

文章编号: 1006-9941(2007)04-0332-04

NEPE 推进剂贮存老化性能研究

赵永俊, 张 炜, 张兴高, 朱 慧, 王春华, 范林君

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 为考察硝酸酯增塑聚醚 (NEPE) 推进剂的热老化特性, 研究了其在 60, 70, 80 °C 下的热失重百分数、硬度、凝胶百分数、相对交联密度以及增塑剂 BTTN 和 NG 含量的变化。结果表明: 由于 NEPE 推进剂中增塑剂的挥发和分解, 其热失重百分数、硬度随老化时间的延长而增加, 因粘合剂降解断裂, 其凝胶百分数和相对交联密度随老化时间的延长而降低; 增塑剂 BTTN 和 NG 含量随老化时间的延长而降低, 且 BTTN 和 NG 含量的损失符合一级反应规律。NEPE 推进剂的热老化机理主要是增塑剂硝酸酯的分解和挥发, 粘合剂的降解断链。

关键词: 应用化学; 固体推进剂; 老化性能; 增塑剂

中图分类号: V512; TJ55

文献标识码: A

1 引 言

NEPE 推进剂是一种混合硝酸酯增塑的聚醚推进剂, 具有能量高和低温力学性能好等优点, 预计 NEPE 推进剂将是本世纪高能推进剂研制和使用的重点^[1]。其贮存过程中的老化行为特性与 HTPB 复合固体推进剂和双基推进剂贮存中的老化有很大的不同, 推进剂老化研究较多集中于 HTPB 推进剂和双基推进剂。如 Bunyan, Niana 和 Jenaro 等人^[2-4]认为 HTPB 复合固体推进剂的老化主要是由于粘合剂网络结构的氧化交联与降解、增塑剂的迁移与挥发以及氧化剂与粘合剂界面的“脱湿”引起的。Volk 和 Bohn^[5,6]研究了双基推进剂中中定剂的消耗、增塑剂硝酸酯的降解 (测定其平均分子量)、力学性能下降、发热量以及质量损失与老化时间的关系。Bohn^[7]对双基推进剂中的中定剂消耗进行了动力学分析, 认为中定剂的反应符合一级反应规律或者符合一级和零级相结合的反应规律。范夕萍等^[8]曾利用动态热机械分析仪研究了在 65 °C 下老化不同天数的 NEPE-5 推进剂的物理性能, 确定了物理老化对其力学性能的影响, 并以此作为失效的主要模式。张昊等^[9]通过建立 NEPE 推进剂凝胶百分数和力学性能的关系, 提出了以凝胶百分数为特征参数的评估方法。张腊莹和刘子如等人^[10]通过 DMA 测试了老化过程中 NEPE 推进剂的动态力学性能, 研究认为粘合剂在固体颗粒上的粘附受到破坏从而导致力学损耗。

国内外对 NEPE 推进剂老化过程中细观参数报道较少, 为揭示 NEPE 推进剂的老化特性, 给其贮存寿命预估和提高 NEPE 推进剂的贮存性能等提供依据, 本文研究了该推进剂在裸状加热条件下即在极限条件下的热老化行为及失效特征, 考察其老化过程中的细观参数——凝胶百分数、硝酸酯含量等的变化规律。

2 实验部分

2.1 实验材料和仪器

实验用 NEPE 推进剂方坯由中国航天科技集团公司四十二所提供, 固化体系为聚醚预聚物 PET 和多缩异氰酸脲酯 N-100。

实验仪器有 FA2004N 型电子天平, XS-1 型邵氏硬度计, LC2000 高效液相色谱仪。

2.2 实验方法

高温加速老化试验: 将 NEPE 推进剂切成片状, 放入烘箱中加速老化, 烘箱温度分别为 60, 70, 80 °C, 老化取样时间点为 0, 3, 7, 14, 28, 42, 63, 84, 112, 140 d, NEPE 推进剂片状样品老化实验未包裹, 试验方法参照 QJ2328-92^[11]。

热失重百分数测试: 把已经精确称量好的 NEPE 推进剂药块, 老化后再称重, 得到老化前后推进剂的质量之差 ΔW , ΔW 与初始质量的比值即为热失重百分数。推进剂的邵氏硬度使用 XS-1 型邵氏硬度计测量。凝胶分数和相对交联密度测定采用溶剂溶胀提取法。增塑剂 BTTN 和 NG 含量采用 HPLC 方法^[12], 反相键合 C18 柱, 将推进剂采用溶剂溶解后进样, 用溶剂对定量推进剂浸泡几次, 转移至 100 mL 容量瓶中定容, 采用单位质量推进剂浸泡的 BTTN 和 NG 所出峰面积作为 BTTN 和 NG 相对含量。

收稿日期: 2007-04-24; 修回日期: 2007-07-04

基金项目: 国家安全重大基础研究课题子专题 (613380103)

作者简介: 赵永俊 (1967-), 男, 博士生, 高级工程师, 主要从事固体推进剂的贮存性能研究。e-mail: wzhang_nudt@sina.com

3 实验结果与讨论

3.1 老化对热失重百分数的影响

NEPE 推进剂热失重百分数的实验结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着老化时间的延长,NEPE 推进剂的热失重百分数先逐渐增加,最后基本保持不变;失重曲线具有相似的形状,在老化温度为 70 °C 和 80 °C 时,热失重百分数曲线基本重合,在 42 天以后失重百分数趋于不变,60 °C 时在 112 天后趋于不变;三个温度下最终的热失重百分数基本相同。影响 NEPE 推进剂质量变化的因素主要是增塑剂的分解和挥发。NEPE 推进剂中的增塑剂为硝酸酯,硝酸酯 BTTN 和 NG 具有较强的热不稳定性。在老化的初始阶段,增塑剂的分解挥发较快,在老化后期,随着增塑剂的减少,分解和挥发趋于缓和。三个老化温度下,70 °C 和 80 °C 较 60 °C 分解挥发的快。最后推进剂的质量不再发生变化,说明此时硝酸酯基本分解挥发完全。

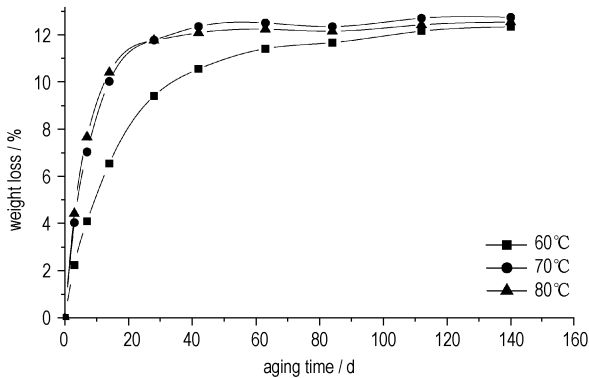


图 1 NEPE 推进剂热失重百分数随老化时间的变化
Fig. 1 Weight loss vs aging time curves for NEPE propellant

3.2 老化对邵氏硬度的影响

三个温度下加速老化的 NEPE 推进剂邵氏硬度与时间的关系,如图 2 所示。随着老化时间的延长,三个老化温度下 NEPE 推进剂的硬度在前期增加很快,后期保持不变;三个温度下硬度的变化趋势一致,在 42 天后硬度变化减缓,70 °C 和 80 °C 条件下硬度增加比 60 °C 条件下的快;80 °C 后期硬度略有降低的趋势。推进剂硬度的变化趋势与热失重百分数的变化趋势基本一致,在老化前期(42 天以前)热失重比较严重,硬度变化也比较快;到了 42 天后热失重减缓,硬度的变化也减缓。根据各温度下硬度的变化基本与热失重百分数一致,可以认为硬度的变化主要是由推进剂中增塑剂的挥发和分解引起的,随着增塑剂的减少,推进剂

的硬度不断增加。

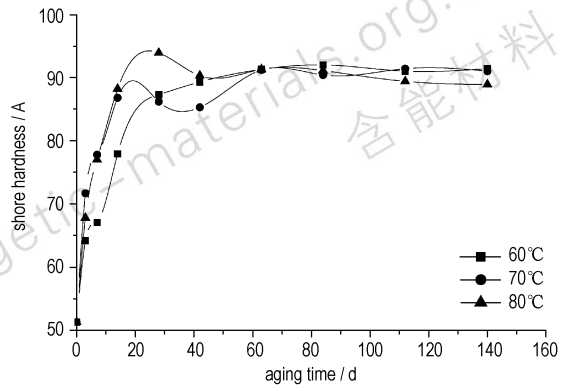


图 2 NEPE 推进剂邵氏硬度随老化时间的变化
Fig. 2 Shore hardness vs aging time curves for NEPE propellant

3.3 老化对凝胶百分数和相对交联密度的影响

三个温度下 NEPE 推进剂老化过程中凝胶百分数和相对交联密度与老化时间的关系,如图 3、图 4 所示。

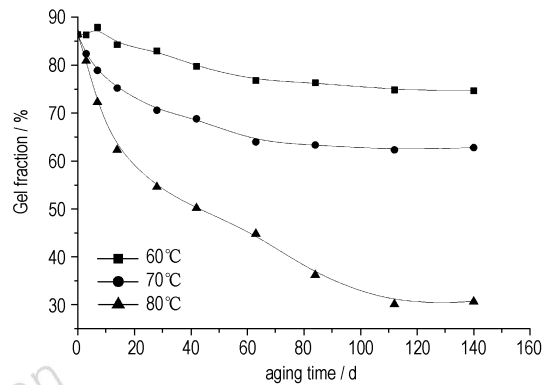


图 3 NEPE 推进剂凝胶百分数随老化时间的变化
Fig. 3 Gel fraction vs aging time curves for NEPE propellant

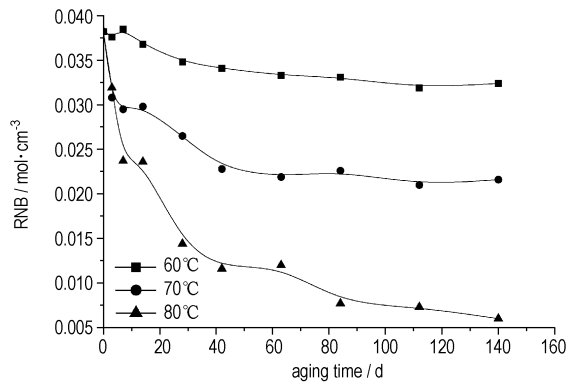


图 4 NEPE 推进剂相对交联密度随老化时间的变化
Fig. 4 Relative number of crosslinking bond (RNB) vs aging time curves for NEPE propellant

从图3和图4可以看出,在各温度下,凝胶百分数和相对交联密度先下降较快,后期变化趋于平缓,且温度越高,推进剂的凝胶百分数和相对交联密度下降越快;随着老化时间的延长,三个老化温度下的凝胶百分数和相对交联密度呈减小趋势。推进剂凝胶百分数和相对交联密度变化的主要原因是粘合剂降解断链,降解断链使凝胶百分数和相对交联密度降低。温度越高,凝胶百分数和相对交联密度下降越显著,这是因为高温下,推进剂粘合剂网络的降解断链比较快速,粘合剂的降解断链贯穿老化的整个过程,在高温和较长老化时间下表现的较为显著。

3.4 老化对增塑剂含量的影响

三个温度下 NEPE 推进剂老化过程中增塑剂 BTTN 和 NG 相对含量与老化时间的关系,如图5、图6所示。

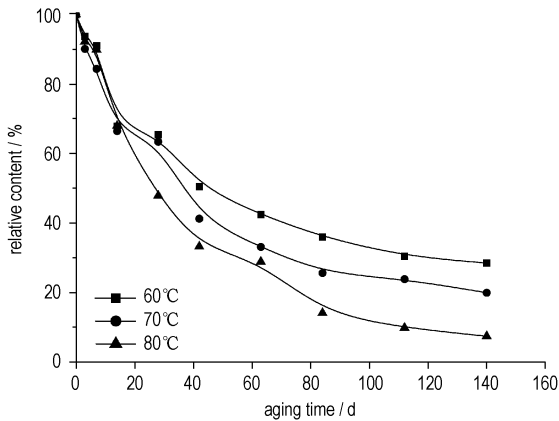


图5 NEPE 推进剂中增塑剂 BTTN 相对含量随老化时间的变化
Fig. 5 The relative content of BTTN vs aging time curves for NEPE propellant

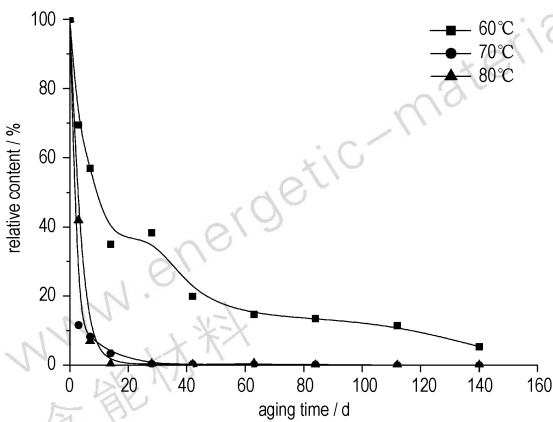


图6 NEPE 推进剂中增塑剂 NG 含量随老化时间的变化
Fig. 6 The relative content of NG vs aging time curves for NEPE propellant

从图5和图6可以看出,随着老化时间的延长,两种增塑剂的相对含量迅速下降;在42天70℃和80℃老化条件下增塑剂 NG 的含量接近为零;在60℃时,两种增塑剂的含量降低的速率比70℃和80℃慢。这是由于硝酸酯 BTTN 和 NG 具有较强的热不稳定性,增塑剂的分解挥发使得推进剂的质量降低,测得的增塑剂相对含量变化规律与推进剂的热失重百分数变化有一定的相似性。70℃和80℃时曲线相近,说明在70℃和80℃时温度已不是显著性影响因素。即根据本实验结果,70℃是一个临界温度,在此温度以下,推进剂的性能变化速率较慢;而该温度以上时,其分解速度显著加快。亦即:70℃和80℃的性能变化速率比低温贮存时快得多。

将增塑剂 BTTN 和 NG 初始含量与某老化时间含量的比值取对数 $\ln \frac{A_0}{A}$ 对老化时间作图,采用最小二乘法拟合,得到不同贮存温度下增塑剂含量随贮存老化时间变化的回归方程,结果见表1。

表1 增塑剂含量随贮存老化时间变化的回归方程

Table 1 The regressive equation for the content of plasticizer vs aging time

plasticizer	T/°C	regressive equation	correlation coefficient	confidence probability
BTTN	60	$\ln \frac{A_0}{A} = 0.01078t$	0.9638	>99.99%
	70	$\ln \frac{A_0}{A} = 0.01364t$	0.9648	>99.99%
	80	$\ln \frac{A_0}{A} = 0.02043t$	0.9890	>99.99%
NG	60	$\ln \frac{A_0}{A} = 0.02296t$	0.9523	>95%
	70	$\ln \frac{A_0}{A} = 0.09862t$	0.8527	>85%
	80	$\ln \frac{A_0}{A} = 0.1255t$	0.8772	>85%

由表1可知,增塑剂 BTTN 和 NG 相对含量对数值 $\ln \frac{A_0}{A}$ 与贮存老化时间 t 的近似成直线关系,所以贮存过程中增塑剂 BTTN 和 NG 的损失,符合一级反应规律 $\ln \frac{A_0}{A} = kt$ 。

4 结论

(1) 在热空气环境下,NEPE 推进剂的热失重百分数、硬度随老化时间的延长而增加,邵氏硬度的变化

主要是由推进剂中增塑剂的挥发和分解引起的;

(2) 凝胶百分数和相对交联密度随老化时间的延长而降低,说明粘合剂的降解断裂贯穿老化的整个过程,在高温和较长老化时间下表现的较为显著;

(3) 增塑剂 BTTN 和 NG 含量随老化时间的延长而降低,且增塑剂 BTTN 和 NG 含量的变化符合一级反应规律;

(4) 在热空气环境下,NEPE 推进剂的热老化机理主要是增塑剂硝酸酯的分解和挥发,粘合剂的降解断链。

参考文献:

- [1] 郑剑,侯林法,杨仲雄. 高能固体推进剂技术回顾与展望[J]. 固体火箭技术,2001,24(1): 28-34.
ZHENG Jian, HOU Lin-fa, YANG Zhong-xiong. The progress and prospects of high energy propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001,24(1): 28-34.
- [2] Bunyan P, Cunliffe A V, Davis A, et al. The degradation and stabilization of solid rocket propellants[J]. *Polymer degradation and stability*,1993,40(2): 239-250.
- [3] Ninan K N, Krishnan K, Rajeev R, et al. Thermoanalytical investigations on the effect of atmospheric oxygen on HTPB resin[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,1996,21(4): 199-203.
- [4] Jenaro G, Bohn A, Wunsch G. Aging behavior of composite propellant [A]. AGARD PEP Symposium on Service Life of Solid Propellant Systems[C]. 1997,1-6.
- [5] Volk F, Bohn A, Wunsch G. Determination of chemical and mechanical properties of double base propellants during aging [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,1987,12(3): 81-87.
- [6] Bohn A, Volk F. Aging behavior of propellant investigated by heat generation, stabilizer consumption, and Molar degradation [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,1992,17(4): 171-178.
- [7] Bohn A. Prediction of life times of propellants-improved Kinetic description of stabilizer consumption [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,1994,19(5): 266-269.
- [8] 范夕萍,刘子如,孙莉霞,等. NEPE-5 固体推进剂物理老化的动态力学性能[J]. 含能材料,2002,10(3): 132-135.
FAN Xi-ping, LIU Zi-ru, SUN Li-xia, et al. Dynamic properties of aged NEPE-5 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002,10(3): 132-135.
- [9] 张昊,庞爱民,彭松. 固体推进剂贮存寿命非破坏性评估方法(I)——老化特征参数监测法[J]. 固体火箭技术,2005,28(4): 271-275.
ZHANG Hao, PANG Ai-min, PENG Song. Nondestructive approaches to assessing the service life of solid propellants (I): Aging characteristic parameters surveillant method [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005,28(4): 271-275.
- [10] 张腊莹,衡淑云,刘子如,等. NEPE 推进剂老化的动态力学性能[J]. 推进技术,2006,27(5): 477-480.
ZHANG La-ying, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, et al. Dynamic mechanical properties for aged NEPE propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006,27(5): 477-480.
- [11] 复合固体推进剂贮存老化试验方法[S]. QJ2328-92.
The aging method of composite solid propellant [S]. QJ2328-92.
- [12] 张敏,孙莉霞,陈智群. BTTN 与 NG 混合物的电喷雾电离质谱研究[J]. 含能材料,2004,12(3): 165-167.
ZHANG Min, SUN Li-xia, CHEN Zhi-qun. API-ESI-HPLC-MS analysis of the mixture of BTTN and NG [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004,12(3): 165-167.

Aging Properties of NEPE Propellant

ZHAO Yong-jun, ZHANG Wei, ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, WANG Chun-hua, FANG Lin-jun

(College of Aeronautic and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The thermal aging properties including the weight loss percent, the hardness, the gel fraction, the relative cross-linking density, the content of the plasticizers (BTTN and NG) were measured to analyze the aging characteristics of nitrate ester polyether (NEPE) propellant at three high temperature levels of 60 °C, 70 °C and 80 °C under the thermal air condition. The results show that the hardness and the weight loss percent of NEPE propellant increases along with the aging time because of the volatilization and decomposition of the plasticizers, and the gel fraction and the relative cross-linking density decrease because of degradation of the binder matrix, and the contents of the plasticizers (BTTN and NG) decrease and are in conformity with first-order reaction. The reasons of NEPE propellant performances deterioration are the volatilization and decomposition of the nitrate ester plasticizers, the continued-curing reaction and the degradation of the binder matrix.

Key words: applied chemistry; solid propellant; aging property; plasticizer