

黏合剂

# 丙烯酸酯型端羟基聚醚双固化黏合剂的合成 及打印成型固化机理

谭博军, 莫洪昌, 温昱佳, 张 婧, 窦金康, 卢先明, 刘 宁\*

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以聚四氢呋喃醚二醇 (PTHF) 和 3-甲基-3-丙烯酰氧甲基氧杂环丁烷 (MMO) 为原料, 通过阳离子开环聚合反应机理, 设计、合成了丙烯酸酯型端羟基聚醚黏合剂 (MAPTHF), 再与六亚甲基二异氰酸酯缩二脲固化剂 (N-100)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 (TPO) 和 1,4-丁二醇 (BDO) 组成光-热双固化黏合体系, 通过光固化、热固化双步骤获得了光-热双固化弹性体。采用 FTIR、NMR 和 GPC 表征了 MAPTHF 的结构组成和物性参数, 探究了光-热双固化黏合体系最佳的固化工艺参数和较优的物料配比, 考察了光-热双固化弹性体的力学性能和热稳定性。结果表明, MAPTHF 光-热双固化黏合体系可在紫外光照 (5 W, 395 nm) 下 5 s 快速固化, 在加热 (65 °C) 3.0 h 内实现完全固化, 具有快速固化成形和短时间内完全固化特征; 光-热双固化弹性体的拉伸强度为 3.15 MPa, 断裂伸长率为 350%。该光-热双固化黏合体系用于 3D 打印复合推进剂, 得到了较优异的打印成型效果。

**关键词:** 光-热双固化黏合剂; 火炸药; 3D 打印; 成型工艺; 快速固化; 完全固化; 黏合剂

中图分类号: TQ437 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-2055-08

## Synthesis and 3D printing curing mechanism of acrylate hydroxyl-terminated polyether dual-curing adhesive

TAN Bojun, MO Hongchang, WEN Yujia, ZHANG Jing, DOU Jinkang,  
LU Xianming, LIU Ning\*

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

**Abstract:** Acrylate hydroxyl-terminated polyether adhesive (MAPTHF) was synthesized from cationic ring-opening polymerization of polytetrahydrofuran ether diol (PTHF) and oxacyclobutane methacrylate (MMO), then the photo-thermal dual-curing adhesive system was composed of hexamethylenediisocyanate diurea curing agent (N-100), 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide (TPO) and 1,4-butanediol (BDO), and went through photocuring and thermal curing to further obtain photo-thermal dual-curing adhesion-based elastomer. The MAPTHF was characterized by FTIR, NMR and GPC for structural composition and physical properties. The curing process parameters and the material ratio of the photo-thermal dual-curing system were optimized, with the photo-thermal dual-curing elastomer evaluated for its mechanical properties and thermal stability. The results showed that the target MAPTHF-based adhesive system could be cured quickly within 5 s under ultraviolet light (5 W, 395 nm) and completely cured within 3.0 h under heating, exhibiting the characteristics of fast curing forming and complete curing in a short time. The tensile strength and elongation at break of photo-thermal dual-curing elastomer were 3.15 MPa and 350%, respectively. This photo-thermal dual-curing adhesive system was used for 3D printing of composite propellants, and excellent printing forming effect was obtained.

**Key words:** photo-thermal dual-curing adhesives; explosive; 3D printing; forming process; fast curing; complete curing; adhesives

收稿日期: 2023-10-18; 定用日期: 2023-11-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230874

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22105156, 22175139)

作者简介: 谭博军 (1992—), 男, 博士, 副研究员, E-mail: tanbj204@163.com。联系人: 刘 宁 (1984—), 男, 博士, 研究员, E-mail: flackliu@sina.com。

现代化武器装备的发展目标聚焦的是高效的毁伤效果和先进的突防能力<sup>[1-3]</sup>。武器打击能力以及突防优势主要依靠其能动系统提供的能源保障，而常规火炸药能量体系已不能完全满足武器现代化发展的要求<sup>[4-7]</sup>。传统火炸药药柱成型工艺也难以实现高固含量、能量密度递变以及药柱截面较为复杂的极端尺寸装药，极大地阻碍了高性能、能量输出可控火炸药装药技术发展<sup>[8-10]</sup>。

火炸药 3D 打印技术可实现复杂结构的火炸药精密可控成型，提高能量利用率，是顺应小型化、精密化、高能化的武器装备发展中极具潜力的新兴制备技术<sup>[11-12]</sup>。光固化 3D 打印技术是“增材制造”领域研究最早，且较为成熟的打印技术之一，兼具 3D 打印成型的精密、快速、可控、安全等技术优势以及材料固化速度快、稳定性高、表面粗糙度低、环境友好等诸多优点，受到了世界各国科学家们的重点关注，现已发展成为应用最为广泛的 3D 打印技术<sup>[13-18]</sup>。因此，将光固化 3D 打印技术与火炸药成型技术相结合，可以克服火炸药传统成型方法的劣势，产生颠覆性效果，具有重要的研究价值及广泛的应用前景<sup>[19-20]</sup>。在火炸药光固化 3D 打印成型体系中，黏合剂是其中最为关键的组分，对其性能的要求中，不但要实现火炸药固化的基本功能，也要具备在光引发的快速定形和强固化能力<sup>[21-22]</sup>。但是 3D 打印光固化黏合剂存在物料光阻的影响，只能在表层实现成型，短时间内难以实现整体完全固化。且受制于现有光固化黏合剂种类单一、对火炸药的适用性不强等劣势，尽管其打印技术理论优势性能突出，但是黏合剂相关的研究还是略显缓慢<sup>[23-24]</sup>。单独热固化策略由于固化速度慢、复杂结构药柱成型困难等缺点，已难以满足火炸药 3D 打印的应用需求。近年来，光-热双固化策略引起了科学家们的关注。此策略可以弥补单独光固化和热固化打印成型技术的缺陷，拓展光固化体系在不透明介质间、形状复杂的基材中的应用<sup>[25-26]</sup>。但是目前报道的双固化策略只是将单独的光固化和热固化黏合剂简单混合，导致完全固化的效率仍然不高<sup>[27-29]</sup>，并且应用于火炸药 3D 打印成型体系的双固化成型策略报道较少<sup>[30-31]</sup>。

本文基于复合双固化的策略，拟设计合成一种光-热双固化黏合剂，选用丙烯酰氧基团作为光固化反应基团、羟基作为热固化反应基团，并采用聚醚结构作为黏合剂的主链结构。如图 1 所示，将活性反应基团引入高分子主链的两端，以保证固化后制备的弹性体交联网络结构的完整性，赋予弹性体材料良好的力学性能。

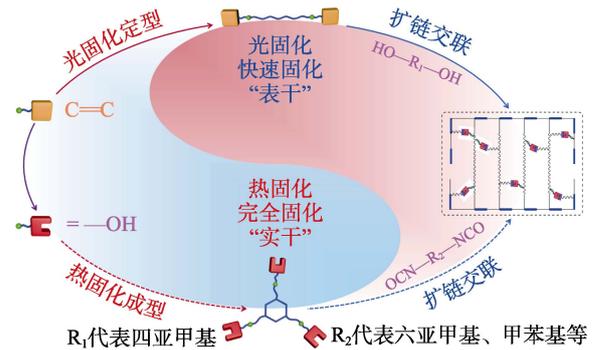


图 1 光-热双固化型黏合剂的结构示意图

Fig. 1 Structural representation of photothermal dual-curing adhesives

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

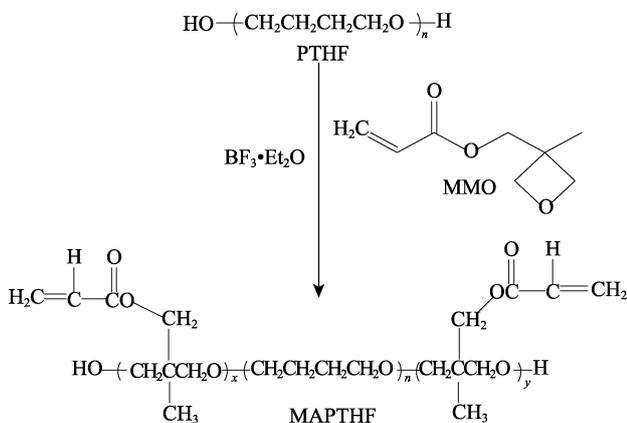
聚四氢呋喃醚二醇 [ PTHF, 数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 为 1000 和 2000, 分析纯 ]、3-甲基-3-丙烯酰氧甲基氧杂环丁烷 (MMO, 分析纯, 加分子筛干燥处理后使用)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA, 分析纯, 加分子筛干燥处理后使用)、三氟化硼·乙醚络合物 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , 化学纯, 使用前重新蒸馏)、二氯甲烷 (分析纯, 加分子筛干燥处理后使用)、碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 分析纯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA, 分析纯)、二缩三乙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA, 分析纯)、己二酸二异辛酯 (DOA, 分析纯)、丙烯酸乙酯 (EA, 分析纯), 安耐吉(上海)医药化学有限公司; 六亚甲基二异氰酸酯缩二脲固化剂 (N-100)、三烯丙基胺 (TAA)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 (TPO)、1,4-丁二醇 (BDO)、二丁基锡二月桂酸酯 ( $\text{T}_{12}$ ), 分析纯, 上海阿达玛斯试剂有限公司; 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、高氯酸铵 (粒径  $20 \mu\text{m}$ )、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 三聚体、三异氰酸酯基亚甲基-3,5,5-三甲环己基异氰酸酯 (IPDI), 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; 铝粉 (粒径  $29 \mu\text{m}$ )、黑素金 (粒径  $18 \mu\text{m}$ ), 分析纯, 甘肃银光化学工业有限公司; 端丙烯酸酯基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚 (APET)<sup>[32]</sup>、端羟基丙烯酸酯改性环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚 (HAPET)<sup>[33]</sup>、端羟基聚烯丙基缩水甘油醚-聚四氢呋喃-聚烯丙基缩水甘油醚三嵌段共聚醚 (HATA)<sup>[34]</sup>、端烯丙基胺基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚 (AUPET)<sup>[35]</sup>、端甲基丙烯酰氧基乙基氨基醚基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚 (MAUPET)<sup>[36]</sup>, 均按文献方法自制。

Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Nicolet 公司; Avance AV500 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; DSC-2910 型差热扫

描量热仪 (DSC), 美国 TA 公司; GPC-50 型凝胶渗透色谱仪 (GPC), 英国 PL 公司; DW-FDM-PLM01 型 3D 打印机, 中国创想三维公司。

## 1.2 合成方法

在配有机械搅拌、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的四口圆底烧瓶中, 依次加入 15.00 g (0.0075 mol) 的 PTHF、20 mL 二氯甲烷和 1.07 g (0.0075 mol) 的  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (催化剂), 室温下搅拌 30 min 后, 冰水浴冷却至 5~10 °C, 开始缓慢滴加 4.14 g (0.0265 mol) 的 MMO, 滴加期间控制聚合温度  $\leq 10$  °C, 滴加完毕继续反应 24 h, 用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液中和终止反应, 有机相水洗至中性, 分出有机相, 加热至 65 °C, 蒸馏除去二氯甲烷后得到淡黄色黏稠液体 17.10 g, 即为丙烯酸酯型端羟基聚醚黏合剂 (MAPTHF), 收率为 89%。具体合成路线如下所示:



而后, 将 15.00 g MAPTHF 加热至 90 °C, 用油泵减压除水 1 h 后, 加入 0.75 g 异氰酸酯固化剂 N-100、0.75 g 光引发剂 TPO, 0.036 g 质量分数为 0.05% 的  $\text{T}_{12}$  乙酸乙酯溶液, 根据配方不同加入 0.75 g 交联剂 BDO 或 0.75 g 活性稀释剂 TMPTA, 搅拌混合均匀后倒入模具 (8 cm×6 cm×2 mm) 中, 首先在功率为 5 W、波长为 395 nm 的 UV-LED 灯下先照射 5 s 快速固化定型, 接着再光照 5 min 至完全光固化, 然后放入真空烘箱中在 65 °C 下进行热固化 3.0 h 实现完全固化, 固化完成后获得光-热双固化型黏合剂基弹性体。

## 1.3 表征与测试

**FTIR 测试:** 在干燥条件下, 将试样溶解在易挥发的二氯甲烷中, 涂在预先制作好的 KBr 压片上, 待压片上的二氯甲烷挥发完全后即可进行 FTIR 测定, 波数范围为 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

**NMR 测试:** 称取 30.0 mg MAPTHF 全部溶解在 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  中, 装入核磁管, 用核磁共振波谱仪测定其氢谱和碳谱。

**GPC 测试:** 流动相为四氢呋喃, 进样质量浓度为 5 g/L, 进样量为 20  $\mu\text{L}$ , 测试柱温为 30 °C, 流速为 1.0 mL/min。

**DSC 测试:** 称取 1.0 mg 试样用差热扫描量热仪进行测试, 温度范围为 -100~-20 °C, 降温速率为 10 °C/min, 所选气氛为  $\text{N}_2$ 。

## 1.4 固化实验影响因素考察

### 1.4.1 单组分光固化体系实验

选用含有不同烯基结构的黏合剂为研究对象, 以 TPO 为光引发剂 (将 0.05 g 固体引发剂 TPO 加入到 1 g 液体黏合剂或稀释剂中, 搅拌 5 min, 静置 24 h 后观察 TPO 是否溶解在液体黏合剂或稀释剂中), 组成单组分黏合固化体系, 采用功率为 5 W、波长为 395 nm 的紫外灯对黏合剂体系混溶性、光固化成膜性及光固化时间进行评价。

### 1.4.2 双组分光固化体系实验

选用 1 g 含有丙烯酰氧基团的双固化黏合剂 MAPTHF 为研究对象, 1 g 小分子的酯类或丙烯酸酯为稀释剂或增塑剂, 以 0.05 g TPO 为光引发剂, 组成双组分光固化体系, 采用功率为 5 W、波长为 395 nm 的紫外灯对双组分光固化体系混溶性、光固化成膜性及光固化时间进行评价。

## 1.5 光-热双固化体系 3D 打印实验

3D 打印用复合推进剂物料包括光-热双固化体系 [黏合剂 MAPTHF (自制)、固化剂 N-100 二者质量比值为 20]、铝粉 (粒径 29  $\mu\text{m}$ )、黑素金 (粒径 18  $\mu\text{m}$ )、高氯酸铵 (粒径 20  $\mu\text{m}$ ), 四者的质量分数分别为 53%、37%、5% 和 5%。具体工艺参数为: 使用 3D 打印机, 采用熔融沉积工艺, 最终确定的仪器参数为喷头内径为 0.4 mm, 打印速度为 6.0 mm/s, 喷头高度为 0.7 mm, 光照距离为 80.0 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征与性能分析

#### 2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 MMO 和 MAPTHF (1.2 节条件制备) 的 FTIR 谱图。

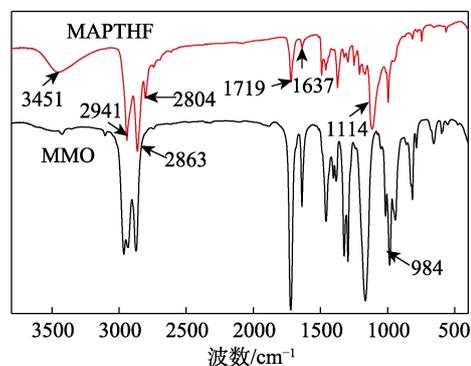


图 2 MMO 和 MAPTHF 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of MMO and MAPTHF

从图 2 可以看出, MAPTHF 在 3451  $\text{cm}^{-1}$  为端羟

基(—OH)的伸缩振动吸收峰, 2941、2863、2804  $\text{cm}^{-1}$  处为甲基和亚甲基的特征吸收峰, 1114  $\text{cm}^{-1}$  处为链上醚键(C—O—C)的特征吸收峰, 1719  $\text{cm}^{-1}$  处为丙烯酰氧基团中酯基(—COO—)的特征吸收峰; 1637  $\text{cm}^{-1}$  处为丙烯酰氧基团中双键(—C=CH<sub>2</sub>)的特征吸收峰, 而单体 MMO 四元环的特征吸收峰(984  $\text{cm}^{-1}$ ) 已经完全消失, 表明 MMO 发生了开环聚合反应, 并且丙烯酰氧基团未发生自聚副反应。

2.1.2 NMR 分析

图 3 为 MAPTHF 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图。可以看出,  $\delta$  6.35、6.08 和 5.80 对应于丙烯酰氧基团中—CH=CH<sub>2</sub> 上的氢,  $\delta$  0.99~0.78 对应于聚四氢呋喃链段中间—CH<sub>2</sub>—上的氢,  $\delta$  4.14 对应于与酯基相连的—CH<sub>2</sub>—上的氢,  $\delta$  1.59~1.57 对应于聚四氢呋喃链段中间—CH<sub>2</sub>—上的氢,  $\delta$  3.38~3.35 对应于与氧原子相连的—CH<sub>2</sub>—上的氢, 而氧杂环丁烷基团中的特征氢的吸收峰( $\delta$  4.40、4.48) 已完全消失<sup>[37]</sup>, 表明单体全部转化为聚合物。并在此基础上利用特征峰的面积积分计算了 MAPTHF 的核磁分子量( $M_{n,NMR}$ ) 及烯基含量( $f_{C=C}$ ), 具体计算方法如下:

$$f_{C=C} = \frac{S_{6.35} \times 4 \times M_{n(PTHF)}}{S_{1.59-1.57} \times 72} \quad (1)$$

$$M_{n,NMR(MAPTHF)} = M_{n(PTHF)} + f_{C=C} \times 156 \quad (2)$$

式中:  $S_{6.35}$  为化学位移为 6.35 处的特征峰的积分面积;  $M_{n(PTHF)}$  为原料 PTHF 的数均相对分子量;  $S_{1.59-1.57}$  为化学位移为 1.59~1.57 处的特征峰的积分面积。

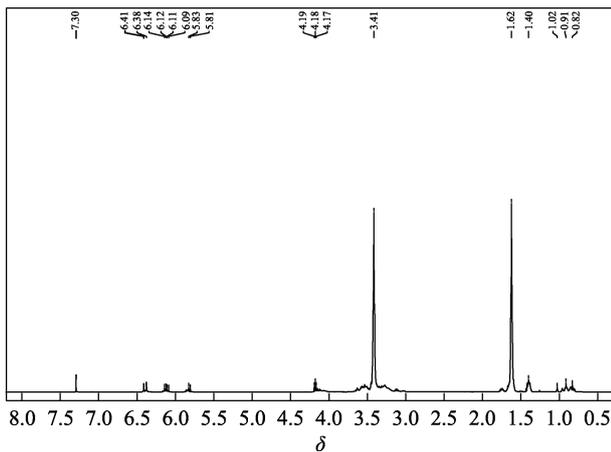


图 3 MAPTHF 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图  
Fig. 3 <sup>1</sup>HNMR spectrum of MAPTHF

图 4 为 MAPTHF 的 <sup>13</sup>CNMR 谱图。

由图 4 可以看出,  $\delta$  130.50 对应于丙烯酰氧基团中—C=上的碳,  $\delta$  128.56 对应于甲基丙烯酰氧基团中=CH<sub>2</sub>上的碳,  $\delta$  17.21 对应于醚键中—CH<sub>3</sub>上的碳,  $\delta$  8.63~7.83 对应于醚键中的季碳,  $\delta$  166.26 对应于酯

基—COO—上的碳,  $\delta$  70.69 对应于与酯基相连的—CH<sub>2</sub>—上的碳,  $\delta$  26.49 对应于聚四氢呋喃链段中间—CH<sub>2</sub>—上的碳,  $\delta$  70.81~64.39 之间的吸收峰对应于与氧原子相连的—CH<sub>2</sub>—上的碳, 而氧杂环丁烷基团的特征峰( $\delta$  78.50、43.30) 已完全消失<sup>[38]</sup>, 表明单体全部转化为了聚合物。如果端基是羟丁基醚, 特征碳谱峰在  $\delta$  30<sup>[39]</sup>, 而此处并没有碳原子的吸收峰, 表明 PTHF 链段均嵌在共聚醚主链中间, 进一步证实了 MMO 接到了 PTHF 的两端。

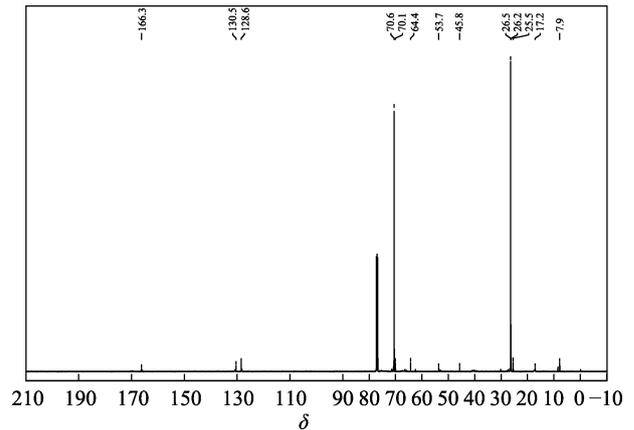


图 4 MAPTHF 的 <sup>13</sup>CNMR 谱图  
Fig. 4 <sup>13</sup>CNMR spectrum of MAPTHF

2.1.3 GPC 分析

图 5 为 PTHF 和 MAPTHF 的 GPC 谱图。可以看出, MAPTHF 与 PTHF 的峰形很类似, 相对分子量(简称分子量)分布较窄, 且 MAPTHF 在低分子量端无单体 MMO 的杂质峰(保留时间 1100 s 处无峰), 表明其纯度较高; 但与 PTHF 相比, MAPTHF 的  $M_n$  略有上升, 分子量分布变窄, 说明在该聚合条件下, 未发生分子链的断裂。

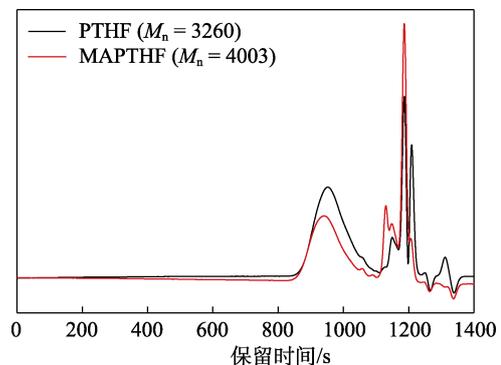


图 5 PTHF 和 MAPTHF 的 GPC 谱图  
Fig. 5 GPC spectra of PTHF and MAPTHF

2.1.4 DSC 分析

MAPTHF 的 DSC 测试结果见图 6。可以看出, MAPTHF 的玻璃化转变温度( $T_g$ ) 为 -68.8  $^{\circ}\text{C}$ , 而文献[40]报道 PTHF 的  $T_g$  为 -82.5  $^{\circ}\text{C}$ , 通过嵌段共

聚改性引入甲基丙烯酸氧杂环丁烷酯链段后  $T_g$  有所提高, 这主要是由于乙基和甲基丙烯酰氧甲基侧链限制了聚醚主链的自由运动, 主链柔顺性变差, MAPTHF 较低的  $T_g$  可以满足复合推进剂的低温使用要求<sup>[41]</sup>。

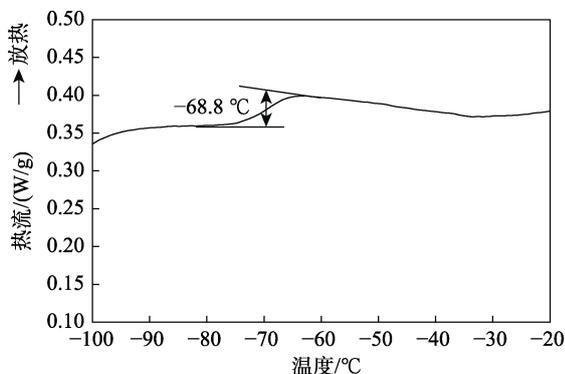


图 6 MAPTHF 的 DSC 曲线  
Fig. 6 DSC curve of MAPTHF

## 2.2 MAPTHF 聚合反应条件的考察

### 2.2.1 MAPTHF 活性单体选择

GMA 和 MMO 两种单体均含有丙烯酰氧基团和氧杂环两种活性反应基团, 其中丙烯酰氧基团可以在光照、热等条件下发生自由基聚合, 而氧杂环单体可在路易斯酸催化下发生阳离子开环聚合<sup>[38,42-43]</sup>。在实验过程中发现, 在聚合反应过程中, GMA 单体会发生丙烯酰氧基团的自聚反应, 从而交联形成凝胶体, 即使在聚合反应体系中加入质量分数 0.1% 的对苯二酚作为阻聚剂仍然不能避免交联副反应的发生。而 MMO 在聚合反应过程中无交联现象, 因此, 选定 MMO 作为聚合反应的单体。

### 2.2.2 MAPTHF 聚合反应分析

MMO 阳离子开环聚合链增长主要有两种机理: 活性链端(ACE)机理和活性单体(AM)机理<sup>[37, 44-45]</sup>。按照 AM 机理制备的聚醚具有分子量分布窄、冠醚少等优点。已有研究<sup>[42]</sup>表明, 环醚单体在阳离子开环聚合反应中两种机理均存在, 但催化剂用量越少, 单体速率越慢, 环醚单体聚合过程中越倾向于按照 AM 机理进行反应。

采用  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  与 PTHF 物质的量比为 1 : 1、单体滴加时间为 4 h, 通过采用不同  $M_n$  (1000 和 2000) 的 PTHF 和调节 MMO 与 PTHF 的物质的量之比, 设计并合成出不同  $M_n$  和丙烯酰氧基团含量的 MAPTHF, 结果见表 1。可以看出, 通过采用不同  $M_n$  的 PTHF 和调节 MMO 与 PTHF 物质的量比, 可获得不同  $M_n$  和平均官能度 ( $f$ ) 的 MAPTHF; 相对于 GPC 法而言, NMR 法测试的  $M_n$  更为接近理论值。

表 1 MMO 与 PTHF 的物质的量之比对聚合物参数的影响  
Table 1 Effect of molar ratio of MMO to PTHF on polymer parameters

$n(\text{MMO})/$ $n(\text{PTHF})$	理论值			实测值			
	$M_n$	$f_{\text{C}=\text{C}}$	$f_{\text{OH}}$	$M_{n,\text{GPC}}$	$M_{n,\text{NMR}}$	$f_{\text{C}=\text{C}}$	$f_{\text{OH}}$
3.2	1552	3.2	2.0	2270	1542	2.9	2.0
4.3	2736	4.3	2.0	4003	2643	3.8	2.0
6.4	3104	6.4	2.0	4560	3065	5.4	2.0

注: 原料比中 3.2 是以 PTHF-1000 为原料, 4.3 和 6.4 是以 PTHF-2000 为原料;  $M_n$  为聚合物的数均相对分子质量。

## 2.3 光-热双固化型黏合剂制备条件考察

### 2.3.1 固化光源选择

UV-LED 光源具有节能、环保、耐用等突出优势, 克服了传统汞灯固化能耗高、臭氧污染以及重金属汞污染的缺点, 成为 UV 固化光源的发展趋势。LED 光源的波长种类多, 最常用的是 395~405 nm, 395 nm 为 UV-LED 固化常用波长。因此, 本文拟选用 395 nm 的 UV-LED 灯作为紫外光固化的光源。

### 2.3.2 光引发剂选择

大多数已报道或商业化的光引发剂的吸收光谱在波长  $\lambda > 365$  nm 区域的吸光性能较差, 在长波长 (如 385、395、405 nm 等) 的 LED 光源照射下, 这些光引发剂的引发性能并不是很好。目前, 可在 LED 光源的照射下引发(甲基)丙烯酸酯类单体聚合的商业化光引发剂主要为磷氧化物类光引发剂。该类光引发剂贮存稳定性好, 且不易黄变, 非常适用于有色体系的光固化。而且, 由于磷原子的电子密度高, 磷氧化物在光解后形成的磷酰基自由基有着很高的活性, 此外, 这类化合物具有光漂白效果, 适用于厚涂层的固化。因此, 本文拟选用最常用的 TPO 作为光引发剂。

### 2.3.3 热固化速率研究

在复合固体推进剂的聚氨酯固化体系中, 温度及催化剂用量对固化速率有着重要的影响, 固化温度一般控制在 55~70 °C 之间, 本文采用 5.00 g 的 MAPTHF 为黏合剂, HDI 三聚体、IPDI 和 N-100 为固化剂组成不同固化体系, 控制异氰酸酯与羟基的物质的量比 ( $R$  值) 为 1.1, 考察了在 65 °C 下催化剂  $\text{T}_{12}$  用量对不同对固化体系固化速率的影响, 结果见表 2。

由表 2 可以看出, 不同的固化剂结构对固化速率有着重要影响。对于 3 种固化剂, 固化速率从大到小顺序为 N-100>HDI 三聚体>IPDI; 对同一种固化体系, 随着催化剂  $\text{T}_{12}$  用量的增加凝胶时间均逐渐减少; 对于 MAPTHF/N-100 固化体系, 当 MAPTHF 质量为 5.00 g, 质量分数为 0.05% 的  $\text{T}_{12}$  乙酸乙酯溶

液用量为 0.012 g 时，具有适中的凝胶时间 8.0 h，能够完全满足应用需求。

表 2 催化剂用量对不同固化体系凝胶时间的影响  
Table 2 Effect of catalyst dosage on gel time of different curing systems

T <sub>12</sub> 溶液 质量/g	固化体系凝胶时间/h		
	MAPTHF/HDI 三聚体	MAPTHF/IPDI	MAPTHF/N-100
0	50.0	68.0	33.0
0.012	25.5	33.0	8.0
0.060	2.5	15.5	3.0
0.100	2.0	10.0	—
0.200	1.5	6.0	—

注：T<sub>12</sub> 溶液为质量分数为 0.05% 的 T<sub>12</sub> 乙酸乙酯溶液；“—”代表固化速度很快，混合过程中发生凝胶，即凝胶时间 < 0.1 h。

### 2.3.4 光固化速率分析

#### 2.3.4.1 单组分光固化体系分析

表 3 为单组分光固化混溶性及固化性能评价结果。

表 3 单组分光固化体系混溶性及固化性能评价  
Table 3 Evaluation of one-component curing miscibility and curing performance

单组分光固化体系 (g/g)	混溶性	成膜性及固化时间
MAPTHF/TPO (1/0.05)	TPO 在聚醚类黏合剂中溶解好，形成透明溶液	固化成膜，5 s
APET/TPO (1/0.05)		固化成膜，10 s
AUPET/TPO (1/0.10)		固化成膜，15 s
HAPET/TPO (1/0.05)		4 min 未固化成膜
HAPET/TPO (1/0.10)		4 min 未固化成膜
HATA/TPO (1/0.05)		固化成膜，20 s
TMPTA/TPO (1/0.05)	TPO 在小分子稀释剂中溶解好，形成透明溶液	固化成膜，5 s，膜硬且脆
EA/TPO (1/0.05)		能固化，但难成膜
MMO/TPO (1/0.05)		5 min 未固化成膜
TAA/TPO (1/0.05)		能部分固化，难成膜

从表 3 可以看出，对于黏合剂（或稀释剂）/TPO 组成的光固化体系而言：（1）含甲基丙烯酰氧基的 HAPET 难于光固化，即使增加光引发剂 TPO 用量，数分钟内也难以固化；（2）含有烯丙基的 HATA 和 AUPET 可光固化成膜，但速度稍慢，固化时间为 15~20 s；（3）含丙烯酰氧基的 MAPTHF、APET 和 TMPTA 光固化速率快，固化成膜时间为 5~10 s；（4）

TAA 和 EA 均难于快速固化成膜。综上可以看出，黏合剂选用 MAPTHF，稀释剂选用 TMPTA 时光固化成膜时间短，效果较好。

#### 2.3.4.2 双组分光固化体系分析

表 4 为双组分光固化体系混溶性及固化性能评价结果。

从表 4 可以看出，稀释剂 EA、TPGDA、DOA、TMPTA 与黏合剂 MAPTHF 混合效果较好，混合液透亮，不分层，均可混合使用；非反应性稀释剂 DOA 的加入会增加成膜时间，而反应性稀释剂 EA、TPGDA、TMPTA 会缩短固化成膜时间。TPGDA 固化成膜硬度适中，效果较好。

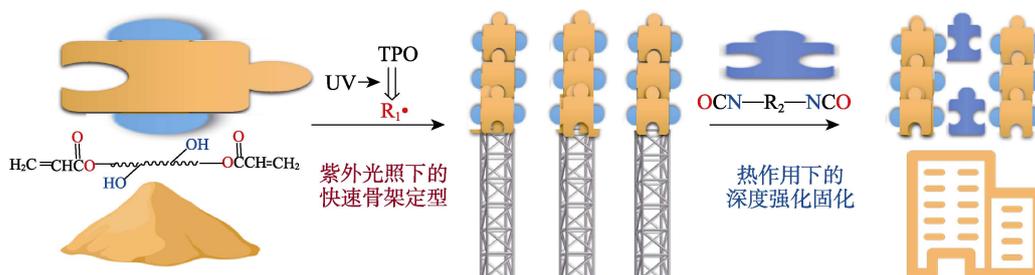
表 4 双组分光固化体系混溶性及固化性能评价  
Table 4 Evaluation of two-component curing miscibility and curing performance

双组分光固化体系 (g/g/g)	混溶性	成膜性及固化时间
MAPTHF/EA/TPO (1/1/0.05)	透明黄色液体，黏度小	成膜时间为 5 s，膜柔软性好
MAPTHF/DOA/TPO (1/1/0.05)	透明黄色液体，黏度小	成膜时间为 10 s，膜柔软性好
MAPTHF/TMPTA/TPO (1/1/0.05)	透明黄色液体，黏度小	成膜时间为 5 s，膜强度高
MAPTHF/TPGDA/TPO (1/1/0.05)	透明黄色液体，黏度小	成膜时间为 5 s，膜硬度适中

### 2.4 光-热双固化型黏合剂固化机理分析

选取 MAPTHF 为光-热双固化型黏合剂，TPO 为光引发剂，N-100 为热固化剂（其中 TPO 用量为 MAPTHF 质量的 5%，R 值为 1.1）组成光-热双固化体系，依据 3D 打印用光-热双固化设计思路，如图 7 所示。

固化反应的过程分为两个阶段：第一阶段是打印过程中的紫外光固化的定型过程，TPO 在紫外光照射下，裂解产生活性自由基 R<sub>1</sub>•（苯甲酰和磷甲酰两种自由基），然后活性自由基 R<sub>1</sub>• 引发 MAPTHF 中的丙烯酰氧基团聚合形成交联结构；第二阶段是热固化的性能优化过程，在加热条件下，N-100 中的异氰酸酯基团与 MAPTHF 的羟基发生氨基化加成反应，从而进一步扩链交联，赋予固化弹性体良好的力学性能。



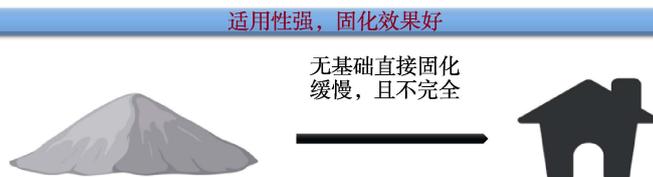


图 7 光-热双固化过程机理示意图

Fig. 7 Schematic diagram of photo-thermal dual-curing process mechanism

## 2.5 光-热双固化弹性体的力学性能分析

选择 MAPTHF 作为光-热双固化型黏合剂的研究对象, 分别考察了其于 N-100、TPO、TMPTA 和 BDO 组成的光固化、热固化及光-热复合固化 3 种固化体系所形成的弹性体胶片的力学性能, 并与目前在复合推进剂中采用的 PTHF/N-100 固化体系 20 °C 时的力学性能 (拉伸强度、断裂伸长率) 进行了比较, 结果如表 5 所示。

表 5 固化体系组成对弹性体力学性能的影响

Table 5 Effect of curing system composition on mechanical properties of elastomers

固化体系	力学性能	
	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PTHF/N-100	1.40	118
MAPTHF/TPO	0.63	67
MAPTHF/N-100	1.04	128
MAPTHF/N-100/TPO	1.96	176
MAPTHF/N-100/TPO/TMPTA	2.45	248
MAPTHF/N-100/TPO/BDO	3.15	350

注: TPO、TMPTA 和 BDO 用量均为 MAPTHF 质量的 5%,  $R$  值为 1.1。

从表 5 可以看出, 与 PTHF/N-100 单一热固化体系相比, MAPTHF/TPO 光固化弹性体的力学性能降低, 而 MAPTHF/N-100 热固化弹性体断裂伸长率有所提高, 拉伸强度与之相当, 这主要是由于分子链两端的侧基丙烯酸酯基团能够起到“内增塑”作用, MAPTHF/N-100/TPO 光固化弹性体的力学性能提高明显, MAPTHF 中引入了羟基和丙烯酸酯基两种固化反应基团, 其固化后提高了弹性体的交联密度; 基于 MAPTHF/N-100/TPO 体系, 无论是光固化稀释剂 TMPTA 还是热固化扩链剂 BDO 的加入, 其固化后所得的弹性体力学性能均有较大幅度的提高, 这主要是由于增加了弹性体硬链段含量及交联密度, 促进了弹性体的微相分离, 提高了力学性能。MAPTHF/N-100/TPO/BDO 固化体系制备的弹性体胶片拉伸强度为 3.15 MPa、断裂伸长率为 350%, 得到的弹性体实物照片如图 8 所示。从图 8 可以看出, 固化弹性体胶片均一透明, 无气泡, 质量较好。

图 8 MAPTHF/N-100/TPO/BDO 体系固化弹性体实物图  
Fig. 8 Picture of MAPTHF/N-100/TPO/BDO system cured elastomer

## 2.6 光-热双固化体系 3D 打印实验结果

以 MAPTHF/N-100/TPO/BDO (其中, TPO 和 BDO 用量均为 MAPTHF 质量的 5%,  $R$  值为 1.1) 为光-热双固化体系, 按照 1.5 节复合固体推进剂打印工艺参数的设置及其预先提供的 3D 打印用复合固体推进剂的物料配比, 打印得到了设想的固体推进剂试样, 照片如图 9 所示。

图 9 复合推进剂打印实验样件  
Fig. 9 Composite propellant printing test sample

## 3 结论

以光-热双固化反应为策略, 设计并合成了一种具备在较短时间内快速固化和完全固化能力的光-热双固化黏合剂, 选用 MAPTHF/N-100/TPO/BDO 为光-热双固化体系, 当 TPO、BDO 用量均为 MAPTHF 质量的 5%、 $R$  值为 1.1 时, 制备的弹性体拉伸强度为 3.15 MPa、断裂伸长率为 350%。阐明了固体填料与黏合剂的匹配性和分散性问题, 揭示了固化作用机理, 建立了光-热双固化体系的固化机制。将此光-热双固化黏合剂应用于固体推进剂用黏合体系中, 可以得到较为优异的打印成型效果。

本文为此类型黏合剂材料在火炸药配方中的应用提供了支撑,也为在复合固体推进剂体系中的进一步应用打下了坚实的基础。

#### 参考文献:

- [1] CUI Q Z (崔庆忠), LIU D R (刘德润), XU J P (徐军培), *et al.* High energy explosives and charge design[M]. Beijing: National Defence Industry Press (国防工业出版社), 2016.
- [2] TAN B J, REN J T, DUAN B H, *et al.* Facile synthesis and superior properties of a nitrogen-rich energetic Zn-MOF with a 2D azide-bridged bilayer structure[J]. Dalton Transactions, 2022, 51: 7804-7810.
- [3] LIU N, ZHANG Q, DUAN B H, *et al.* Comparative study on thermal behavior of three highly thermostable energetic materials: z-TACOT, PYY, and TNBP[J]. FirePhysChem, 2021, 1(1): 61-69.
- [4] ZHANG C W (张春伟), CHAI D D (柴栋栋), MA J Q (马军强), *et al.* Review on development of cryogenic propellant densification technology[J]. Journal of Rocket Propulsion (火箭推进), 2023, 49(3): 1-14.
- [5] ZHANG N (张楠), SUN H J (孙慧娟). Analysis on the reusable cryogenic liquid rocket engine technology[J]. Journal of Rocket Propulsion (火箭推进), 2020, 46(6): 1-12.
- [6] PEI H N, ZHOU W J, ZHANG P Y, *et al.* Topology optimization of fluidic problems using internal interface normal zero-velocity constraint[J]. Journal of Advanced Manufacturing Science and Technology, 2023, 3(4): 2023013-2023027.
- [7] HUANG S H, LUO H W, ZHENG P, *et al.* Towards industrial metaverse: Opportunities and challenges[J]. Journal of Advanced Manufacturing Science and Technology, 2023, 3(4): 2023011-2023017.
- [8] ZHU Z (朱珠), LEI L (雷林), LUO X D (罗向东), *et al.* Research on application of 3D printing technology of energetic materials[J]. Ordnance Industry Automation (兵工自动化), 2015, 34(6): 52-55.
- [9] TAORMINA G, SCIANCALEPORE C, MESSORI M, *et al.* 3D printing processes for photocurable polymeric materials: Technologies, materials, and future trends[J]. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 2018, 16(3): 151-160.
- [10] LIU Z W (刘志伟), ZHANG H Y (张海鹰). Discussion of key technologies of rapid modeling of additive manufacturing[J]. Modern Manufacturing Technology and Equipment (现代制造技术与装备), 2015, 22(5): 20-21, 85.
- [11] XIE D Q, LYU F, YANG Y W, *et al.* A review on distortion and residual stress in additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers, 2022, 1(3): 100039-100050.
- [12] YANG W T, HU R, ZHENG L, *et al.* Fabrication and investigation of 3D-printed gun propellants[J]. Materials and Design, 2020, 192: 108761-108769.
- [13] TIAN X Y, UEDA M, FU K. Additive manufacturing of composites: Toward light-weight, functionalization, and intellectualization[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers, 2023, 2: 100082-100083.
- [14] BROWNE M, REDONDO E, PUMERA M. 3D printing for electrochemical energy applications[J]. Chem Rev, 2020, 40(120): 2783-2810.
- [15] ZHANG K Q (张克勤), LI T T (李婷婷), JIANG W K (蒋望凯), *et al.* Research status of 3D printed aerogels[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(10): 1986-1998.
- [16] LONG G Q (龙盖琼), WU X B (吴晓斌), YU Y (于影), *et al.* Preparation of 3D-printed superstretching gel electrolyte and its application in flexible aluminum-air battery[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(11): 2321-2327.
- [17] STASSI S, FANTINO E, CALMO R, *et al.* Polymeric 3D printed functional microcantilevers for biosensing applications[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(22): 19193-19201.
- [18] BIKAS H, STAVROPOULOS P, CHRYSOLOURIS G. Additive manufacturing methods and modelling Approaches: A critical review[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 83: 389-405.
- [19] PENG C Z (彭翠枝). Additive manufacturing technology for energetic materials-emerging precision, efficient and safe manufacturing technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (含能材料), 2019, 27(6): 445-447.
- [20] KUBISA P, PENCZEK S. Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers[J]. Progress in Polymer Science, 1999, 24(10): 1409-1437.
- [21] YU X H (于筱航), QIU P Y (邱鹏远), ZHONG S (钟山), *et al.* Preparation of Pd/TiO<sub>2</sub> film based on screen-printing method and its photocatalytic performance in CO<sub>2</sub> conversion[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering (低碳化学与化工), 2023, 48(3): 69-77.
- [22] MCCLAIN M S, GUNDUZ I E, SON S F. Additive manufacturing of ammonium perchlorate composite propellant with high solids loadings[J]. Proceedings of the Combustion Intitute, 2019, 37(3): 3135-3142.
- [23] KELLY B, BHATTACHARAY I, HEIDARI H. Volumetric additive manufacturing *via* tomographic reconstruction[J]. Science, 2019, 363(6431): 1075-1079.
- [24] KONURAY O, FERNÁNDEZ-FRANCOS X, RAMIS X, *et al.* State of the art in dual-curing acrylate systems[J]. Polymers, 2018, 10(2): 178.
- [25] GRIFFINI G, INVERNIZZI M, LEVI M, *et al.* 3D-printable CFR polymer composites with dual-cure sequential IPNs[J]. Polymer, 2016, 91: 174-179.
- [26] TIAN X Y, TODOROK A, LIU T F, *et al.* 3D printing of continuous fiber reinforced polymer composites: Development, application and prospective[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers, 2022, 1(1): 100016-100036.
- [27] WANG H H, HUANG Z Y, ZHANG Y F, *et al.* Design of enhanced mechanical properties by interpenetrating network of 3D printing dual-curing resins[J]. Polymer, 2023, 282: 126153-126162.
- [28] LU C W, LIU Y P, WANG C P, *et al.* An integrated strategy to fabricate bio-based dual-cure and toughened epoxy thermosets with photothermal conversion property[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 134582-134591.
- [29] KOPATZ J W, UNANGST J, COOK A W, *et al.* Compositional effects on cure kinetics, mechanical properties and printability of dual-cure epoxy/acrylate resins for DIW additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102159-102160.
- [30] TAN B J, MO H C, ZHANG J, *et al.* Design, synthesis and curing mechanism of two novel photothermal dual-curing adhesives for propellants and explosives[J]. FirePhysChem, 2024, 4: 63-71.
- [31] WANG L (王璐), ZHAO Y C (赵永超), MIAO N (苗楠), *et al.* Direct-writing 3D printing technology and characteristics of composite solid propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology (固体火箭技术), 2021, 44(5): 650-655.
- [32] MO H C (莫洪昌), LU X M (卢先明), XU M H (徐明辉), *et al.* Synthesis and characterization of terminal acrylate-ethylene oxide-tetrahydrofuran copolymer[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2020, 49(S2): 100-103.
- [33] MO H C (莫洪昌), LU X M (卢先明), XU M H (徐明辉), *et al.* The utility model relates to a poly-hydroxyl copolyether binder with terminal acrylate base: CN 201918007015.4[P]. 2022-12-30.
- [34] MO H C (莫洪昌), WANG X C (王晓川), XU M H (徐明辉), *et al.* Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated PAGE-PTMEG-PAGE block copolyethers[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (含能材料), 2018, 26(9): 749-752.
- [35] MO H C (莫洪昌), WANG X C (王晓川), XU M H (徐明辉), *et al.* Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated ethoxy-tetrahydrofuran copolyethers[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants (火炸药学报), 2019, 42(1): 48-51.
- [36] MO H C (莫洪昌), LU X M (卢先明), XU M H (徐明辉), *et al.* The utility model relates to a methylacryloxy-terminated copolyether adhesive: CN 202018001412.3[P]. 2020-04-30.
- [37] FENG Z G (冯增国), ZHAO Y M (赵玉美), YE L (叶霖), *et al.* Synthesis of copolymers of 3-acryloyloxymethyl and 3-[2-methoxy (triethylenoxy)]methyl-3'-methyloxetane and their ionic conductivity properties[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology (北京理工大学学报), 2006, 26(12): 1098-1103.
- [38] SATO T, OKI T, SENO T, *et al.* Radical and cationic polymerizations of 3-ethyl-3-methacryl oxymethyl oxetane[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39(9): 1269-1279.
- [39] MO H C (莫洪昌), WANG X C (王晓川), XU M H (徐明辉), *et al.* Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated block copolyether of PAGE-PTMEG-PAGE[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (含能材料), 2018, 26(9): 749-752.
- [40] SONG X Q (宋晓庆), ZHOU J Y (周集义), WANG W H (王文浩), *et al.* Research progress of HTPE propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (含能材料), 2008, 16(9): 349-352.
- [41] MA Q Y (马庆云). Compound powder[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press (北京理工大学出版社), 1997.