

文章编号:1006-9941(2019)12-1017-08

# 低场核磁共振技术在火炸药老化性能评估中的应用

杜姣姣, 贾林, 王芳芳, 于思龙, 王琼, 常海, 张林军

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 低场核磁共振(Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)技术具有快速、无损、连续、精确等优点,近年来在火炸药基体的交联密度测定、固化过程监测及老化性能评估领域受到了关注。介绍了低场核磁共振的基本原理,归纳了低场核磁共振技术在复合固体推进剂固化监测、复合固体推进剂和浇注PBX炸药交联老化评定、新型云爆剂老化特性评估等方面的应用状况,提出了应进一步深入开展LF-NMR在火炸药老化性能监测方面的研究,解决不同种类<sup>1</sup>H弛豫特性的分类监测、弛豫特征参量与力学性能关键参量的相关性方程建立等重点问题,加强低场核磁共振中的弛豫特性关键参量——横向弛豫时间 $T_2$ 在火炸药老化性能评估中的应用。

**关键词:** 火炸药;低场核磁共振(LF-NMR);老化性能;交联密度;弛豫时间

**中图分类号:** TJ55; O65

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2019040

## 1 引言

火炸药是由含能材料与其它功能性材料组成的复合材料体系,作为武器弹药动力和毁伤能源,其老化性能研究一直受到各国研究者和军方的关注<sup>[1-6]</sup>。对于含高分子黏合剂的复合固体推进剂及高聚物黏结炸药(PBX),其黏合剂的结构与性能是影响其老化过程中力学性能、安全性能及结构完整性的关键因素<sup>[7-8]</sup>。因此,高分子黏合剂体系结构与性能的快速、准确表征与评价,是研究复合固体推进剂和PBX炸药老化性能的关键。低场核磁共振(Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)技术可以通过监测聚合物体系中处于不同化学环境中的氢质子的横向弛豫时间 $T_2$ ,来表征聚合物的固化程度、交联网络结构等,是一种简单、无损、快速、定量的含高分子黏合剂复合固体推进剂及PBX炸药老化性能变化关键参量评估方法。

核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)是磁场与物质相互作用的一种物理现象,指具有固定磁矩的原子核与电磁波发生能量交换的现象<sup>[9]</sup>,其应用方向主要有核磁共振波谱(Nuclear magnetic resonance spectrum, NMRS)和核磁共振成像(Nuclear magnetic resonance imaging, MRI)。前者是通过化学位移技术发展起来的,主要用于测定物质的化学成分和分子结构;后者一般用于获取多种物质的内部结构图像。低场核磁共振(LF-NMR)一般指恒定磁场强度低于0.5T的核磁共振<sup>[10]</sup>,主要用于测定物质中<sup>1</sup>H的弛豫特性及获得物质的内部结构图像。具有以下优点:一是迅速、准确;二是测定样品时不需要处理样品和侵入样品内部,对样品不产生污染和破坏;三是一般不受样品状态、形状的限制;四是能够实时在线监测,获得样品在时间上持续变化信息;五是检测的试验温度可控可调;六是仪器体积相对较小,价格相对低廉。近年来,低场核磁共振技术已在医药学、生命科学、高分子材料科学、地质科学、能源、建筑材料、食品科学、烟草、农业等领域大量应用,其中医药及生命科学领域多采用低场核磁共振成像技术,其它领域多采用低场核磁共振波谱技术。该技术可在不破坏样品的前提下,利用材料中<sup>1</sup>H的弛豫特性,研究材料组成及其分布变化,具有试验成本低、检测快速、连续和无损的

收稿日期:2019-02-22;修回日期:2019-04-24

网络出版日期:2019-07-19

基金项目:装备发展部预先研究项目资助(002040501)

作者简介:杜姣姣(1983-),女,副研究员,主要从事火炸药环境适应性及安全性研究。e-mail:ivydu1983@163.com

通信联系人:张林军(1976-),男,研究员,主要从事火炸药环境适应性及寿命评估研究。e-mail:zhanglj204@163.com

引用本文:杜姣姣,贾林,王芳芳,等.低场核磁共振技术在火炸药老化性能评估中的应用[J].含能材料,2019,27(12):1017-1024.

DU Jiao-jiao, JIA Lin, WANG Fang-fang, et al. Application of LF-NMR in Aging Property Evaluation of Explosives and Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2019, 27(12):1017-1024.

优势。

基于低场核磁共振技术上述的特性及其优点,作者团队在火炸药领域开展了该技术的应用,进行了火炸药固化监测<sup>[11-12]</sup>、交联密度检测<sup>[13-15]</sup>、老化评估<sup>[16-17]</sup>等方面研究,形成了一些方法,获取了部分典型火炸药的交联老化规律;另外,李洋<sup>[18]</sup>、Azoug A<sup>[19]</sup>、Celina M<sup>[20-21]</sup>等利用核磁共振开展了黏合剂老化特性相关研究,获得了多种黏合剂体系中<sup>1</sup>H的弛豫特性在老化过程中的变化规律。然而,低场核磁共振技术在火炸药材料研究中的应用刚刚起步。由于火炸药材料,尤其是复合固体推进剂及PBX炸药的组分多样,组分间相互作用复杂,造成了黏合剂体系中<sup>1</sup>H所处的物理与化学环境复杂,低场核磁共振获得的<sup>1</sup>H弛豫特性与力学性能之间的相关性模型及方程尚未建立;通过低场核磁共振弛豫特性拟合得到的交联密度计算公式一般以简单体系为拟合依据,只能作为相对参考值,其绝对准确性难以证实。为了使低场核磁共振在火炸药行业深入应用,这些问题亟待解决。

为了证明低场核磁共振技术在火炸药行业中的原理适用性,从低场核磁共振技术,主要是低场核磁共振波谱技术,在复合固体推进剂中的固化监测、复合固体推进剂和PBX炸药中老化评定、新型云爆剂老化特性评估等的应用进行了归纳评述,提出了其在火炸药中应用的前景及方向。

## 2 低场核磁共振(LF-NMR)的基本原理

低场核磁共振技术是通过测定恒定磁场强度下样品中<sup>1</sup>H的弛豫时间,从而获得分子结构动态信息的方法<sup>[22]</sup>。其基本原理是通过施加射频脉冲给予处于恒定磁场中的样品,使氢质子发生共振,质子所吸收的射频波能量以非辐射的方式释放后返回到基态,此过程被称为弛豫过程。弛豫又可分为横向弛豫(自旋-自旋弛豫,  $T_2$ )和纵向弛豫(自旋-晶格弛豫,  $T_1$ ),样品内部氢质子所处物理化学环境及存在状态决定了弛豫时间的长短<sup>[23-24]</sup>。从物理机制上<sup>[25]</sup>,核磁弛豫过程是自旋氢原子核与环境之间通过相互作用进行能量交换的过程。核磁共振是自旋不为零的原子在静磁场中被磁化后,与特定射频场产生共振吸收现象,吸收射频脉冲能量后自旋核与周围物质相互作用,释放能量,并恢复初始状态过程。周围质量愈多,能量就交换越快,弛豫时间越短。复合固体推进剂和PBX炸药的热老化是交联体系后固化和氧化降解的综合过程,后固化反应过

程为体系中未反应的高分子链状的预聚物与固化剂逐渐反应形成三维交联网络状结构,氧化降解过程为交联的网络结构与空气中的氧气反应发生降解、断链等。两个过程中,交联点的形成或消失使高分子链上氢质子的运动性有规律地发生了变化。核磁共振的弛豫机制对这种变化具有高敏感性,其主要表现为横向弛豫时间  $T_2$  随反应时间延长的规律性变化。因此通过研究老化过程中火炸药样品的弛豫时间变化规律及其与老化性能的关系,就可以间接评估火炸药老化性能的变化。

一般低场核磁共振分析仪主要包括控制系统(谱仪系统)、射频系统、梯度系统、磁体、恒温系统等部分。图1为低场核磁共振分析仪结构示意图<sup>[26]</sup>。

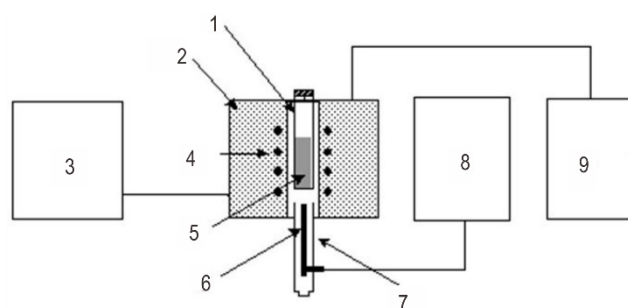


图1 低场核磁共振分析仪结构示意图<sup>[26]</sup>

1—样品管, 2—永磁体, 3—控制系统(谱仪系统), 4—射频线圈, 5—样品, 6—加热器及温度传感器聚, 7—四氟乙烯管, 8—温控系统, 9—梯度系统

Fig.1 Schematic diagram of LF-NMR analyzer<sup>[26]</sup>

1—sample tube, 2—permanent magnet, 3—control system (spectrometer system), 4—radio frequency coil (RF-coil), 5—sample, 6—heater and temperature sensor, 7—teflon tube, 8—temperature control system, 9—gradient system

## 3 LF-NMR在火炸药老化性能评估中应用

### 3.1 在复合固体推进剂固化监测中的应用

固化是复合固体推进剂成型的重要工艺,固化过程中推进剂药浆状态变化过程监测一直是固化过程中的一项难题,一般只能通过固化产物力学性能测试等方法判断固化效果,存在重复性较差、废品率较高等缺点。基于低场核磁共振技术的特点及优点,作者团队贾林等<sup>[11-12]</sup>利用LF-NMR技术对基于3,3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃共聚物(PBT)/甲苯二异氰酸酯(TDI)黏合剂体系的高能钝感复合推进剂固化反应过程进行了研究,获得了黏合剂体系固化反应弛豫时间变化规律及其反应动力学方程。在该项研究中,研究人员利

用低场核磁共振仪在恒定温度下实时监测 PBT/TDI 固化体系中  $^1\text{H}$  的横向弛豫时间  $T_2$ , 结果发现在不同温度下, 体系中  $^1\text{H}$  的横向弛豫时间  $T_2$  随固化反应时间逐渐变短 (如图 2a 所示), 且变短的速率随时间降低, 并逐渐趋于不变, 该结果说明高分子链上  $^1\text{H}$  的运动性关键参量—横向弛豫时间  $T_2$  对固化反应过程具有敏感性, 即随着固化反应的进行, 高分子交联体系逐渐形成, 高分子链之间的作用力逐渐变大, 使  $^1\text{H}$  的运动受到约束, 至固化反应达到平衡,  $^1\text{H}$  所处的化学环境逐渐稳定, 横向弛豫时间  $T_2$  趋于不变。同时, 不同的固化反应温度下获得的  $T_2$  长短不同, 高温对应较长的  $T_2$ , 低温对应较短的  $T_2$ , 与  $^1\text{H}$  运动性与温度成正对应关系的经验保持了一致性。

上述黏合体系的固化程度可用固化反应转化率  $\alpha$  表征, 利用公式 (1) 对图 2a 中的  $T_2-t$  曲线进行拟合可获得  $\alpha$ ,  $\alpha$  随固化时间增加而增加, 固化初期变化较快, 固化后期变化较慢, 且逐渐趋于不变, 即固化反应达到平衡, 具体可见图 2b。

$$\alpha = [T_{2(0)} - T_{2(t)}] / [T_{2(0)} - \overline{T_2} (IV)] \quad (1)$$

式中,  $T_{2(0)}$  为固化反应开始时  $T_2$  值, ms;  $T_{2(t)}$  为反应进行到时间  $t$  时  $T_2$  值, ms;  $\overline{T_2} (IV)$  为固化反应完全阶段检测到的数个  $T_2$  的平均值, ms。

按照 Arrhenius 方程对  $\alpha-t$  曲线进行拟合, 即可得到固化反应方程。

Azoug A 等<sup>[19]</sup> 利用低场核磁共振, 对聚合物黏合剂体系中  $^1\text{H}$  的  $T_2$  变化规律进行测试, 研究了 HTPB 基复合固体推进剂的微结构及其变形机理, 结果证实黏合剂三维交联网络的不同链段氢质子  $T_2$  各不相同; 其中网络中交联链段具有较短的  $T_2$ , 而网络外围可自由移动的悬垂端具有较长的  $T_2$ , 不同链段的比例对固体推进剂的形变特性具有较大影响。在实际应用过程中, 一般认为获得的体系中  $^1\text{H}$  平均横向弛豫时间即可表征黏合剂体系的固化过程, 如图 2 所示。在一定的固化体系中,  $^1\text{H}$  平均  $T_2$  的持续减小, 直至趋于不变, 证实固化反应中交联链段的增加, 直至固化反应基本达到平衡。若需研究体系中固化反应物及产物的微观特性、微观结构等, 需结合其它分析手段理论模拟计算获得不同链段氢质子的  $T_2$ 。

综上所述, 低场核磁共振的弛豫机制对高分子聚合物链结构的变化具有高度敏感性, 可通过监测体系中  $^1\text{H}$  的  $T_2$ , 来表征含有高分子聚合物复合固体推进剂的固化过程, 获得固化反应动力学方程; 结合力学性能

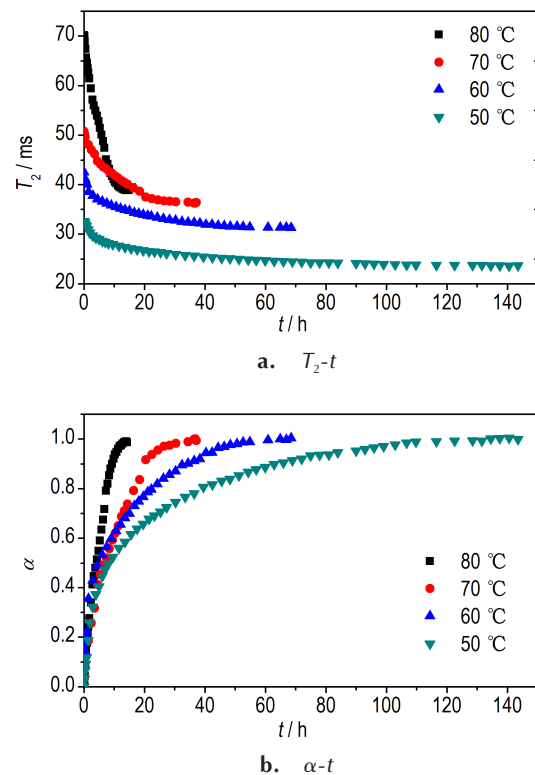


图2 黏合剂体系固化反应弛豫时间变化规律及其反应动力学曲线<sup>[11]</sup>

Fig.2 Relaxation time and reaction kinetic curves of curing reaction in binder system<sup>[11]</sup>

(强度、延伸率等)参数, 即可实现对复合固体推进剂固化机理研究及固化过程的优化及调控。PBX 炸药组分与复合固体推进剂类似, 利用此方法进行固化过程的监控, 作者团队也正在开展此类工作的研究, 但由于 PBX 炸药中高聚物黏合剂含量较低, 其固化过程监测的条件及结果准确性正在进一步研究中。

### 3.2 在 HTPB 复合固体推进剂和 PBX 炸药交联网络老化监测中的应用

复合固体推进剂及 PBX 炸药所用的高分子黏合剂一般为由预聚物与固化剂形成的热固性高分子<sup>[27]</sup>, 此类黏合剂通过固化反应联结成一个三维空间的网络型大分子, 将所有固体填充物粘结在一起, 并赋予推进剂和炸药良好的力学性能。在长期贮存过程中, 受环境因素的影响, 复合固体推进剂和 PBX 炸药体系中黏合剂结构即三维网络结构会发生化学和物理的变化, 会导致力学性能发生变化<sup>[28-31]</sup>。高分子三维交联网络结构变化的主要表现为交联密度的变化<sup>[32-33]</sup>, 交联密度作为表征交联结构特性的重要参数, 能直接反映交联网络结构的变化, 因此在复合固体推进剂和浇注

PBX炸药长贮老化研究中,材料体系的交联密度及其变化规律是一个重要的研究内容。通过低场核磁共振技术监测交联密度的变化是研究复合固体推进剂和PBX炸药老化过程中黏合剂网络结构变化的一种有效手段。

LF-NMR法测定交联密度的主要依据是<sup>[34]</sup>:高分子中氢原子所处交联状态不同时,其横向弛豫时间不同。该横向弛豫机制对于分子内部运动具有高敏感性,可用 $T_2$ 表征高分子链的运动,在聚合物交联过程中,其 $T_2$ 的衰减可表示为式(2)<sup>[35]</sup>:

$$M(t) = A_0 + A_{M,C} \exp\left[-\frac{t}{T_2} - \frac{qM_2 t^2}{2}\right] + A_{T_2} \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (2)$$

式中, $A_{M,C}$ 和 $A_{T_2}$ 分别表示悬尾链和交联链的含量,%; $A_0$ 为拟合参数,无实际物理意义; $qM_2$ 是交联体系的残余偶极矩, $m \cdot s^{-2}$ ;  $T_2$ 是横向弛豫时间,ms。

利用式(2)对低场核磁共振测得的 $T_2$ 衰减曲线进行非线性拟合,得到 $qM_2$ 、 $A_{M,C}$ 和 $A_{T_2}$ 的值,然后根据式(3)求出交联体系的交联密度 $\nu_e$ 。获得的交联密度为总交联密度,包括物理交联密度和化学交联密度。

$$\nu_e = 5\rho N \sqrt{qM_2} / 3CM \quad (3)$$

式中, $\nu_e$ 为交联密度, $mol \cdot cm^{-3}$ , $C$ 为统计链段内重复单元主链的键数, $M$ 为聚合物单体单元的摩尔质量, $kg \cdot mol^{-1}$ ; $N$ 为聚合物单体单元的主链键数,以上三个参数与高聚物黏合剂的预聚体及单体相关; $\rho$ 为样品密度, $g \cdot cm^{-3}$ 。

李洋等<sup>[18]</sup>利用低场核磁共振、单轴拉伸测试,通过测定不同固化条件获得的黏合剂胶片的交联密度及力学性能参数,研究了3,3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃无规共聚醚(PBT)与多官能度异氰酸酯(N100)黏合剂胶片的交联网络结构完整性与其力学性能的关系。证实黏合剂胶片的网络结构完整性与其力学性能正相关;网络结构越完整,力学性能越优良,体系的不完全固化与过度交联固化均会导致网络缺陷变大而使力学性能变差。交联密度作为体系网络结构的关键参量之一,可以直接体现交联网络结构的变化,与固化参数结合可以判断交联剂结构的完整性。低场核磁共振可以进行交联密度的快速测量,该研究证实了低场核磁共振技术在火炸药领域应用的潜力和价值。

作者团队杜姣姣<sup>[16]</sup>、王芳芳等<sup>[13-14]</sup>利用低场核磁共振交联密度仪、万能材料试验机,对HTPB复合固体推进剂及浇注PBX炸药的交联老化进行了研究,获得了老化过程中交联密度的变化规律,并与其力学性能

变化规律进行了比较。结果表明,在一定温度下经过不同老化时间,HTPB复合固体推进剂交联密度不断增大,而延伸率逐渐下降(如图3所示);浇注PBX炸药在一定温度下经过不同老化时间,交联密度不断增大,抗压强度逐渐增大。以上研究结果证实了交联密度与力学性能参量(延伸率、抗压强度)之间存在一定程度的相关性。由于低场核磁共振技术能够快速、准确、简便地获得交联密度值,改变了以往交联密度测试方法繁琐、测试结果重复性较差的问题,为复合固体推进剂和PBX炸药老化过程中微观变化机理与宏观参量之间的关系研究开辟了一条新的道路。后续通过研究交联密度与力学性能之间的关系,建立交联密度与力学性能参量之间的相关性方程,以交联密度表征力学性能,可以大幅减少老化过程中力学性能测试的样品量,降低试验成本及安全风险。

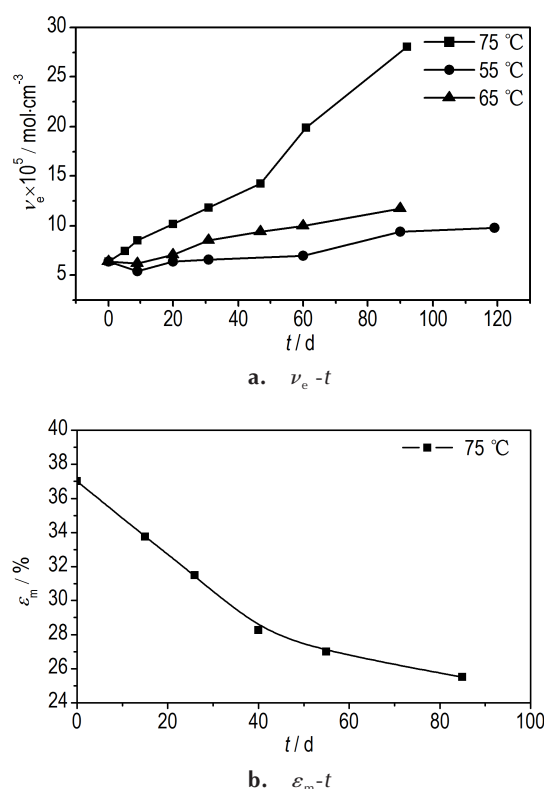


图3 HTPB复合固体推进剂热老化过程交联密度及延伸率变化曲线<sup>[16]</sup>

Fig. 3 Curves of cross-linking density and elongation of HTPB composite solid propellant during thermal aging<sup>[16]</sup>

Celina M等<sup>[20-21]</sup>利用400 MHz和100 MHz的中高场核磁共振,研究了聚氨酯弹性体和AP/Al/HTPB推进剂体系的氧化降解过程,得到了体系氧化降解过程中 $T_2$ 的变化规律;并利用材料试验机和气相色谱测

定了体系的延伸率与氧化过程耗氧量,证实了该体系的延伸率、氧化过程耗氧量与  $T_2$  之间存在明显的关联。他们的研究同时证实了核磁共振对于弛豫特性的研究对磁场强度并没有严格的要求,400 MHz 及 100 MHz 的核磁共振在对  $^1\text{H}$  弛豫特性的研究中表现出同样的灵敏度及精确度,这可作为低场核磁共振研究聚合物老化过程的依据及适用性参考。

综上所述,由于含高聚物黏合剂的复合固体推进剂及 PBX 炸药老化过程中涉及到聚合物的后固化、氧化交联、氧化降解等过程,其高分子链上  $^1\text{H}$  所处的化学环境在整个老化过程中随时间不断发生变化,其横向弛豫时间随之变化,因此,LF-NMR 可用于检测高聚物黏合剂体系中  $^1\text{H}$  的横向弛豫时间  $T_2$  随老化时间的变化,结合不同老化时间复合固体推进剂或 PBX 炸药力学性能的变化,可用于研究含高分子黏合剂的复合固体推进剂和 PBX 炸药的交联老化特性及老化失效机理。

### 3.3 在新型云爆剂老化特性评估中的应用

新型云爆剂 (new type fuel air explosives, new-type FAE) 主要由硝酸异丙酯、液体燃料、铝粉、凝胶剂组成,体系常温下为凝胶态,可以保证体系均匀存放,不发生铝粉沉降。热加速老化时凝胶体系受热破坏,结构发生变化,检测和评价老化过程中胶体结构的稳定性是研究新型云爆剂老化性能的难点和关键。低场核磁共振技术由于不受试样形状、尺度等限制,且对样品分子内  $^1\text{H}$  的运动性具有高敏感性,可以监测  $^1\text{H}$  所受到的氢键、范德华力等分子间弱相互作用力发生变化时所产生的弛豫特性变化,获得体系中  $^1\text{H}$  的化学环境随老化时间的变化规律,并可通过拟合得到体系的表现交联密度变化规律。该规律体现了凝胶结构随老化时间的变化,因此可以采用低场核磁共振技术评估新型云爆剂老化过程中胶体结构的稳定性。

作者团队于思龙等<sup>[15]</sup>利用 LF-NMR 研究了凝胶型新型云爆剂的老化特性,发现交联密度能够在一定程度上表征老化过程中云爆剂凝胶体系的稳定性。但是由于新型云爆剂中的凝胶体系为物理凝胶,由分子间弱相互作用形成一定的交联网络,稳定性较差,交联点易被破坏,使其交联链、悬尾链的含量难以准确拟合,获得的交联密度值准确性降低。而体系中  $^1\text{H}$  的横向弛豫时间  $T_2$  直接反映体系中  $^1\text{H}$  的运动性,是体系变化的直接反映,因此对于新型云爆剂而言,体系中  $^1\text{H}$  的  $T_2$  更能反映体系内部的变化。基于以上分析,作者团队贾林等<sup>[36]</sup>研究了新型云爆剂中  $^1\text{H}$  的  $T_2$  变化规律。

结果表明,凝胶体系高温老化试验前期横向弛豫

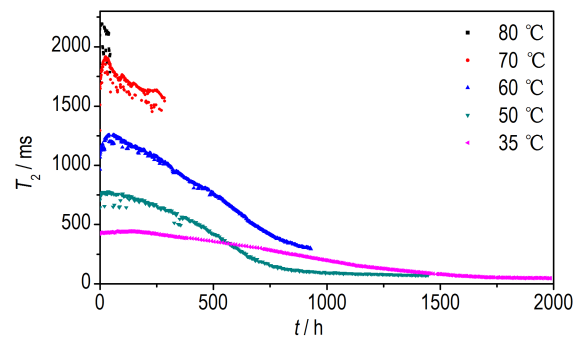


图4 不同温度下的新型云爆剂凝胶体系中  $^1\text{H}$  弛豫时间  $T_2$  随老化时间变化曲线

Fig.4 Curves of transverse relaxation time ( $T_2$ ) with aging time of gel system of new-type FAE at different aging temperatures

时间  $T_2$  较长,且随着老化时间增加  $T_2$  逐渐变长,然后再逐渐变短,直至保持基本不变,温度越高  $T_2$  越长。分析原因为:云爆剂样品中的凝胶剂与硝酸异丙酯、液体燃料以分子间作用力结合形成凝胶,当样品开始受热老化时,由于分子链舒展、解缠绕,体系中  $^1\text{H}$  受周围化学环境的束缚变小,弛豫时间  $T_2$  增加。随着加速老化的进行,样品中硝酸异丙酯等小分子持续挥发,使交联网络遭到破坏,且分子量相对较大的液体燃料含量相对增多,体系中  $^1\text{H}$  弛豫时间  $T_2$  变短,最终体系达到平衡,体系中  $^1\text{H}$  的  $T_2$  趋于不变,这与新型云爆剂交联密度的变化规律<sup>[15]</sup>及体系沉降分层随老化时间逐渐明显的变化规律基本吻合。

综上所述,新型云爆剂的凝胶体系中的  $^1\text{H}$  的弛豫特性对老化过程中凝胶结构的变化具有高度敏感性,其横向弛豫时间  $T_2$  的变化可以较好地反映体系结构的变化,对于获得新型云爆剂的老化失效模式及机理具有很好的参考与借鉴价值,因此低场核磁共振技术可以用于新型云爆剂体系结构变化的相关研究。但由于新型云爆剂中凝胶体系所占比例较低,形成凝胶的作用力较弱,组分中的金属铝粉对凝胶体系的结构影响尚不清晰,使得测试结果中有一定的异常波动点,这些需要在后期研究中对监测条件、样品状态进行更进一步的研究与优化,同时进行大量的实验研究,以进一步给出新型云爆剂这类状态较为特殊的火炸药中的  $^1\text{H}$  的横向弛豫时间  $T_2$  与其状态变化之间关系的证明。

## 4 总结与展望

LF-NMR 技术在火炸药行业的应用近年来已见报道的有巴黎综合理工大学、北京理工大学、西安近代化学研究所等相关研究团队的研究,主要用于含高聚物

黏合剂的复合固体推进剂及PBX炸药微结构变化表征、交联密度的测定、固化过程监测、老化性能评估等,获得了一定的研究成果,证实了LF-NMR在火炸药材料中的原理适用性与操作可行性。

由于LF-NMR可直接使用块状固体、粉末、液体及凝胶固体等作为样品直接进行测试,对于样品前处理危险性较大的火炸药行业来说,具备巨大的应用优势及推广价值。但复合固体推进剂及PBX炸药等火炸药的组分多样、变化复杂,且其中高聚物黏合剂体系含量较低,其应用过程也存在着以下亟待解决的问题:

(1)火炸药材料中的高分子黏合剂作为辅助组分存在,其含量一般低于15%,低场核磁共振对 $^1\text{H}$ 的弛豫特性的监测包含材料中所有组分所含的 $^1\text{H}$ ,获得的监测结果为所有 $^1\text{H}$ 的弛豫衰减曲线,在后续研究中需加强不同种类 $^1\text{H}$ 弛豫特性的分类监测的研究,以便更科学、详细地解释复杂体系的交联网络结构。

(2)现有的基于LF-NMR的交联密度拟合计算模型,均为针对简单组分的聚合物,如硫化橡胶的数学模型,而复合固体推进剂及PBX炸药组分复杂,各种添加剂均会对体系的网络结构产生影响。在后续研究过程中,需加强复杂体系的交联密度计算模型研究,形成具有针对性的复杂体系的聚合物交联密度计算模型,增加交联密度计算的准确性。

(3)利用LF-NMR研究复合固体推进剂及PBX炸药的固化过程、老化特性,关键是要明确LF-NMR获得的横向弛豫时间 $T_2$ 或交联密度的变化规律与复合固体推进剂及PBX炸药的宏观性能参数,如力学性能、结构完整性之间的相关性,后续研究中应针对性的进行横向弛豫时间 $T_2$ 或交联密度变化规律,及其对应的力学性能数据的积累,建立横向弛豫时间 $T_2$ 与力学性能关键参量(抗拉强度、延伸率等)、交联密度与力学性能关键参量之间的相关性方程,为低场核磁共振技术在火炸药领域的应用打下更为坚实的理论基础。

LF-NMR能够帮助人们更好地了解火炸药中高分子材料微观结构的演变过程,为研究微观结构与宏观力学性能的关系提供了一条新的途径。在后续的研究中,若能对以上提出的三类问题进行深入研究,LF-NMR将为火炸药固化理论研究、老化失效机理研究提供一个全新入手点。

#### 参考文献:

- [1] 王宝成,牛国涛,金大勇.国内炸药老化及寿命评估的进展和评述[J].兵工自动化,2015,34(6):44-47.  
WANG Bao-cheng, NIU Guo-tao, JIN Da-yong. Review and

- development of internal explosive aging and life assessment[J]. *Ordnance Industry Automation*, 2015, 34(6):44-47.
- [2] 高大元,申春迎,文尚刚,等.加速老化对炸药件安全性的影响研究[J].含能材料,2011,19(6):673-678.  
GAO Da-yuan, SHEN Chun-ying, WEN Shang-gang, et al. Accelerated aging on effect of safety for explosive parts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6):673-678.
- [3] 张兴高,张炜,朱慧,等.固体推进剂贮存老化研究进展[J].含能材料,2008,16(2):232-237.  
ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Review on the aging of solid propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2):232-237.
- [4] 秦浩,杜仕国,闫军,等.固体推进剂老化性能研究进展.化工进展,2013,32(8):1862-1865.  
QIN Hao, DU Shi-guo, YAN Jun, et al. Research progress of aging properties of solid propellant[J]. *Chinese Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(8):1862-1865.
- [5] Celina M, Gillen K T, Assink R A, Accelerated aging and life-time prediction: review of non-arrheius behavior due to two competing processes[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90:395-404.
- [6] Jan H E, AOP-7, 2004, Manual of data requirements and tests for the qualification of explosive materials for military use (Edition 2)[S]. North Atlantic Treaty Organization, 2004.
- [7] 张兴高.HTPB推进剂贮存老化特性及寿命预估研究[D].长沙:国防科学技术大学,2009.  
ZHANG Xing-gao. Study on the aging properties and storage life prediction of HTPB propellant [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009.
- [8] 郑保辉,关立峰,李玉斌,等.DDI/IPDI固化聚氨酯力学性能及其在PBX炸药中的应用[J].含能材料,2016,24(3):17-23.  
ZHENG Bao-hui, GUAN Li-feng, LI Yu-bin, et al. Mechanical properties of polyurethane cured by DDI/IPDI and its application in PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3):17-23.
- [9] 杨赫鸿,李沛军,孔保华,等.低场核磁共振技术在肉品科学研究中的应用[J].食品工业科技,2012,33(13):400-405.  
YANG He-hong, LI Pei-jun, KONG Bao-hua, et al. Application of low field nuclear magnetic resonance in meat science [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(13):400-405.
- [10] 陈珊珊,李然,俞捷,等.永磁低场核磁共振分析仪原理和应用[J].生命科学仪器,2009,7(10):49-53.  
CHEN Shan-shan, LI Ran, YU Jie, et al. The principle and application of nuclear magnetic resonance analyst instrument in low-field[J]. *Life Science Instruments*, 2009, 7(10):49-53.
- [11] 贾林,谢五喜,杜姣姣,等.LF-NMR法研究三苯基铋对BAMO-THF/TDI粘结体系固化反应的影响[J].火炸药学报,2015,38(1):69-73.  
JIA Lin, XIE Wu-xi, DU Jiao-jiao, et al. Effect of bismuth triphenyl on the curing reaction of BAMO-THF/TDI binder system by LF-NMR[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1):69-73.
- [12] 贾林,谢五喜,杜姣姣,等.低场核磁共振技术在线研究燃速催化剂含量对推进剂药浆固化交联反应的影响[J].固体火箭技术,2015,38(5):697-701.  
JIA Lin, XIE Wu-xi, DU Jiao-jiao, et al. The study of the influ-

- ence of combustion catalyst on the curing reaction of propellant by LF-NMR[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(5):697-701.
- [13] 王芳芳. 浇注PBX炸药老化过程中交联密度与其性能的相关性研究[D]. 北京: 中国兵器科学研究院, 2017.  
WANG Fang-fang. Correlation between crosslink density and properties of casting PBX in aging process[D]. Beijing: Academy of Chinese weapon science, 2017.
- [14] 王芳芳, 常海, 张林军, 等. 浇注PBX炸药老化过程中交联密度与力学性能的关系[J]. *火炸药学报*, 2017, 40(2):69-74.  
WANG Fang-fang, CHANG Hai, ZHANG Lin-jun, et al. Relationship between crosslink density and mechanical properties in the aging process of casting polymer bonded explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(2):69-74.
- [15] 于思龙, 张林军, 王琼, 等. 新型云爆剂的加速热老化行为及寿命预估[J]. *火炸药学报*, 2017, 40(3):85-89.  
YU Si-long, ZHANG Lin-jun, WANG Qiong, et al. Accelerated thermal aging behavior and life prediction of new-type FAE[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3):85-89.
- [16] 杜姣姣, 张林军, 王琼, 等. 热老化条件下HTPB推进剂交联密度变化规律研究[C]//中国现场统计研究会可靠性工程分会2013年学术年会. 北京: 中国现场统计研究会, 2013:226-229.  
DU Jiao-jiao, ZHANG Lin-jun, WANG Qiong, et al. The discipline of the crosslink density of HTPB propellant under the thermal aging condition[C]//2013 Academic annual meeting of Reliability Society of Chinese Association for Applied Statistics. Beijing: Chinese Association for Applied Statistics, 2013:226-229.
- [17] 王琼, 郑亚峰, 张林军, 等. 热老化对含AP的炸药G-2机械感度的影响研究[C]//火炸药及装药安全性与寿命评估技术研讨会. 西安: 中国兵工学会, 2014:107-110.  
WANG Qiong, ZENG Ya-feng, ZHANG Lin-jun, et al. Effect of thermal aging on mechanical sensitivity of explosive G-2 containing AP[C]//Technical seminar on safety and life assessment of explosives and charges. Xi'an: China Ordnance Society, 2014:107-110.
- [18] 李洋, 马松, 李国平等. PBT/N100胶片的力学性能及交联网络的完整性[J]. *固体火箭技术*, 2018, 41(2):197-202.  
LI Yang, MA Song, LI Guo-ping, et al. Mechanical properties and network structure in integrity of PBT/N100 binder system[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2018, 41(2):197-202.
- [19] Azoug A, Constantinescu A, Neviere R, et al. Microstructure and deformation mechanisms of a solid propellant using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy[J]. *Fuel*, 2015, 148:39-47.
- [20] Mowery D M, Assink R A, Celina M. Sensitivity of proton NMR relaxation times in a HTPB based polyurethane elastomer to thermo-oxidative aging[J]. *Polymer*, 2005, 46(24):10919-10924.
- [21] Celina M, Minier L, Assink R. Development and application of tools to characterize the oxidative degradation of AP/HTPB/Al propellants in a propellant reliability study[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1-2):343-349.
- [22] Campisi-Pinto S, Levi O, Benson D, et al. Analysis of the regularization parameters of primal-dual interior method for convex objectives applied to  $^1\text{H}$  low field nuclear magnetic resonance data processing[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2018, 49(10):1129-1150.
- [23] Torres A M, Price W S. Introduction to nuclear magnetic resonance[M]//Janice Aldrich-Wright, ed. *Metallointercalators*. Springer WienNewYork, 2011:129-141.
- [24] 高汉宾, 张振芳. 核磁共振原理与实验方法[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2008:1-31.  
GAO Han-bin, ZHANG Zhen-fang. Nuclear magnetic resonance principles and experiments[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2008:1-31.
- [25] 臧充之, 张洁天, 彭培芝, 等. 核磁共振弛豫时间与溶液浓度关系的实验研究[J]. *物理通报*, 2005, 24(10):30-32.  
ZANG Chong-zhi, ZHANG Jie-tian, PENG Pei-zhi, et al. Experiment of researching NMR relaxation time of hydrogen nuclei in solutions of different concentrations[J]. *Physics Bulletin*, 2005, 24(10):30-32.
- [26] 低场核磁共振分析仪说明书[M]. 上海: 纽迈电子科技有限公司, 2013.  
Specification for LF-NMR analyzer[M]. Shanghai: Niumag-electronic technology corporation, 2013.
- [27] 金长荣, 任务正, 杨红梅, 等. 火炸药理论与实践[M]. 北京: 中国北方化学工业总公司, 2001:567-569.  
JIN Chang-rong, REN Wu-zheng, YANG Hong-mei, et al. Theory and practice of explosives and propellants[M]. Beijing: China North Chemical Industries Corporation, 2001:567-569.
- [28] 李尚昆, 黄西成, 王鹏飞. 高聚物黏结炸药的力学性能研究进展[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(4):1-11.  
LI Shang-kun, HUANG Xi-cheng, WANG Peng-fei. Recent advances in the investigation on mechanical properties of PBX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(4):1-11.
- [29] Yilmaz G A, Sen D, Kaya Z T, et al. Effect of inert plasticizers on mechanical, thermal, and sensitivity properties of polyurethane-based plastic bonded explosives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(20):1366-1373.
- [30] Rao N P, Solanke C, Bihari B K, et al. Evaluation of mechanical properties of solid propellants in rocket motors by indentation technique[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(2):281-285.
- [31] Thomas J C, Demko A R, Sammet T E, et al. Mechanical properties of composite AP/HTPB propellants containing novel titania nanoparticles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5):822-834.
- [32] 康莹, 陈智群, 陈曼, 等. 复合固体推进剂长贮中HTPB胶微结构损伤研究[J]. *固体火箭技术*, 2015, 38(4):519-527.  
KANG Ying, CHEN Zhi-qun, CHEN Man, et al. Microstructure damage of HTPB glue in the long-time storage of composite solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(4):519-527.
- [33] 王春华, 彭网大, 翁武军, 等. HTPB推进剂凝胶分解特性与老化性能的相关性[J]. *推进技术*, 2000, 21(2):84-87.  
WANG Chun-hua, PENG Wang-da, WENG Wu-jun, et al. Relationship between gel decomposition characteristics and aging properties of HTPB propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(2):84-87.
- [34] 王芳芳, 常海, 张林军, 等. 交联密度测试方法及其在火炸药中应用的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(2):8-15.

- WANG Fang-fang, CHANG Hai, ZHANG Lin-jun, et al. Research progress of crosslink density test method and its application in explosives and propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016,39(2):8-15.
- [35] 陈晓光,许逵.使用核磁共振交联密度仪测试不同方法凝固天然橡胶的交联密度和性能的关系[J].*广东化工*,2010,37(10):123-124.
- CEHN Xiao-guang, XU Kui. Study on relationship between crosslinking density and properties of different methods coagulated natural rubber by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37 (10) : 123-124.
- [36] 贾林,张林军,于思龙,等. LF-NMR研究凝胶态液固高能燃料的凝胶物理状态热稳定性[C]//2018年兵器工业理化检测与失效分析学术年会.烟台:中国兵工学会,2018:407-413.
- JIA Lin, ZHANG Lin-jun, YU Si-long, et al. Study of physical stability of gel of FAE by LF-NMR[C]//2018 annual academic conference on physical and chemical testing and failure analysis of ordnance industry. Yantai: China Ordnance Society, 2018:407-413.

## Application of LF-NMR in Aging Property Evaluation of Explosives and Propellants

DU Jiao-jiao, JIA Lin, WANG Fang-fang, YU Si-long, WANG-Qing, CHANG Hai, ZHANG Lin-jun

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

**Abstract:** Low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) technology has the advantages of fast, nondestructive, continuous and accurate, which has attracted attention in the fields of cross-linking density, curing process monitoring and aging property evaluation of explosives and propellants. The basic principle of LF-NMR was introduced. The application of LF-NMR in the curing monitoring of composite solid propellants, cross-linking aging assessment of composite solid propellants and polymer bonded explosive (PBX), and aging property evaluation of new type fuel air explosives (new-type FAE) was summarized. It was proposed that the application of LF-NMR in the aging performance monitoring of explosives and propellants should be further studied, the problems of classification monitoring of different  $^1\text{H}$  relaxation characteristics and establishment of correlation equations between relaxation characteristic parameters and key parameters of mechanical properties should be solved, and the application of key parameters—transverse relaxation time ( $T_2$ ) of LF-NMR in the aging performance evaluation of explosives and propellants should be strengthened.

**Key words:** explosives and propellants; nuclear magnetic resonance (LF-NMR); aging property; cross-linking density; relaxation time

**CLC number:** TJ55; O65

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2019040

(责编:王艳秀)