

NEPE 推进剂中聚乙二醇的结晶性*

赵孝彬¹, 张小平¹, 郑 剑¹, 杜 磊²

(1. 湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003; 2. 上海航天技术研究院, 上海 200233)

摘 要: 利用 X 射线衍射技术研究了 NEPE 推进剂中聚乙二醇的结晶特性。探讨了填料、化学交联和增塑剂对聚乙二醇结晶的影响, 实验结果表明上述几种因素都会显著降低聚乙二醇的结晶性。

关键词: 聚醚推进剂; 推进剂粘合剂; 聚乙二醇; X 射线衍射分析; 结晶度

中图分类号: V512.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2002) 03-0252-06

Crystallization of polyethylene glycol in NEPE propellants

ZHAO Xiao-bin¹, ZHANG Xiao-ping¹, ZHENG Jian¹, DU Lei²

(1. Hubei Red-star Inst. of Chemistry, Xiangfan 441003, China;

2. Shanghai Academy of Spaceflight Technology 200233, China)

Abstract: The crystallization of polyethylene glycol in the NEPE propellants was studied by means of X-ray diffraction technique. The influence of fillers, chemical crosslinking, and plasticizers on crystallization of polyethylene glycol was discussed. The results indicated that several factors can decrease significantly the crystallinity of polyethylene glycol.

Key words: Polyether propellant; Propellant binder; Polyethylene glycol; X-ray diffraction analysis; Crystallinity

1 引 言

NEPE 推进剂一般采用聚乙二醇 (PEG) 作为粘合剂, 其含量 (6% ~ 8%) 虽然很低, 但对推进剂的力学性能却起着至关重要的作用^[1]。由于聚乙二醇为半结晶的高分子聚合物, 具有很高的结晶度 (> 80%), 即使在大剂量硝酸酯增塑和固体填料填充的 NEPE 推进剂中, 也有可能产生结晶, 危及推进剂的力学性能和安全性能。尽管对聚乙二醇及其在硝酸酯溶液中的结晶性已进行了系统研究^[2, 3], 但聚乙二醇在 NEPE 推进剂中的结晶性还未见文献报道。本文利用广角 X 射线衍射技术对 NEPE 推进剂中聚乙二醇的结晶性及其影响进行了初步研究。

2 实 验

2.1 仪器

MXP18AHF 型 X 射线衍射仪, MAC Science 公司制造; 铜靶; X 射线波长为 1.5406×10^{-8} cm; 衍射角

度 2θ 为 $10^\circ \sim 85^\circ$; 电压为 40 kV; 电流为 200 mA。

2.2 实验样品及制备

聚乙二醇: $M_n = 9\ 400$ 。聚乙二醇与固体填料的混合物: 将熔融的聚乙二醇与固体填料分别以质量比 1: 1 和 3: 7 均匀混合, 浇注到模具中冷却成型。聚乙二醇硝酸酯溶液 (PEG/BG, 增塑比 $P_1/P_0 = 2.8$) 与固体填料的混合物: 将溶液按照一定比例与不同的固体填料均匀混合, 浇注到样品架中, 奥克托金 (HMX) 及铝粉 (Al) 与聚乙二醇硝酸酯溶液的质量比为 75: 25, 高氯酸铵 (AP) 与聚乙二醇硝酸酯溶液的质量比为 75: 25, 65: 35。聚乙二醇胶片: 将熔融的聚乙二醇或聚乙二醇和增塑剂的溶液与多异氰酸酯固化剂按一定比例混合, 浇注到模具中真空除气, 50°C 固化 7 天。

3 实验结果

3.1 NEPE 推进剂中主要组分的 X 射线衍射

PEG 的衍射图谱中含有两个强度很大的衍射峰, 2θ 角分别为 19.12° 和 23.22° , 见图 1。Al 在 $2\theta = 30^\circ$

* 收稿日期: 2001-07-02; 修订日期: 2001-09-26。

作者简介: 赵孝彬 (1973—), 男, 工程师, 博士生, 研究领域为复合固体推进剂性能研究。

~ 85°范围内有4个衍射峰,位于 $2\theta = 38.50^\circ$ 处的衍射峰强度较大,见图2。AP在 $2\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$ 范围内的衍射峰较多,而且许多衍射峰相距较近,见图3。HMX的衍射峰主要集中在 $2\theta = 14^\circ \sim 40^\circ$,见图4。可见,在PEG衍射峰($2\theta = 19.12^\circ, 23.22^\circ$)处或附近,AP和HMX也存在着衍射峰,而且强度较大。因此在混合体系中,PEG与AP及HMX的衍射峰有可能发生重叠,给衍射峰的解析带来困难。

3.2 PEG/固体填料中PEG的结晶性

对于HMX和Al,与PEG质量比为1:1和7:3混合时,混合物中均存在着PEG的结晶。其衍射峰的 2θ 角分别在 19° 和 23° 附近,与PEG晶体的衍射峰基

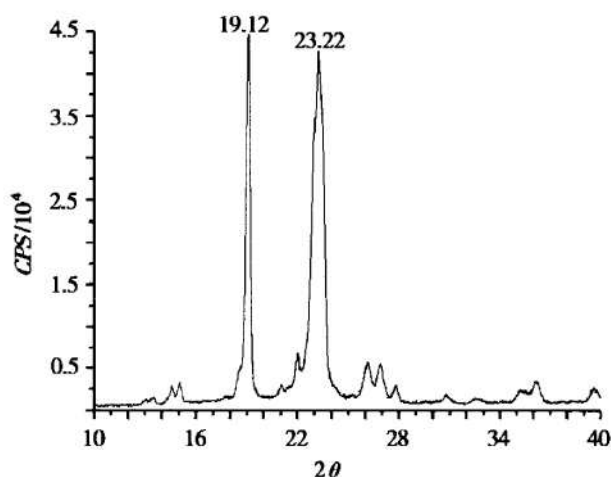


Fig. 1 X-ray diffraction of PEG

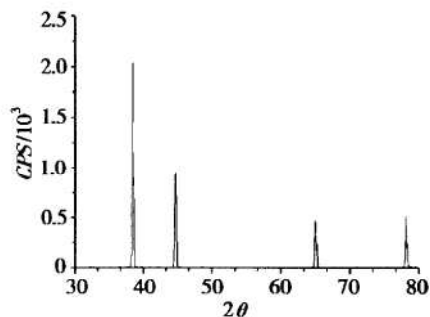


Fig. 2 X-ray diffraction of Al

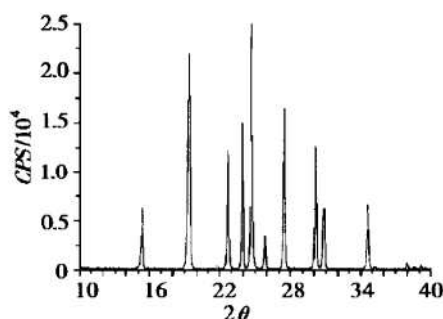


Fig. 3 X-ray diffraction of AP

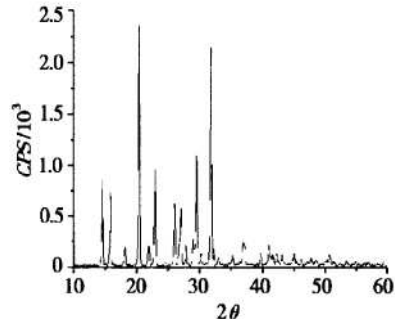


Fig. 4 X-ray diffraction of HMX

本相同,说明其结晶类型相同。质量比为1:1时PEG衍射峰的强度较大,7:3时衍射峰强度显著降低。Al的衍射峰相对较少,尤其在 38.50° 以前没有衍射峰,因此PEG与Al混合物的X射线衍射图谱比较容易解析。PEG与HMX混合时,第一衍射峰比较明显,第二衍射峰与HMX的衍射峰发生重叠,使得该衍射峰宽化并且出现肩峰。PEG与Al及HMX混合物的衍射图谱如图5和图6所示。

AP和PEG混合物的情况与HMX及Al有所不同。质量比为1:1时,第一衍射峰出现在 18.5° ,与PEG晶体的第一衍射峰位置不同,而且强度较低。在 $2\theta = 23^\circ$ 附近没有发现PEG的第二衍射峰,但在 $2\theta = 21.3^\circ$ 处出现一新的宽衍射峰,衍射强度也较高。与AP的衍射图谱对照表明,AP在此位置不存在衍射峰,因此该衍射峰应为PEG的第二衍射峰。质量比为3:7时,PEG的第一衍射峰已经消失;同样在 21.3° 也出现一宽衍射峰,但此峰的强度显著降低。PEG与AP混合物的衍射图谱如图7所示。

3.3 PEG/BG固体填料中PEG的结晶性

常温下(20°C)进行X射线衍射测试,PEG硝酸酯溶液(PEG/BG)与三种固体填料(Al,HMX,AP)的混合物中均没有发现PEG结晶。在 -18°C 贮存24 h也没有发现PEG结晶,降至 -60°C 然后恒温30 min后扫描在部分样品中检测到了PEG结晶。含Al和HMX的样品均存在PEG的结晶,但强度较低。在PEG与不同规格AP的混合物中,由于PEG与AP的衍射峰发生重叠,在X射线衍射图谱中均无法断定混合物中PEG结晶的存在。AP与PEG的质量比为75:25时,含iv类(40~60目)及㉔类(100~140目)AP的混合物的衍射图谱中,在相应PEG的衍射峰处,混合物的衍射峰发生分裂,表明混合物中有可能存在PEG结晶。含㉔类(<200 目)AP时,两种比例(75:25,65:35)的混合物的衍射图谱与AP的衍射图谱基本相同,表明此种混合物中PEG结晶的可能性很小。PEG/BG与Al,HMX,AP混合物的衍射图谱如图8~10所示。

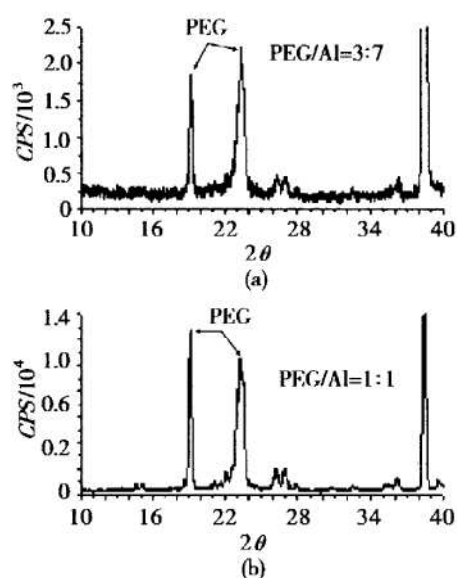


Fig. 5 X-ray diffraction of PEG/Al mixture

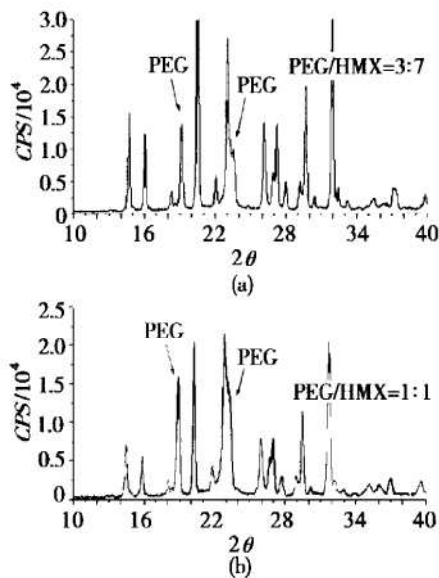


Fig. 6 X-ray diffraction of PEG/HMX mixture

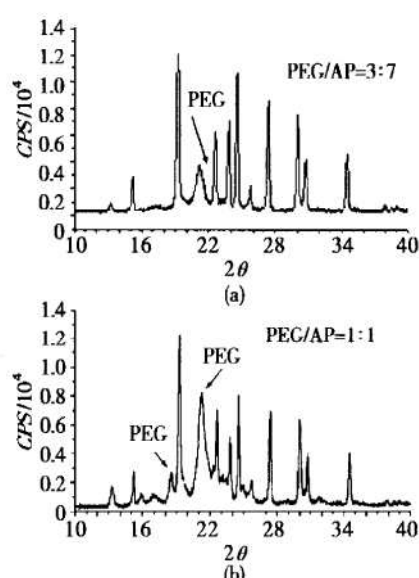


Fig. 7 X-ray diffraction of PEG/AP mixture

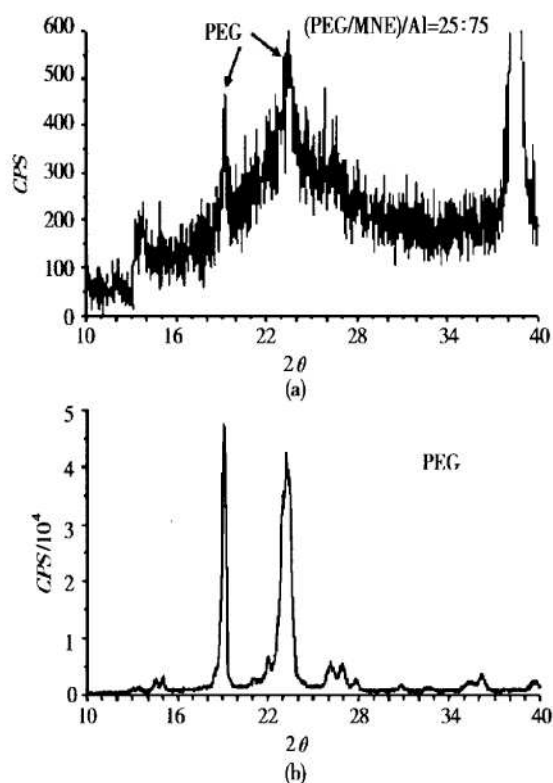


Fig. 8 X-ray diffraction of PEG/BG/Al mixture

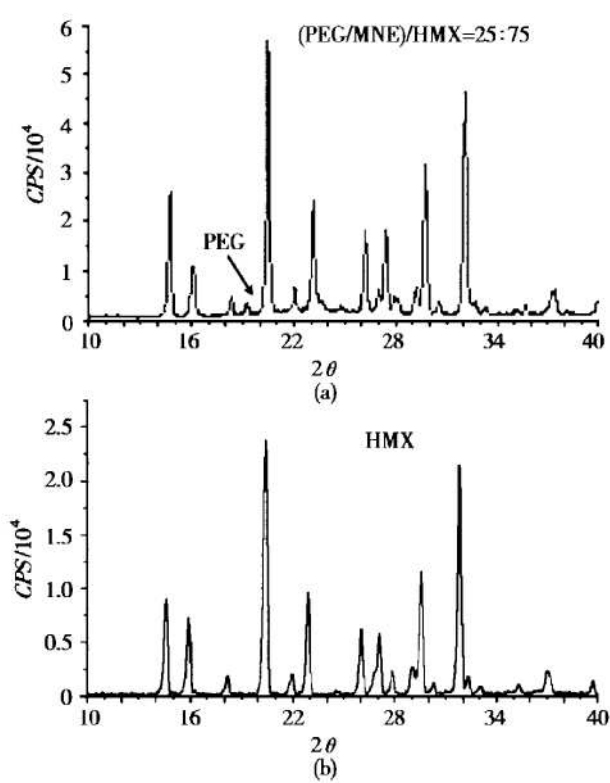


Fig. 9 X-ray diffraction of PEG/BG/HMX mixture

3.4 PEG 胶片中 PEG 的结晶性

固化参数 R (异氰酸根与羟值的摩尔比) 从 0.8 变化到 3.0, PEG 胶片的 X 射线衍射图谱基本相同, 见图 11。 $R=0.8$ 时, PEG 两个衍射峰的强度最大, 由于胶片中 PEG 没有完全化学交联, 因此结晶度较高。随着 R 值增加, PEG 衍射峰的相对强度有所变化。对于 PEG 晶体和 $R=0.8$ 的 PEG 胶片, 第一衍射峰的

强度均高于第二衍射峰的强度; $R \geq 1.0$ 时, 第二衍射峰的强度大于第一衍射峰或与第一衍射峰相当。

3.5 PEG/增塑剂胶片中 PEG 的结晶性

$R=2.0$ 、增塑比 P_1/P_0 从 0.5 变化到 4.0, PEG/BG 胶片的衍射图谱如图 12 所示。增塑比为 0.5, 1.0 和 1.5 的 PEG/BG 胶片在常温 ($\sim 20^\circ\text{C}$) 下就存在 PEG 的结晶, 而且衍射峰的位置与 PEG 晶体基本相

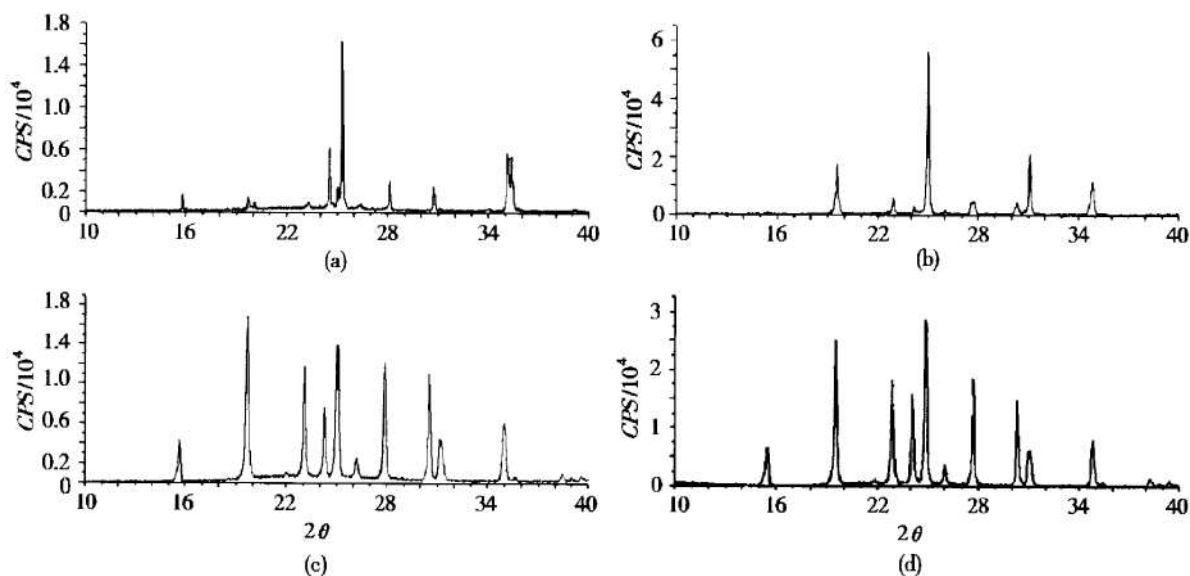


Fig. 10 X-ray diffraction of PEG/ BG/ AP mixture

(a) (PEG/ BG) / AP(iv) = 25/ 75; (b) (PEG/ BG) / AP(iv) = 25/ 75; (c) (PEG/ BG) / AP(iv) = 35/ 65; (d) (PEG/ BG) / AP(iv) = 25/ 75.

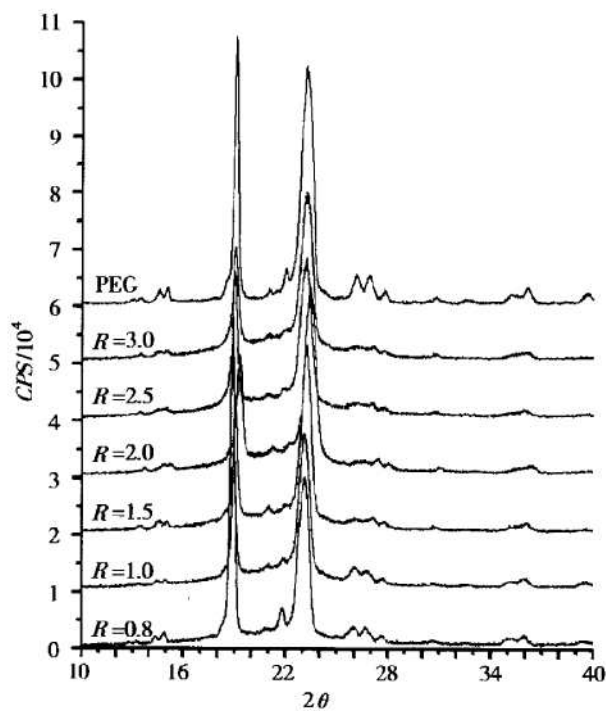


Fig. 11 X-ray diffraction of PEG film
with different R value

同, 胶片中 PEG 的两个衍射峰强度相当。对于三醋酸甘油酯增塑的 PEG 胶片 ($R = 2.0$, $P_1/P_0 = 1.0$), PEG 的结晶度显著高于相同增塑比的硝酸酯增塑的 PEG 胶片, 如图 13 所示。 R 值对 PEG/BG 胶片中 PEG 的结晶性也有显著的影响。 R 值由 2.0 增加到 9.5, 增塑比为 0.5 的胶片中 PEG 的结晶度显著降低, 而增塑比为 1.0 时 PEG 的结晶衍射峰已经很微弱了, 如图 14 所示。对于增塑比为 2.8 的胶片在 -18°C 存放 20 天后, 然后在 -60°C 恒温 6 h 没有检测到 PEG 的结晶, -200°C 恒温 6 h 亦无 PEG 结晶。

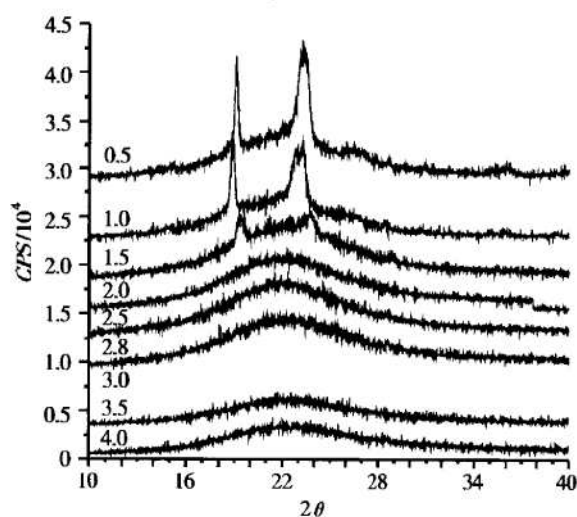


Fig. 12 X-ray diffraction of PEG/ BG film

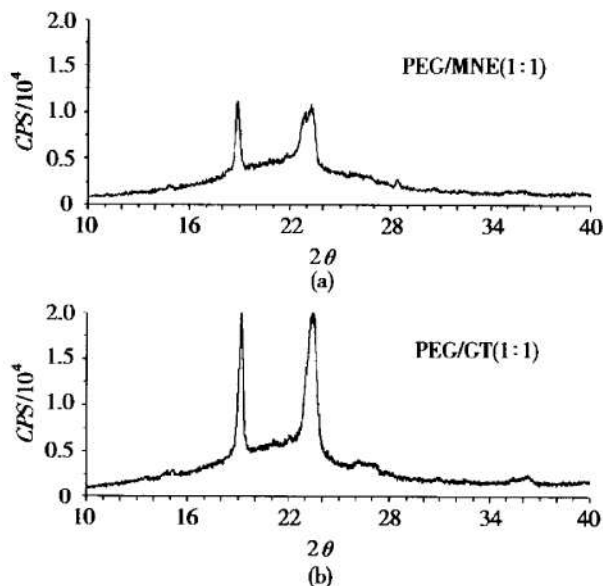


Fig. 13 X-ray diffraction of PEG film
with different plasticizer

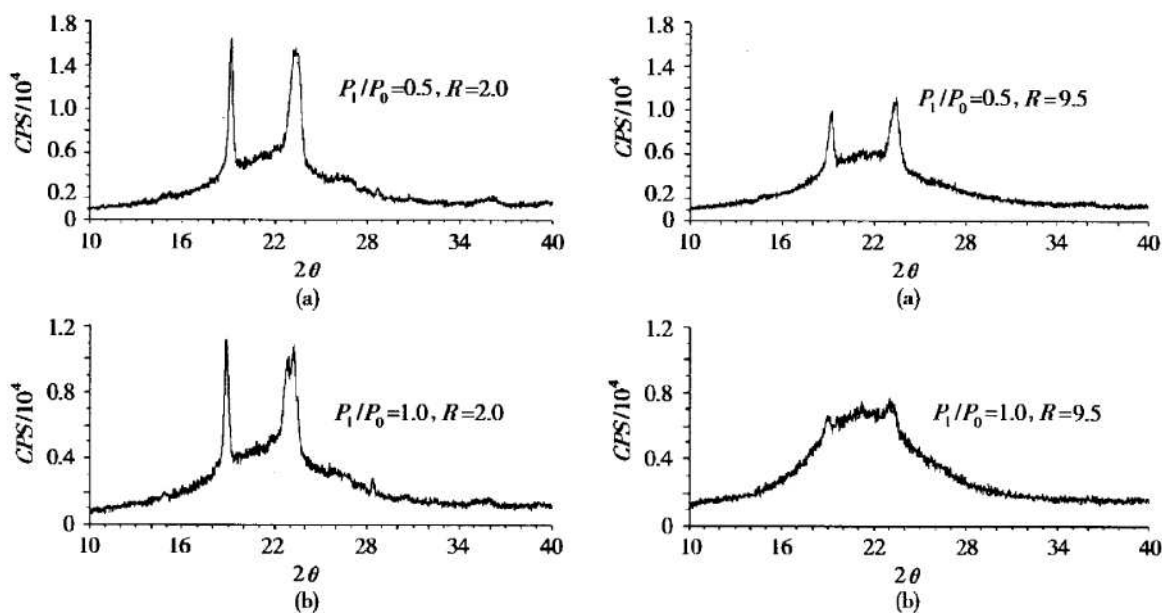


Fig. 14 X-ray diffraction of PEG/ BG film with different curing parameter

4 分析与讨论

4.1 固体填料对 PEG 结晶的影响

从混合物中 PEG 衍射峰的强度可以看出, AP 不仅使 PEG 的结晶衍射峰的强度显著降低, 而且衍射峰位置也发生变化, 说明 PEG/ AP 混合物中 PEG 的结晶度降低, 同时晶体结构也发生变化。Al 及 HMX 对 PEG 结晶的影响基本相当, 表现为二者对混合物中 PEG 的衍射强度降低的幅度差别不大, 而且衍射峰位没有发生变化。三种固体填料对 PEG 结晶的不同影响可能与固体填料和 PEG 之间的相互作用有关。据报道, 钙离子及其它一些金属离子能与 PEG 形成类似冠醚的络合物^[4]。AP 中的铵离子(NH_4^+)也有可能和 PEG 形成这种络合物, 使得二者之间存在较强的相互作用, 抑制 PEG 的结晶或导致晶体结构发生变化。Al 及 HMX 与 PEG 之间的相互作用较弱, 只能作为惰性填料起到稀释作用, 导致混合物中 PEG 衍射强度的降低。由熔融热计算结晶度发现, Al 及 HMX 与 PEG 混合物中 PEG 的结晶度与理论值很接近, 而含 AP 的混合物则相差较大。说明 Al 及 HMX 与 PEG 之间没有相互作用, 因而不影响 PEG 的结晶度。抛开增塑剂的影响, PEG/ BG 溶液与三种固体填料混合物的衍射图谱也说明了这点。与 Al 及 HMX 混合物不同, AP 与 PEG/ BG 溶液混合物的衍射图谱中衍射峰出现双峰现象, 而且随 AP 粒度的不同衍射图谱也有所不同。AP 的粒度越小, 表面积越大, 与 PEG 之间的相互作用越强, 因而 PEG 结晶的可能性就越小。

4.2 增塑剂对 PEG 结晶的影响

增塑剂对聚合物结晶的影响应该包括两个方面。增塑剂作为稀释剂降低了体系的粘度、增大了自由体积, 聚合物分子链的活动性增强更容易进行规整排列, 从而有利于聚合物的结晶。另一方面取决于增塑剂分子与聚合物分子链之间的相互作用, 如果这种相互作用远远大于聚合物分子之间的相互作用, 就会束缚聚合物分子链的运动, 降低聚合物的结晶性。增塑剂的种类不同, 聚合物结晶的能力也不同。实验中所采用的两种增塑剂, 即混合硝酸酯(硝化甘油/ 1, 2, 4-丁三醇三硝酸酯, 1: 1)和三醋酸甘油酯, 其与 PEG 之间的相互作用是不同的。硝酸酯具有较强的极性, 而三醋酸甘油酯的极性则较弱, PEG 也具有一定的极性, 所以 PEG 与硝酸酯之间具有更强的相互作用。实验结果表明硝酸酯作为增塑剂时, PEG 胶片的结晶能力比较低; 而三醋酸甘油酯作为增塑剂时, PEG 胶片的结晶度比较高。增塑剂相同时, 其含量对聚合物的结晶也有显著影响。对于聚乙二醇硝酸酯胶片, 增塑剂的含量越高, PEG 的结晶度越低, 增塑剂增加到一定含量, PEG 失去结晶性。

PEG/ BG 胶片的 X 射线衍射实验发现, 增塑比从 0.5 变化到 4.0, 在 $2\theta = 28.5^\circ$ 处均存在小的衍射尖峰, 但 PEG 晶体在此位置不存在衍射峰, 只在 $2\theta = 25.5^\circ \sim 27.5^\circ$ 处有两个强度非常低的衍射双峰, 而胶片中 $2\theta = 28.5^\circ$ 处的衍射尖峰直到增塑比为 4.0 时依然存在。对于增塑比为 4.0 的 PEG 硝酸酯胶片, 其它检测手段在常温下均没有发现 PEG 结晶。已经证实增塑比为 2.8 的 PEG/ BG 胶片在常温下不存在微相

分离^[5], 所以增塑比为 4.0 的胶片也不可能产生微相分离, 因此更不会产生 PEG 聚氨酯的硬段结晶。此种条件下硝酸酯增塑剂也不会结晶, 该衍射峰的存在有待于进一步研究。

4.3 化学交联对 PEG 结晶的影响

PEG 与多异氰酸酯反应以后, 原来活动的端基被所形成的粘合剂网络所固定, 分子链的活动性受到抑制, 使得端基附近很多链节单元无法进行规整排列, 从而导致 PEG 结晶能力下降。化学交联以后, 虽然分子链的活动性下降, 但是远离端基的分子链仍然可以在一定范围内运动, 并且能够进行某种程度的规整排列, 因此 PEG 仍然能够结晶。随着固化参数增大, 一方面导致聚氨酯网络的交联密度增大, 交联点间的平均分子量降低, 使分子链的活动性进一步受到抑制; 另一方面, 大量固化剂的加入起到了稀释和分散作用, 导致了 PEG 结晶度的降低甚至无法结晶。

4.4 温度对 PEG 结晶的影响

对 PEG 硝酸酯溶液与固体填料的混合物及 PEG 硝酸酯胶片均在低温下进行了实验。两种样品在 -18°C 存放一段时间后, 进行 X 射线扫描均没有发现 PEG 结晶。然后再降温至 -60°C 进行扫描, 也没有发现 PEG 结晶。前一种样品在 -60°C 恒温 30 min 后检测到了 PEG 的结晶, 后一种样品在 -60°C 和 -200°C 恒温 6 h 也没有 PEG 结晶出现, 但在 $0^{\circ}\sim -100^{\circ}\text{C}$ 之间进行温度循环过程中较短的时间内就出现了 PEG 的结晶, 这是由聚合物的结晶特性所决定的^[6]。聚合物结晶包括晶核形成和晶体增长两个过程, 因此聚合物结晶的温度依赖性是其晶核生成速度和晶体生长速度的温度依赖性共同作用的结果。均相成核只有在较低的温度下才能发生, 温度太高分子的热运动过于激烈, 晶核不易形成或者生成的晶核不稳定。晶体的增长过程则取决于链段向晶核表面的扩散和规整排列的速度, 温度升高分子热运动加剧, 有利于链段向晶核表面扩散和规整排列, 从而晶体增长速度增大。随着温度降低, 均相成核速度逐渐增大, 但体系的粘度也同时增大, 链段的活动能力降低导致晶体的生长速度下降。因此低温下虽然有利于

晶核的形成, 但晶体的生长速度却很慢。尤其在聚合物的玻璃化温度以下, 分子链的运动已经被冻结, 因而很难进行折叠排列形成结晶。只有晶核的生成速度和晶体的增长速度都较大时, 聚合物才具有较大的结晶速度。所以单纯地降温并不一定有利于 PEG 的结晶过程。

5 结 论

(1) HMX 和 Al 不影响 PEG 的结晶度, AP 显著降低了 PEG 的结晶度, 且改变了 PEG 的晶体结构。

(2) 化学交联以后, PEG 结晶衍射峰的相对强度发生显著变化。随固化参数增大, PEG 的结晶性降低。

(3) 增塑剂能显著影响 PEG 的结晶性, PEG 结晶能力的大小与其和增塑剂之间的相互作用有关。

(4) PEG 的结晶与温度及时间都有密切的关系, 单纯地降温不利于 PEG 的结晶。此外, 热历史对 PEG 的结晶具有显著的影响。

致 谢: 感谢安徽大学物理系赵宗彦老师在 X 射线衍射实验中给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] 李一苇. 改性双基推进剂的最新进展——一种新型的固体火箭推进剂 NEPE[J]. 火炸药, 1985(5): 20.
- [2] 张兴祥. PEG 结晶及其低温能量储存行为研究[J]. 天津纺织工学院学报, 1997, 16(2): 12.
- [3] Chi Ming-Shong. Compatibility of cross-linked polymers with plasticizers by glass transition temperature measurement and swelling tests[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1981, 19: 1767.
- [4] 刘少华. PEG 与钙离子的相互作用研究. 高分子学术论文报告会预印集[C], 成都: 1989.
- [5] 洪晓斌, 杜 磊, 张小平. 高增塑 PEG 聚氨酯弹性体的形态结构研究[J]. 推进技术, 1999, 20(3): 100.
- [6] 何曼君等编著. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 73.

(编辑: 盛汉泉)