

文章编号: 1006-9941(2010)03-0330-05

NEPE 推进剂/衬层/绝热层界面迁移组分定量分析

黄志萍, 谭利敏, 曹庆玮, 马新刚

(中国航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

摘要: 应用高效液相色谱 (HPLC)、气相色谱 (GC) 对含硝酸酯的聚醚 (NEPE) 推进剂/端羟基聚丁二烯 (HTPB) 衬层/三元乙丙橡胶 (EPDM) 绝热层 $\Phi 25$ 圆柱标准粘接试件粘界面主要迁移组分进行了定量分析研究。研究表明, HPLC 适合于同时测定粘界面主要迁移组分增塑剂硝化甘油 (NG)、丁三醇三硝酸酯 (BTTN)、功能助剂 AD; GC 法适合于测定增塑剂癸二酸二辛酯 (DOS)。采用建立的相应方法测定衬层中这四个组分, 结果变异系数小于 6%, 样品回收率大于 90%, 测定方法准确度和精密度可满足一般测定要求。样品测定结果表明, 推进剂中的 NG、BTTN、AD 可向衬层和绝热层迁移, 其中衬层中含量较高, AD 比 NG、BTTN 迁移更为明显, 且 AD 易在衬层富聚。衬层中的 DOS 则只向绝热层迁移, 不向推进剂迁移。

关键词: 高分子化学; NEPE 推进剂; 界面; 迁移; 定量分析; 高效液相色谱 (HPLC); 气相色谱 (GC)

中图分类号: TJ55; O631.6; V512+.3

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.020

1 引言

含有硝酸酯的聚醚 (NEPE) 推进剂能量高、力学性能好, 已成为当前推进剂发展的研究方向之一^[1]。由于浓度差别以及微相分离, 增塑剂在推进剂固化过程中向周围界面迁移, 不仅影响推进剂力学性能, 使推进剂力学性能下降^[2], 而且增塑剂和燃速催化剂在推进剂固化过程中从推进剂中往绝热层 (insulation) 中的迁移是十分危险的^[3]。NEPE 推进剂中亦存在组分迁移现象^[4], 并且 NEPE 推进剂中的硝酸酯和功能助剂向衬层的迁移, 对界面粘接性能有显著影响^[5]。同时由于硝酸酯分解引起的化学安定性老化以及硝酸酯稳定剂的消耗, 亦导致推进剂力学性能下降^[6]。因而准确测定 NEPE 推进剂及其粘界面的迁移组分含量, 对分析推进剂界面功能失效机理、研究推进剂老化性能和安全性能都是十分重要的。

高分子复合材料中小分子组分测定一般采用气相色谱 (GC) 和高效液相色谱 (HPLC) 方法, 特别是对小分子组分的定性研究, 通常采用 GC 作为辅助分离手段^[4]。早在 20 世纪 70 年代, Doall^[7] 和 Juhasz^[7] 就用

HPLC 测定了双基药中抗氧剂 2-硝基二苯胺 (2-NDPA) 及其分解产物。MacCrehan 和 Bedner 等^[8] 用高效液相色谱和毛细管电泳准确测定了用于推进剂和炸药中的无烟火药粉末中的添加剂硝酸酯 NG 和抗氧剂 *N*-硝基二苯胺 (*N*-NDPA)。Boers 和 Klerk^[9] 亦用 HPLC 测定了稳定剂二苯胺 (DPA) 和 *N*-甲基对硝基苯胺 (*N*-MNA) 及其变化产物的含量。然而, NEPE 推进剂中可迁移组分多, 提取出来的溶液成分复杂, 仅仅采用一种方法不能将可迁移的待测组分全部检测出来并定量。为此, 本研究分别应用 HPLC 和 GC 方法, 对 NEPE 推进剂/端羟基聚丁二烯 (HTPB) 衬层/三元乙丙橡胶 (EPDM) 绝热层 $\Phi 25$ 圆柱标准粘接试件界面主要迁移组分进行定量分析。对于在高温下易于分解的硝化甘油 (NG)、丁三醇三硝酸酯 (BTTN) 以及功能助剂 AD, 应用液相色谱分离并用紫外检测器定量; 对于液相色谱, 紫外检测器难检测到、且性能较为稳定的增塑剂癸二酸二辛酯 (DOS) 则采用 GC 法进行定量。

2 实验部分

2.1 仪器及实验条件

美国沃特斯 (Waters, USA) 公司 2695 型高效液相色谱仪 (HPLC), 2996 二极管阵列紫外检测器, 检测波长 230 nm。色谱柱为 DE-613 聚苯乙烯凝胶反相液相色谱柱 (30 mm \times $\Phi 4.6$ mm, Shodex, Japan)。

收稿日期: 2009-09-14; 修回日期: 2009-10-21

基金项目: 国家 973 项目 (61338-02-01)

作者简介: 黄志萍 (1965-), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为固体推进剂及其原材料理化性能表征, 高分子化学与物理等。

e-mail: hgzp88@vip.sina.com

流动相为甲醇,流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样体积 $10 \mu\text{L}$ 。

日本岛津(Shimadzu, Japan)公司 GC-17A 气相色谱仪(GC),采用 5% SE-30 玻璃填充柱($1.5 \text{ m} \times \Phi 3 \text{ mm}$),气化温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$,柱温为始温 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,保留 2 min,以 $80 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率从始温程序升温至终温 $260 \text{ }^\circ\text{C}$,保留 8 min,载气为氮气,流速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,用氢火焰检测器在 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 检测,进样体积 $0.6 \sim 0.8 \mu\text{L}$ 。

2.2 样品制备及测定

将新制备室温放置 7 天内的 NEPE 推进剂/衬层/绝热层圆柱粘结试件($\Phi 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$)的推进剂、衬层、绝热层剥离,分别切成 $10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的细条。称取推进剂细条 $0.3 \sim 0.4 \text{ g}$ (精确至 0.0001 g),放入 50 mL 具塞三角瓶中,加入 25 mL 甲醇浸泡 16 h 以上。再将浸泡液转移至 50 mL 容量瓶中,用干净甲醇洗涤三角瓶中样品 5 遍以上,洗涤液也转移至容量瓶中,最后用甲醇定容。取溶液进样后采集 HPLC 色谱图,得到样品三个组分的色谱峰,用校正曲线法定量。

HPLC 测定用衬层和绝热层样品采用 25 mL 体积比为 1:1 的三氯甲烷/乙腈浸泡,甲醇定容,其它操作同推进剂样品。

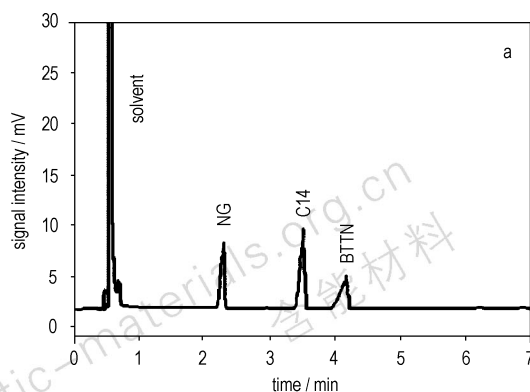
GC 测定用的所有样品采用 20 mL 二氯甲烷溶液浸泡 16 h 以上,称样时同时加入内标物正十四(C14)烷或正十八烷(C18)。取上层清液进样采集 GC 色谱图,用内标法进行定量。

3 结果与讨论

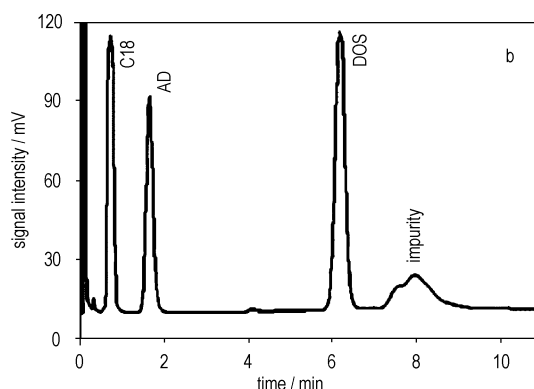
3.1 实验条件选择

3.1.1 色谱分离方法选择

采用 GC、HPLC 方法对样品进行分离,结果表明,GC 法必须选用不同的色谱温度条件对样品进行分离,在较低气化温度($180 \text{ }^\circ\text{C}$)和柱温($150 \text{ }^\circ\text{C}$)下只能测定 NG 和 BTTN,采用程序升温法在较高气化温度可测定功能助剂 AD 和 DOS,且在不同温度条件要采用不同的内标,操作较为烦琐。GC 分离色谱图见图 1。HPLC 方法则在常温下进行分离,可同时检测 NG、BTTN 和 AD,操作较为简单,但未检测到功能助剂 DOS。由于 NG、BTTN 和 AD 是推进剂的组分,在高温下性能不稳定,而 DOS 是衬层中的组分,在高温下较为稳定,因而选用 HPLC 方法同时测定 NG、BTTN 和 AD,GC 程序升温法测定 DOS。



a. gasifying temperature $180 \text{ }^\circ\text{C}$, column constant temperature $150 \text{ }^\circ\text{C}$, and tetradecane(C14) as internal standard



b. gasifying temperature $280 \text{ }^\circ\text{C}$, column programmed temperature from $200 \text{ }^\circ\text{C}$ to $260 \text{ }^\circ\text{C}$, and octadecane (C18) as internal standard

图 1 气相色谱分离衬层提取液中 NG, BTTN, AD 和 DOS 色谱图
Fig. 1 Chromatograms of NG, BTTN, AD and DOS in supernatate of liner separated by GC

3.1.2 HPLC 色谱柱与流动相选择

选用常用硅胶反相液相色谱柱 C18、 NH_2 柱及聚苯乙烯凝胶反相液相色谱柱 DE613, 甲醇、乙腈及其与水不同比例混合溶剂作为流动相进行实验。结果表明,采用 C18 和 NH_2 柱,各组分分离效果较差,只有 AD 可与其它组分分离,另外两个组分不能分离。而采用 DE613 柱,甲醇流动相,NG、BTTN、AD 三个组分分离效果较好,分离色谱见图 2。因而选择 DE613 柱,甲醇流动相为分离条件。

3.1.3 提取溶剂选择

要做到定量分析结果准确,必须确保待测组分充分提取出来,因而需要考虑提取溶剂对测定结果的影响。所用溶剂要有利于小组分的分离,则不仅要能溶解小分子组分,还要能将高分子基体溶胀。由于 NEPE 推进剂高分子基体为聚醚聚氨酯,衬层为 HTPB 聚氨

酯,绝热层为 EPDM,在溶剂中的溶胀情况有较大差别,因而通过基体溶胀实验来确定溶剂。选择 NG、BTTN、AD 和 DOS 均易溶于其中的甲醇、乙腈、三氯甲烷、二氯甲烷等溶剂进行实验,其中甲醇和乙腈为液相色谱常用溶剂,对于液相色谱分离有好处,二氯甲烷适用于气相色谱分析。分别取 25 mL 上述溶剂及其混合溶剂,将样品浸泡 24 h,观察溶胀情况,结果列于表 1。从表 1 可知,各样品在二氯甲烷或三氯甲烷中溶胀效果良好,而推进剂在甲醇中溶胀效果好,衬层在甲醇中不仅不溶胀,反而有收缩作用,绝热层在所选溶剂中溶胀均相对较差。综合考虑溶胀情况及色谱分析效果,选用甲醇作为推进剂浸泡溶剂,1/1 三氯甲烷/乙腈作为衬层和绝热层的浸泡溶剂进行 HPLC 分析,二氯甲烷浸泡各种样品进行 GC 分析。

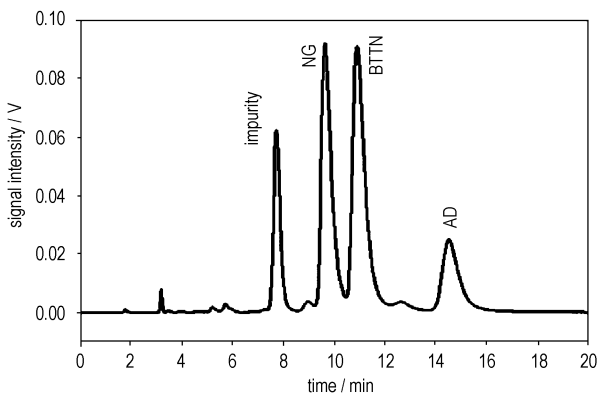


图 2 HPLC 分离 NEPE 推进剂提取液中 NG、BTTN 和 AD 色谱图
Fig. 2 Chromatogram of NG, BTTN, and AD in supernatant of propellant separated by HPLC

表 1 样品在不同溶剂中的溶胀效果

Table 1 Swelling effects of the samples in different solvents

samples	CH ₂ Cl ₂ /CHCl ₃	CH ₃ CN	CH ₃ OH	1/1CHCl ₃ /CH ₃ CN	1/1CHCl ₃ /CH ₃ OH
propellant	better	yes	good	good	good
liner	better	no	shrinking	good	yes
insulation	yes	no	no	yes	no

3.1.4 提取方法和条件选择

将选用溶剂采用常温浸泡和 70 °C 回流的方法进行迁移组分提取,结果表明:采用常温浸泡效果较好,杂质较少,不影响色谱测定;而 70 °C 回流的方法,有一些未知组分亦被提取出来,影响待测组分,尤其是影响 NG 的测定结果,故不适于采用。因而采用常温浸泡法提取迁移组分。

对常温浸泡法所用实验条件进行了探索。使用不

同样品质量、不同溶剂体积和不同时间浸泡,相应将浸取液转移到不同体积的容量瓶中,在同样色谱条件下测定 NG、BTTN、AD 含量,并与推进剂和衬层中实际加入量进行比较,结果表明:样品质量在 0.4 g 以下,浸泡溶剂体积在 20 mL 以上,浸泡时间在 4 h 以上,即可以将 NEPE 推进剂中的 NG、BTTN、AD 以及衬层中的 DOS 有效提取出来。为了充分保证样品中各待测组分提取效果,选择称样量为 0.3 ~ 0.4 g, 25 mL 溶剂浸泡样品 8 h 以上进行提取。

3.1.5 检测波长选择

图 3 为二极管阵列紫外检测器检测所得的 NG、BTTN、AD 样品色谱保留时间、紫外光波长和吸光强度三维谱图。由图可见三个组分的最强特征峰均在 200 ~ 250 nm 之间,通过比较信噪比和样品的相对含量与强度,选择检测波长为 230 nm。

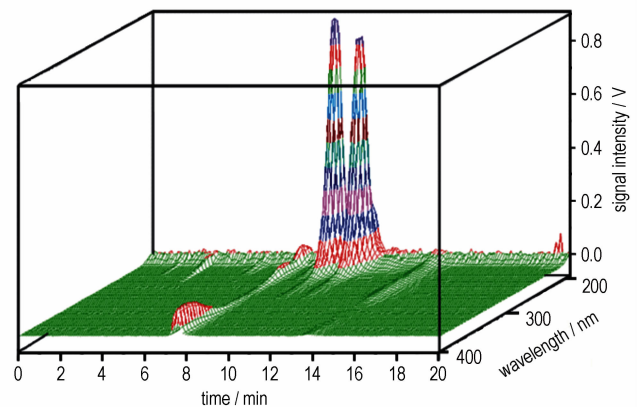


图 3 NG、BTTN、AD 的色谱保留时间、紫外光波长与吸光强度三维谱图

Fig. 3 The three dimensional chromatogram of eluent time, wavelength and absorbency of ultraviolet for NG, BTTN, and AD

3.2 方法可靠性

3.2.1 方法精密度

表 2 给出了粘接试件衬层试样中采用 HPLC 法测定 NG、BTTN、AD 以及 GC 法测定 DOS 的多次测定结果 X 、测定结果平均值 \bar{X} 、标准偏差 S 及变异系数 C_v 。从表中结果可以看出,样品测定结果变异系数小于 6%,方法精密度较好。

3.2.2 方法准确度

表 3 为 NG、BTTN、AD 与 DOS 标准样品回收率 R 的多次测定结果及其平均值 \bar{R} 。从表中可以看出,样品回收率平均在 90% 以上,方法准确度较好。

3.3 测定结果分析

表 4 给出了某粘接试件以推进剂主体部分含量为 1, 所得推进剂粘接界面、衬层和绝热层中迁移组分的归一化测定结果相对值。从表中可清楚地看到, 推进剂界面的相应组分比推进剂主体部分的含量均有所下降, 说明界面迁移是的确存在的。从衬层中相应组分结果可以看出, 功能助剂的迁移比硝酸酯的迁移更为明显, 衬层对 AD 甚至有富聚作用, 其中的 AD 含量比推进剂原始含量还要高得多。绝热层中虽然也有迁移, 但含量已非常少。而衬层中的增塑剂 DOS 不向推进剂中迁移, 只向绝热层中迁移, 且迁移量较大, 这与以前的研究工作结论一致^[4]。这可能是由于绝热层基体 EPDM 与衬层基体 HTPB 聚氨酯极性较为相近的缘故。

表 2 HPLC 测定 NG、BTTN、AD 和 GC 测定 DOS 方法精密度

Table 2 The precision of the methods for quantitative analysis of NG, BTTN, AD by HPLC and DOS by GC

components	X/%				$\bar{X}/\%$	S/%	$C_v/\%$
NG	5.83	6.03	6.16	5.69	5.90	0.15	2.54
	5.77	5.97	5.92	5.81			
BTTN	3.96	3.90	3.80	3.66	3.66	0.21	5.74
	3.46	3.34	3.61	3.56			
AD	0.317	0.345	0.333	0.300	0.745	0.013	1.74
	0.320	0.315	0.311	0.319			
DOS	1.41	1.32	1.31	1.28	1.29	0.065	2.04
	1.21	1.20	1.31	1.34			

表 3 HPLC 测定 NG、BTTN、AD 和 GC 测定 DOS 方法准确度

Table 3 The accuracy of the methods for quantitative analysis of NG, BTTN, AD by HPLC and DOS by GC

components	R/%							$\bar{R}/\%$
NG	97.5	89.5	97.3	98.6	93.8	87.8	94.1	94.1
BTTN	91.6	87.0	93.3	86.9	88.9	94.0	90.3	90.3
AD	92.7	91.6	92.7	92.5	93.3	94.5	92.4	92.4
DOS	99.8	96.9	98.3	102.8	91.5	-	97.9	97.9

表 4 NEPE 推进剂粘接界面中迁移组分含量归一化测定结果

Table 4 Normalized results of the migrating components in the interface of NEPE propellant

samples	NG	BTTN	AD	DOS
propellant(body)	1.00	1.00	1.00	-
propellant(interface)	0.96	0.94	0.94	-
liner	0.20	0.19	2.65	1.00
insulation	0.02	0.01	0.53	0.27

4 结论

(1) 应用气相色谱、液相色谱技术, 建立了测定推进剂/衬层/绝热层界面 NG、BTTN、AD 的高效液相色谱法, 测定 DOS 的气相色谱法。方法精密度和准确度可满足实验要求。

(2) 推进剂中的 NG、BTTN、AD 可向衬层和绝热层迁移, 其中衬层中含量较高, AD 比 NG、BTTN 迁移更为明显, 且 AD 易在衬层富聚。衬层中的 DOS 则只向绝热层迁移, 不向推进剂迁移。

参考文献:

- [1] ZHANG W, FAN X, WEI H, et al. Application of nitramines coated with nitrocellulose in minimum signature isocyanate-cured propellants[J]. *Propell, Explos, Pyrot*, 2008, 33: 279-285.
- [2] Gottlieb L, Bar S. Migration of plasticizer between bonded propellant interfaces[J]. *Propell, Explos, Pyrot*, 2003, 28: 12-17.
- [3] Ünver A, Dilsiz N, Volkan M, et al. Investigation of acetyl ferrocene migration from hydroxyl-terminated polybutadiene based elastomers by means of ultraviolet-visible and atomic absorption spectroscopic techniques[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96: 1654-1661.
- [4] 黄志萍, 刘娟吉, 徐胜良, 等. NEPE 推进剂粘接界面迁移组分定量研究[J]. *固体火箭技术*, 2010(待发表).
- [5] 尹华丽, 李东峰, 王玉, 等. 组分迁移对 NEPE 推进剂界面粘接性能的影响[J]. *固体火箭技术* 2005, 28(2): 126-129.
YIN Hua-Li, LI Dong-feng, WANG Yu, et al. Effect of ingredient migration on interface bonding properties of NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(2): 126-129.
- [6] 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): 327-332.
ZHANG Hao, PENG Song, PANG Ai-ming, 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.
- [7] Doall' J O, Juhasz A A. Determination of 2-nitrodiphenylamine in a composite modified double-base propellant by high performance liquid chromatography[J]. *Anal Chem*, 1976, 48: 1859-1860.
- [8] Maccrehan W A, Bedner M. Development of a smokeless powder reference material for propellant and explosives analysis[J]. *Forensic Sci Int*, 2006, 163: 119-124.
- [9] Boers M N, De Klerk W P C. Lifetime prediction of EC, DPA, Akardite II and MNA Stabilized triple base propellants, comparison of heat generation rate and stabilizer consumption [J]. *Propell, Explos, Pyrot*, 2005, 30: 356-362.

Quantitative Analysis of Migrating Components in Interface of NEPE Propellant/Liner/Insulation

HUANG Zhi-ping, TAN Li-min, CAO Qing-wei, MA Xin-gang

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

Abstract: The main migrating components in the interfaces of standard $\Phi 25$ mm cylinder samples of nitrate ester plasticized polyether (NEPE) based propellant/hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) based liner/ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) based insulation were quantified by using high performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography (GC). The results show that plasticizers of nitroglycerin (NG) and 1,2,4-butanetriol tri-nitrate (BTTN), as well as function reagent of AD, which are the main components migrating in the interface, are separated well simultaneously by HPLC, while plasticizer of dioctyl sebacate (DOS) is only found by GC. The recovery ratios of the established HPLC method for determination of NG, BTTN and AD, and GC method for determination of DOS are more than 90%, and the coefficients of variation are less than 6% for these components in the liner. The precision and accuracy of the methods are satisfied for common determination. The results show that NG, BTTN and AD in the propellant can migrate to the liner and insulation with more content in the liner, while AD migrates more obviously than NG and BTTN, and AD even concentrates in the liner. DOS in the liner only migrates to the insulation, not to the propellant.

Key words: polymer chemistry; NEPE propellant; interface; migration; quantitative analysis; high performance liquid chromatography (HPLC); gas chromatography (GC)

CLC number: TJ55; O631.6; V512+.3

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.020



《含能材料》待发表论文在线公布

为进一步快速传播含能材料领域的学术信息, 2010年6月起本刊将在网站在线公布待发表论文 PDF 全文, 方便科研工作者阅读、引用。广大科技工作者可在本刊网站的“待发表论文”栏目了解本刊即将刊发的论文。

为保护著作权人及本刊的合法权益, 请广大读者、作者务必正确引用文献出处, 不得侵犯著作权人及本刊依法享有的权益。否则, 将依法追究侵权人的法律责任。

《含能材料》编辑部