

NEPE类推进剂老化的动态力学性能^{*}

张腊莹, 衡淑云, 刘子如, 张林军, 岳 璞

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 用动态热机械分析仪测定了高能交联复合推进剂 NP-1 的动态力学性能, 并表征了在 75℃ 下老化不同时间的力学性能。NP-1 推进剂的损耗角正切 $\tan\delta$ 曲线存在两个松弛 (α 和 β 松弛), β 松弛是由混合增塑剂 NG/BTTN 的分子运动导致的, 而 α 松弛则是与聚醚-聚氨酯 (PET/N100) 的粘合剂分子运动有关。 $\tan\delta$ 的 α 松弛峰极值随老化时间的增加而增大, $\tan\delta$ 的 α 和 β 松弛峰温都随增塑剂 NG/BTTN 含量的变化而改变。此外, 初步分析了 NP-1 推进剂失效的主要原因。

关键词: 固体推进剂; 老化; 动态力学性能

中图分类号: V512

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2006) 05-0477-04

Dynamic mechanical properties for aged NEPE propellant

ZHANG La-ying HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, ZHANG Lin-jun, Yue Pu

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

Abstract The dynamic mechanical properties of a high energy cross-linked composite propellant NP-1 were measured by dynamic mechanical analysis which characterized the mechanical properties of NP-1 aged for various times under 75℃. It is found that the two relaxations (α and β relaxation) are observed in $\tan\delta$. The β relaxation is attributed to the molecular motion of mixed plasticizer NG/BTTN while the α relaxation is attributed to motion of the polyether-polyurethane (PET/N100) binder molecule. The maximum values of α relaxation of $\tan\delta$ increase with aging time. The peak temperatures of α and β relaxation of $\tan\delta$ change with the content of the plasticizer NG/BTTN. In addition, the main failure reason for NP-1 propellant was preliminarily analysed.

Key words Solid propellant; Aging; Performance of dynamic mechanics

1 引 言

NEPE 推进剂是以混合硝酸酯增塑的聚醚为粘合剂, 填充大量高能氧化剂 HMX, AP 以及铝粉 (Al) 的一种高能交联推进剂, 是一个多组份的混合体系, 也是一种高聚物体系。决定高聚物体系使用寿命的是高聚物本身、填料、组分之间的作用。老化使整个体系的动态力学性能变劣, 成为高聚物体系失效的主要模式, 是判断寿命终点的主要依据。测定这种体系力学性能最好的仪器是动态热机械分析仪 (DMA)^[1~3]。

许多研究者通过力学性能研究了高聚物的老化行为。Brennan 和 Feller^[4] 用 DSC, DMA 和拉伸试验三种方法对物理老化所引起的高分子材料聚乙烯亚

胺 (PEI) 的力学行为进行了比较深入的研究。Venditti 和 Gillham^[5], Smith 和 Haadir^[6] 以及 Smith 和 Riccio^[7] 也对聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 聚碳酸酯 (PC) 的老化性能作了研究。Li JM^[8] 等用 DMA 评价了高分子粘结炸药 (PBX) 的粘弹性能和老化行为。田林祥^[9] 等人也曾用 DMA 研究了在一个频率下未老化 NEPE 推进剂的动态力学性能。

本文用 DMA 研究了不同老化程度的 NEPE 类推进剂 NP-1 的动态力学性能随时间的变化, 并初步分析了 NP-1 推进剂失效的主要原因。

2 实验部分

2.1 试样

本文试样 NEPE 推进剂 NP-1 的主要组成 (质量

* 收稿日期: 2005-12-27; 修订日期: 2006-05-15。

基金项目: 重点实验室基金 (514550303)。

作者简介: 张腊莹 (1981-), 女, 硕士, 研究领域为火炸药热化学、热分析。Email: zhang.laying@163.com

百分比): 硝化甘油 (NG) / 1, 2, 4-丁三醇三硝酸酯 (BTTN) = 18%; 环氧乙烷与四氢呋喃的共聚物 (PET) / 异氰酸酯 (N-100) = 7. 5%; 固体填料 (HMX, AP和 Al) = 73%; 其它 = 1. 5%。

DMA测试的试样为 75℃下分别老化 0 8 12 16 20 24 28 32 48和 64d的 NP-1 试样。将 NP-1 一定形状的若干药坯密封在铝塑袋中, 然后放在 AHX-863安全型烘箱中进行 75℃下的加速老化, 为了对照, 另一未被密封的药坯也被放入同一烘箱中老化。按预定周期取出药坯, 根据安定性试验、单向拉伸试验、燃速试验和 DMA 试验的要求截取试样。

2 2 仪器和实验条件

动态力学性能测量用 TA DMA2980型仪器, 采用单悬臂夹具, 试样尺寸 4mm × (12~ 13)mm × (2~ 3)mm, 频率 1, 2, 5, 10和 20Hz, 振幅 2μm, 温度范围为 - 110~ 70℃, 采用多频步进式温度谱, 温度间隔 3℃。

有效安定剂测定和甲基紫试验分别按国军标 GJB770A 火药试验方法 210 1 中定剂 溴化法和国军标 GJB770A 方法 503 3进行。

单轴拉伸试验用 INSTRON 4505型仪器测量, 试验温度 20℃, 拉伸速率 100 mm /m in, 样品尺寸制备及测试方法依据 GJB770A-97方法 413 1。

燃速试验采用燃速靶线法, 试验温度 20℃, 按国军标 GJB770A-97方法 706 1进行。

热重 微商热重法 (TG-DTG)测定试样的质量损失是用 TA TGA2950型仪器, 试样量约 3 0mg 升温速率 10℃ /m in, 实验温度范围 25~ 350℃。

扫描电镜分析是用日本 JEOL公司的 JSM -5800型扫描电子显微镜。

3 结果和讨论

3 1 NP-1推进剂的老化失效

对未老化与在 75℃下老化不同时间的 NP-1 样品测试其有效安定剂含量 (C₂)、甲基紫变色时间 (MVT)、7MPa常温燃速 (u)、拉伸强度 (σ_m)和伸长率 (ε_m)等, 试验结果见表 1。从表 1可知, NP-1推进

剂的有效安定剂含量和甲基紫变色时间都不随老化时间而变化, 因此安定性不是该推进剂失效的主要原因。7MPa常温燃速也基本上不随老化时间而变化或变化很小, 因此可以认为燃烧性能也不是失效的主要原因。而拉伸强度和伸长率却都随老化时间而下降, 可见, NP-1推进剂的老化失效主要是力学性能的变化引起的。由表中数据可看出, 拉伸强度随老化时间的增加而逐渐减小, 伸长率在老化 32d以前也随老化时间的增加逐渐减小, 但老化到 48d时却突然增大, 这是由老化试样的屈服伸长所导致的。

3 2 老化对 NP-1动态力学曲线的影响

图 1和图 2分别为未老化和在 75℃下老化 64d后的 NP-1试样在 5个频率下动态模量的温度关系曲线, 每组 5条曲线从左到右频率依次增加。E', E''和 tanδ分别为贮能模量、损耗模量和损耗角正切。由图中可看出 NP-1推进剂的 tanδ曲线存在两个峰, 分别对应于 α(高温)和 β(低温)松弛过程, 老化 64d后 tanδ的 α松弛过程与未老化的试样相比, 由原来是 β过程的肩峰增大到高度大大超过 β峰。可见, 老化对 NP-1推进剂 tanδ的 α松弛过程有极大的影响。

3 3 tanδ的变化规律

3 3 1 老化时间对 tanδ的影响

图 3是部分不同老化时间下频率为 1Hz时的损耗角正切 tanδ曲线, α松弛的 tanδ峰极值 (以 1Hz和 20Hz为例)见表 2。由图 3中曲线和表 2中数据可知, tanδ的 α松弛峰极值随老化时间的增加而增大, 由未老化时的小肩峰随老化时间的增加而逐渐增大, 至老化 48d时已超过 β峰, 在老化 64d时则大大超过 β峰。α峰极值的这种变化, 是与上述拉伸试验 σ_m 随老化时间呈减小趋势是相符的, 说明老化使得 NP-1 推进剂的强度下降, 而相应的力学损耗 (tanδ)则应是上升的。可见与 σ_m 一样, tanδ的 α峰极值也能表征 NP-1随老化时间的变化规律。

Table 1 Data of themostability analysis burning rate and tensile test for NP-1 propellants at different aging times at 75℃

Test projects	Unaged	Aging time / days							
		8	12	16	20	24	28	32	48
C ₂ /%	0 42	0 41	0 41	0 41	0 40	0 41	0 41	0 42	0 40
MVT /m in	195	190	195	195	-	195	195	195	-
σ _m /MPa	0 77	0 62	0 60	0 58	0 55	0 49	0 45	0 37	0 33
ε _m /%	122 7	98 7	96 6	92 6	94 7	90 2	91 6	84 2	137 1
u (7MPa 20℃) /(mm /s)	11 4	10 73	10 64	10 74	10 71	10 75	10 62	10 41	-

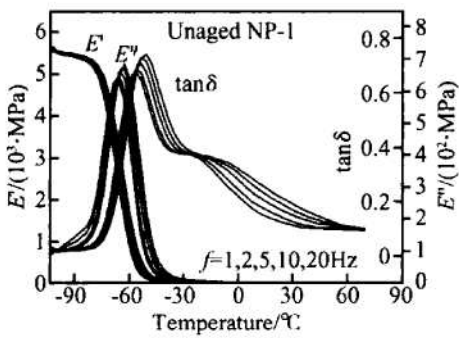


Fig. 1 DMA curves of unaged NP-1 propellant

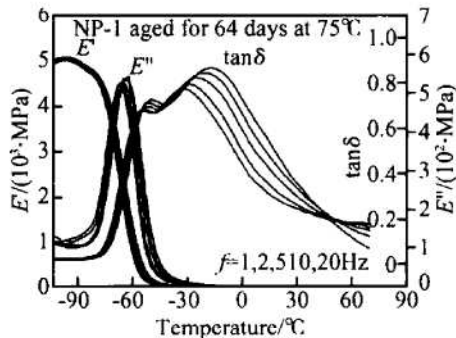


Fig. 2 DMA curves of NP-1 propellant aged for 64 days

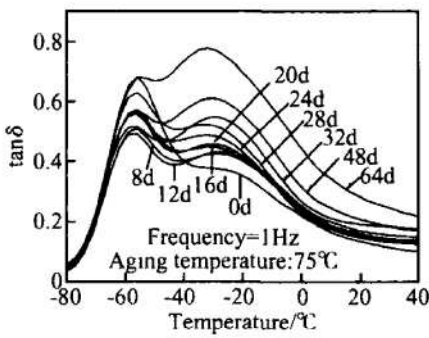


Fig. 3 Temperature dependence of tan delta for aged NP-1 propellants

Table 2 Peak maximum values of tan delta for aged NP-1 propellants

Frequency / Hz	Aging time / days									
	0	8	12	16	20	24	28	32	48	64
1	0.3784	0.4263	0.4321	0.4487	0.4569	0.4886	0.5230	0.5481	0.6095	0.7766
20	0.3687	0.4259	0.4364	0.4542	0.4652	0.5011	0.5376	0.5901	0.6311	0.8687

3.3.2 增塑剂和粘合剂对 tan delta 的影响

为了说明混合增塑剂 NG /BTTN 对力学损耗 tan delta 的影响, 将未老化和在铝塑袋中密封存放的 75°C 下老化 48d 的试样, 以及在未密封状态 75°C 下老化 42d 的试样的损耗角正切 tan delta 曲线进行比较, 见图 4 (以频率 1 Hz 时为例, 其它频率有类似的结果), tan delta 的 alpha 和 beta 峰极值和峰温数据见表 3。

由图 4 中曲线和表 3 中数据可知, 未密封老化 (42d) 试样 alpha 和 beta 松弛的 tan delta 较密封老化 (48d) 的大大下降, 也比未老化试样有极大的下降, 尤其是 beta 松

弛下降更甚, 而峰温都有较大的上升。原因是由于在未密封状态下较高温度的长时间加热, 使 NP-1 体系中的液态增塑剂 NG /BTTN 大量挥发, 使得反映这种增塑剂分子运动的 beta 松弛 tan delta 下降, 峰温上移。为了验证未密封老化样品使增塑剂挥发, 用热重 (TG) 测定了上述三种试样的 TG 曲线 (见图 5), 在 180°C 时相应第一个峰 (也就是增塑剂) 的质量损失也列于表 3。表 3 中的数据表明未密封老化试样的质量损失已从未老化时的 20.6% 下降至 3.6%, 损失了大量增塑剂 (配方中含量为 18%)。这证明 beta 峰与 NG /

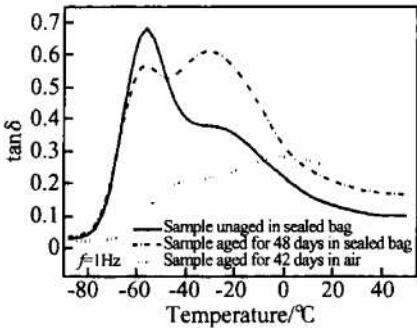


Fig. 4 Temperature dependence of tan delta for various aged NP-1 propellants

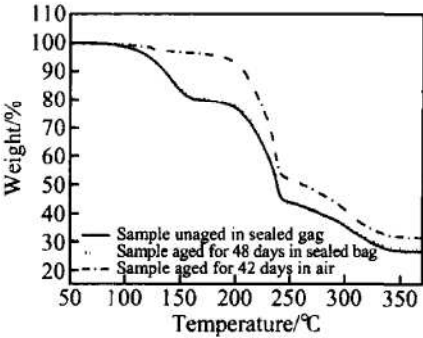


Fig. 5 TG curves of various aging days for NP-1 propellants

Table 3 Peak temperature and maximum value of tan delta from DMA and mass loss from TG for NP-1 propellants aged at various test conditions

Aging time / days	beta peak		alpha peak		Mass loss at 180°C / %
	temperature / °C	max value	temperature / °C	max value	
0	-55.71	0.6810	-29.14	0.3764	20.6
48 (sealed)	-55.64	0.5687	-30.88	0.6094	20.2
42 (unsealed)	-37.34	0.2092	0.77	0.2823	3.6

BTTN 密切相关。而主要与粘合剂相关的 α 峰, 也由于 NG/BTTN 含量的下降, 使聚合物的链段运动由于自由体积的减小而受阻, 其结果是力学损耗下降和 α 峰温提高。

3.4 NP-1 推进剂的失效机理分析

为了考察老化使 $\tan\delta$ 的 α 峰极值上升的原因, 对 75℃ 下未老化和分别老化 20、24 和 64d 的 NP-1 试样进行扫描电镜分析 (SEM), 见图 6。

图 6(a)~(d) 显示未老化的 NP-1 试样的粘合剂在固体颗粒上分布均匀, 老化 20d 后仍能保持较均匀的分布, 老化 24d 后可发现粘合剂的团聚, 经过 64d 的深度老化, 粘合剂已严重聚集。粘合剂在固体

颗粒界面上粘附形成聚合物网络, 由于粘附的结点受到破坏, 从而使该网络自身收缩而团聚, 造成聚合物与固体填充物的网络结构塌陷。粘合剂在固体颗粒界面上的这种“脱湿”的原因可能相当复杂, 但在加热老化时, 固体填充物尤其是 AP, 因局部分解放出气体并吸附在固体颗粒表面上, 还有固体颗粒表面上原有吸附气体或硝酸酯增塑剂部分汽化产生的气体, 因加热老化而膨胀, 都可能使粘合剂在固体颗粒上的粘附受到破坏。当观测深度老化的试样时, 可发现试样中有气孔生成, 这就证明加热老化会放出气体。这种聚合物网络结构塌陷, 使试样变得松软, 从而导致粘合剂高分子的构象或形态发生变化, 因此力学损耗增大。

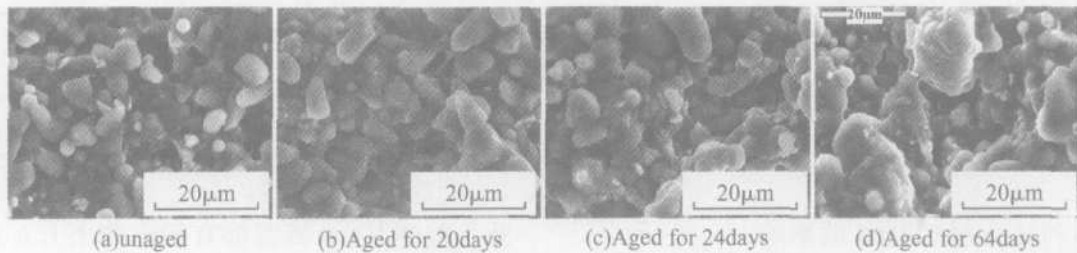


Fig 6 SEM image of various aged NP-1 propellants at 75℃

与用抗拉强度或伸长率随老化时间而下降表征的老化规律相比, 动态力学性能 ($\tan\delta$ 的 α 松弛峰极值, 以及 $\tan\delta$ 垂直位移因子) 随老化时间的变化更适合表征 NP-1 推进剂的老化规律, 而且还能从分子运动的微观角度揭示聚合物体系的粘弹性能和老化失效过程。这将为预估固体推进剂的使用寿命提供可用的数据。

4 结 论

(1) 分析了 75℃ 下老化对 NP-1 推进剂有效安定剂含量、甲基紫变色时间、7MPa 常温燃速、拉伸强度和伸长率等的影响, 确定了 NP-1 推进剂的老化失效主要是力学性能的变化引起的。

(2) NP-1 推进剂的 $\tan\delta$ 曲线存在两个松弛过程, $\tan\delta$ 的 α 松弛峰极值随老化时间的增加而增大。

(3) $\tan\delta$ 的 α 松弛主要取决于聚醚-聚氨酯 (PET/N100) 粘合剂的分子运动, 同时与粘合剂和固体填料 (HMX, AP 和 Al) 之间的相互作用有关, 也与混合增塑剂有关, β 松弛与混合增塑剂 NG/BTTN 有关。

(4) 初步分析了 NP-1 推进剂的失效原因, 固体氧化剂局部分解的气体在颗粒表面上吸附, 原有吸附气体或硝酸酯增塑剂部分汽化产生的气体都会使粘合剂在固体颗粒上的粘附受到破坏。

参考文献:

[1] 丁汝昆, 唐承志. 丁羟推进剂加速老化中动态弹性模量

与力学性能的变化 [J]. 推进技术, 1998, 19(3). (DING Ru-kun, TANG Cheng-zhi Varying regulation of dynamic elastic modulus and mechanical properties of the HTPB propellants during accelerated aging [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1998, 19(3).)

- [2] Bohn M A. Prediction of life time of propellants— improved kinetic description of the stabilizer consumption [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics* 1994, 19.
- [3] Husband D M. Use of dynamic mechanical measurements to determine the aging behavior of solid propellant [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics* 1992, 17.
- [4] Brennan A B, Feller F. ④ Physical aging behavior of a poly(arylene etherimide) [J]. *J. Rheol.*, 1995, 39(2).
- [5] Venditti R A, Gillham J K. Physical aging deep in the glassy state on a fully cured polyimide [C]. *ANTEC*, 1991.
- [6] Smith T L, Haidar B. Physical aging of stretched specimens of a polycarbonate film and its temperature dependence [J]. *Polymer*, 1990, 31.
- [7] Smith T L, Riccio T J. Rate of physical aging of polycarbonate at a constant tensile strain Polym [J]. *Sci Polym. Phys Ed.*, 1990, 28.
- [8] Li J M, Hao Y. Evaluation of PBX's viscoelastic properties and aging behavior by DMA [C]. *Int Annu. Conf. ICT.*, 1999, 30, 101/1~101/9.
- [9] 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).

(编辑: 刘萝威)