，采用漆膜附着力实验仪测量涂层附着力；按 GB/T 1739－96，采用漆膜铅笔划痕硬度实验仪测量涂层硬度；按 GB/T 1732－79，采用漆膜冲击力实验仪测量涂层冲击力。

2 结果与讨论

2.1 Cu 粉的改性

改性前后 Cu 粉的 SEM 如图 1 所示。从图 1 可见，该 Cu 粉为径厚比很大的片状粉体，很难观

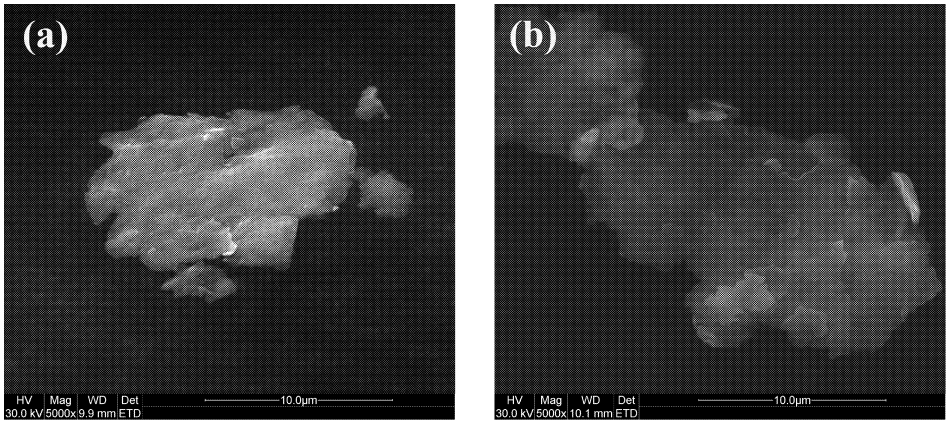


图 1 改性前(a)及改性后(b)Cu 粉的 SEM

Fig. 1 SEM images of copper powder before modification (a) and after modification (b)

察到硅烷偶联剂在 Cu 粉表面的包覆，因此对其进行 FTIR 测试。图 2 为改性前后 Cu 粉的红外光谱图。由图 2 曲线 a 可见，Cu 粉在 3467.50 cm^{-1} 出现一吸收峰，说明 Cu 粉表面存在—OH，这可能是由于暴露在空气中的 Cu 粉被部分氧化的结果，可以通过化学改性的方法对其表面进行修饰；由图 2 曲线 b 可见，在 1558.46 cm^{-1} 处出现了—NH_2 的 N—H 键弯曲振动吸收峰，在 1062.55 cm^{-1} 处有 Si—O—M(M═Si，Cu)键的吸收峰，说明硅烷偶联剂 KH550 已经通过共价键的方式接枝到 Cu 粉表面。

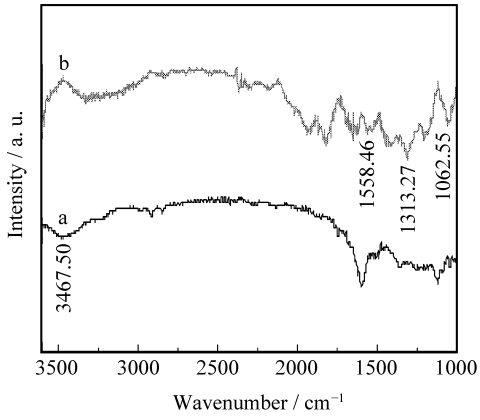


图 2　改性前(a)及改性后(b)Cu 粉的 FTIR 谱图

Fig. 2　FTIR spectra of copper powder before modification (a) and after modification (b)

2.2　Cu 粉的改性对 50%Cu/PU 复合涂层力学性能的影响

表 1 为 Cu 粉改性前后对 50%Cu/PU 复合涂层力学性能的影响。

表 1　Cu 粉改性前后对 50%Cu/PU 复合涂层力学性能的影响

Table 1　Effect of treated and untreated copper powder on mechanical properties of 50%Cu/PU composite coatings

	Volume ratio of KH550/acetone	Hardness/H	Adhesion/grade	Impact resistance/(kg·cm)
50%Cu0/PU	0.00	4	2	>50
50%Cu1/PU	0.01	6	1	>50
50%Cu2/PU	0.02	6	1	>50
50%Cu3/PU	0.04	6	1	>50
50%Cu4/PU	0.06	6	1	>50
50%Cu5/PU	0.08	6	1	>50

从表 1 可以看出，相对于未经改性 Cu 粉制备的涂层 50%Cu0/PU，由不同浓度偶联剂改性后 Cu 粉制备的复合涂层其力学性能都得到了明显的改善，如硬度由 4 H 增加到 6 H(最高级)，附着力从 2 级增加到 1 级(最高级)。这主要是由于经过改性的复合涂层依靠 Cu 粉表层的偶联剂将其与 PU 化学键结合起来，促进了两者的相容性，增大了两者之间的界面作用，使涂层力学性能提高。

2.3　Cu 粉的改性对 Cu/PU 复合涂层红外发射率的影响

表 2 为 Cu 粉改性前后对 Cu/PU 复合涂层红外发射率的影响。

表 2　Cu 粉改性前后对 Cu/PU 复合涂层红外发射率 ε 的影响

Table 2　Effect of treated and untreated copper powder on emittance (ε) of Cu/PU composite coatings

	Mass fraction of copper powder/%					
	0	10	20	30	40	50
$\varepsilon_{Cu0/PU}$	0.963	0.844	0.550	0.463	0.361	0.104
$\varepsilon_{Cu1/PU}$	0.963	0.853	0.553	0.460	0.370	0.106
$\varepsilon_{Cu2/PU}$	0.963	0.855	0.560	0.468	0.370	0.107
$\varepsilon_{Cu3/PU}$	0.963	0.848	0.550	0.459	0.366	0.104
$\varepsilon_{Cu4/PU}$	0.963	0.841	0.560	0.465	0.358	0.106
$\varepsilon_{Cu5/PU}$	0.963	0.854	0.548	0.460	0.364	0.106

由表 2 可以看出，当 Cu 粉添加量较小时，涂料红外发射率较高，这主要是由于填料含量小，涂料黏度低，在涂覆过程中，填料由于重力的作用下沉，表面主要是聚氨酯，致使涂料的发射率偏高。当填料 Cu 粉填充量不断增加，达到 50%时，涂料发射率很小，这是由于此时填料粒子依靠聚氨酯黏合剂连接并紧密堆积，形成排布均匀致密的膜状涂层，孔隙小，因此对红外辐射高反射低吸收，从而获得低发射率。

另外，从表 2 还得知，Cu 粉经由不同浓度偶联剂改性后对涂层红外发射率影响不大，50%Cu/PU 复合涂层红外发射率仍低至 0.1，认为将该材料作为保护涂料取代目前常用于飞机蒙皮的保护涂料聚氨酯面漆(8～14 μm 波段发射率高达 0.96)，可达到红外隐身目的。

2.4　Cu 粉的改性对 50%Cu/PU 复合涂层耐腐蚀性能的影响

由于实际应用中，处在一定的空天环境中的涂层会受到外界恶劣天气等环境的腐蚀作用，从而提

高其红外发射率，影响其隐身效果，因此本文作者提出一种有别于 Tafel 曲线、电化学交流阻抗等传统评价涂层耐腐蚀的方法，即研究在 GB/T 1763—79 规定的腐蚀介质作用下涂层发射率的变化。

图 3 为在碱、酸、盐溶液中浸泡时间对不同复合涂层红外发射率的影响。从图 3 可知，不同浓度偶联剂改性的涂层在耐腐蚀性能方面表现出差异，过少或过量偶联剂浓度改性得到的涂层(Cu1/PU、Cu5/PU)耐蚀性能弱于适当偶联剂浓度改性的涂层(Cu2/PU、Cu3/PU、Cu4/PU)，因此认为改性 Cu 粉的偶联剂用量要适当，在 0.02∶1～0.06∶1范围内最佳。图 3 还表明，与未改性涂层相比，适当偶联剂浓度改性涂层耐腐蚀性能有很大的提高，在涂层红外发射率基本保持不变的前提下，涂层耐碱时间从 1 h 增加到 90 h，耐酸时间从 50 h 增加到 60 h，耐盐时间也由 10 h 增加到 50 h。

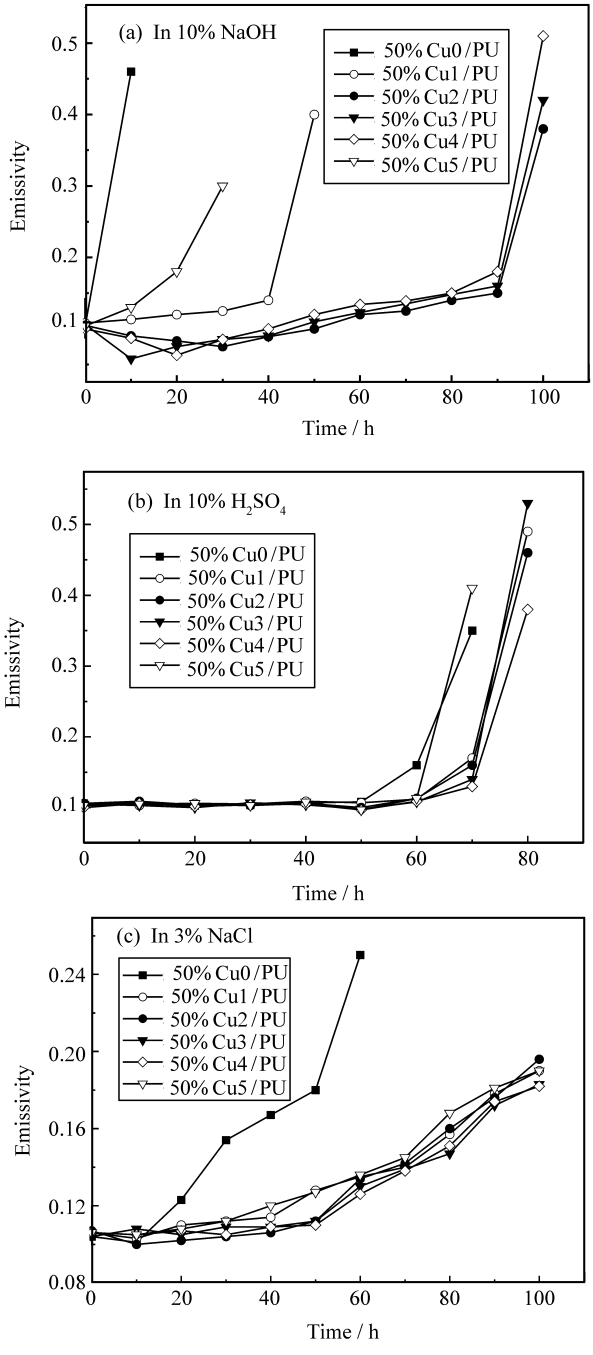


图 3　碱、酸、盐溶液中浸泡时间对不同 50%Cu/PU 复合涂层红外发射率的影响

Fig. 3　Effect of time immersed in NaOH, H_2SO_4, NaCl solution on emissivity of 50%Cu/PU composite coatings

为进一步研究 Cu 粉经偶联剂改性对耐蚀性能影响的作用机制，对改性前后涂层进行了 SEM 分析，如图 4 所示。由图 4 可以看出，偶联剂改性 Cu 粉后使复合涂层体系的致密性进一步提高，孔隙率较未改性涂层明显减小。这可能降低了腐蚀离子的透过速率，从而可以有效地减缓腐蚀因子对涂层的腐蚀；其次由于改性涂层附着力的提高，涂层浸酸碱盐溶液后其附着点并不因涂层松弛而移动，仍固

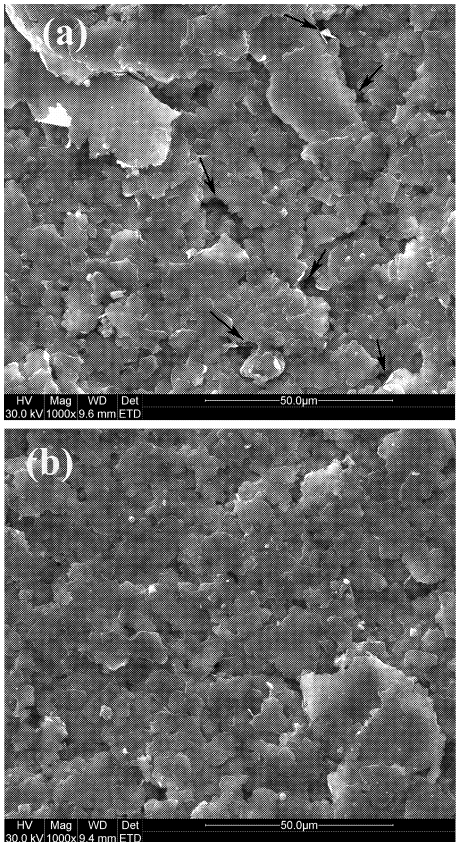


图 4　改性前(a)及改性后(b)50%Cu/PU 涂层的 SEM

Fig. 4　SEM images of 50%Cu/PU coating before modification (a) and after modification (b)

定于原附着点，涂层不易产生起泡、脱落现象。因此涂层能在腐蚀介质中保持发射率长时间不变化。

3 结　论

（1）提出了使用硅烷偶联剂 KH550 对 Cu 粉表面进行化学改性的方法，并通过 SEM、FTIR 分析方法证明 Cu 粉表面接枝上了偶联剂。

（2）确定了改性 Cu 粉的偶联剂最佳浓度范围。适当偶联剂浓度改性后的 50%Cu/PU 涂层红外发射率为 0.1，基本力学性能达到最高级、耐蚀性能得到极大的改善，较好实现了红外隐身涂层低发射率性能与工程应用性能兼容性。

（3）分析认为，Cu 粉改性有利于其与成膜物质的相容性，进而改善涂层的致密性，从而提高了涂层的力学性能、耐腐蚀性能。

参考文献：

[1] 游毓聪，杜仕国，施冬梅，等. 红外隐身涂料黏合剂的应用与研究[J]. 特种涂料与涂装，2006，16(7)：50-54.
You Yucong, Du Shiguo, Shi Dongmei, et al. Application and research of the infrared camouflage coatings [J]. Modern Paint & Finishing, 2006, 16(7): 50-54.

[2] Zueco J, Alhama F. Inverse estimation of temperature dependent emissivity of solid metals [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2006, 101(1): 73-86.

[3] 张卫东，冯小云，孟秀兰. 国外隐身材料研究进展 [J]. 宇航材料工艺，2000，30(3)：1-4.
Zhang Weidong, Feng Xiaoyun, Meng Xiulan. Status and development of foreign study on new stealthy materials [J]. Aerospace Materials & Technology, 2000, 30(3): 1-4.

[4] Aronson J R. Modeling the infrared reflectance and emittance of paints and coating, AD- A110824 [R]. Cambridge: MA 1982.

[5] 徐文兰，罗宁胜，张　珉，等. 非均匀涂层的热辐射 [J]. 红外研究，1990，9(5)：384-388.
Xu Wenlan, Luo Ningsheng, Zhang Min, et al. Thermal radiation of inhomogeneous coatings [J]. Infrared Research, 1990, 9(5): 384-388.

[6] Xie Guohua, Zhang Zuoguang, Wu Ruibin. Matching performance among visible and near infrared coating, low infrared emitting coating and microwave absorbing coating [J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science, 2005, 20(4): 55-59.

[7] Wang B, Sun X Q, Wang Z R. Study on stealth effect evaluation of infrared coating [J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2004, 21(4): 538-541.

[8] Wang T W, Cheng C L, Zhang Q T. Study on low infrared emissivity of coating in 8～14 μm [J]. Optical Technique, 2005, 31(4): 598-600.

[9] 琼斯 J. 隐身技术[M]. 洪　旗，魏海滨，译. 北京：航空工业出版社，1991：52-72.

[10] 余慧娟，徐国跃，邵春明，等. EPDM 基涂层在 8～14 μm 波段红外低发射率的研究 [J]. 红外技术，2008，30(3)：154-157.
Yu Huijuan, Xu Guoyue, Shao Chunming, et al. Study on low infrared emissivity coatings with EPDM adhesive in 8～14 μm [J]. Infrared Technology, 2008, 30(3): 154-157.

[11] 朱方辉. 低红外发射率聚乙烯功能材料的研究 [D]. 西安：西北工业大学，2007.

[12] 王兴业，唐羽章. 复合材料力学性能 [M]. 长沙：国防科技大学出版社，1988：366-382.

[13] 黄大庆，王智永，刘俊能. 偶联剂对吸波涂层力学性能的影响及其作用机理的研究 [J]. 材料工程，1999，28(9)：28-31.
Huang Daqing, Wang Zhiyong, Liu Junneng. Effects of coupling agents on mechanical properties of radar absorbing coatings and its mechanism [J]. Journal of Materials Engineering, 1999, 28(9): 28-31.

[14] 王其祥，宋宝珍，李洪钟. α-Fe 金属磁记录粉表面化学改性 [J]. 无机材料学报，2002，17(5)：953-958.
Wang Qixiang, Song Baozhen, Li Hongzhong. Chemical surface coating of α-Fe magnetic particles with silane coupling agent [J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(5): 953-958.

[15] Kim Sang - Kyum, Choi Chang - Hee, Kang Byoung - Un. Surface treatment method of copper foil with silane coupling agent: United States, 6878261 [P]. 2005-04-12.

[16] 赵永生，王克俭，朱复华. 蒙脱土/硅烷改性木粉/PVC 复合材料 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：63-71.
Zhao Yongsheng, Wang Kejian, Zhu Fuhua, et al. Properties of montmorillonite/silane - modified wood flour/PVC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 63-71.

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第26卷 第4期 8月 2009年
Vol. 26 No. 4 August 2009

文章编号：1000-3851(2009)04-0079-04

黏合剂活性基团对 HTPB 推进剂力学性能的影响机制

李松年[1,4]，王罗新[2]，刘 勇*[1,3]，杨 睿[1]，庹新林[1]，陈曼华[4]，王晓工[1]

（1. 清华大学 化工系 高分子研究所，北京 100084；2. 武汉科技学院 纺织新材料绿色加工及其功能化教育部重点实验室，武汉 430073；3. 北京化工大学 机电工程学院，北京 100029；4. 北京海淀区小营西路32号，北京 100085）

摘 要： 为了研究端羟基聚丁二烯(HTPB)固体推进剂中黏合剂体系在储存过程中容易发生化学反应的基团的活性特点，寻找合适途径抑制推进剂老化，从而延长火箭发动机的储存寿命，本文中通过量子化学理论计算以及红外光谱和力学性能测试等实验方法，研究了甲苯二异氰酸酯(TDI)/HTPB 黏合剂中的活性基团在自然储存条件下可能发生的化学变化及其对 HTPB 推进剂力学性能的影响。研究结果表明，HTPB 推进剂中黏合剂分子易发生反应的部位应为 C═C 键或氨基甲酸酯基团，在推进剂的加速老化和自然储存过程中，C═C 键氧化分解引起的黏合剂网络结构破坏，是导致推进剂力学性能下降的主要原因。

关键词： HTPB 推进剂；黏合剂；力学性能；从头计算

中图分类号： TB332；V512 **文献标志码：** A

Mechanism of influence of active groups in binder on mechanical properties of HTPB propellants

LI Songnian[1,4], WANG Luoxin[2], LIU Yong*[1,3], YANG Rui[1], TUO Xinlin[1], CHEN Manhua[4], WANG Xiaogong[1]

(1. Institute of Polymer, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Wuhan University of Science and Engineering, Key Laboratory of Green Processing and Funcitional Textiles of New Textile Materials, Ministry of Education, Wuhan 430073, China;
3. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
4. No. 32 Xiaoyingxi Road, Haidian District, Beijing 100085, China)

Abstract: To understand deeply the active characters of groups in the binder of Hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) propellants, in which the groups react easily with other materials in the store period, and to find a method to decrease the aging of propellants and extend the store life of rocket motor, the chemical reactiveness of the functional groups in tolylene diisocyanate(TDI)/HTPB binder was studied by means of quantum chemical calculations and IR spectrum analysis. The effect of the active group aging on the mechanical property of HTPB propellant was also investigated. The quantum chemical calculations show that the active groups in the adhesive matrix are C═C bonds and urethane groups. IR spectrum analysis confirms that the aging the binder mainly concerns the oxidation of C═C bonds, which contributes to the destruction of the adhesive matrix and then results in decreasing the mechanical properties of HTPB propellant during the storing.

Keywords: HTPB propellant; binder; mechanical property; ab initio calculation

端羟基聚丁二烯 HTPB 推进剂是目前研究和应用最为广泛的一种固体推进剂，国内外研究人员对 HTPB 推进剂的配方设计、工艺生产过程、能量特性、力学性能、燃烧性能等进行了大量研究[1-5]。在固体复合推进剂的储存过程中，其性能的变化——老化是最关心的问题之一，如推进剂抗拉强度和延伸率的变化会降低其力学性能[6]，甚至会导致重大安全事故。经研究发现[7]，HTPB 固体推进剂在长期的自然储存过程中，其密度和燃速基本不变，最大伸长率和断裂伸长率逐渐下降。研究表明[8]，在储存过程中，影响 HTPB 推进剂力学性能的最主要因素为黏合剂网络结构的变化以及黏合剂

收稿日期： 2008-06-30；**收修改稿日期：** 2008-11-17
基金项目： 中国博士后科学基金(20060390431)
通讯作者： 刘 勇，副研究员，研究领域为高分子基复合材料 E-mail：yongliu@mail.buct.edu.cn

与固体填料粘结界面的破坏。长期储存时，外部环境的热、光、氧、水分等因素作用于黏合剂体系，导致黏合剂网络降解，核磁光谱研究表明其主要降解产物为醇类，也有部分酯类和有机酸生成[9]；另一方面，HTPB 推进剂体系中的氧化剂 AP 对黏合剂的热解也产生明显影响[10]，AP 缓慢释放出的活性成分(如活性氧等)，进攻黏合剂网络中的活性位点，可能使分子链断裂，从而导致黏合剂网络结构的破坏。这种黏合剂网络结构的变化将直接影响推进剂的力学性能，因此，深入研究黏合剂体系在储存过程中容易发生化学反应的基团的活性特点，对于寻找合适途径抑制推进剂老化，延长火箭发动机的储存寿命至关重要。

本文中运用理论计算并结合部分实验研究，详细分析了 HTPB 推进剂的黏合剂网络结构中存在的活性基团，采用红外光谱分析方法，表征了黏合剂在加速老化过程中的结构变化，同时讨论了黏合剂结构变化对推进剂力学性能的影响。

1　理论计算

采用密度泛函(B3LYP)方法结合 3-21G 基组，对 HTPB 交联网络模型结构进行几何构型全优化。振动频率分析表明，优化获得的构型是势能面上的能量极小点。模型分子中的原子电荷分布和键级采用自然键轨道方法分析，所有计算均使用 GAUSSIAN 98W 程序完成。

2　加速老化实验

基于时温等效原理，本文中采用 90℃加速老化的方法来研究 HTPB 固体推进剂在储存过程中的结构变化。将样品(3 个 10 mm×10 mm×100 mm 的长条形 HTPB 推进剂试样)放入烘箱内进行 90℃加速老化，分别测定 0、48、96、168、240 h 后样品的衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)。测试仪器为美国 Nicolet 560 型红外光谱仪，配平面 ATR 附件，45°ZnSe 晶体，扫描范围 650～4000 cm^{-1}，扫描次数 32 次，谱图分辨率 4 cm^{-1}。

3　结果与讨论

3.1　分子结构、原子电荷分布、键级分析

通常，HTPB 推进剂中黏合剂网络结构由 HTPB 经二异氰酸酯交联固化而成，为充分考察黏合剂网络结构中各官能团的化学活性，以 2，4-甲苯二异氰酸酯(TDI)交联 HTPB 形成的网络结构为基础，设计了图 1 所示的分子结构模型，以进行量子化学理论计算。从图 1 给出的模型分子的结构上看是对称的，但实际计算中考虑到柔性聚合物分子链中 C—O 键的旋转以及 C═C 键的顺反异构化等因素，最终优化得到的稳定构型分子并不具有对称性。图 1 给出了计算得到的 C、N、O 原子电荷分布和各原子间的键级，尽管模型分子不具有对称性，但由计算结果发现，对应的 C、N、O 原子电荷分布及键级大小非常接近，因此电荷数和键级分别标注在图 1 的左上和右下部分。

原子电荷分布反应了分子中各原子的带电情况，通过分析原子所带电荷的正负、大小，可以定性判断黏合剂分子中各个键的极性以及分子易受带电基团攻击的作用位点。从图 1 给出的原子电荷分布来看，HTPB 交联网络中氨基甲酸酯基团处的 C、N、O 带的电荷较大，键的极性强，易受到一些极性分子的进攻。在推进剂长期的储存过程中，这些氨基甲酸酯结构可能比较容易与吸附的水分子作用，发生水解反应，导致黏合剂网络破坏，从而影响推进剂的力学性能，因此，推进剂的储存过程中应注意保持环境干燥。

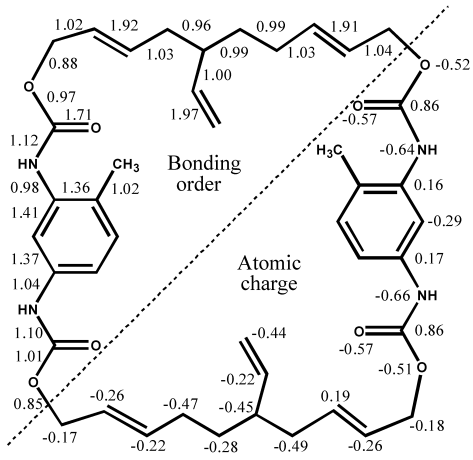


图 1　HTPB 交联网络模型分子的原子电荷分布和键级分析

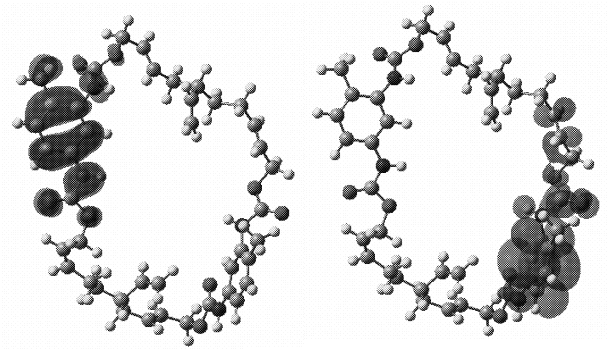
Fig. 1　Atomic charge and bonding order of the model molecule for HTPB matrix

键级是原子间成键强弱的量度，与键能和键长一样反映了原子间成键的强度，键级越大，则键越强，断裂此键所需要的能量就越高。由图 1 中的键级可见，氨基甲酸酯基团与端羟基聚丁二烯连接处的 C—O 键键级最小，表明此处的 C—O 键最弱，容易断裂，这也进一步说明氨基甲酸酯基团的水解

反应易在此位置发生。

3.2 前线轨道分析

分子轨道理论认为参与化学反应的主要是分子前线轨道，即分子轨道中的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)。图 2 为计算得到的模型分子的前线轨道，从图 2 可以清楚地看出，HOMO 轨道的电子云主要分布在苯环和氨基甲酸酯基团上，由于苯环的共轭效应，使得分子中苯环具有较高的化学稳定性，因此，亲电子的活性基团将主要进攻氨基甲酸酯基团。



(a) Highest occupied molecular orbit　　(b) Lowest unoccupied molecular orbit

图 2　HTPB 交联网络模型分子的最高占据轨道和最低空轨道

Fig. 2　Highest occupied and lowest unoccupied molecular orbits of the model molecule for HTPB matrix

与最高占据轨道的电子云分布类似，最低空轨道(LUMO)的电子云也主要分布在氨基甲酸酯基团上，同时，LUMO 轨道的电子云在与氨基甲酸酯基团相邻的 C═C 键上也有明显分布，这表明，不仅氨基甲酸酯基团容易受亲核基团进攻，C═C 键也是潜在的容易发生化学反应的活性位点。在推进剂的储存过程中，由外部环境(如热、氧气作用)和内部因素(如 AP 分解)作用产生的活性自由基可能主要与 C═C 反应，引起黏合剂结构破坏。

3.3 红外光谱分析

图 3(a)为 90℃不同老化时间的 HTPB 推进剂的红外光谱图，其中 1639、964、911 cm^{-1} 为黏合剂中 C═C 键的特征吸收峰，1047 和 1421 cm^{-1} 的吸收峰为 AP 的特征峰。为了更清楚地描述老化过程中 C═C 键的变化，图 3(b)还给出了 C═C 键在 964 cm^{-1} 吸收峰相对于 AP 的特征吸收峰强度的变化。从红外光谱图中可以看出，随着老化过程的进行，964 和 911 cm^{-1} 的吸收峰强度有下降的趋势。这表明，随着老化的进行，推进剂中的双键含量下

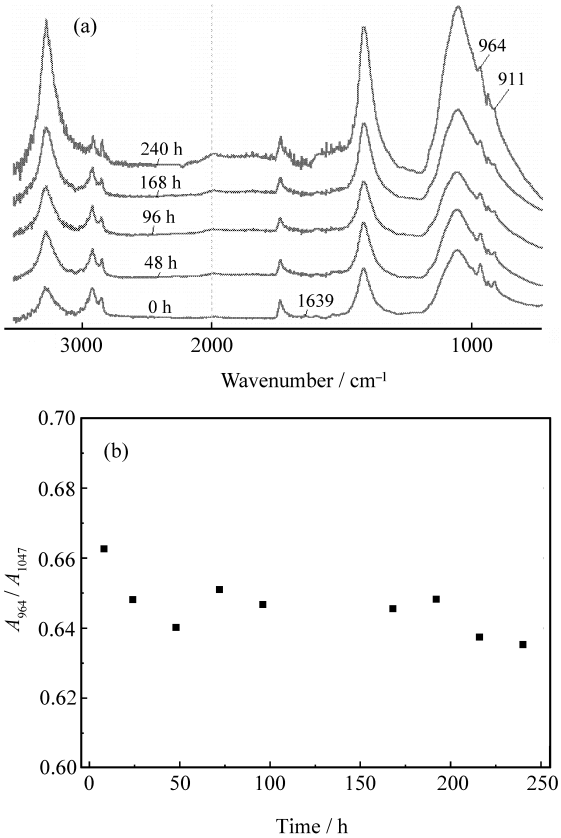


图 3　不同老化时间下 HTPB 推进剂的红外光谱图(a)和 C═C 键吸收峰相对强度的变化(b)(A_{964} 为 C═C 键在 964 cm^{-1} 的吸收值，A_{1047} 为高氯酸铵在 1047 cm^{-1} 的吸收值)

Fig. 3　IR spectra of HTPB propellant (a) and the relative absorbance of C═C bond (b) at different aging times (A_{964} is the absorbance of C═C bond at 964 cm^{-1} and A_{1047} is the absorbance of AP at 1047 cm^{-1})

降，双键受到破坏可能主要归因于 AP 分解释放出的活性成分氧化，这与文献[11]的结果一致。此外，1421cm^{-1} 的吸收峰强度明显上升，表明黏合剂表面的老化分解使 AP 暴露出来。

自然储存条件下，对于 HTPB 推进剂的低温、常温和高温力学性能变化在文献[7]中已有较详细的研究，结果表明，随储存时间的增加，推进剂在室温下的最大应变和断裂伸长率与初始值相比均有下降，且推进剂的断裂伸长率下降较快，低温和高温的力学性能变化也表现出了类似的趋势。结合前面的理论计算以及加速老化的红外光谱分析结果，上述推进剂力学性能下降的主要原因可归结为：黏合剂在固化后即开始发生缓慢老化，在长期的储存过程中，推进剂体系中由氧化剂分解产生的活性氧化成分进攻黏合剂网络中的双键基团，并引起聚合物长链逐渐断裂，最终导致黏合剂网络结构的破

坏，使得推进剂最大应变与断裂伸长率逐渐下降，力学性能下降。

4 结　论

（1）由量子化学计算结果可以看出，HTPB 推进剂中黏合剂分子易发生反应的部位应为 C═C 键或氨基甲酸酯基团。

（2）由红外光谱分析和自然储存条件下的力学性能变化分析可见，在 HTPB 推进剂储存过程中，黏合剂分子中的 C═C 键的氧化分解是导致推进剂力学性能下降的主要原因。

参考文献：

[1] 何耀东，孙翔宇. 丁羟推进剂黏合剂网络结构调控方法探讨[J]. 固体火箭技术，2004，27(4)：294-297.
He Yaodong，Sun Xiangyu. Study on the adjustment method of HTPB propellant binder matrix structure [J]. Journal of Solid Rocket Technology，2004，27(4)：294-297.

[2] 唐承志，李忠友，王北海. 提高 IPDI 丁羟推进剂低温力学性能研究 [J]. 固体火箭技术，2002，25(2)：43-47.
Tang Chengzhi，Li Zhongyou，Wang Beihai. Improvement of low temperature mechanical property of HTPB propellant cured with IPDI [J]. Journal of Solid Rocket Technology，2002，25(2)：43-47.

[3] 唐汉祥，吴　倩，陈　江. 氨基甲酸酯基对推进剂工艺性能的影响 [J]. 推进技术，2002，23(1)：67-70.
Tang Hanxiang，Wu Qian，Chen Jiang. Effect of urethane groups on processing behavior of composite solid propellants [J]. Journal of Propulsion Technology，2002，23(1)：67-70.

[4] 焦继革，周　克，张　炜. 铝粉形态对低燃速丁羟推进剂燃烧性能的影响 [J]. 含能材料，2000，8(2)：72-74.
Jiao Jige，Zhou Ke，Zhang Wei. Effect of spherical aluminum on combustion behavior of low burning-rate HTPB propellant [J]. Energetic Materials，2000，8(2)：72-74.

[5] 王春华，彭网大，翁武军，等. HTPB 推进剂凝胶分解特性与老化性能的相关性 [J]. 推进技术，2000，21(2)：84-87.
Wang Chunhua，Peng Wangda，Weng Wujun，et al. Relationship between gel decomposition characteristics and aging properties of HTPB propellants [J]. Journal of Propulsion Technology，2000，21(2)：84-87.

[6] 王春华，彭网大，翁武军，等. HTPB 推进剂贮存老化对其反复拉伸破坏能的影响 [J]. 火炸药学报，2000，23(3)：38-40.
Wang Chunhua，Peng Wangda，Weng Wujun，et al. Effects of storage ageing on damage energies of HTPB propellants [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants，2000，23(3)：38-40.

[7] 李松年，刘　勇，王罗新，等. HTPB 推进剂储存老化性能试验研究[J]，推进技术，2006，27(5)：473-476.
Li Songnian，Liu Yong，Wang Luoxin，et al. Test study on the storage ageing properties of HTPB propellants [J]. Journal of Propulsion Technology，2006，27(5)：473-476.

[8] 王春华，彭网大，翁武军，等. 丁羟推进剂的化学老化机理与改善老化性能的技术途径 [J]. 含能材料，1996，4(3)：109-115.
Wang Chunhua，Peng Wangda，Weng Wujun，et al. Chemical aging mechanisms of HTPB solid propellants and the ways to improve aging-resistance [J]. Energetic Materials，1996，4(3)：109-115.

[9] Harris D J，Assink R A，Celina M. NMR analysis of oxidatively aged HTPB/IPDI polyurethane rubber：Degradation products，dynamics，and heterogeneity [J]. Macromolecules，2001，34(19)：6695-6700.

[10] Ganesh K，Sundarrajan S，Kishore K，et al. Primary pyrolysis products of hydroxy-terminated polybutadiene [J]. Macromolecules，2000，33(2)：326-330.

[11] 贺南昌，庞爱民. 不同氧化剂对丁羟(HTPB)推进剂老化性能影响的研究 [J]. 推进技术，1990，12(6)：40-45.
He Nanchang，Pang Aimin. A study for the effects of different oxidizers on the aging behavior of HTPB propellant [J]. Journal of Propulsion Technology，1990，12(6)：40-45.