

文章编号: 1006-9941(2002)03-0132-04

NEPE-5 固体推进剂物理老化的动态力学性能

范夕萍, 刘子如, 孙莉霞, 阴翠梅, 衡淑云, 张沛, 罗阳

(西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065)

摘要: 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。在 -20 ~ 40 °C 的温度范围内 $\tan\delta$ 随老化时间有规律地变化, 玻璃态转变区域的比热容和粘弹系数 C_1^e 、 C_2^e 均随老化时间的增加而降低。在高温段(0 ~ 40 °C), 老化少于 60 天的样品的储能模量和损耗模量均变化不大, 而在老化 60 天之后变化却很大。

关键词: NEPE-5 推进剂; DMA; 动态热机械性能

中图分类号: V512

文献标识码: A

1 引言

高能交联推进剂 NEPE-5 具有能量高和低温力学性能好的特点。因此除了采用高氧化剂含量外, 还采用了含能增塑剂的粘和剂系统。它是一个含有大量固体填料的聚合物体系。粘和剂体系的网络结构保证了 NEPE-5 具有良好的力学性能和结构完整性。高聚物的老化(或称为物理老化)使整个体系的力学性能变劣, 结构完整性破坏, 应是复合固体推进剂失效的主要模式, 是判断寿命终点的主要依据。因此在一定程度上可以认为, 复合推进剂的寿命取决于聚合物体系的物理老化或粘弹性变化。研究粘弹性变化的手段之一就是测定动态力学性能。

动态热机械分析仪(DMA)是测定动态力学性能的一种十分有效的方法^[1-3], 此方法所需的样品量小, 且在实验的过程中不会造成样品的损坏或变形, 因此, 本文以 DMA 为主要手段研究了不同老化程度的 NEPE-5 的动态力学性能。

2 实验

2.1 试样

未老化的推进剂 NEPE-5 和 65 °C 下分别老化 20, 40, 60, 80, 100 和 120 天的六个老化试样。

2.2 仪器和实验条件

动态力学性能测量使用 TA DMA2980 型仪器, 采

用单悬臂夹具, 试样尺寸为 4 mm × 8 (~9) mm × 2 (~3) mm, 频率为 1, 2, 5 和 10 Hz, 振幅为 2 μm, 温度范围为 -100 ~ 40 °C, 温度间隔为 3 °C。

差示扫描量热测定试样的玻璃化转变温度 T_g 和转变时的比热容跃变 ΔC_p 是用 TA MDSC2910 型仪器, 试样量约为 25 mg, 升温速率为 20 °C/min, 实验温度范围为 -120 ~ 20 °C。

3 结果和讨论

3.1 老化时间 T_g 对 ΔC_p 的影响

试样的玻璃化转变温度 T_g 是用 DSC 按美国 ASTM^[4] 标准测定的, 从测定的 T_g 的 DSC 曲线上可获得试样从玻璃态转变为高弹态时的比热容跃变 ΔC_p , 取 ΔC_p 跃变阶梯半高对应的温度为 T_g 。 T_g 和 ΔC_p 的测定值见表 1。

表 1 NEPE-5 老化和未老化试样的 T_g 和 ΔC_p 测定值
Table 1 Measured data of T_g and ΔC_p for aged and unaged NEPE-5 propellant

老化时间/d	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta C_p/\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$
0	-57.6	0.182
20	-57.0	0.149
40	-56.6	0.140
60	-57.1	0.135
80	-57.2	0.133
100	-57.2	0.129
120	-57.1	0.125

从表 1 的数据可知, T_g 不随老化的时间而变化, 其值在 -56.6 ~ -57.6 °C 之间, 是在测定误差范围

收稿日期: 2002-03-15; 修回日期: 2002-06-21

作者简介: 范夕萍(1978-), 女, 在读硕士, 从事含能材料研究。

内。而 ΔC_p 有较大的变化,尤其是老化时间 0 ~ 60 天之间变化较大,这说明老化对 NEPE-5 的性能产生了较大的影响。

3.2 老化 NEPE-5 的动态力学性能

图 1 和图 2 分别为 NEPE-5 未老化试样和老化 120 天后试样的四个频率下动态模量的温度关系曲线, E' 、 E'' 和 $\tan\delta$ 分别为储能模量、损耗模量和损耗角正切。图 3 显示了频率为 2, 10 Hz 时的所有七个试样的曲线的比较图。由于试样较为柔软,厚度尺寸难于测准,而该尺寸与 E' 的初值测定关系极大,所以无法比较各试样的 E' 和 E'' 的绝对值。但是它们的相对值即 $\tan\delta = E''/E'$ 在玻璃化转变温度 T_g 以上温度时不但有很好的实验重复性,而且随老化时间的变化有极好的规律,由图 3 和表 2 可以看出,在不同的实验频率下 $\tan\delta$ 均随老化时间的增长而有规律的增加(老化 20 天的数据除外)。表 2 列出了在 20 °C 时各频率下不同老化时间的 $\tan\delta$ 值。 $\tan\delta$ 的增大表示材料的粘性增加,不可逆的粘性蠕变加剧,使几何尺寸稳定性变差,材料容易变形,对保持固体推进剂的结构完整性是不利的。

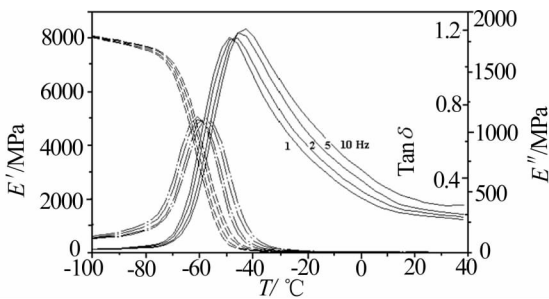


图 1 未老化 NEPE-5 动态模量与温度的关系

Fig. 1 Relationship between dynamic modulus and temperature for unaged NEPE-5 propellant

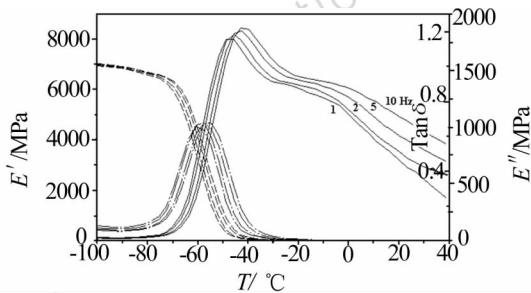


图 2 65 °C 下老化 120 天后 NEPE-5 动态模量与温度的关系

Fig. 2 Relationship between dynamic modulus and temperature for NEPE-5 propellant aged for 120 days under 65 °C .

从表 2 的数据回归可获得下列 $\tan\delta$ 与老化时间的关系:

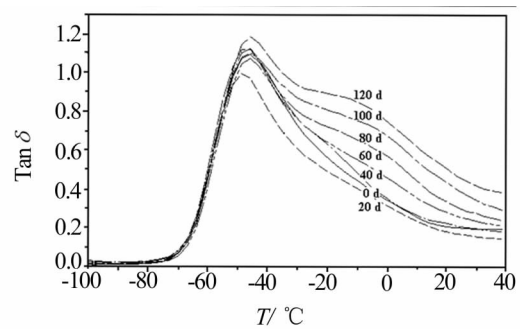
$$\tan\delta = a_1 + b_1 t \quad (1)$$

式中 t 为老化天数。式(1)中不同频率 f 下的 a_1 与 b_1 值见表 3。由所得数据可看出, $\tan\delta$ 与老化时间呈线性关系。

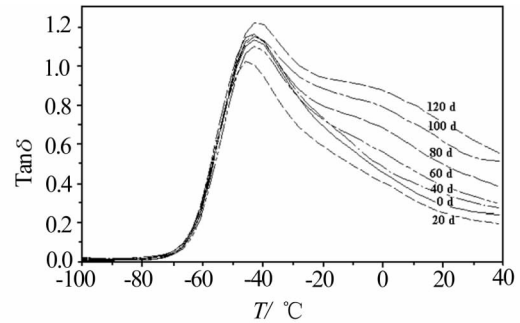
同样,从表 2 的数据还可回归获得各老化时间下 $\tan\delta$ 与频率 f 的关系:

$$\tan\delta = a_2 + b_2 f \quad (2)$$

a_2 与 b_2 值见表 4。所得数据表明 $\tan\delta$ 与频率也呈线性关系。



(a) $f = 2$ Hz



(b) $f = 10$ Hz

图 3 不同老化时间 NEPE-5 的与温度的关系

Fig. 3 Relationship between $\tan\delta$ and temperature for NEPE-5 aged for various days

表 2 NEPE-5 在 20 °C 下不同老化时间的 $\tan\delta$ 值
Table 2 Data of $\tan\delta$ for NEPE-5 aged for various days under 20 °C

老化时间 /d	频率/ Hz			
	1	2	5	10
0	0.1916	0.2087	0.2390	0.2848
20	0.1553	0.1895	0.2063	0.2481
40	0.1938	0.2282	0.2799	0.3459
60	0.2386	0.2815	0.3321	0.3878
80	0.2808	0.3287	0.4104	0.4941
100	0.3524	0.4375	0.5100	0.6156
120	0.4437	0.5072	0.5955	0.7092

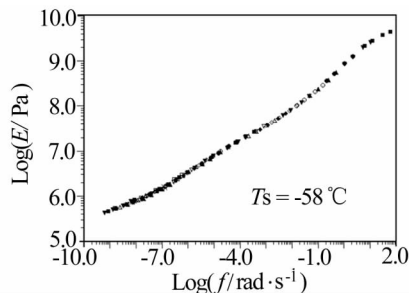
表3 式(1)中的 a_1 与 b_1 值
Table 3 Data of a_1 and b_1 of Eq. (1)

	频率/Hz			
	1	2	5	10
a_1	0.0814	0.102	0.118	0.145
$b_1 \times 10^{-3}$	2.80	3.23	3.88	4.60
回归系数	0.9839	0.9853	0.9953	0.9926

表4 式(2)中的 a_2 与 b_2 值
Table 4 Data of a_2 and b_2 of Eq. (2)

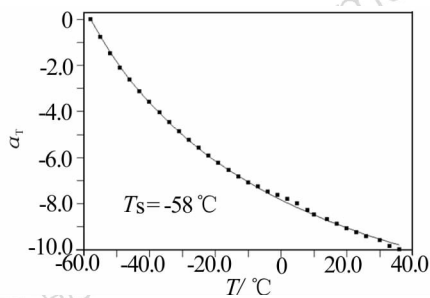
老化时间/d	a_2	b_2/Hz^{-1}	回归系数
0	0.186	0.0909	0.9772
20	0.157	0.0859	0.9785
40	0.187	0.1490	0.9892
60	0.237	0.1460	0.9970
80	0.272	0.2120	0.9938
100	0.353	0.2520	0.9926
120	0.434	0.2600	0.9904

利用 TA DMA2980 型仪器提供的数据处理软件 TTS(时间-温度叠加原理), 我们可以获得不同老化时间动态模量与频率关系的主曲线和水平位移因子 a_T 与温度关系曲线, 如图 4 所示。



(a) E' 与 f 的关系

(a) Relationship between E' and f



(b) a_T 与 T 的关系

(b) Relationship between a_T and T

图4 老化 120 天的 NEPE-5 的时间-温度等效叠加曲线

Fig. 4 Time-temperature superposition curve of

NEPE-5 aged for 120 days

该图显示了老化 120 天的叠加曲线, 并得到 WLF 方程的粘弹系数 C_1^s 和 C_2^s , 该两值是参考温度 $T_s = T_g$ 时, WLF 方程 $\log \alpha_T = C_1(T - T_s) / [C_2 + (T - T_s)]$ 的 C_1 和 C_2 值, NEPE-5 玻璃化转变温度的 DSC 测定值为 $-57.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 此处取 $T_s = -58 \text{ }^\circ\text{C}$ 。计算所得的 C_1^s 和 C_2^s 值见表 5, 处理数据的温度范围为 $-64 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。从 C_1^s 和 C_2^s 值随老化时间的下降趋势可知, T_g 以上时 NEPE-5 体系的自由体积分数 f_g 及其膨胀系数 α_f 都随老化时间而增大。因为根据自由体积理论有下列关系^[5]:

$$f_g = \frac{\beta}{2.303 C_1^s}$$

$$\alpha_f = f_g / C_2^s (\text{为常数})$$

f_g 的增大也同样引起力学损耗的增大, f_g 的增大引起的直接原因是有少量增塑剂的析漏。

当然, 由于 T_g 没有显著的变化, E' 和 $\tan \delta$ 极值对应的温度随老化时间也没明显变化。这说明 NEPE-5 粘合剂体系的整个网络结构在有限老化时间内, 至少在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 120 天内没有被明显地破坏。

表5 老化 NEPE-5 的 C_1^s 和 C_2^s

Table 5 Data of C_1^s and C_2^s for aged NEPE-5 propellant

老化时间/d	C_1^s	C_2^s
0	17.59	66.51
20	19.95	78.85
40	18.64	66.50
60	17.23	65.93
80	16.64	63.24
100	16.26	58.38
120	15.26	57.11

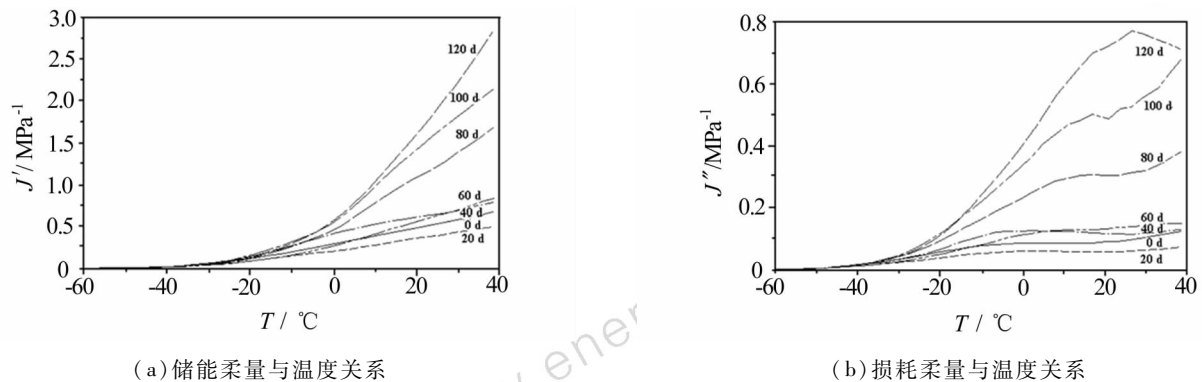
表 5 数据表明, 在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下老化的 NEPE-5 的 C_1^s 和 C_2^s 值均随老化时间的增加而下降(老化 20 天的数据除外), 其规律与在 T_g 以上的 $\tan \delta$ 值的变化相似。 C_1^s 与普适值 17.44 很相近, 而 C_2^s 与普适值 51.6 相差稍大。

另一方面, 根据复数柔量 J^* 与复数模量 E^* 之间的关系:

$$\text{储能柔量 } J' = E' / (E'^2 + E''^2)$$

$$\text{损耗柔量 } J'' = E'' / (E'^2 + E''^2)$$

上述以 E' 和 E'' 表示的粘弹性, 可以转换成以 J' 和 J'' 方式表示。图 5 是频率为 1 Hz 下未老化和老化不同时间的 NEPE-5 的 J' 和 J'' 的比较。



(a) Relationship between storage compliance and temperature

(b) Relationship between loss compliance and temperature

图5 $f=1$ Hz 时老化对柔量的影响

Fig. 5 Influence of aging on compliance with the frequency at 1 Hz

从该图显示的结果可知,不论是储能柔量 J' ,还是损耗柔量 J'' ,均随老化天数的增加而增加(老化 20 天的数据除外),而且在老化 60 天后增加突然变快,在进行试验的几个频率下,都有如此规律。 J' 和 J'' 也是表示力学损耗的参量,老化 60 天后增加突然变快表明推进剂的结构完整性受到了极大的破坏,同时,由于损耗而产生的热量,也是决定推进剂疲劳寿命的重要因素。由损耗产生的能量逸散速度高于推进剂的临界发热速度时,推进剂会被加热,疲劳寿命就终结了,因此我们认为力学损耗的突变应是复合推进剂失效的关键模式,在今后的研究中我们将利用力学性能随时间和温度的突变来确定失效判据(或老化寿命临界点),以预估物理老化寿命。可能是由于 NEPE-5 的粘和剂体系存在后固化过程,因此 65 °C 下经 20 天加热老化,力学损耗参量(如上述 $\tan\delta$ 、 J' 和 J'')均下降,而粘弹系数 C_1^s 和 C_2^s 值却增加,这就造成了 20 天的数据与上述物理老化的变化规律不同。

4 结论

(1) 在较高温度段(-20 ~ 40 °C), 65 °C 下老化 NEPE-5 复合固体推进剂的损耗角正切 $\tan\delta$ 与老化时间和各老化时

间的 $\tan\delta$ 与频率都有线性关系。

(2) 玻璃化前后的比热容跃变 ΔC_p 以及 WLF 方程的粘弹系数 C_1^s 和 C_2^s , 均随老化时间的增加而下降。

(3) 在温度为 0 ~ 40 °C 的范围内,不论储能柔量还是损耗柔量,在 65 °C 下老化 60 天内变化较小,而 60 天后随老化时间的增加有很大的增长。

参考文献:

- [1] Tod D A. Aging of elastomer modified cast double base propellants[A]. 20th Annual Conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany, 1989.
- [2] Villeneuve s, Lessard P. Correlation of tensile and dynamic mechanical analysis results in aging studies of rocket propellants [A]. 25th International Annual Conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany, 1994.
- [3] Schüller C, Se La Fuente J L. Aging studies on HTPB Propellants by dynamic mechanical analysis[A], AGART CP-586, paper 33, 1997.
- [4] ASTM, D3418-82.
- [5] Cukierman S, Halary J L, Monnerie L. [J]. J. Non-Cryst. Solid, 1991, (131): 898.

Dynamic Properties of Aged NEPE-5

FAN Xi-ping, LIU Zi-ru, SUN Li-xia, YIN Cui-mei, HENG Shu-yun, ZHANG Pei, LUO Yang

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

Abstract: The physical properties of aged NEPE-5 under 65 °C were measured by using the dynamic mechanical analysis and the change of dynamic properties were analyzed. The data varied regularly with the increase of aging time when the temperature ranged from -20 °C to 40 °C. The specific heat around vitrification and viscoelastic coefficient and all decreased with the increase of aging time. At high temperature section (0 ~ 40 °C), the storage modulus and the loss modulus changed little when the samples were aged for less than 60 days, whereas increased greatly with the increase of aging time after aged for 60 days.

Key words: NEPE-5 propellant; DMA; dynamic mechanical property