

文章编号: 1006-9941(2010)03-0309-07

NEPE 推进剂湿热双应力老化特性

池旭辉^{1,2}, 彭松¹, 庞爱民^{1,2}, 张诗平¹, 吴丰军¹

(1. 航天科技集团公司四院四十二所固体推进剂安全与贮存评估中心, 湖北 襄樊 441003;

2. 海军航空工程学院, 山东 烟台 264001)

摘要: 将 NEPE 推进剂置于不同的温度和湿度条件下贮存, 测试其力学性能、凝胶分数和稳定剂含量的变化规律。研究发现: NEPE 推进剂湿热双应力老化可以表示为物理老化和化学老化两部分的叠加; 物理老化表现为湿老化特征, 力学性能变化先快后慢, 趋向于定值; 化学老化表现为热老化特征, 前期力学性能出现一个平台区, 持续一段时间后, 迅速下降至一个更低的平台; 存在湿热两种因素的协同效应: 湿气对化学老化具有加速效应, 温度对物理老化具有增速和增幅效应。NEPE 推进剂湿热双应力老化的基本化学特性与热老化类似, 但是湿度对于稳定剂消耗与粘合剂网络降解都具有加速作用, 可视为湿气降低了热老化的表观活化能。

关键词: 物理化学; 固体推进剂; 贮存性能; 相对湿度; 老化

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.016

1 引言

温度和湿度是影响固体推进剂贮存性能的两个重要外部因素。温度对固体推进剂贮存性能的影响主要表现为化学老化和热应力引起的力学(物理)作用, 这方面的问题在过去的几十年里已得到较广泛研究, 有大量的文献报道。环境湿度对固体推进剂贮存性能的影响的报道也经常见到。

温度和湿度双应力作用下固体推进剂贮存性能的研究较少见。已报道一些高分子材料湿热老化研究一般可分为两类: 一类是不区分温度及湿度的影响, 而是笼统地研究高温高湿的环境条件对材料性能的影响及机理^[1-3]; 另一类分别考虑温度和湿度的影响, 并借鉴研究温度对材料性能的影响模式处理湿度的影响。后者又可分为两类。一类是对热老化模型(一般是 Arrhenius 方程)进行修正, 加入湿度的影响, 或者采用其它领域常用的成熟的双应力老化方程来处理温度和湿度双应力老化问题^[4-6]; 另一类是借鉴研究粘弹性材料的温度-时间等效原理, 进行湿度-时间等效或者湿度-温度-时间等效处理^[7-9]。

NEPE 推进剂是一种具有广泛应用前景的高能固体推进剂。在前一阶段的工作中, 我们研究了 NEPE

推进剂湿老化特性^[10]。研究发现, 在高温下, 湿气能加剧 NEPE 推进剂的化学老化, 就是说存在温度和湿度的协同老化效应。因此, 很有必要进一步开展 NEPE 推进剂温度和湿度双应力老化研究, 认识 NEPE 推进剂在温度、湿度两种因素共同作用下老化的基本规律和物理本质。

由于 NEPE 推进剂对环境湿度的敏感性以及组成的复杂性, 上述文献报道的研究方法对 NEPE 推进剂而言均显得过于简化, 而且这些研究对可能存在的温度和湿度的协同效应缺少深入的考虑, 不能完全反映 NEPE 推进剂的湿热双应力老化规律。因此, 需要根据 NEPE 推进剂的特点, 建立适合的温度和湿度双应力老化研究和表征方法, 所以本工作开展了温度和湿度双应力老化特性研究, 在后续工作中将开展温度-湿度双应力老化动力学的研究。

2 实验

实验所用 NEPE 推进剂的粘合剂为聚乙二醇(PEG), 固体填充物质量百分率 75%, 硝酸酯增塑剂质量百分率约为 18%。推进剂切成 120 mm × 30 mm × 10 mm 药片, 在规定的温湿度环境贮存。贮存温度: 20 °C、40 °C、50 °C、60 °C、70 °C。贮存湿度按文献提供数据^[11], 在干燥器底层配制饱和溶液, 形成密闭的恒湿环境(见表 1)。恒湿干燥器存放于上述规定的温度环境下, 推进剂试件放置在恒湿干燥器内老化。大致按

收稿日期: 2009-08-05; 修回日期: 2009-10-24

作者简介: 池旭辉(1973-), 男, 高工, 博士, 从事复合固体推进剂贮存性能研究。e-mail: chixh@126.com

照对数时间间隔定期取样,进行常温单向拉伸测试(25 °C,拉速 100 mm·min⁻¹),测试方法见标准^[12]。从力学性能测试后的试样中取样,测试凝胶分数和稳定剂含量,测试方法见文献^[13]。

表 1 不同温度下几种饱和盐溶液的相对湿度

Table 1 Relative humidity of several saturated salt solutions

solute	relative humidity at given temperature/%				
	20 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
LiCl	11.1-12.6	11.2 ± 0.3	11.1 ± 0.3	11.0 ± 0.3	10.8 ± 0.4
MgCl ₂	33.1 ± 0.2	31.6 ± 0.2	30.5 ± 0.2	29.3 ± 0.2	27.8 ± 0.3
NaBr	59.1 ± 0.5	53.2 ± 0.5	50.9 ± 0.6	49.7 ± 0.8	49.7 ± 1.1
KCl	85.1 ± 0.3	82.3 ± 0.3	81.2 ± 0.4	80.3 ± 0.5	79.5 ± 0.6

3 结果与讨论

3.1 湿热双应力老化对 NEPE 推进剂力学性能的影响

3.1.1 力学性能变化的基本规律

图 1 是 70 °C/28% RH 条件下老化力学性能的变化情况。由图 1 可见,NEPE 推进剂湿热双应力老化使抗拉强度与模量下降,伸长率增大。从性能变化的趋势看,整个湿热双应力老化过程包含两个性能剧变段。以最大抗拉强度的变化为例:在老化开始阶段, σ_m 迅速降低,并较短时间内趋于稳定,形成一个平台;平台持续一段时间后, σ_m 再次迅速下降,趋近于一个低值平台。此时强度与模量低至 0.20 MPa,推进剂已经呈溃烂状态,粘合剂网络接近解体。

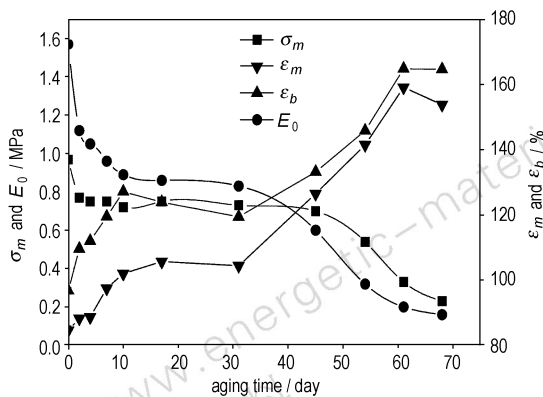


图 1 70 °C/28% RH 环境条件下 NEPE 推进剂力学性能变化
Fig. 1 Mechanical properties of NEPE propellant aged at 70 °C and 28% RH

通过对比可见,第一个性能剧变段力学性能变化规律体现为常温湿老化特征(常温湿老化力学性能变化规律见图 2),从平台区开始到第二个性能剧变段力

学性能变化规律体现为热老化特征(热老化力学性能变化规律见图 3)。从表观上整个湿热双应力老化过程可视为表现为湿老化特征的物理老化和表现为热老化特征的化学老化的叠加。第一个性能剧变段是短期湿老化的反映,性能变化主要源自物理作用,以下称之为物理老化区,从平台段开始到第二个性能剧变段是长期热老化过程的表现,性能变化主要源自化学反应,称之为化学老化区。

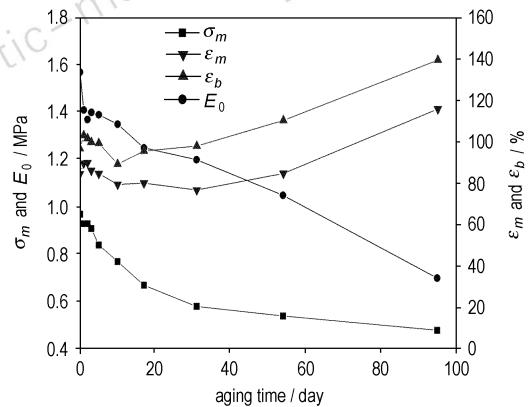


图 2 NEPE 推进剂常温(20 °C/85% RH)湿老化力学性能
Fig. 2 Mechanical properties of NEPE propellant aged at 20 °C and 85% RH

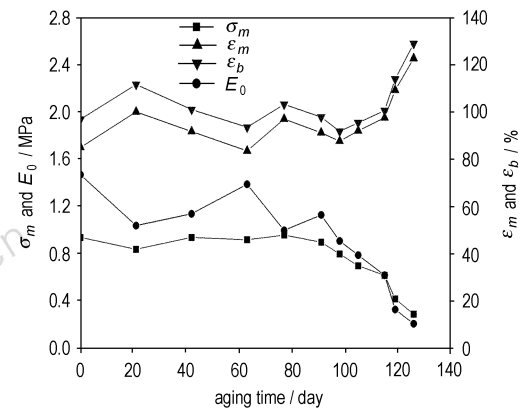


图 3 NEPE 推进剂 70 °C 密封老化力学性能
Fig. 3 Mechanical properties of NEPE propellant aged at 70 °C and airproof

3.1.2 湿热双应力老化中环境湿度的影响

70 °C 下不同环境湿度对推进剂力学性能影响见图 4。在低湿度(11% RH)下,物理老化区的力学性能变化很小,化学老化区平台时间很长。随着湿度增大,物理老化区的力学性能下降幅度增大,而物理老化区的时间跨度基本不变,但化学老化区平台缩短。当湿度达到 50% RH 后,已经没有明显可见的平台;湿度达到 80% RH 后,两个老化区已经重叠一起。

可见,相对湿度影响物理老化区的降幅和化学老化区平台持续时间。相对湿度对物理老化区的影响规律与湿老化特性研究结果一致(参见文献[10])。相对湿度增大引起化学老化区平台持续时间缩短,这是环境湿度影响热老化的证据。

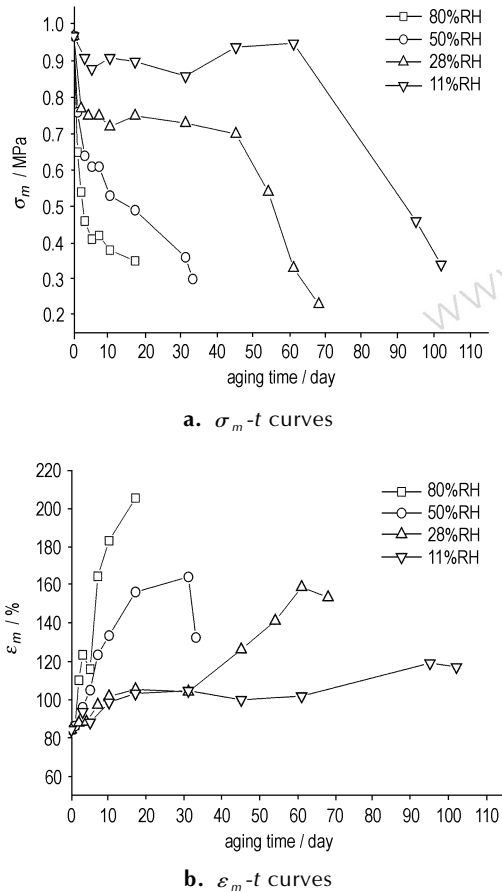


图4 NEPE 推进剂不同湿度下力学性能随时间的变化(70 °C)
Fig. 4 Mechanical properties of NEPE propellant aged in different humidity at 70 °C

3.1.3 湿热双应力老化中温度的影响

A. 对物理老化区的影响

图5给出了在NEPE推进剂处于同一种饱和盐溶液湿度气氛、不同温度加速老化的力学性能变化数据。在试验温度下该饱和溶液的相对湿度差别不大(见表1),可近似认为是同一湿度水平。

由图5可见,在近似相对湿度水平下,推进剂物理老化区抗拉强度的降幅随温度增大而增大,物理老化区的时间跨度则明显随温度增大而缩短。这表明,温度对物理老化有显著影响,兼具有增幅效应和增速效应。

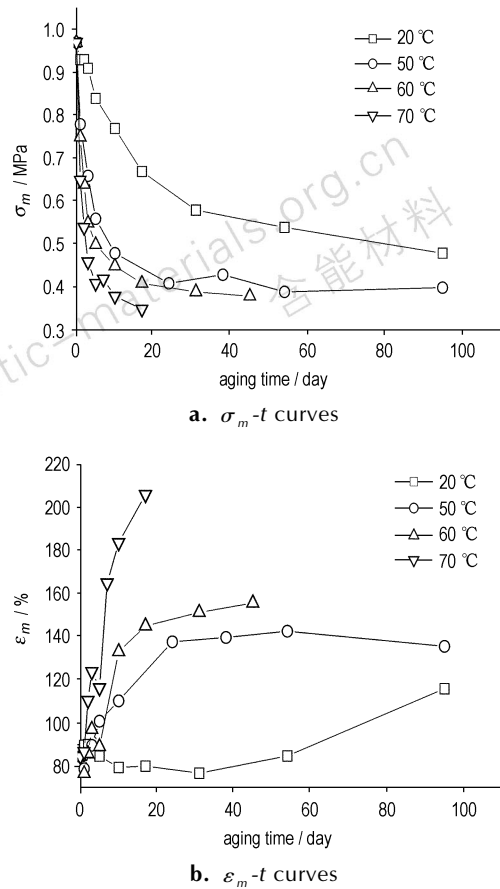


图5 不同温度下NEPE推进剂力学性能变化(80%~85%RH)
Fig. 5 Mechanical properties of NEPE propellant aged at different temperature (80%~85%RH)

B. 对化学老化区的影响

因为高温高湿下化学老化区与物理老化区重叠,观察不到独立的化学老化区,而低温高湿下达到第二剧变段所需的时间非常长,难于观察到,所以温度对化学老化区的影响要由较低相对湿度的实验来观察。

图6是30%RH附近不同温度老化的性能变化对比。20 °C和50 °C的试验都没有进入化学老化区,只能对比60 °C和70 °C的试验结果。由图6可知,温度对化学老化区有明显影响;表现为温度越高,平台持续时间越短,剧变段降速越大。这个规律与热老化一致^[13]。

上述研究结果表明:湿热双应力老化不是热老化与湿老化作用的简单加和,存在湿热两种因素的协同效应。协同效应主要体现在两个方面:一是温度对物理老化区的增幅效应和加速效应,二是湿度对化学老化区的加速效应。

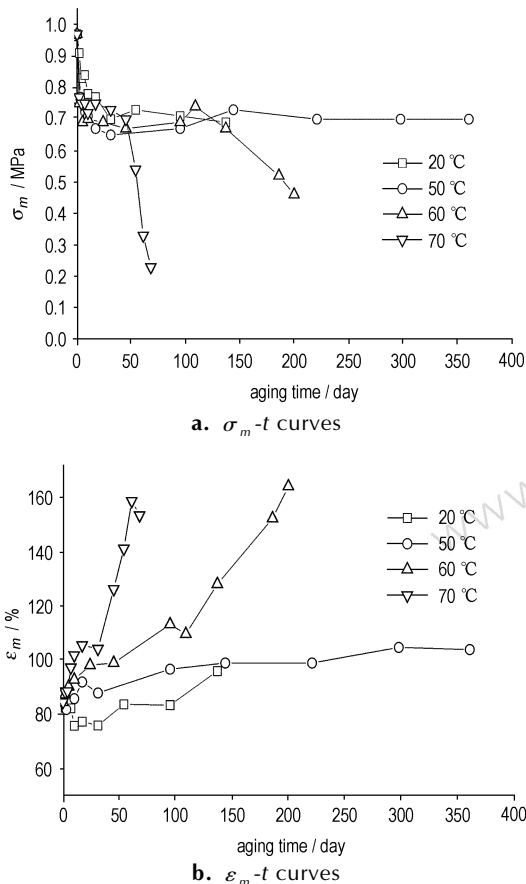


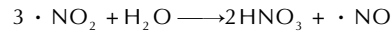
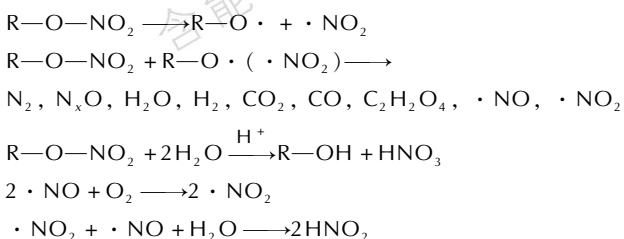
图6 不同温度下 NEPE 推进剂力学性能变化(28% ~33% RH)
Fig. 6 Mechanical properties of NEPE propellant aged at different temperature (28% ~33% RH)

3.2 NEPE 推进剂湿热双应力老化的化学特性

3.2.1 NEPE 推进剂的热老化机理

张昊等^[13]报道, NEPE 推进剂的热老化可分为两个阶段。第一阶段为硝酸酯分解产物消耗安定剂阶段。该阶段安定剂抑制硝酸酯的分解, 推进剂的力学性能无明显变化; 第二阶段为硝酸酯分解产物作用于粘合剂体系阶段。该阶段安定剂已消耗完, 硝酸酯分解失控, 引发聚醚体系快速降解, 因此力学性能迅速下降。

可见, NEPE 推进剂热老化的关键是硝酸酯的分解, 这点与以硝酸酯为主要组分的双基推进剂类似。双基推进剂老化过程中硝酸酯的分解机理研究较成熟。根据文献[14-17]报道, 硝酸酯分解主要有以下反应:



可见, 硝酸酯分解过程中, 水分起重要作用。

稳定剂的作用主要是与硝酸酯的分解产物反应, 抑制含能增塑剂的分解, 从而维持推进剂的性能稳定。老化过程中稳定剂不断被硝酸酯的分解产物所消耗, 含量持续下降。因而稳定剂含量可以作为 NEPE 推进剂热老化的表征参量。

硝酸酯分解形成的自由基攻击聚醚粘合剂网络, 引起网络降解, 是导致 NEPE 推进剂热老化过程中力学性能下降的直接原因。故分析聚醚粘合剂网络的变化也是了解 NEPE 推进剂老化的化学特性的重要途径。表征粘合剂网络化学特性的常见参数有凝胶(或溶胶)分数和交联密度。Kelley^[18]指出, 由于高填充聚合物形成的溶胀凝胶易随时间的增长而变坏, 交联密度测定结果往往不可重复。此外, 在有偶联剂的体系中, 固体颗粒界面上的物理交联也会对交联密度测试结果产生影响。鉴于此, 朱万章等^[19]认为, 用溶胶分数的变化来量度老化降解程度较为可取。

本文采用稳定剂含量和凝胶分数(与溶胶分数互补的参数)两个参数表征 NEPE 推进剂湿热双应力老化过程中的化学变化。

在温度单应力加速老化(热老化)过程中, 稳定剂含量和凝胶分数的变化以及力学性能变化与老化时间的关系如图7所示。由图7可见, 在力学性能平台区内, 凝胶分数缓慢下降, 稳定剂含量稍呈上凸曲线下降至0点; 在稳定剂含量接近0点时, 最大抗拉强度和凝胶分数同步急剧下加降。说明在热老化的平台段, NEPE 推进剂粘合剂网络呈缓慢降解; 在稳定剂消耗接近完全时, 硝酸酯分解失控, 粘合剂网络降解加剧。

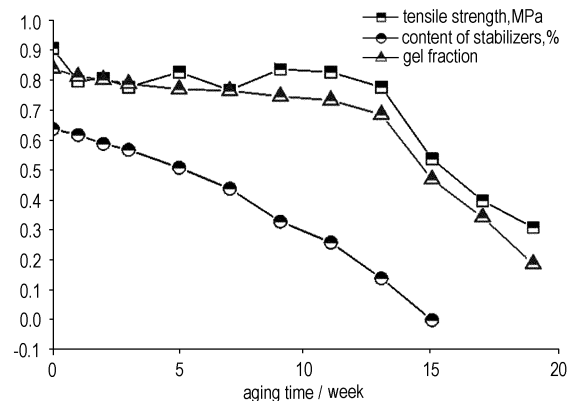


图7 密封 70 °C 老化 NEPE 推进剂力学与理化参数随老化时间的变化

Fig. 7 Tensile strength, content of stabilizers and gel fraction of NEPE propellant airproof aged at 70 °C

3.2.2 推进剂化学特征参量随老化时间的变化规律

图 8 给出湿热双应力作用下 NEPE 推进剂力学性能参数与理化分析参数随老化时间的变化情况,图 9 比较了热老化与湿热老化状态下凝胶分数和稳定剂含量的变化规律。

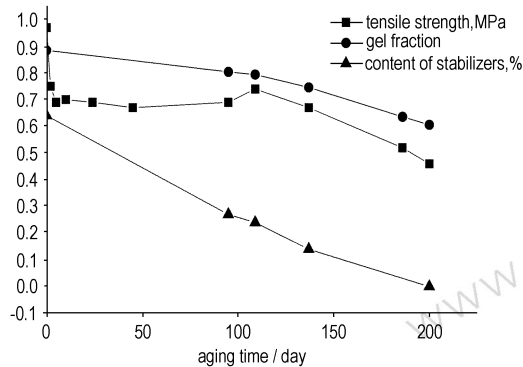


图 8 NEPE 推进剂在 60 °C/11% RH 时力学性能参数与理化分析参数随老化时间的变化

Fig. 8 Tensile strength, content of stabilizers and gel fraction of NEPE propellant aged at 60 °C and 11% RH

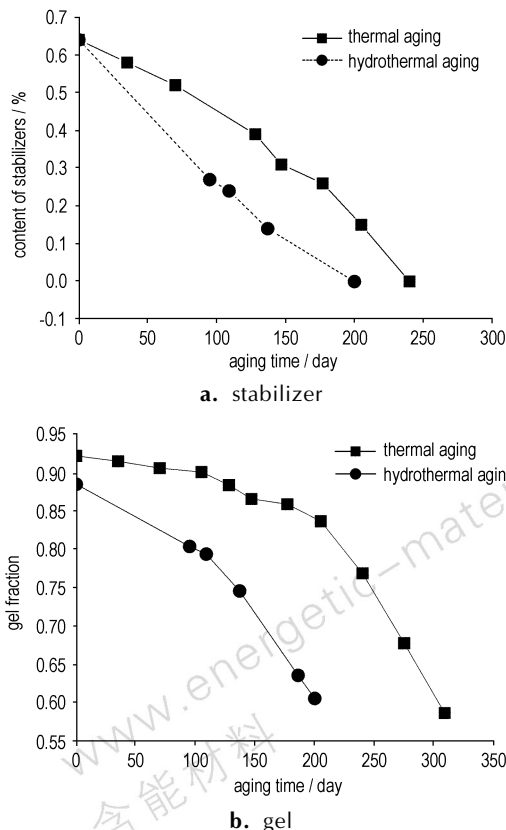


图 9 60 °C 热老化与 60 °C/11% RH 湿热老化状态下 NEPE 推进剂化学特性参数变化趋势对比

Fig. 9 Comparison of chemical parameters between thermal aging at 60 °C and hydrothermal aging at 60 °C and 11% RH

由图 8、图 9 可知,湿热老化时凝胶分数和稳定剂含量都随时间增大而减小的趋势与热老化一致。但是由于水分的影响,湿热老化与热老化在以下几个方面有明显的差异:

(1) 稳定剂含量曲线的凹凸状态有异。湿热老化过程稳定剂含量略呈下凹曲线变化,与热老化的稍微上凸不同。就是说,湿热老化状态下,初期稳定剂就消耗较快。可能是水分促进了硝酸酯分解,从而加快稳定剂消耗速率。

(2) 化学老化两阶段转折点(即凝胶分数与抗拉强度变化速率的转折点)前后凝胶分数变化速率的差异不同。与热老化相比,湿热老化的凝胶分数变化速率在转折点前后的差异较不明显。转折点前,湿热老化凝胶分数变化速率明显高于热老化。说明在转折点前,水分有加速粘合剂网络降解的作用。

(3) 转折点出现的时间不同。同样温度下,湿热老化转折点出现的时间明显早于热老化。说明水分加速了稳定剂的消耗。

以上分析表明,环境水分促进了 NEPE 推进剂的化学老化;同时水分削弱了稳定剂对硝酸酯分解的抑制作用。

3.2.3 温度对凝胶分数和稳定剂含量变化的影响

图 10 给出了相近相对湿度下(KCl 饱和溶液蒸气湿度环境)、不同温度老化 NEPE 推进剂凝胶分数和稳定剂含量的变化趋势。可见凝胶分数和稳定剂含量降低的速率都随温度升高而迅速增大。这符合化学反应动力学的基本规律,与热老化状态下是一致的。

3.2.4 湿度对凝胶分数和稳定剂含量变化的影响

图 11 给出了相同温度、不同湿度下凝胶分数和稳定剂含量的变化趋势。可见,湿度对凝胶分数和稳定剂含量的影响与温度的影响非常相似,即凝胶分数降低和稳定剂消耗的速度明显是湿度的函数,随着湿度增大速度越快。这进一步证明,在湿热双应力老化过程中,湿度对于含能增塑剂分解与粘合剂网络降解都具有促进作用。

4 结论

湿热双应力老化过程可视为以湿老化为特征的物理老化和以热老化为特征的化学老化两部分的叠加。相对湿度决定物理老化的程度,影响化学老化平台持续时间。从抗拉强度看,湿度的影响表现为相对湿度增大,物理老化区的降幅增大,化学老化平台持续时间

缩短。温度对物理老化区力学性能的变化速率与变化程度有显著影响, 表现为: 抗拉强度的降幅随温度增大而增大, 物理老化区的时间跨度随温度增大而缩短。

湿热双应力老化存在湿热两种因素的协同效应。协同效应主要体现在两个方面: 一是温度对湿度起主

导作用的物理老化区的增幅和加速效应, 二是湿度对温度起主导作用的化学老化区的加速效应。

NEPE 推进剂湿热老化的基本化学机理与热老化相似, 但水分弱化了稳定剂对硝酸酯分解反应的控制能力, 加速了稳定剂的消耗以及粘合剂的降解。

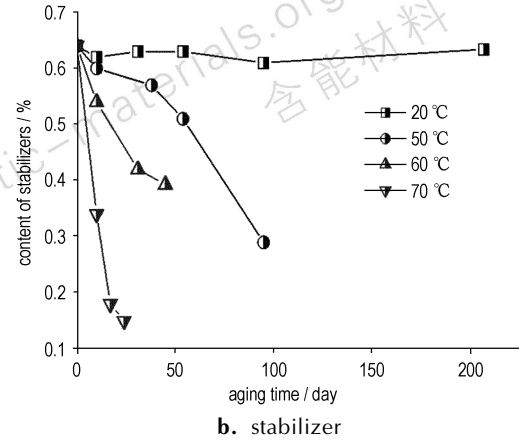
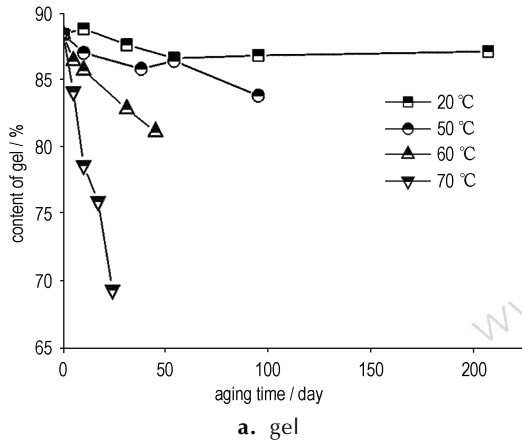


图 10 不同温度下 NEPE 推进剂理化参数变化(80% ~85% RH)

Fig. 10 Content of stabilizers and gel fraction of NEPE propellant aged at different temperature (80% ~85% RH)

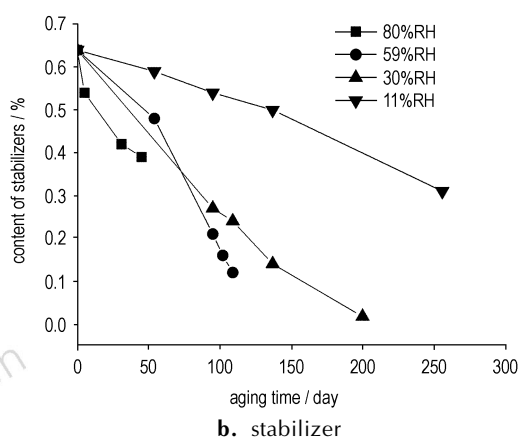
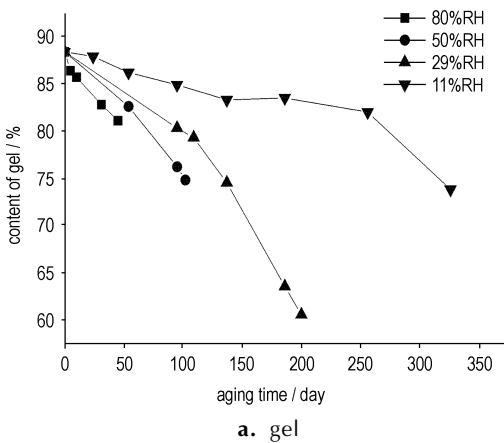


图 11 NEPE 推进剂在 60 °C 不同环境湿度时理化参数随老化时间的变化

Fig. 11 Content of stabilizers and gel fraction of NEPE propellant aged in different humidity at 60 °C

参考文献:

- [1] 肖迎红, Anne Bergeret, Marie-Pierre Foulcmp. PET 的湿热老化性能研究[J]. 塑料科技, 2001(4): 22-24.
XIAO Ying-hong, Anne Bergeret, Marie-Pierre Foulcmp. Study of the hygrothermal ageing behavior of PET[J]. *Plastics Sci & Technology*, 2001(4): 22-24.
- [2] 过梅丽, 肇研, 谢令. 航空航天结构复合材料湿热老化机理的研究[J]. 宇航材料工艺, 2002(4): 51-54.
GUO Mei-li, ZHAO Yan, XIE Ling. Study on hygrothermal ageing mechanisms of aerospace structural composit [J]. *Yuhangcailiao gongyi*, 2002(4): 51-54.
- [3] 张旭东, 曲凯, 王丕毅, 等. 高温高湿条件下复合固体推进剂药柱老化研究[J]. 海军航空工程学院学报, 2008, 23(3): 285-288.
ZHANG Xu-dong, QU Kai, WANG Pi-yi, et al. Research on the ageing behavior of composite solid propellant grain under

the condition of high temperature and high humidity[J]. *Journal of Naval Aeronautical and Astronautical University*, 2008, 23(3): 285-288.

- [4] Edward F Cuddihy. The aging correlation (RH + T): Relative humidity(%) + temperature(°C) [J]. *Corrosion Science*, 1987, 20(5): 463-474.
- [5] 朱智春, 蔡峨. 聚氨酯推进剂的温度湿度老化有限元分析[J]. 推进技术, 1997, 18(4): 80-83.
ZHU Zhi-chun, CAI E. The FEM of temperature and humidity aging on polyurethane propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1997, 18(4): 80-83.
- [6] 赵峰, 常新龙. 某固体推进剂湿热老化模型[J]. 火箭推进, 2008, 34(1): 59-62.
ZHAO Feng, CHANG Xin-long. Hygrothermal aging life model of a composite solid propellant [J]. *Journal of Rocket Propulsion*,

- 2008,34(1): 59-62.
- [7] Yao J, Ziegmann G. Equivalence of moisture and temperature in accelerated test method and its application in prediction of long-term properties of glass-fiber reinforced epoxy pipe specimen[J]. *Polymer Testing*, 2006, 25: 149-157.
- [8] Hui-wen Hu, C T Sun. Moisture-temperature equivalence in physical aging of polymeric composites[R]. AIAA-2001-1287.
- [9] 郑高飞, 亢一澜, 盛军, 等. 湿度与时间因素对高分子材料力学性能影响的研究[J]. *中国科学 E 辑*, 2004, 34(11): 1222-1233. ZHENG Gao-fei, KANG Yi-lan, SHENG Jun, et al. Effects of humidity and time on mechanical properties of polymer materials[J]. *Science in China Ser E Engineering & Materials Science*, 2004, 34(11): 1222-1233.
- [10] 池旭辉, 彭松, 庞爱民, 等. NEPE 推进剂湿老化特性研究[J]. *含能材料*, 2009, 17(2): 236-240. CHI Xu-hui, PENG Song, PANG Ai-min, et al. Studies on humidity aging behavior of NEPE propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 236-240.
- [11] OIML R 121. The scale of relative humidity of air certified against saturated salt solutions[S]. 1996.
- [12] GJB770B-2005 火药试验方法 Test method of propellant[S].
- [13] 张昊, 彭松, 庞爱民, 等. NEPE 推进剂力学性能与化学安定性关联老化行为及机理[J]. *推进技术*, 2007, 28(3): 327-322. ZHANG Hao, PENG Song, PANG Ai-min, et al. Coupling aging behaviors and mechanism between mechanical properties and chemical stability of NEPE propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2007, 28(3): 327-332.
- [14] Anton Chin, Daniel S Ellison, Sara K. Poehlein. Investigation of the decomposition mechanism and thermal stability of nitrocellulose/nitroglycerine based propellants by Electron Spin Resonance[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(2): 117-126.
- [15] Vogelsange B. Chemical stability, compatibility and shelf of explosives[J]. *Chimia*, 2004, 58(6): 401-408.
- [16] Volk F, Wunsch G. Determination of the decomposition behavior of double-base propellants at low temperatures[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1985, 10: 181-186.
- [17] Volk F, Bohn M A, Wunsch G. Determination of chemical and mechanical properties of double base propellants during aging[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1987, 12: 81-87.
- [18] Kelley F N. Solid Propellant Mechanical Properties Testing, Failure Criteria, and Aging[M] // *Advances in Chemistry Series*. Vol 88. Ed by Gould R F. Washington D C: American Chemical Society, 1969: 188.
- [19] 朱万章, 刘学英. 硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解 IV. 高填充体系耐老化性能的改进[J]. *聚氨酯工业*, 2000, 15(3): 13-16. ZHU Wan-zhang, LIU Xue-ying. Ageing degradation of nitrate-polyether-based polyurethane IV. methods for improving the ageing-resistance of high filled nitrate-polyether polyurethane[J]. *Polyurethane Industry*, 2000, 15(3): 13-16.

Humidity-heat Combination Stress Aging Behavior of NEPE Propellants

CHI Xu-hui^{1,2}, PENG Song¹, PANG Ai-min^{1,2}, ZHANG Shi-ping¹, WU Feng-jun¹

(1. Assessment Center of Solid Propellant's Safety and Aging, The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China;
2. Naval Aeronautical and Astronautical University, Yantai 264001, China)

Abstract: NEPE propellant has been exposed to different temperature and humidity environment. Mechanical properties, gel fraction and content of stabilizers have been measured to investigate humidity-heat combination aging characteristic of the propellant. Results show that the humidity-heat aging of NEPE propellants is expressed as a combination of physical aging and chemical aging. The physical aging is in character of humidity aging: mechanical properties change rapidly at first and then slowly as time extending, finally trend to fixed values. The chemical aging is in character of heat aging: there is a plateau of mechanical properties at the beginning, then a rapid drop succeeds to, and a low plateau appears in the end. There are cooperative effects in humidity-heat combination stress aging: humidity accelerates chemical aging, and temperature increases depth and velocity of the physical aging. The basic chemical characteristic of heat-humidity aging of NEPE propellants is similar to that of heat aging. But humidity accelerates the depletion of stabilizers and the decomposition of binder network. Namely, humidity decreases apparent active energy of heat aging.

Key words: physical chemistry; solid propellant; storage property; relative humidity; aging

CLC number: TJ55; V512; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.016