

文章编号: 1006-9941(2009)03-0265-04

## 化学交联网络对少烟 NEPE 推进剂力学性能的影响

张 伟, 樊学忠, 谢五喜, 张腊莹, 杨彩宁, 陈永铎, 蔚红建

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 应用平衡溶胀法和动、静态力学性能测试方法研究了少烟 NEPE 推进剂的固化参数、增塑比和交联剂含量等因素对推进剂交联网络结构和力学性能的影响。结果表明, 少烟 NEPE 推进剂的交联密度、初始模量和抗拉强度等在固化参数为 1.5 时达到最大, 并随增塑比降低, 交联剂(CA)含量增大而逐渐增大; 推进剂的延伸率随固化参数和交联剂含量增大而逐渐降低, 随增塑比增大而增大; 推进剂的力学损耗随增塑比和交联剂含量增大而增大; 但推进剂的玻璃化温度和次级转化温度随固化参数、增塑比和交联剂含量的变化不大(  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$  )。

**关键词:** 材料力学; NEPE 推进剂; 交联网络; 力学性能

中图分类号: TJ5; V512

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.004

### 1 引 言

战术导弹发动机对特征信号要求高、工作压强高、飞行过载大、使用环境苛刻, 而 NEPE 推进剂是目前能量水平最高的推进剂种类之一, 因此, 研制出综合性能满足战术导弹发动机工作要求的少烟 NEPE 推进剂成为当前的研究方向之一。NEPE 推进剂是在高增塑(增塑比  $P_1/P_0 > 2.0$ ) 和高填充( $S: 73\% \sim 75\%$ ) 条件下进行交联固化, 因而该类推进剂的连续相和界面相性能是影响其综合性能的主要原因, 研究人员已对影响该类推进剂界面相性能的相关因素(如键合剂, 填料包覆和粒度等)开展了大量研究<sup>[1-4]</sup>, 而粘合剂体系构成的交联网络(连续相)是推进剂的基础, 其性能优劣直接影响推进剂的综合性能。因此, 本研究探讨了少烟 NEPE 推进剂的交联网络对推进剂力学性能的作用规律。

### 2 实验

#### 2.1 推进剂配方与制样

采用少烟 NEPE 推进剂配方(Al: 5% ~ 8%, AP < 30%), 组成及含量如下: PET/N-100 为粘合剂体系, 7% ~ 8%; NG/TEGDN 为增塑剂, 18% ~ 20%; Al/AP/HMX 为高能填料, 72% ~ 75%。其中 PET 的分子量:  $M_n = 4280\text{ g/mol}$ , 羟值:  $26.4\text{ mgKOH/g}$ , 链节比  $n(E_o)/n(\text{THF}) = 50/50$ , 平均官能度  $f = 1.9$ , N-100

平均官能度 3.92, NCO 含量 5.32 mmol/g; NG/TEGDN 为西安近代化学研究所合成, 阿贝尔安定性试验合格; Al/AP/HMX 为市售。

将各样品按设计参数配制, 用 HKV-II 型立式捏合机真空捏合, 浇铸, 固化。

#### 2.2 推进剂交联密度的测试

采用平衡溶胀法<sup>[5-8]</sup>, 将试样切割成  $\Phi 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的薄片, 称量试样质量( $W_0$ ); 放入甲苯中在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  溶胀 48 h, 达到溶胀平衡后取出, 准确称量溶胀后质量( $W_s$ ); 然后在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 24 h, 真空  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 4 h, 称量除溶后样品质量( $W_{ds}$ ), 应用 Flory-Rehner 公式计算样品的交联密度( $\nu_c$ )和交联点间分子量( $\bar{M}_c$ )。

#### 2.3 推进剂凝胶分数<sup>[9]</sup>的测试

将推进剂切成约  $10\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  的小片, 用乙腈/二甲基亚砜混合液浸泡 12 h 以上, 倾出溶液后再加入乙腈/二甲基亚砜混合液, 于  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  水浴中加热 1 h, 倾出溶液, 以丙酮洗涤, 将不溶物置于提取器中, 加丙酮/甲醇混合液在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  水浴中提取 4 h, 在通风橱和真空干燥箱中将不溶物干燥至恒重( $W_g$ ), 计算样品的凝胶分数  $G$ 。

#### 2.4 推进剂力学性能测试

推进剂力学性能采用 Instron4500 万能材料试验机, 样品( $100\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ) 切成哑铃型进行试验, 试验温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 拉伸速率  $100\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

#### 2.5 推进剂动态力学性能测试

采用美国 TA 公司动态力学性能分析仪, 试验条件: 温度范围  $-100\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 升温速率:  $3\text{ K/min}$ , 频率范围:  $1\text{ Hz} \sim 20\text{ Hz}$ , 试样尺寸:  $13\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 。

收稿日期: 2008-07-21; 修回日期: 2009-01-05

基金项目: 火炸药局预研基金(404060301)资助项目

作者简介: 张伟(1979-), 男, 博士研究生, 工程师, 从事固体推进剂配方研究。e-mail: zhangwei\_xmcri@yahoo.com.cn

### 3 结果与讨论

#### 3.1 固化参数对推进剂力学性能的影响

推进剂通过固化反应形成三维交联网络,固化参数  $R$  对推进剂交联网络结构的影响显著,表1、表2和图1列出了不同  $R$  值对推进剂交联网络和力学性能的影响。

表1 固化参数对推进剂力学性能的影响

Table 1 Effects of curing parameter  $R$  on the mechanical properties of the propellant

sample	$R$	$G/\%$	$\nu_c \times 10^4$ /mol · cm <sup>-3</sup>	$\bar{M}_c$ /g · mol <sup>-1</sup>	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\varepsilon_b$ /%	$E_0$ /MPa
R-1	1.2	92.19	0.57	4325	0.63	40.20	41.56	3.61
R-2	1.5	95.21	0.66	3742	0.66	35.58	36.58	4.34
R-3	1.8	93.11	0.60	4017	0.60	32.20	34.74	4.02
R-4	2.0	92.24	0.59	4118	0.58	30.43	32.05	3.93

Note:  $R$  is  $[\text{NCO}] : [\text{OH}]$  molar ratio from N-100 (curing agent) and PET (binder).  $G$ ,  $\nu_c$  and  $\bar{M}_c$  are the gel friction, crosslink density and average molecular weight between crosslinks of the propellant network.  $\sigma_m$ ,  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_b$  and  $E_0$  are the maximum strength and elongation, elongation at break and initial modulus of the propellant.

表2 固化参数对推进剂动态力学性能的影响

Table 2 Effects of curing parameter  $R$  on the dynamic mechanical properties of the propellant

sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_\beta/^\circ\text{C}$	$\tan\delta_\alpha$	$\tan\delta_\beta$
R-1	-33	-56	0.34	0.77
R-2	-33	-56	0.31	0.63
R-3	-33	-56	0.36	0.64
R-4	-33	-56	0.37	0.71

Note:  $T_g$  and  $T_\beta$  are the glass and secondary transitional temperatures of the propellant.  $\tan\delta_\alpha$  and  $\tan\delta_\beta$  are the loss factor of  $\alpha$  and  $\beta$  transitions.

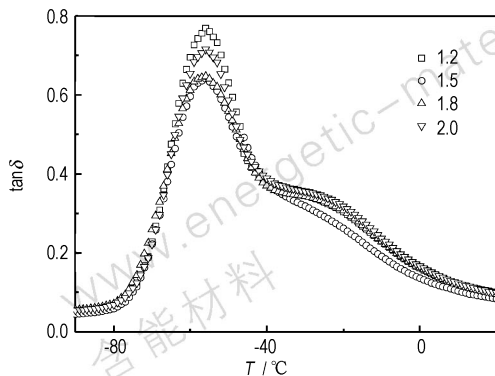


图1  $R$  对推进剂动态力学损耗的影响

Fig. 1 Effects of  $R$  on loss factors ( $\tan\delta$ ) of the propellant

由表1、表2和图1可知,推进剂的凝胶分数、交联密度、初始模量与抗拉强度等在  $R$  为 1.5 时达到最大(95.21%、 $0.66 \times 10^{-4}$  mol · cm<sup>-3</sup>、4.34 MPa 和

0.66 MPa),推进剂的  $\bar{M}_c$  和力学损耗( $\tan\delta_\alpha$  和  $\tan\delta_\beta$ ) 则降至最低(3742 g · mol<sup>-1</sup>、0.31 和 0.63),推进剂的延伸率( $\varepsilon_m$  和  $\varepsilon_b$ ) 随  $R$  增大而逐渐降低,但其玻璃化温度( $T_g$ )和次级转化温度( $T_\beta$ )变化不大(-33 °C 和 -56 °C)。上述变化是由于固化参数( $R$ )提高有利于改善推进剂的交联反应程度和网络规整性,使其交联密度、凝胶分数、初始模量、抗拉强度等提高,力学损耗( $\tan\delta_\alpha$  和  $\tan\delta_\beta$ )降低;但过量固化剂可能会因其活性基团与交联网络发生副反应<sup>[10]</sup>,破坏了推进剂的有效交联网络结构,从而降低推进剂的交联密度、凝胶分数和力学性能,并使力学损耗( $\tan\delta_\alpha$  和  $\tan\delta_\beta$ )升高。

#### 3.2 增塑剂对推进剂力学性能的影响

由于混合增塑剂能减弱粘合剂分子间相互作用,对交联网络结构的影响明显,表3、表4和图2列出了增塑剂( $P_1/P_0$ )对推进剂交联网络结构和力学性能的影响。

表3 增塑剂对推进剂力学性能的影响

Table 3 Effects of plasticizer on the mechanical properties of the propellant

sample	$P_1/P_0$	$G$ /%	$\nu_c \times 10^4$ /mol · cm <sup>-3</sup>	$\bar{M}_c$ /g · mol <sup>-1</sup>	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\varepsilon_b$ /%	$E_0$ /MPa
P-1	2.0	97.48	0.79	3314	0.69	30.47	31.86	4.83
P-2	2.4	95.21	0.66	3742	0.66	35.58	36.58	4.34
P-3	2.6	90.67	0.60	4013	0.63	41.62	42.12	3.96
P-4	2.8	83.17	0.58	4176	0.52	43.22	46.94	3.43

表4 增塑剂对推进剂动态力学性能的影响

Table 4 Effects of plasticizer on the dynamic mechanical properties of the propellant

sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_\beta/^\circ\text{C}$	$\tan\delta_\alpha$	$\tan\delta_\beta$
P-1	-33	-56	0.30	0.60
P-2	-33	-56	0.32	0.75
P-3	-33	-56	0.33	0.77
P-4	-33	-56	0.34	0.79

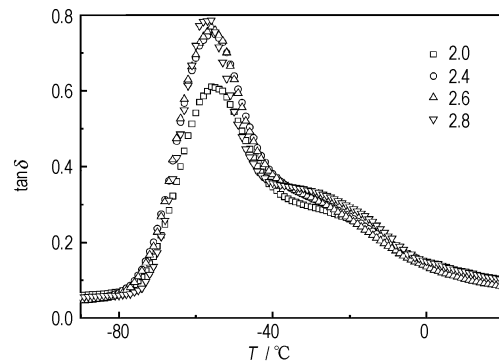


图2  $P_1/P_0$  对推进剂动态力学损耗的影响

Fig. 2 Effects of plasticizer on loss factors ( $\tan\delta$ ) of the propellant

由表3、表4和图2可知,推进剂的凝胶分数、交联密度、初始模量和抗拉强度等随  $P_1/P_0$  增大而逐渐降低,推进剂的  $\bar{M}_c$ 、延伸率 ( $\varepsilon_m/\varepsilon_b$ ) 和力学损耗 ( $\tan\delta_\alpha$  和  $\tan\delta_\beta$ ) 相应增大,但推进剂的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 和次级转化温度 ( $T_\beta$ ) 保持稳定 ( $-33\text{ }^\circ\text{C}$  和  $-56\text{ }^\circ\text{C}$ )。这是由于增塑剂含量提高,使粘合剂分子运动的自由体积增大,同时降低了粘合剂网络的交联程度和规整性(推进剂的凝胶分数和交联密度降低),相应使推进剂的初始模量和强度下降,而其延伸率和力学损耗也相应增大。

### 3.3 交联剂对推进剂网络结构与力学性能的影响

为了提高推进剂的力学性能,在配方中加入少量与粘合剂体系相容性较好的多羟基大分子(CAB或NC)作为辅助交联剂。表5、表6和图3列出了交联剂含量对推进剂交联网络和力学性能的影响。

表5 交联剂(CA)对推进剂力学性能的影响

Table 5 Effects of crosslinker content on the mechanical properties of the propellant

sample	CA /%	G /%	$\nu_c \times 10^4$ /mol · cm <sup>-3</sup> /g · mol <sup>-1</sup>	$\bar{M}_c$	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\varepsilon_b$ /%	$E_0$ /MPa
C-1	0.00	90.13	0.51	4521	0.57	47.32	49.74	3.13
C-2	0.03	91.29	0.55	4141	0.61	44.34	46.25	3.36
C-3	0.06	90.67	0.60	3874	0.63	41.62	42.12	3.96
C-4	0.10	91.38	0.66	3499	0.72	30.92	33.21	4.54

表6 交联剂CA对推进剂动态力学性能的影响

Table 6 Effects of crosslinker content on the dynamic mechanical properties of the propellant

sample	$T_g$ / $^\circ\text{C}$	$T_\beta$ / $^\circ\text{C}$	$\tan\delta_\alpha$	$\tan\delta_\beta$
C-1	-33	-56	0.30	0.69
C-2	-33	-56	0.31	0.74
C-3	-33	-56	0.32	0.76
C-4	-33	-56	0.33	0.78

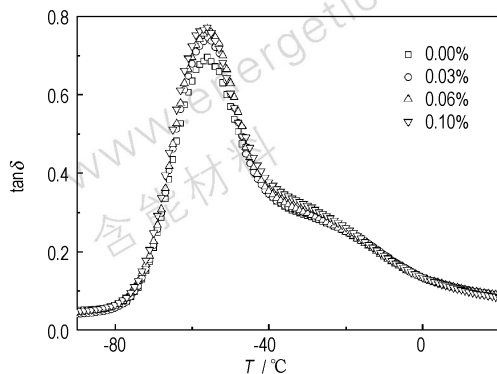


图3 交联剂对推进剂动态力学损耗的影响

Fig. 3 Effects of crosslinker content on loss factors ( $\tan\delta$ ) of the propellant

由表5、表6和图3可知,交联剂含量增大(0.00% ~ 0.10%),推进剂的凝胶分数变化不大(90.13% ~ 91.38%),但其交联密度、初始模量、抗拉强度和力学损耗 ( $\tan\delta_\alpha$  和  $\tan\delta_\beta$ ) 逐渐增大,推进剂的  $\bar{M}_c$ 、延伸率 ( $\varepsilon_m$  和  $\varepsilon_b$ ) 相应降低,同时推进剂的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 和次级转化温度 ( $T_\beta$ ) 也变化不大( $-33\text{ }^\circ\text{C}$  和  $-56\text{ }^\circ\text{C}$ )。这可能由于大分子交联剂为刚性结构,进入粘合剂体系起到物理增强和提高交联程度的作用<sup>[1]</sup>,因此,推进剂的交联密度、初始模量、抗拉强度和延伸率等相应变化;同时交联剂可能增大粘合剂分子间距,提高体系内耗,因此推进剂的力学损耗有所增大;因其含量较低,对推进剂的凝胶分数和玻璃化温度的影响较小。

## 4 结论

(1) 少烟 NEPE 推进剂的交联密度 ( $\nu_c$ )、初始模量 ( $E_0$ ) 和抗拉强度 ( $\sigma_m$ ) 等在固化参数  $R$  为 1.5 时达到最大,并随增塑比  $P_1/P_0$  降低,交联剂(CA)含量增大而逐渐增大。

(2) 少烟 NEPE 推进剂的延伸率 ( $\varepsilon_m$  和  $\varepsilon_b$ ) 随固化参数  $R$  和交联剂(CA)含量增大而逐渐降低,随增塑比  $P_1/P_0$  增大而增大。

(3) 少烟 NEPE 推进剂的力学损耗 ( $\tan\delta_\alpha$  和  $\tan\delta_\beta$ ) 随增塑比  $P_1/P_0$  和交联剂(CA)含量增大而增大;但推进剂的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 和次级转化温度 ( $T_\beta$ ) 随固化参数  $R$ , 增塑比  $P_1/P_0$  和交联剂(CA)含量的变化不大( $-33\text{ }^\circ\text{C}$  和  $-56\text{ }^\circ\text{C}$ )。

### 参考文献:

- [1] 杜磊,邓剑如,李洪旭. 表界面化学原理在复合固体推进剂中的应用[J]. 推进技术,2000,21(1): 64-66.  
DU Lei, DENG Jian-ru, LI Hong-xu. Application of surface and interface chemistry principles to solid propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000,21(1): 64-66.
- [2] 李洪旭,唐汉祥,邓剑如,等. PB类助剂对硝酸酯增塑聚醚推进剂性能的影响[J]. 推进技术,2001,22(5): 429-431.  
LI Hong-xu, TANG Han-xiang, DENG Jian-ru, et al. Effect of PB aids on property of nitrate plasticized polyether propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001,22(5): 429-431.
- [3] 刘云飞,杨荣杰,谭惠民. 固体推进剂中填料的聚合物包覆[J]. 火炸药,1997,4: 45-48.  
LIU Yun-fei, YANG Rong-jie, TAN Hui-min. Polymeric-based cover of the filler in solid propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1997,4: 45-48.
- [4] 曾甲牙. 固体填充剂对推进剂力学性能的影响[J]. 固体火箭技术,2002,25(1): 46-50.

- ZENG Jia-ya. Effect of solid filler on mechanical properties of propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002,25(1): 46-50.
- [5] Hourston D J, ZIA Y. Semi- and fully interpenetrating polymer networks based on polyurethane-polyacrylate systems (I), The polyurethane networks[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 28: 2139-2149.
- [6] Jain S R, Sekkar V, Krishnamurthy V N. Mechanical and Swelling Properties of HTPB-Based Copolyurethane Networks[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48: 1515-1523.
- [7] 张伟, 樊学忠, 杨彩宁, 等. 溶胀法测定 NEPE 推进剂的交联密度[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(5): 51-54.
- ZHANG Wei, FAN Xue-zhong, YANG Cai-ning, et al. Determination of the cross-link density of NEPE propellant by the swelling method[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(5): 51-54.
- [8] 程伟, 孙社营. 橡胶交联结构表征的研究进展[J]. *材料开发与应用*, 2007, 22(1): 48-51.
- CHENG Wei, SUN She-ying. Research progress in characterization of crosslink structure of rubbers[J]. *Development and Application of Materials*, 2007, 22(1): 48-51.
- [9] 宋永莱, 聂海英, 马新刚. NEPE 推进剂凝胶分数测定方法研究[J]. *固体火箭技术*, 2002, 25(4): 35-37.
- SONG Yong-lai, NIE Hai-ying, MA Xin-gang. Determination of gel fraction of NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(4): 35-37.
- [10] 侯竹林, 韩盘铭. 固体推进剂动态力学性能的研究[J]. *固体火箭技术*, 1999, 22(2): 37-39.
- HOU Zhu-lin, HAN Pan-ming. Study on the dynamic mechanical properties of NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999, 22(2): 37-39.
- [11] 李再峰, 辛浩波, 邢政, 等. 化学交联网络对聚氨酯弹性体的形态及性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15: 84-86.
- LI Zai-feng, XIN Hao-bo, XING Zheng, et al. Effect of chemical crosslink network on the morphology and properties of PUU elastomers[J]. *Polymer materials science and engineering*, 1999, 15: 84-86.

## Effect of Crosslink Network on Mechanical Properties of NEPE Propellant with Low Smoke

ZHANG Wei, FAN Xue-zhong, XIE Wu-xi, ZHANG La-ying, YANG Cai-ning, CHEN Yong-duo, WEI Hong-jian  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The effects of curing parameter ( $R$ ), ratio of plasticizer to binder ( $P_1/P_0$ ) and crosslinker (CA) content on the crosslink network and mechanical properties of the NEPE propellant with low smoke were studied by the swelling experiment, uniaxial tensile and dynamic mechanical test (DMA). Results show that the crosslink density ( $\nu_e$ ), initial modulus ( $E_0$ ) and maximum tensile strength ( $\sigma_m$ ) of the propellant reach to the maximum, as the curing parameter ( $R$ ) approaching to 1.5; the parameters ( $\nu_e$ ,  $E_0$  and  $\sigma_m$ ) mentioned above increase with the decreasing of  $P_1/P_0$  from 2.8 to 2.0 and with increasing of CA in the range of 0.00% - 0.10%, the maximum elongation ( $\varepsilon_m$ ) and elongation at break ( $\varepsilon_b$ ) of the propellant increase as  $P_1/P_0$  increases (or  $R$  and CA decreases); the loss factors ( $\tan\delta_\alpha$  and  $\tan\delta_\beta$ ) of the propellant increase with the increasing of  $P_1/P_0$  and CA, while the glass and secondary transitional temperatures ( $T_g$  and  $T_\beta$ ) of the propellant, which are approximately  $-33^\circ\text{C}$  and  $-56^\circ\text{C}$ , are slightly affected by  $R$ ,  $P_1/P_0$  and CA.

**Key words:** materials mechanics; NEPE propellant; crosslink network; mechanical property