

含能材料及相关物的低温焓松驰研究^①

(I) 由 DSC 获得粘弹系数

秦亚萍 刘子如 孔扬辉 阴翠梅 罗 阳

(西安近代化学研究所, 西安, 710065)

摘 要: 用差示扫描量热仪 (DSC) 技术研究了某些含能材料及相关物的低温焓松驰过程及时温等效, 通过玻璃化转变温度与升温速率的关系, 导出了 WLF 方程粘弹系数的计算式, 并计算了 10 个体系的粘弹系数, 实验结果表明, 用 DSC 技术可以测定焓松驰和 WLF 方程的系数。

主题词: 高能材料, 焓松驰⁺, 粘弹性, 量热器

分类号: V255, TE324

INVESTIGATION ON ENTHALPIC RELAXATION OF ENERGETIC MATERIALS AND RELATED MATERIALS AT LOW TEMPERATURE (I) THE VISCOELASTIC COEFFICIENTS OBTAINED BY DSC

Qin Yaping Liu Zirui Kong Yanghui Yin Cuimei Luo Yang

(Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an, 710065)

Abstract: The enthalpic relaxation and the time-temperature superposition principle of some energetic and related materials at low temperature were investigated by differential scanning calorimeter (DSC). Based on the relationship between glass transition temperature and heating rate, the equations used to calculate the viscoelastic coefficients in WLF equation were derived. The viscoelastic coefficients of ten systems were calculated, and the results indicated that the viscoelastic coefficients can be obtained by DSC.

Subject terms: Energetic materials, Enthalpic relaxation⁺, Viscoelasticity, Calorimeter

1 引 言

由固体推进剂粘弹性能与温度关系的 WLF 方程^[1]中的常数 C_1 和 C_2 (或粘弹系数 C'_1 和 C'_2), 可以获得体系的许多热力学和动力学参量。近年来 Stacer^[2]等人通过 WLF 方程提出了计算火箭发动机点火瞬间粘合剂系统由弹性态向玻璃态转变的临界温度 T_c , 作为满足推进剂低温力学性能要求的判据。为了改善低温力学性能, 他们还提出由该方程的常数 C'_1 和 C'_2 计算应加入的增塑剂量。通常, WLF 方程中 C_1 和 C_2 的值是通过机械松驰 (包括粘弹谱、粘度与温度关系等) 或介电松驰实验测定。由于高聚物在玻璃化转变温度附近的焓 (或热) 松驰与机械松驰一样, 其本质都是分子链段运动的“冻结或解冻”, 因此, 我们认为测定体系的焓松

① 收稿日期: 1998-02-20, 修回日期: 1998-04-15

弛, 同样可以获得 WLF 方程。本文通过 DSC 测定几种含能材料及其相关物的玻璃化转变温度 T_g 与升 (降) 温速率的关系, 获得焓松弛 WLF 方程的粘弹系数。

2 方法原理

2.1 玻璃化转变温度与升 (降) 温速率的关系及活化能

粘弹体系的松弛时间 τ 随着温度的增加而降低, 并且在玻璃化转变区域, τ 与使体系从一个状态松弛到另一个状态的外界作用时间 Δt 有下列关系^[3]: $\Delta t \sim \tau$ 。升 (降) 温速率 $\beta = \Delta T / \Delta t$ 。因此, $\tau = \Delta T / \beta$, 或 $\tau\beta \approx C$ (常数)。

松弛时间 τ 与温度关系可用下面方程表示^[4]:

$$\tau = A \exp(E_a / RT) \quad (1)$$

令 $T = T_g$ 可得:

$$\ln \beta = \ln A_0 - E_a / RT_g \quad (2)$$

其中: E_a 为玻璃化转变表观活化能, R 为气体常数, A 与 A_0 均为常数。

实验表明, 玻璃化转变温度 T_g 依赖于升 (降) 温速率 β , β 值越大, 相应的 T_g 值也越高。这是由于当升温速率增加时, 玻璃化转变过程中高分子链段运动的松弛时间就缩短, 因此玻璃化转变的温度 T_g 也就增高。可见, 由 T_g 对升温速率的依赖关系可以得到 T_g 与 τ 的依赖关系。

通过 (2) 式, 表明 $\ln \beta$ 与 T_g^{-1} 成线性关系, 这样, 不同 β 下的 T_g 用 (2) 式回归可得到玻璃化转变时的表观活化能 E_a 。

2.2 WLF 方程中粘弹系数的计算

根据时温等原理, 不同温度的应力松弛模量曲线可以沿着时间轴平移而叠合在一起, 对于非晶态高聚物, 位移因子 $\log a_T$ 与温度差 $(T - T_s)$ 之间的关系可用 WLF 方程表示:

$$-\log a_T = \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (3)$$

此方程适用于 $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ 的温度范围。在 WLF 方程中, T_s 为参考温度, 可任意选取, C_1 和 C_2 为常数, 随所选的 T_s 值的不同而改变。当 $T_s = T_g$ 时, C_1 和 C_2 为粘弹系数 C'_1 和 C'_2 。

令 $T = T_g$, $T_s = T_0$, 而且由于 $a_T = \tau / \tau_0 = \beta_0 / \beta$, 因此公式 (3) 可变为:

$$(\log \frac{\beta}{\beta_0})^{-1} = \frac{1}{C'_1} + \frac{C'_2}{C'_1} \cdot \frac{1}{T_g - T_0} \quad (4)$$

式 (4) 中的 β_0 与 T_0 值可由活化能方程 (2) 式来确定, 在计算中设定一个 β_0 值, 由式 (2) 求出一个 T_0 值, 代入式 (4) 中, 作 $(\log \beta / \beta_0)^{-1}$ 对 $(T_g - T_0)^{-1}$ 的线性回归。再设定另一个 β_0 值, 求出相应的 T_0 值, 再用式 (4) 回归, 如此, 反复进行计算。用一定的判据和最佳相关系数确定推拟合方程, 则从式 (4) 回归式的截距 $1/C'_1$ 和斜率 C'_2/C'_1 求得粘弹系数 C'_1 和 C'_2 。

3 实 验

3.1 仪 器

采用 TA DSC910 型差示扫描量热仪 (DSC) 测定试样的玻璃化转变温度, 并通过 TA2000

微机对数据进行处理。试样置于铝制样品池中, 试样用量为 20mg~300mg。实验中采取液氮降温, 然后控制不同的升温速率升温扫描, 升温速率为 2.5, 5, 10, 20, 30, 40°C/min, 动态气氛, 氮气流速为 60ml/min。不同升温速率下仪器的测温均用标准物标定。温度校正标准物为: 蒸馏水: 熔点 0.0°C; 汞 (分析纯): 熔点 -38.83°C; 正庚烷 (分析纯): 熔点 -90.56°C。

3.2 试 样

样品分为三组:

第 I 组: NEPE——硝酸酯增塑的聚醚推进剂 (固态)

NENB: NG: BTTN=1:1 的混合硝酸酯, 以 N-100 固化 (NG: 硝化甘油; BTTN: 1, 2, 4-丁三醇三硝酸酯; N-100: 异氰酸酯); NENB1: NENB+HMX (HMX: 奥克托金); NENB2: NENB+HMX+AP (AP: 高氯酸胺); NENB3: NENB+HMX+AP+Al+Ct (Al: 铝粉; Ct: 催化剂)。

第 II 组: GAP——聚叠氮缩水甘油醚 (液态)

GAP9770: 环氧氯丙烷的均聚物, $\bar{M}_n=2000$; GAP9771: 环氧氯丙烷与四氢呋喃的共聚物, $\bar{M}_n=2000$; GAP9772: 环氧氯丙烷与四氢呋喃的共聚物, $\bar{M}_n=3000$;

第 III 组: 橡胶 (高弹态)

NR1144: 天然橡胶; NR1147: 天然橡胶; D5: 丁腈橡胶。

3.3 玻璃化转变温度 T_g 的确定

根据 ICTA (国际热分析协会) 和 ASTM (美国材料协会) 的规定, 在 DSC 曲线上, T_g 转变前和转变后的两基线延长的垂直距离为阶差, 阶差的一半所对应的温度为玻璃化转变温度。如图 1 所示:

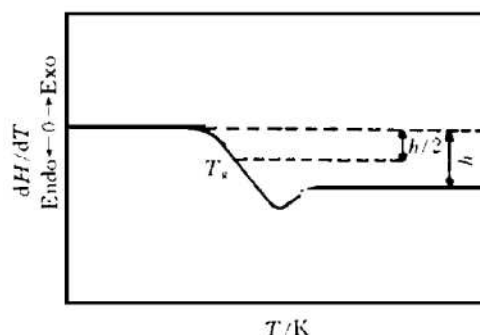


Fig. 1 The scheme of the glass transition temperature defined from DSC curve

4 结果与讨论

试样用液氮骤冷至预估 T_g 以下 50°C, 然后控制升温速率, 分别以 2.5, 5, 10, 20, 30, 40°C/min 的速率升温, 测定相应的玻璃化转变温度 T_g , 所得结果如表 1 所示。

Table 1 The glass transition temperature of samples at the various heating rates

Sample	Heating rate/ (°C · min ⁻¹)					
	2.5	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0
NENB	208.2	209.1	210.1	211.7	/	211.7
NENB1	/	209.2	211.1	212.4	212.9	213.6
NENB2	/	211.0	212.2	214.0	214.8	214.9
NENB3	/	212.9	214.8	215.7	215.9	216.5
GAP9770	/	216.6	219.2	221.4	222.8	222.9
GAP9771	213.0	213.9	214.4	215.9	217.0	/
GAP9772	214.2	215.6	216.5	218.8	220.2	210.6
NR1144	207.3	208.0	209.2	209.3	210.2	210.6
NR1147	206.0	207.3	209.5	210.1	210.2	210.9
D5	/	235.8	237.7	/	237.8	238.3

按式 (4), 用表 1 中数据, 作 $\ln\beta \sim 1/T_g$ 回归, 获得各试样的玻璃化转变表观活化能 E_a 及相关系数 r_g , 列于表 2。

使用表 1 中的 β - T_g 数据组进行线性回归, 获得式 (4) 的截距 $1/C'_1$ 和斜率 C'_2/C'_1 , 进而求得 10 个体系的 C'_1 和 C'_2 , 列于表 2。

Table 2 The apparent activation energy and viscoelastic coefficient of samples at glass transition

Sample	$E_g/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r_g	C'_1	C'_2
NENB	252.3	0.9755	14.32	43.0
NENB1	214.1	0.9989	11.57	43.4
NENB2	191.4	0.9928	10.58	43.8
NENB3	216.5	0.9725	13.18	43.8
GAP9770	125.3	0.9891	7.22	45.1
GAP9771	236.0	0.9765	7.23	44.5
GAP9772	170.6	0.9901	7.00	45.1
NR1144	307.3	0.9842	13.85	44.0
NR1147	219.4	0.9709	7.44	43.1
D5	366.6	0.8862	18.57	47.8

结果表明, 对于大部分体系, WLF 方程线性拟合的相关系数都有 0.99。可见, 焓松弛过程也符合时温等效原理, 可以用 WLF 方程来描述, 因此, DSC 可以测定焓松弛和时温等效方程。

从表 2 中的数据可知, 所有三种类型十个体系的粘弹系数 C'_2 大部分非常接近, 它们的平均值为 44.5 ± 1.8 , 但与普适值 51.6 还有较大区别, 而 C'_1 却相差较大。我们将在后面文章中用不同方法求该两值, 与本文结果比较, 以验证本文提出方法的可靠性。

参 考 文 献

- 1 William M L, Landel R F, Ferry J D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. J Am Chem Soc, 1955, 77
- 2 Stacer R G, Husband D M. Molecular structure of the ideal solid propellant binder. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16
- 3 Vijayakumar C T, Kothandaraman H. A comparative study of the kinetic and thermodynamic approaches to the glass transition phenomenon in high polymers. Thermochimica Acta, 1987, 118
- 4 Gutzow I, Dobрева A. Thermodynamic functions of glass-forming systems and their dependence on cooling rate. Polymer, 1992, 33