

# 低场核磁共振研究胶黏剂的固化和老化过程

赵敏<sup>1</sup>, 张倩<sup>1</sup>, 杨睿<sup>1\*</sup>, 蔺跃龙<sup>2</sup>, 边磊<sup>2</sup>, 周文清<sup>2</sup>, 赵猛<sup>2</sup>

(1.清华大学 化学工程系, 北京 100084; 2.内蒙动力机械研究所, 呼和浩特 010010)

**摘要:** **目的** 研究胶黏剂的固化程度及在自然贮存和温度循环中的变化。**方法** 利用低场核磁共振技术, 通过测定胶黏剂中氢原子在固化和老化过程中横向弛豫时间  $T_2$  的变化, 反映固化过程中交联结构的发展, 以及交联结构在 6 个月自然贮存和 100 次高低温循环过程中的变化, 阐明胶黏剂的老化机理。**结果** 光固化胶黏剂的光交联反应在 20 min 后就进行完全, 热固化胶黏剂在 60 °C 固化 4 h 后即达到了较高程度的交联, 120 °C 固化对交联程度的影响不大, 更多的是对交联结构的完善。经过 -45~75 °C 下 100 次高低温循环后, 胶黏剂的交联结构变化不明显。自然贮存 6 个月后, 胶黏剂不仅发生继续交联, 而且结构发生了一定的松弛, 这些将对其长期使用稳定性带来影响。**结论** 低场核磁共振对氢原子的运动能力敏感, 而且制样简单, 测试速度快, 是研究交联结构变化的强有力的工具, 对胶黏剂的研制、固化工艺优化、固化机理研究具有重要的应用价值。

**关键词:** 低场核磁共振; 胶黏剂; 固化; 老化; 交联结构; 弛豫时间; 固化机理

中图分类号: O631.6

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2023)10-0118-06

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.10.014

## Curing and Aging of Adhesives by Low-field Nuclear Magnetic Resonance

ZHAO Min<sup>1</sup>, ZHANG Qian<sup>1</sup>, YANG Rui<sup>1\*</sup>, LIN Yue-long<sup>2</sup>, BIAN Lei<sup>2</sup>, ZHOU Wen-qing<sup>1</sup>, ZHAO Meng<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Inner Mongolia Institute of Dynamical Machinery, Hohhot 010010, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the curing degree of adhesive and its changes in natural storage and temperature cycle. With the help of the low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) technology, the change of transverse relaxation time  $T_2$  of hydrogen atom in the adhesive during curing and aging was measured to reflect the development of cross-linked structure during curing and the change of the cross-linked structure during 6 months of natural storage and 100 high and low temperature cycles, and clarify the aging mechanism of the adhesive. The results showed that the photo-cross-linking reaction of the light-cured adhesive was completed in 20 min minutes. The thermosetting adhesive reached a high degree of cross-linking after curing at 60 °C for 4 h. Curing at 120 °C had little effect on the cross-linking degree, but improved the cross-linked structure further. After 100 high and low temperature cycles at -45~75 °C, the cross-linked structure of the adhesive did not change obviously. However, after natural storage for 6 months, the adhesive not only continued to cross-link, but also had a certain relaxation in structure, which would affect its long-term use stability. Low-field nuclear magnetic resonance is sensitive to the mobility of hydrogen atoms, simple in preparation and fast in testing. It is a powerful tool to study the changes of the cross-linked structure, and has important application value in the development of adhesives, the optimization of curing process and the study of curing

收稿日期: 2023-09-24; 修订日期: 2023-10-09

Received: 2023-09-24; Revised: 2023-10-09

引文格式: 赵敏, 张倩, 杨睿, 等. 低场核磁共振研究胶黏剂的固化和老化过程[J]. 装备环境工程, 2023, 20(10): 118-123.

ZHAO Min, ZHANG Qian, YANG Rui, et al. Curing and Aging of Adhesives by Low-field Nuclear Magnetic Resonance[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(10): 118-123.

\*通信作者 (Corresponding author)

mechanism.

**KEY WORDS:** low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR); adhesive; curing; aging; cross-linked structure; relaxation time; curing mechanism

在航空航天、交通运输、工业制造等诸多领域, 胶黏剂<sup>[1-3]</sup>都得到了广泛的应用。胶黏剂经常用于关键敏感元器件的固定和连接, 因此胶黏剂的状态在长期使用过程中的变化, 对于器件性能的稳定具有至关重要的影响。当胶黏剂的固化不完全时, 后固化产生的应力会导致器件的性能漂移。胶黏剂和黏接对象之间存在模量、热膨胀系数等物性的差异, 在长期使用过程中, 环境温度波动产生的温度应力, 以及胶黏剂的老化都会影响器件性能的稳定性<sup>[4-7]</sup>。

低场核磁共振可以测定不同运动能力的氢原子的弛豫时间<sup>[8-9]</sup>, 因此在橡胶<sup>[10-14]</sup>、绝缘子<sup>[15]</sup>、沥青<sup>[16-19]</sup>、油<sup>[20]</sup>、推进剂及火炸药<sup>[21-25]</sup>中都得到了广泛的应用。在胶黏剂固化过程中, 随着交联结构的形成, 必然伴随氢原子弛豫时间的变化。在胶黏剂的老化过程中, 后交联和老化降解都会影响交联结构, 导致相应氢原子弛豫时间的变化。因此, 本文针对不同固化类型的胶黏剂, 采用低场核磁共振, 测定其在固化过程、温度循环过程和自然贮存前后的氢原子弛豫谱, 解析胶黏剂在固化和老化过程中的结构变化, 为胶黏剂的研制和应用提供重要的工具。

## 1 试验

### 1.1 材料与仪器

紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂 TH-01, 使用波长为 365 nm、功率为 400 W 的汞灯进行 20 min 的光照, 测定光照前后的弛豫时间谱。热固化双组分环氧胶黏剂 TH-02 ( $m_A:m_B=1:1$ ), 60 °C 初固化 4 h 后, 升温到 120 °C 固化 8 h, 每隔 30 min 测定一次弛豫时间谱。热固化三组分环氧胶黏剂 TH-03 ( $m_A:m_B:m_C=10:20:6$ ), 60 °C 初固化 4 h 后, 升温到 120 °C 固化 9 h, 每隔 30 min 测定一次弛豫时间谱。

为了研究固化后胶黏剂的稳定性, 进行温度循环和自然贮存试验。温度循环在 -45~70 °C 范围内, 升/降温速率均为 10 °C/min, 升温结束后, 停留 6 h, 再进行降温, 反之亦然, 循环次数为 100 次, 于室温条件下 (~25 °C) 测定  $T_2$  弛豫时间谱。自然贮存在室内阴凉避光处 6 个月后, 于室温条件下 (~25 °C) 测定  $T_2$  弛豫时间谱。

使用 Micro-MR-CL 低场核磁共振分析仪 (上海纽迈电子科技有限公司) 进行氢谱测试, 共振频率为 21.7 MHz。采用 CPMG 模式进行连续采样, 设备的参数设置: 重复采样等待时间  $T_W=4\ 000$  ms, 重复扫描次数  $N_S=64$  次, 回波个数  $E_C=18\ 000$  个, 采样频率

$S_W=5\ 000$  kHz。

设定 LF-NMR 样品槽的温度为试验中要求的试验温度。将样品置于 15 mm 的核磁共振试管中 (试管中样品的高度在 1.0~1.5 cm), 并将其放入 LF-NMR 样品槽, 当样品与 LF-NMR 槽温度一致时, 开始进行固化过程在线监测。

将测试样品看作一个整体的组分, 用 LF-NMR 分析测试软件对测试得到的自由诱导指数衰减曲线进行反演拟合, 从而得到样品的  $T_2$  横向弛豫时间, 记录  $T_2$  随不同固化温度及反应时间的变化情况。

### 1.2 低场核磁 (LF-NMR) 共振的基本原理

低场核磁共振技术是通过测定恒定磁场强度下样品中  $^1\text{H}$  的横向弛豫时间, 从而获得分子结构动态信息的方法。其基本原理是通过施加射频脉冲给予处于恒定磁场中的样品, 使氢质子发生共振, 质子所吸收的射频波能量以非辐射的方式释放后返回到基态, 此过程被称为弛豫过程。弛豫又可分为横向弛豫 (自旋-自旋弛豫,  $T_2$ ) 和纵向弛豫 (自旋-晶格弛豫,  $T_1$ ), 样品内部氢质子所处物理化学环境及存在状态决定了弛豫时间的长短。LF-NMR 主要是通过弛豫特性来研究聚合物分子的运动性。 $T_2$  由自旋系统内部交换能量引起, 反映了样品内部聚合物上氢质子所处的化学环境, 与氢质子所受的束缚力及其自由度有关, 而氢质子的束缚程度又与样品的内部结构密不可分。氢质子受束缚越大或自由度越小,  $T_2$  越短。固化反应过程中, 氢质子的  $T_2$  会逐渐缩短, 固化完全后, 氢质子受到完全的束缚,  $T_2$  会缩短为定值, 不再变化,  $T_2$  与样品固化反应程度之间具有明显的对应关系。因此, 可借助  $T_2$  的变化在线观察样品在不同温度以及时间条件下的固化反应全过程, 判断固化反应程度。由于核磁共振的弛豫机制对这种变化具有高敏感性, 因此通过研究固化及老化过程中胶黏剂的弛豫时间变化规律, 就可以研究胶黏剂固化过程及老化过程中的变化。

典型胶黏剂体系的横向弛豫谱如图 1 所示。峰 1 代表完全交联结构中的氢原子, 峰 2 代表不完全交联 (包括悬垂链) 结构中的氢原子, 峰 3 代表未交联组分和溶剂、添加剂等小分子组分中的氢原子。

相应的横向弛豫函数  $M(t)$  可用式 (1) 表达<sup>[1]</sup>:

$$M(t) = A \exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{1}{2} q M r l \cdot t^2\right) + B \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + C \exp\left(-\frac{t}{T_{2sol}}\right) + A_0 \quad (1)$$

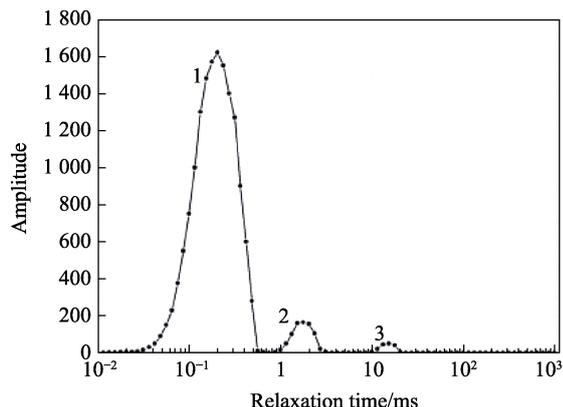


图1 典型胶黏剂体系的  $T_2$  弛豫时间谱  
Fig.1  $T_2$  relaxation time diagram of a typical adhesive system

式中： $A$  为交联链比例； $t$  为衰减时间； $T_2$  为自旋-自旋弛豫时间； $qMrl$  为第二项比例； $B$  为悬垂链端比例； $C$  为溶剂或小分子比例； $T_{2sol}$  为溶剂或小分子的弛豫时间； $A_0$  为常数。

式（1）用于曲线拟合，并得到以上参数。据此可求得代表偶极相互作用的参数  $q$ ，则交联密度  $V_c$  可由式（2）求得<sup>[1]</sup>：

$$V_c = \frac{\rho}{2M_c} = \frac{\rho}{2 \cdot \frac{3cM_{ru}}{5n\sqrt{q}}} = \frac{5\rho n\sqrt{q}}{6cM_{ru}} \quad (2)$$

式中： $\rho$  为样品密度； $M_c$  为交联点之间的分子量； $n/M_{ru}$  为单位链骨架键数的重复单元质量倒数； $c$  为 Kuhn 链段中的骨架键数。因此，交联密度  $V_c$  正比于  $q^{1/2}$ ，也即正比于  $(qMrl)^{1/2}$ 。由于  $n/M_{ru}$  和  $c$  未知，因此用  $(qMrl)^{1/2}$  来代表交联密度。

## 2 结果及分析

### 2.1 固化过程研究

紫外光固化胶黏剂 TH-01 在光固化前后的  $T_2$  弛

豫时间变化如图 2 所示。经过 20 min，氢原子主峰的  $T_2$  弛豫时间由光固化前的 23.101 ms 缩短为光固化后的 0.025 ms，且仅有 1 个峰，表明样品已固化完全。

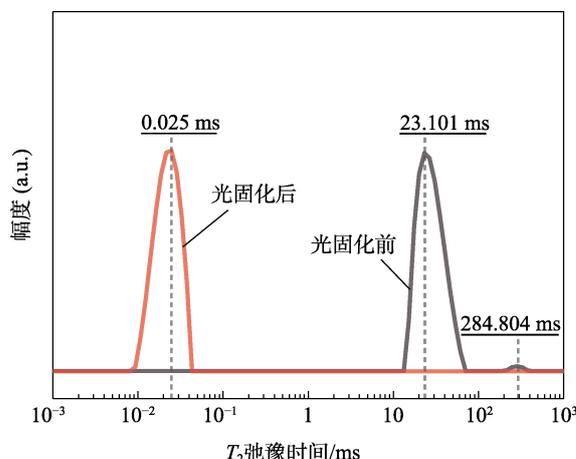


图2 TH-01 胶黏剂光固化前后的  $T_2$  弛豫时间  
Fig.2  $T_2$  relaxation time of TH-01 adhesive before and after photo-curing

热固化双组分环氧树脂胶黏剂 TH-02 在 60 °C 和 120 °C 下固化过程中的松弛谱如图 3 所示。在 60 °C 进行固化时，TH-02 氢质子主峰的  $T_2$  弛豫时间在 0.5 h 为 102.127 ms。随着固化时间的延长，氢质子主峰开始向更低的  $T_2$  弛豫时间方向移动，且峰型不断展宽，表明固化过程中，交联结构是逐渐形成的。60 °C 下固化 4 h 后， $T_2$  弛豫时间分布在 0.003~10 ms，表明固化并未完全。继续升温到 120 °C，固化 2 h 以后，样品的峰型及  $T_2$  弛豫时间基本不再发生变化，表明此时已固化完全。此时，样品仍表现为 2 个峰，表明固化后既有完全交联的部分，也有部分交联的结构。完全交联结构与部分交联结构对应的  $T_2$  弛豫时间分别约为 0.307、10.076 ms。

TH-02 胶黏剂在不同状态下氢原子的弛豫时间

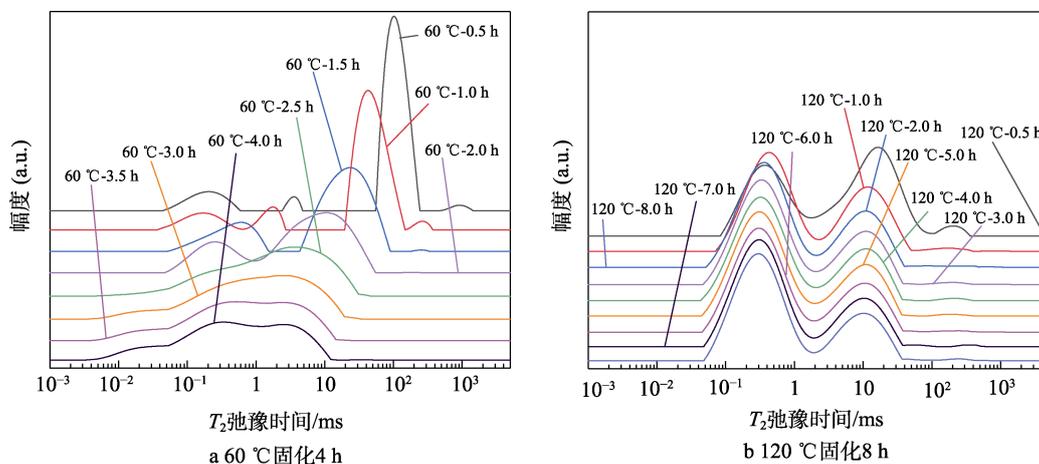


图3 TH-02 胶黏剂热固化过程中的  $T_2$  弛豫时间谱  
Fig.3  $T_2$  relaxation time of TH-02 adhesive during curing: a) at 60 °C for 4 h; b) at 120 °C for 8 h

和峰面积如图 4 所示。整体表现为 2 种变化, 即升温导致的  $T_2$  增大和固化交联反应导致的  $T_2$  减小。固化前, 室温下升温至 60 °C 时, 由于升温加快了氢原子的运动能力, 峰的  $T_2$  弛豫时间增大, 其中主峰的  $T_2$  弛豫时间由 102.794 ms 升高至 403.797 ms。60 °C 固化 4 h 后,  $T_2$  降至 10 ms 以下(见图 3a)。升温至 120 °C 时, 同样是升温加快运动能力, 使得  $T_2$  增大至 57.089 ms, 固化 8 h 后, 完全交联结构的  $T_2$  降至 0.3 ms 左右(见图 3b)。在固化过程中, 代表未反应单元和不完全交联结构的峰面积逐渐减小, 代表完全交联结构的峰不断增大。

热固化三组分环氧树脂胶黏剂 TH-03 固化过程中的  $T_2$  弛豫时间如图 5 所示。整体的变化趋势和

TH-02 类似, 而且固化后同样存在完全交联的结构和部分交联的结构, 但 TH-03 的固化速度要快于 TH-02, 且最终的交联结构的致密程度要低于 TH-02 (以数据给出此结论)。由图 5b 可以看出, 固化结束后, TH-03 的 2 个主峰的  $T_2$  弛豫时间分别约为 0.812、15.522 ms, 均远远高于 TH-02 对应的  $T_2$  弛豫时间, 且完全交联结构/部分交联结构的峰面积之比较 TH-02 更小, 因而 TH-03 交联结构的致密程度低于 TH-02。

## 2.2 温度循环试验过程

经历不同次数温度循环试验后, TH-02 胶黏剂的  $T_2$  弛豫时间及峰面积如图 6 所示 (TH-01 和 TH-03

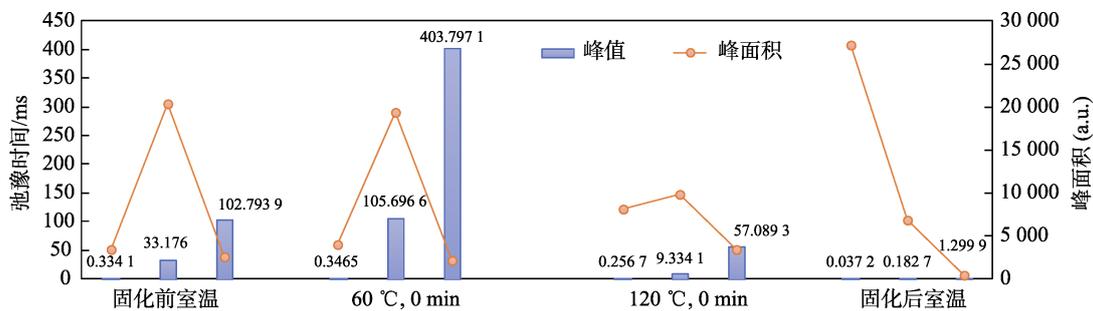


图 4 TH-02 胶黏剂在不同状态下的  $T_2$  弛豫时间及峰面积  
Fig.4  $T_2$  relaxation time and peak areas of TH-02 adhesive at different status

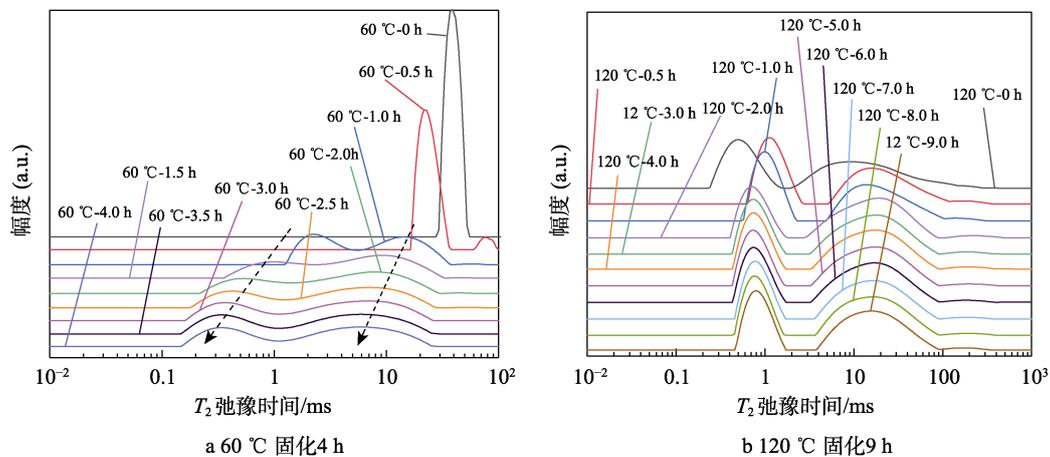


图 5 TH-03 胶黏剂热固化前后的  $T_2$  弛豫时间

Fig.5  $T_2$  relaxation time of TH-03 adhesive during curing: a) at 60 °C for 4 h; b) at 120 °C for 9 h

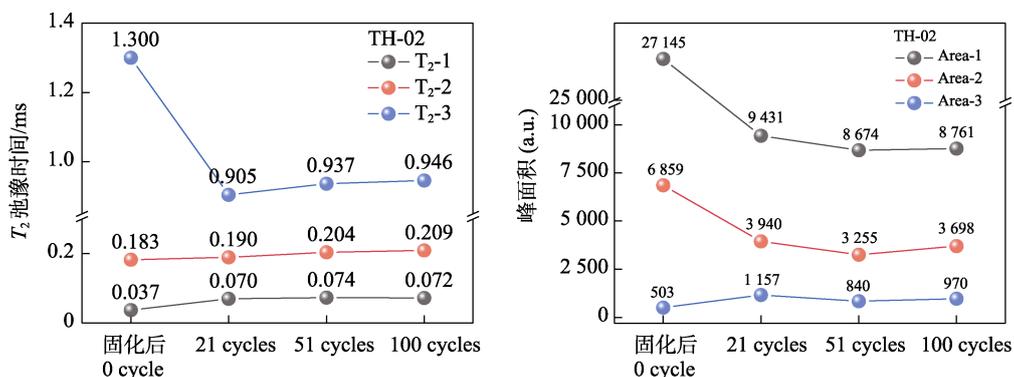


图 6 TH-02 胶黏剂热循环过程的  $T_2$  弛豫时间及峰面积变化

Fig.6  $T_2$  relaxation time and peak area changes of TH-02 adhesive during thermal cycling

的变化类似,不再重复给出)。可以看到,在前21次温度循环试验过程中,样品的交联结构有一定的重整,此后整体的交联结构变化不大,表明样品具有良好的温度循环稳定性。

### 2.3 自然贮存过程

3种胶黏剂自然贮存6个月前后的 $T_2$ 弛豫时间对比如图7所示。可以看到,经过6个月的自然贮存,TH-01和TH-03中氢原子的 $T_2$ 弛豫时间变化不大。TH-02中重新出现了代表小分子组分的峰,表明交联结构发生了轻微降解。

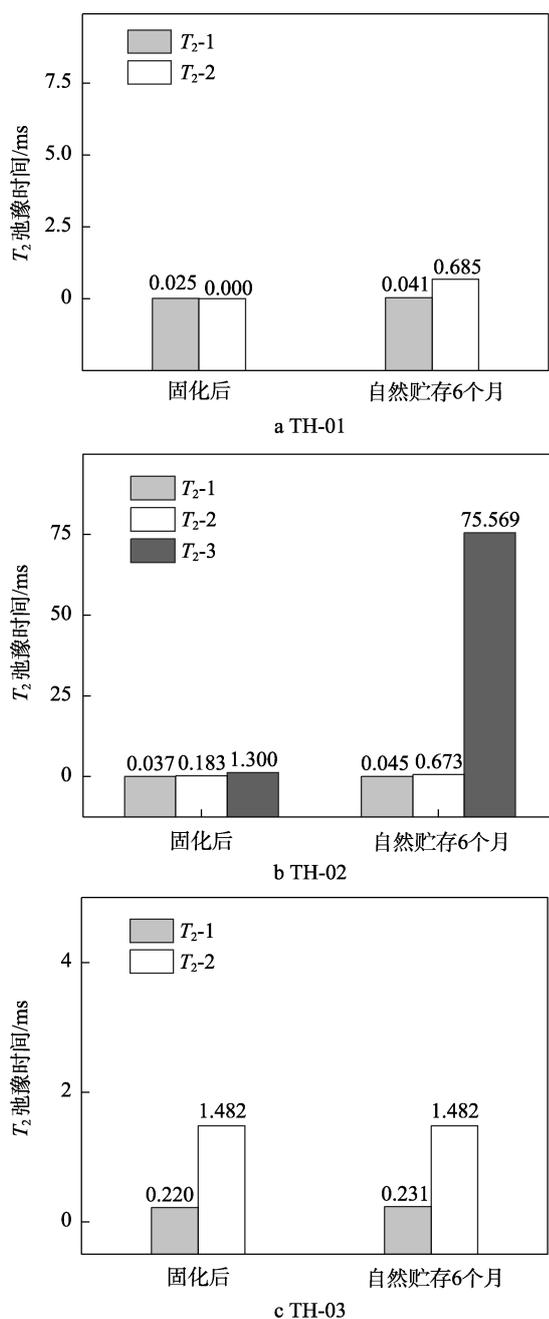


图7 胶黏剂自然贮存前后的 $T_2$ 弛豫时间对比  
Fig.7  $T_2$  relaxation times of adhesives before and after natural storage

### 3 结论

LF-NMR 中的 $T_2$ 弛豫时间反映了氢原子的活动性,因此可与胶黏剂中交联结构的形成和变化关联。本文采用 LF-NMR 在线监测不同胶黏剂的固化反应过程。对于 TH-01 型光固化胶黏剂,紫外光固化 20 min 即可实现完全交联。对于 TH-02 和 TH-03 热固化环氧胶黏剂,进行 60 °C/4 h+120 °C/2 h 即可实现完全固化。胶黏剂在 100 次热循环过程中 $T_2$ 弛豫时间变化不大,表明胶黏剂具有良好的温度循环稳定性。对贮存前后的胶黏剂的交联结构变化进行分析,能够判定胶黏剂的长期稳定性。总之,LF-NMR 能够帮助研究人员更好地了解胶黏剂中微观结构的演变过程,为研究微观结构与宏观力学性能的关系提供了一条新的途径。

#### 参考文献:

- [1] 杨海冬,王德志,曲春艳,等. 航空航天用双马来酰亚胺胶黏剂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(10): 10-14.  
YANG Hai-dong, WANG De-zhi, QU Chun-yan, et al. Recent Advance in the Development of Bismaleimide Adhesive for Aerospace Application[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(10): 10-14.
- [2] 李洪峰,曲春艳,顾继友,等. 航空航天用耐高温苯并噁嗪树脂胶黏剂[J]. 粘接, 2017, 38(8): 31-36.  
LI Hong-feng, QU Chun-yan, GU Ji-you, et al. Benzoxazine Resin Based High-Temperature Adhesive for Aerospace Applications[J]. Adhesion, 2017, 38(8): 31-36.
- [3] 韩宏远,沈小利,王德海,等. 反光材料用水性聚氨酯胶黏剂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(12): 22-24.  
HAN Hong-yuan, SHEN Xiao-li, WANG De-hai, et al. Study on WPU Adhesive for Reflective Material[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(12): 22-24.
- [4] 孙茂钧,胡涛,栾红波,等. 胶粘剂在湿热环境下的老化行为规律及环境损伤机理研究[J/OL]. 材料导报, 2023: 1-12. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20230418.1019.005.html>.  
SUN Mao-jun, HU Tao, LUAN Hong-bo, et al. Study on aging behavior and damage mechanism of adhesives in the hydrothermal environment[J/OL]. Materials Reports, 2023: 1-12. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20230418.1019.005.html>.
- [5] QIN Guo-feng, ZHANG Yun-li, MI Pei-wen, et al. Research on the Aging Effects of Adhesive and Composites on the Degradation Mechanism of Composite Adhesive Joints in Thermal-Humidity-Cycles for Automobiles[J]. The Journal of Adhesion, 2023, 99(14): 2097-2118.
- [6] MOAZZAMI M, AYATOLLAHI M R, AKHAVAN-SAFAR A, et al. Experimental and Numerical Analysis of

- Cyclic Aging in an Epoxy-Based Adhesive[J]. *Polymer Testing*, 2020, 91: 106789.
- [7] KARADAS M. Evaluation of Bonding Strength of Universal Adhesives to Aged Composite Resin[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2022, 36(4): 410-423.
- [8] KUHN W, BARTH P, HAFNER S, et al. Material Properties Imaging of Cross-Linked Polymers by NMR[J]. *Macromolecules*, 1994, 27(20): 5773-5779.
- [9] 王苗苗, 姚雅萱, 蒲成, 等. 低场核磁共振技术在材料领域的应用[J]. *计量科学与技术*, 2021(1): 50-54.  
WANG Miao-miao, YAO Ya-xuan, PU Cheng, et al. Application of Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Technology in the Field of Materials[J]. *Metrology Science and Technology*, 2021(1): 50-54.
- [10] GARBARCZYK M, KUHN W, KLINOWSKI J, et al. Characterization of Aged Nitrile Rubber Elastomers by NMR Spectroscopy and Microimaging[J]. *Polymer*, 2002, 43(11): 3169-3172.
- [11] KARIYO S, STAPF S. NMR Relaxation Dispersion of Vulcanized Natural Rubber[J]. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2004, 25(1/2/3): 64-71.
- [12] ZHAO Jiao-hong, YANG Rui, IERVOLINO R, et al. Changes of Chemical Structure and Mechanical Property Levels during thermo-Oxidative Aging of Nbr[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2013, 86(4): 591-603.
- [13] SINGH K, BLÜMICH B. Compact Low-Field NMR Spectroscopy and Chemometrics: A Tool Box for Quality Control of Raw Rubber[J]. *Polymer*, 2018, 141: 154-165.
- [14] MA Jian-hua, ZHANG Li-qun, WU You-ping. Characterization of Filler-Rubber Interaction, Filler Network Structure, and Their Effects on Viscoelasticity for Styrene-Butadiene Rubber Filled with Different Fillers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2013, 52(8): 1128-1141.
- [15] 黄健华, 徐征, 杨挺, 等. 测量复合绝缘子伞裙老化状态的低场核磁共振传感器[J]. *高压电器*, 2017, 53(5): 22-27.  
HUANG Jian-hua, XU Zheng, YANG Ting, et al. Low-Field NMR Sensor Used for Measuring the Aging Status of Shed of Composite Insulators[J]. *High Voltage Apparatus*, 2017, 53(5): 22-27.
- [16] MENAPACE I, MASAD E, PAPAVALASSILOU G, et al. Evaluation of Ageing in Asphalt Cores Using Low-Field Nuclear Magnetic Resonance[J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2016, 17(10): 847-860.
- [17] MENAPACE I, NOGUEIRA D'EURYDICE M, GALVOSAS P, et al. Aging Evaluation of Asphalt Samples with Low Field Nuclear Magnetic Resonance[J]. *Materials Characterization*, 2017, 128: 165-175.
- [18] 李静, 石鹏程, 沈菊男. 变温低场核磁共振在沥青老化评定中的应用[J]. *北方交通*, 2019(11): 42-45.  
LI Jing, SHI Peng-cheng, SHEN Ju-nan. Application of Low Field Nuclear Magnetic Resonance of Variable Temperature to Evaluate Asphalt Binder Aged[J]. *Northern Communications*, 2019(11): 42-45.
- [19] WANG Li-li, LI Xin-sheng, SHEN Ju-nan, et al. Aging Characterizations of Modified Asphalt Binders Based on Low Field Nuclear Magnetic Resonance (LF-NMR)[J]. *Materials*, 2022, 15(22): 8224.
- [20] FÖRSTER E, FRAENZA C C, KÜSTNER J, et al. Monitoring of Engine Oil Aging by Diffusion and Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Relaxation[J]. *Measurement*, 2019, 137: 673-682.
- [21] CELINA M, MINIER L, ASSINK R. Development and Application of Tools to Characterize the Oxidative Degradation of AP/HTPB/Al Propellants in a Propellant Reliability Study[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1/2): 343-349.
- [22] MOWERY D M, ASSINK R A, CELINA M. Sensitivity of Proton NMR Relaxation Times in a HTPB Based Polyurethane Elastomer to Thermo-Oxidative Aging[J]. *Polymer*, 2005, 46(24): 10919-10924.
- [23] 贾林, 谢五喜, 杜姣姣, 等. 利用 LF-NMR 研究燃速催化剂对推进剂固化反应的影响[J]. *固体火箭技术*, 2015, 38(5): 697-701.  
JIA Lin, XIE Wu-xi, DU Jiao-jiao, et al. Influence of Combustion Catalyst on the Curing Reaction of Propellant by LF-NMR[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(5): 697-701.
- [24] 杜姣姣, 贾林, 王芳芳, 等. 低场核磁共振技术在火炸药老化性能评估中的应用[J]. *含能材料*, 2019, 27(12): 1017-1024.  
DU Jiao-jiao, JIA Lin, WANG Fang-fang, et al. Application of LF-NMR in Aging Property Evaluation of Explosives and Propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27(12): 1017-1024.
- [25] 贾林, 谢五喜, 杜姣姣, 等. 用 LF-NMR 研究三苯基铋对 BAMO-THF/TDI 黏结剂体系的固化反应[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(1): 69-73.  
JIA Lin, XIE Wu-xi, DU Jiao-jiao, et al. Effects of Bismuth Triphenyl on the Curing Reaction of BAMO-THF/TDI Binder System by LF-NMR[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1): 69-73.

责任编辑: 刘世忠