

文章编号: 1006-9941(2008)04-0462-03

NEPE 推进剂老化性能的动力学表征

刘新国, 王 广, 强洪夫, 杨月诚

(第二炮兵工程学院 201 室, 陕西 西安 710025)

摘要: 采用动态热机械分析仪(DMA)测定了老化后 NEPE 推进剂的动力学性能, 表征了其在 75 °C 下的热老化特性。结果显示, NEPE 推进剂的损耗因子温度谱曲线在低温段只存在一个单峰(玻璃化转变峰), 损耗因子 $\tan\delta$ 的峰值随老化时间和测试频率的增加而增大, 且峰温上升; 增塑剂含量对 $\tan\delta$ 峰值的影响因贮存条件而异, 密封贮存老化条件下 $\tan\delta$ 峰值随增塑剂含量的减少而增大。

关键词: 材料力学; 固体推进剂; NEPE 推进剂; 老化; 动力学性能; 损耗因子

中图分类号: TJ55; V512; TB301

文献标识码: A

1 引 言

含混合硝酸酯增塑的聚醚型粘合剂的 NEPE 复合固体推进剂是 20 世纪 80 年代发展起来的新型固体推进剂, 改良后的 NEPE 推进剂充分利用了含能增塑的聚醚粘合剂优异的力学性能, 具有高能量和低特征信号等优点, 也是我国目前比较成熟的高能固体复合推进剂^[1-3]。

目前, 国内外学者针对 NEPE 推进剂进行了一系列探索性研究。据报道, Holl G 等人^[4]介绍了 NEPE 推进剂贮存性能及其影响因素。周集义^[5]介绍了 Sive 等人开展的硝基苯胺化合物对 NEPE 推进剂老化性能的影响的相关研究。田林祥等人^[6]使用 PE DMA-7 及三点弯曲测量系统研究了 NEPE 推进剂的抗冲击性能和耐寒性。范夕萍^[7]、张腊莹^[8]等采用 DMA 2980 等热分析仪对 NEPE-1 和 NEPE-5 推进剂的动力学性能和老化性能进行了探索。

随着 NEPE 推进剂进一步应用, NEPE 推进剂的贮存老化特性研究成为国内固体推进剂研究的一项紧迫任务。鉴于 NEPE 推进剂的力学性能, 尤其是动力学性能, 具有粘弹体的许多特性, 粘弹性是 NEPE 推进剂的重要力学行为, 而动态热机械分析(DMA)又是研究材料粘弹性能的重要手段^[9]。

因此, 本工作以动态热机械分析(DMA)为主要手段, 开展了热加速老化条件下 NEPE 推进剂的贮存老化特性研究, 考察了其在老化过程中动力学性能的变化规律, 为后续 NEPE 推进剂的贮存寿命研究提供依据。

收稿日期: 2007-11-13; 修回日期: 2008-03-04

基金项目: 国家安全重大基础研究项目(61338)和国家教育部新世纪人才计划资助

作者简介: 刘新国(1980-), 男, 讲师, 主要从事固体推进剂的力学性能研究。e-mail: liuxinguo888@sina.com

2 实 验

2.1 实验材料和仪器

实验用 NEPE 推进剂方坯药由中国航天科技集团公司第四研究院提供, 固化体系为聚醚预聚物 PET 与多缩异氰酸酯 N100, 配方中增塑剂含量约为 20%。试样尺寸为 20 mm × 10 mm × (3 ~ 4) mm。

实验仪器: LR016 型热老化箱、TA Q800 型 DMA 热机械分析仪和 TA Q600 型热重分析仪。

2.2 实验方法

2.2.1 加速老化实验

为了简单快速地测定推进剂的贮存老化性能, 在开展监测试验的同时, 大多进行加速老化试验。试验基于时温等效原理, 通过 NEPE 推进剂高温段短时间(高频)内的测试结果来研究推进剂常温下长周期(低频)的性能变化情况。加速老化试验采用 LR016 型热老化箱, 试验温度为 75 °C。

2.2.2 表征实验

动力学性能分析采用 DMA 方法, 试验条件为多频温度扫描模式, 单悬臂夹具, 频率为 1, 2, 5, 10, 20 Hz, 振幅为 2 μm , 温度范围 -100 ~ 60 °C, 间隔 3 °C。试样的质量损失分数采用热重法(TG)测定。

3 结果与讨论

3.1 老化对 NEPE 推进剂动力学性能的影响

图 1 ~ 图 3 分别为未老化试样和 75 °C 下热老化 42 天的试样在 5 个测试频率(1, 2, 5, 10, 20 Hz)下的动态模量温度谱。 E' 和 E'' 分别代表贮能模量和损耗模量。两者比值为损耗因子 $\tan\delta$, 用于表征推进剂的内耗大小。

图 1 表明, 老化 42 天试件较未老化试件的贮能模量

大幅度降低,在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时由 3272 MPa 下降到 2886 MPa 。图 2 表明,两类试件的损耗模量差别不大。从图 3 可看出, $\tan\delta$ 曲线在低温段只存在一个单峰,即 α 松弛转变峰,峰温可用于表征玻璃化温度;老化 42 天试件较未老化试件的 α 峰明显增大,这与图 1、图 2 的曲线变化一致。可见,老化对 NEPE 推进剂的 α 松弛过程有较大影响。

3.2 NEPE 推进剂损耗因子的影响因素

3.2.1 老化时间

研究了老化温度 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、测试频率 1 Hz 下,老化时间对 NEPE 推进剂损耗因子 $\tan\delta$ 的影响,结果见表 1。结果表明, $\tan\delta$ 的峰值随老化时间的延长而增大,老化前期峰值变化的幅度小于老化后期。随老化时间的延长,峰温存在向高温方向移动的趋势。 $\tan\delta$ 曲线的这种变化趋势说明,老化使推进剂的力学损耗增加。可见,损耗因子 $\tan\delta$ 可以用于表征推进剂的老化规律。

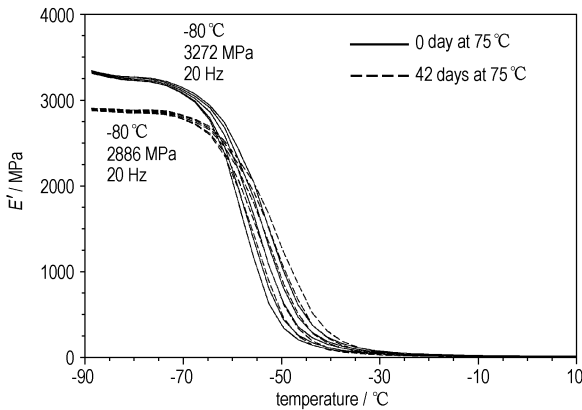


图 1 NEPE 推进剂老化前后的动态储能模量温度谱
Fig. 1 Temperature dependence of storage modulus for aged and unaged NEPE propellants

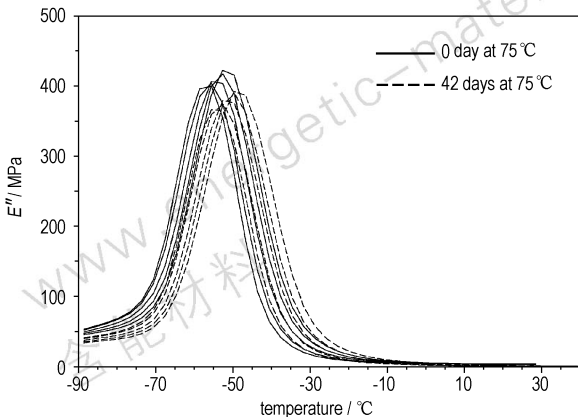


图 2 NEPE 推进剂老化前后的损耗模量温度谱
Fig. 2 Temperature dependence of loss modulus for aged and unaged NEPE propellants

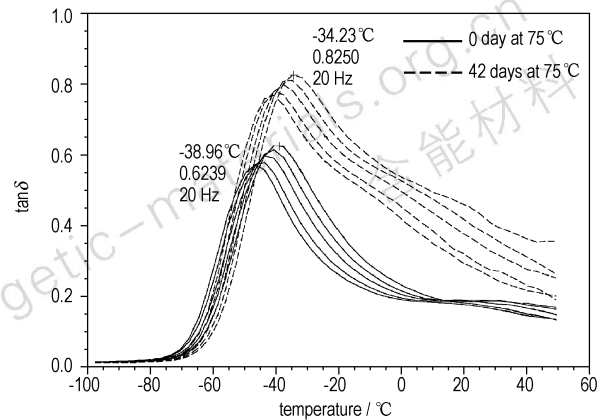


图 3 NEPE 推进剂老化前后的损耗因子温度谱
Fig. 3 Temperature dependence of $\tan\delta$ for aged and unaged NEPE propellants

表 1 不同老化时间下损耗因子 $\tan\delta$ 的峰值和峰温

Table 1 Peak value and peak temperature of $\tan\delta$ at different aging times

aging time / day	0	12	30	42
peak value	0.5716	0.6281	0.6881	0.7752
peak temperature / $^{\circ}\text{C}$	-47.84	-45.86	-43.84	-41.63

3.2.2 测试频率

$75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下老化 12 天的试样在不同测试频率下的 $\tan\delta$ 峰值、峰温和 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $\tan\delta$ 值见表 2。从表 2 可以看出, $\tan\delta$ 的峰值、峰温(玻璃化转变温度)随测试频率的增大而增加。同样,在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $\tan\delta$ 值也随测试频率的增大而增加。这与图 1 和图 2 反映出的变化趋势是一致的。随频率增大, $\tan\delta$ 曲线向高温方向移动,这是因为链段运动依赖于时间,频率增大相当于缩短了链段的松弛时间,链段运动跟不上外力的变化,从而导致链段运动的内摩擦增大,即损耗增加。

表 2 不同测试频率下损耗因子 $\tan\delta$ 值

Table 2 The value of $\tan\delta$ at different frequencies

frequency / Hz	peak value	peak temperature / $^{\circ}\text{C}$	$\tan\delta$ ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
1	0.6281	-45.86	0.3497
2	0.6419	-43.66	0.3686
5	0.6565	-41.56	0.4013
10	0.6725	-39.82	0.4301
20	0.6892	-37.78	0.4641

3.2.3 增塑剂含量

为研究增塑剂的含量对 NEPE 推进剂动态力学性能的影响,在 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 老化温度下分别进行了开放或密封

两种不同贮存条件下的 DMA 试验与热重(TG)试验。热重试验曲线显示,在 180 °C 附近出现第一个质量损失峰,由于试件中混合增塑剂量的热分解温度约为 180 °C,故此峰可以认为是增塑剂挥发分解所致,该峰所对应的质量损失可近似认为是增塑剂的质量变化,质量损失数据见表 3。同时,表 3 还给出 1 Hz 测试频率下的 $\tan\delta$ 曲线的峰值与峰温(其它频率结果类似)。

表 3 增塑剂含量对损耗因子的影响

Table 3 Effect of the content of plasticizers on $\tan\delta$

aging time / day	0	12	30	42
sealed				
peak value	0.5716	0.6281	0.6881	0.7752
peak temperature/°C	-47.84	-45.86	-43.84	-41.63
mass-loss/%	20.0	18.1	16.8	15.3
unsealed				
peak value	0.5716	0.3511	0.2957	0.2084
peak temperature/°C	-47.84	-25.67	-18.21	-8.59
mass-loss/%	20.0	2.5	1.7	1.3

由表 3 可知,密封贮存老化条件下,质量损失在 15.3% ~ 20.0%,与推进剂配方中增塑剂的含量基本吻合。开放贮存老化状态下,质量损失在 1.26% ~ 2.48%,与配方中增塑剂的含量相差较大,这是由于开放贮存下长时间的高温老化使得推进剂中的增塑剂在老化初期就大量挥发分解所致。可见,贮存条件对推进剂中增塑剂含量变化影响较大。在上述两种不同的贮存条件下,NEPE 推进剂的老化机理是不同的。因此,加速老化试验中只有密封老化试件才能较为真实地反映推进剂实际贮存的性能变化。

表 3 中数据显示, $\tan\delta$ 的峰值、峰温与增塑剂含量存在较好的相关性。密封贮存状态下,随着增塑剂含量的减少,试件的 $\tan\delta$ 的峰值逐渐增大,峰温上升。而开放贮存条件下 $\tan\delta$ 峰值却呈现相反的变化趋势, $\tan\delta$ 的峰值下降的幅度较大,同时峰温也有较大上升。

根据自由体积理论,开放状态下增塑剂含量的降低使得聚合物的链段运动由于自由体积的减少而受阻,从而导致力学损耗($\tan\delta$)下降。而密封贮存状态下损耗因子 $\tan\delta$ 随老化时间的延长而增大,则是由于老化使得粘合剂(PET/N100)在固体填充物颗粒界面上的粘附受到破坏(亦称“脱湿”),与填充物形成的聚合物网络结构塌陷,试样变软,导致粘合剂分子的构象发生变化,因而力学损耗增大。

4 结 论

(1) NEPE 推进剂的损耗因子 $\tan\delta$ 曲线在低温段只存在一个单峰,是推进剂的玻璃化转变峰,对应材料

的 α 松弛转变峰,热氧老化对 α 松弛过程有较大影响。

(2) 随老化时间的延长,NEPE 推进剂的 $\tan\delta$ 峰值逐渐增大,峰温存在向高温方向移动的趋势。

(3) 由于链段运动依赖于松弛时间,因此随测试频率增大, $\tan\delta$ 曲线的峰值增加,峰温上升。

(4) 增塑剂含量受贮存条件影响较大,试验结果显示 $\tan\delta$ 的峰值与增塑剂含量存在较好的相关性。密封贮存状态下,随增塑剂含量的减少, $\tan\delta$ 峰值增大,峰温上升;而开放贮存条件下 $\tan\delta$ 峰值却呈现相反的变化趋势。

参考文献:

- [1] 谭惠民. 高能推进剂的发展方向: NEPE 推进剂[J]. 北京理工大学学报, 1992, 12(S1): 1-7.
TAN Hui-min. Nitrate ester plasticized polyether propellant: A novel development in solid propellant [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1992, 12(S1): 1-7.
- [2] 李晓萌, 刘云飞, 姚维尚, 等. 高能低燃速 NEPE 推进剂的研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(3): 1-3.
LI Xiao-meng, LIU Yun-fei, YAO Wei-shang, et al. Study on low burning rate NEPE propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001, 24(3): 1-3.
- [3] 罗运军, 李国平, 张斌, 等. 含 CL-20 NEPE 推进剂的力学性能[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 28-31.
LUO Yun-jun, LI Guo-ping, ZHANG Bin, et al. Mechanical properties of NEPE propellant containing CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 28-31.
- [4] Holl G, Wilker S, Kaiser M, et al. Former and modern method for the determination of service life of rocket propellant[R]. AD-A330303.
- [5] 周集义. NEPE 推进剂[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1999(5): 1-4.
ZHOU Ji-yi. NEPE Propellant [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 1999(5): 1-4.
- [6] 田林祥, 卢红斌. NEPE 推进剂的动态力学分析[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15(6): 49-51.
TIAN Lin-xiang, LU Hong-bin. The dynamic mechanical analysis of NEPE propellant [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 49-51.
- [7] 范夕萍, 刘子如, 孙莉霞, 等. NEPE-5 复合固体推进剂物理老化寿命的预估[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 43-46.
FAN Xi-ping, LIU Zi-ru, SUN Li-xia, et al. A prediction on the physical aging life of NEPE-5 propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 43-46.
- [8] 张腊莹, 衡淑云, 刘子如, 等. NEPE 类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, HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, et al. Dynamic mechanical properties for aged NEPE propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(5): 477-480.
- [9] 过梅丽. 高聚合物与复合材料的动态力学热分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

(下转 468 页)

蒸发,有些有机物分子断裂,有些进行了分子间重排,分子的极性增强,作用力增大,相互作用形成新的分子群,这些分子群间的结合力比共价键低,但远高于分子间范德华力和氢键作用,不能实现完全分离,因而在质谱图中出现复杂的杂质谱。

4 结 论

通过对杨木炭碳含量与发火点、吸湿性、氢含量、挥发分含量的关系曲线分析,得到其元素组成为 $C_{12}H_4O_2$,发火点最低为 $184 \sim 186 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

从对木炭制备过程的研究和 SEM、XPS、FT-IR、GC/MS对木炭的微观形貌、表面微区组成、主要元素化学环境、官能团特征分析可知:木炭是由高碳量烷烃、稠环类酸、醇、酮、酯、醚、酚等组成的多孔复杂混合体系。

参考文献:

- [1] 潘功配,杨硕. 烟火学[M]. 北京:北京理工大学出版社,1997.
[2] Maltitz I. Black Powder Manufacturing, Testing & Optimizing[M].

New York: American Fireworks News, 2003.

- [3] Oskar P, Cordt Z, Zickler G A. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers: A microstructural study of softwood pyrolysis[J]. *Carbon*, 2005(43): 53-66.
[4] Byrne C E, Nagle D C. Carbonization of wood for advanced materials applications[J]. *Carbon*, 1997(35): 259-266.
[5] Kosanke K B, Kubota N, Shimizu T, et al. Pyrotechnic Chemistry[M]. Journal of Pyrotechnics, Inc. USA, 2004.
[6] WJ572-1999. 木炭试验方法[S].
[7] Charsley E L. Application of thermal methods to the characterization of charcoal for use in gun-powder manufacture[C] // 9th International Pyrotechnics Seminar. Colorado, 1984.
[8] Bailey R T, Blankenhorn P R. Calorific and porosity development in carbonized wood[J]. *Wood Science*, 1982(15): 19-28.
[9] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京:科学出版社, 2000.
[10] Pretsch E, Buhlmann P, Affolter C. Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data[M]. Berlin: Springer-Verlag Publishing Company, 2000.

Characterization of Charcoal Used in Pyrotechnic Composition

CUI Qing-zhong¹, JIAO Qing-jie², REN Hui², YANG Rong-jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The effect of carbon content of poplar charcoal on ignition temperature, moisture absorption, hydrogen content and volatiles content was studied. By using SEM, XPS, FT-IR, GC/MS, the appearance of surface, element contents, functional groups distribution and products of pyrolysis were characterized. Results show that charcoal contains a variety of macromolecular alkanes, functionalized polynuclear aromatic compounds, such as acids, ethers, esters, and phenols. Its stoichiometry is $C_{12}H_4O_2$ and the lowest ignition temperature is $184 \sim 186 \text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: military chemistry; pyrotechnic composition; charcoal; structure analysis; performance characterization

(上接 464 页)

Dynamic Mechanical Characterization of Aging Properties for Aged NEPE Propellant

LIU Xin-guo, WANG Guang, QIANG Hong-fu, YANG Yue-cheng

(No. 201 Staff Room, The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: The dynamic mechanical properties of NEPE propellant aged for various times at $75 \text{ }^\circ\text{C}$ were measured by dynamic mechanical analysis(DMA). Results show that in the low temperature region, a single relaxation is observed in $\tan\delta$ -temperature curves, which is glass transition relaxation. The peak value of $\tan\delta$ and temperature increase with the increase of aging time and test frequency. The effect of the plasticizer contents on $\tan\delta$ varies with storage aging condition. In seal condition, the $\tan\delta$ value decreases with the plasticizer content reduction.

Key words: materials mechanics; solid propellant; NEPE propellant; aging; dynamic mechanical property; loss coefficient