

RDX 含量对改性双基推进剂动态力学性能的影响*

王江宁, 姚楠, 刘子如, 熊贤锋, 张腊莹

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 利用动态热机械分析 (DMA) 研究了一组不同黑索今 (RDX) 含量的改性双基推进剂的低温动态力学性能。 β 松弛的峰温几乎不受固体填料加入的影响。认为 RDX 含量超过一定值时, 在低温下将起到辅助增塑作用。 β 松弛 $\tan \delta$ 峰值与“等效增塑剂”的含量有关。经拟合得到“等效增塑剂”的含量。从推进剂的动态模量主曲线获得了 β 松弛的粘弹系数 C_1^g , C_2^g 以及松弛过程 (分子构象变化) 的活化能 E_a , 以及“脆化参数” m , 并用线性方程关联了“脆化参数” m 与低温抗拉强度 σ_m 和延伸率 ε_m 。

关键词: 改性双基推进剂; 动态热机械分析⁺; 动态力学性能; 脆化参数⁺

中图分类号: V512.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2008) 05-0637-04

Effect of RDX content on dynamic mechanical properties of modified double-base propellants

WANG Jiang-ning YAO Nan, LU Zi-ru, XIONG Xian-feng ZHANG La-ying

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

Abstract The dynamic mechanical properties of a series of modified double-base propellants with various amounts of RDX at low temperature were characterized by using dynamic mechanical analyzer. The peak temperature of the β -relaxation was not affected by adding solid filler. It is considered that when the RDX content exceeds some certain percent it would appear an effect as auxiliary plasticizer and the relation of the peak magnitudes for $\tan \delta$ on the β -relaxation with the equivalent plasticizer was obtained. Thus through the regression relation the equivalent plasticizer concentration could be calculated. The viscoelastic coefficients C_1^g , C_2^g and the activation energy E_a on the β -relaxation transition (the molecular configuration conversion) from the master curves of propellants and the fragility parameters m were obtained. A linear equation was used to relate fragility parameter m with the tensile strength σ_m and the percentage elongation ε_m at low temperature.

Key words Modified double-base propellant; Dynamic mechanical analyzer (DMA)⁺; Performance of dynamic mechanics; Fragility parameter⁺

1 引 言

一般说来, 表征双基推进剂玻璃化转变温度的 α 松弛过程 $\tan \delta$ 峰温高于室温, 因此在常温下双基推进剂是处在“玻璃态”, 但仍能像塑料一样“强迫高弹变形”, 这是因为它在玻璃化温度 T_g 与所谓“脆化”温度 T_b 之间存在一个次级转变过程, 即 β 松弛, 许多研究者认为这是双基推进剂中 NG 与 NC 分子侧基的

协同运动^[1,2], 因此, 双基推进剂的低温力学性能与它的 β (低温) 力学松弛过程有关。

为了提高能量在改性双基推进剂中增加硝胺含量, 这除了影响常温和高温力学性能或加工成型工艺性能外, 也影响低温下的力学性能和使用温度下限。低温下高固体含量改性双基推进剂的力学性能差, 容易发生碎药的现象, 即脆化温度 T_b 上升。因此研究改性双基推进剂的低温力学性能, 尤其是研究固体含

* 收稿日期: 2007-06-29 修订日期: 2008-01-12

作者简介: 王江宁 (1964—), 男, 博士, 研究员, 研究领域为固体推进剂。E-mail: lyral122@sohu.com

量与低温力学性能的关系具有重要的理论意义和实用价值。

本文利用动态热机械分析 (DMA) 对一组不同黑索今 (RDX) 含量的改性双基推进剂进行分析研究, 通过所获得的动态力学性能多频曲线^[3]的 β (低温) 松弛部分, 研究改性双基推进剂低温动态力学性能与固体含量和拉伸强度的关系。

2 实验

2.1 试样

本文所研究的系列改性双基推进剂采用螺压工艺制成压延片, 配方主要组成如表 1 所示。

Table 1 Contents of the main components in propellants

Samples	NC /%	NG /%	RDX /%	Others /%
YL- 0	62.2	34.5	0	3.3
YL- 1	54.7	32.0	10	3.3
YL- 2	39.7	27.0	30	3.3
YL- 3	32.2	24.5	40	3.3
YL- 4	24.7	22.0	50	3.3
YL- 5	17.2	19.5	60	3.3
YL- 6	9.7	17.0	70	3.3

2.2 仪器和实验条件

TA DMA 2980 型仪器用于测量动态力学性能, 采用单悬臂夹具, 试样尺寸为 $4\text{ mm} \times (12 \sim 13)\text{ mm} \times (3 \sim 4)\text{ mm}$, 频率为 1, 2, 5, 10 和 20 Hz , 振幅为 $5\text{ }\mu\text{m}$, 温度范围为 $-110 \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 步进式升温, 温度步长为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

单轴抗拉强度用 INSTRON 4505 型仪器测量, 在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下, 拉伸速率 100 mm/min 。样品尺寸制备及测试方法依据 GJB770B-2005 方法 413.1。

3 结果和讨论

3.1 β 松弛的 $\tan \delta$ 与增塑剂含量的关系

图 1 是 YL 系列推进剂的 $\tan \delta$ 曲线, 表 2 是 β 松弛的 $\tan \delta$ 峰值和峰温 T_{β} 等特征量数据。由于测试的温度步长为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因此可以认为表中 β 松弛的峰温 T_{β} 并无明显变化。但 β 松弛的峰值则随 RDX 含量的增加先减小后增大, YL-2, 3, 4, 5 推进剂的峰值变化很小, 不超过 0.01。

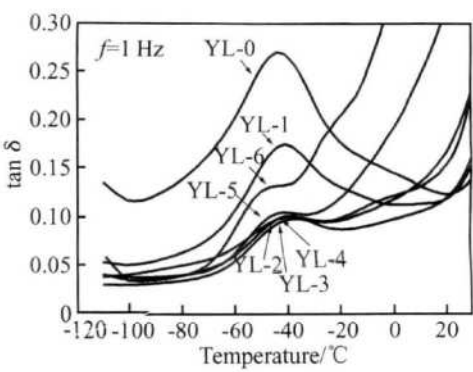


Fig. 1 Influence of RDX content on the β -relaxation of $\tan \delta$ at 1 Hz

Table 2 Characteristics of the β -relaxation on $\tan \delta$ curves at 1 Hz

Samples	RDX content /%	$T_{\beta} / ^{\circ}\text{C}$	Magnitudes of the β -relaxation
YL-0	0	-43.79	0.2696
YL-1	10	-40.82	0.1740
YL-2	30	-37.79	0.1004
YL-3	40	-37.78	0.09732
YL-4	50	-37.80	0.09968
YL-5	60	-40.79	0.1038
YL-6	70	-42.74	0.1314

由于 β 松弛被认为是 NG 与 NC 分子侧基的协同运动^[1, 2], 因此 β 松弛过程的力学损耗 $\tan \delta$ 应该与 NG 的含量有关。Baker 等人发现, β 松弛过程中的 $\tan \delta$ 峰值与双基推进剂中的 NG 浓度平方是线性相关的^[4]。图 2 是 YL 系列推进剂 β 松弛的 $\tan \delta$ 峰值与 NG 浓度的平方关系曲线, 结果发现只有 YL-0, YL-1, YL-2 三点线性相关 (相关系数 $r = 0.9726$), YL-3~YL-6 各点的 $\tan \delta$ 峰值均在前三点的线性回归线之上。这表明在 YL 改性双基推进剂中当 NG 浓度下降到某一值, 如 YL-2 中的 27.0% 再继续下降时, $\tan \delta$ 峰值不再降低, 甚至下降到 17.0% (YL-6) 时不降却反升。 β 松弛过程的 E' 和 E'' 也遵循上述规律。显然刚性填充物 RDX 在 YL 推进剂中对 β 松弛过程也有影响, 与 NG 一样也使 $\tan \delta$ 增大。这可能正如 Nielsen 所认为的^[5], 是由于填充微粒之间的摩擦或界面上没有真正粘附处粒子与高分子的摩擦之故。固态 RDX 的作用可能与此一样, 当 NG 浓度下降, 而 RDX 的含量增加达到某一值时, Nielsen 所认为的这种作用就显现出来。这时 RDX 的作用就如在 α 松弛过程 (高温下) 中的作用相似, 使 $\tan \delta$ 强度增大。

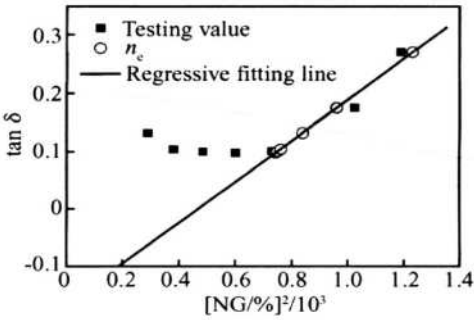


Fig. 2 $\tan \delta$ versus the square of the NG concentration for the β -relaxation at 1 Hz

把 RDX 的这种与 NG 相似的作用称为“等效增塑”作用, NG 和 RDX 共同起到增塑作用的增塑剂含量, 称为“等效增塑剂含量”, 记为 n_e 。从图 2YL-0~YL-2 的回归线参数可以计算获得 YL 系列推进剂的等效增塑剂含量 n_e , 示于表 3。

Table 3 Equivalent plasticizer concentration n_e in propellants

Samples	NG F%	RDX F%	n_e	Δn_e
YL-0	34.5	0	35.09	0.59
YL-1	32.0	10	30.99	-1.01
YL-2	27.0	30	27.42	0.42
YL-3	24.5	40	27.26	2.76
YL-4	22.0	50	27.39	5.39
YL-5	19.5	60	27.60	8.10
YL-6	17.0	70	28.98	11.98

将等效增塑剂与 NG 的含量差值记为 Δn_e , 列于表 3 中。 Δn_e 与 RDX 的含量作图如图 3 所示。可见 YL-0~YL-1 对应的点不在拟合线上。这是由于 RDX 含量超过一定值时才能起到这种等效增塑作用。随着 RDX 含量增加, 其所等效的增塑剂含量也越高。由此可以得到 RDX 所等效的增塑剂含量的折算关系式 $\Delta n_e = 0.2846[\text{RDX}] - 8.5$ 。

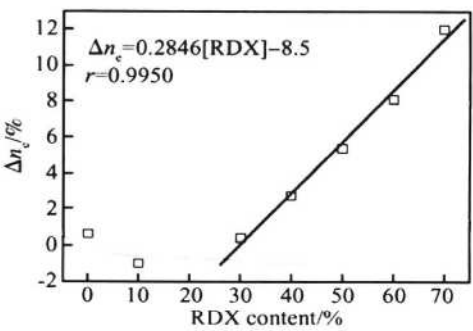


Fig. 3 Equivalent plasticizing effect of RDX

3.2 脆化参数与低温拉伸强度的关系

从上述不同固体含量 YL 推进剂的多频动态模量数据, 依据时间-温度叠加 (TTS) 原理的 WLF 方程^[6]可获得主曲线。当以 YL-0 β 松弛的 $\tan \delta$ 峰温 (-41°C) 为参考温度时, 获得 β 松弛 (低温) 段主曲线, 如图 4 (以 YL-0 主曲线为参考的叠合主曲线图) 所示, 粘弹系数为 C_1^g 和 C_2^g , 示于表 4。同时根据下列方程 (1)^[7] 获得的 β 松弛 (低温) 段 (等效) 增塑剂与 NC 作用发生分子构象变化需要的活化能 E_a , 也列于表 4 中。

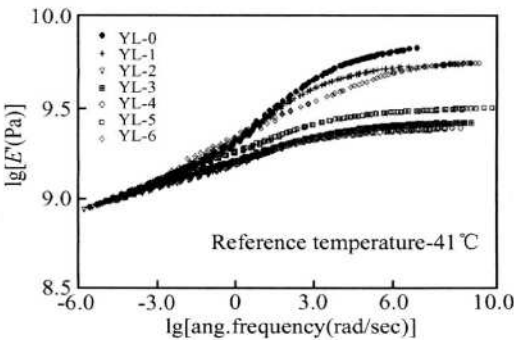


Fig. 4 Master curves of YL propellants on the β -relaxation

$$\ln \alpha_T = \ln(f_1/f_2) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1)$$

Table 4 C_1^g , C_2^g , E_a and m on the β -relaxation

Sample	C_1^g	C_2^g	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Fragility parameter (m)	σ_m / MPa	$\varepsilon_m / \%$
YL-0	89.93	678.3	133.4	30.37	32.2	2.16
YL-1	97.61	615.0	134.1	30.14	35.1	2.34
YL-2	32.21	210.6	150.1	33.30	32.3	2.53
YL-3	14.87	94.59	149.3	33.12	29.1	2.02
YL-4	33.20	214.6	149.8	33.24	23.8	1.85
YL-5	16.75	110.8	153.5	34.50	23.4	1.64
YL-6	23.82	119.7	185.3	42.12	11.3	1.01

从单轴抗拉测试,在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下的抗拉强度 σ_m 和延伸率 ε_m 也一并示于表 4。从表中数据可知,除了从 YL-0 到 YL-1 的 σ_m 和 ε_m 值是有所增大外,从 YL-1 到 YL-6 随着 RDX 含量的增大或 NG 含量的下降,低温抗拉强度和延伸率都是下降的。

有人根据玻璃态(过冷)物质在高于玻璃化温度 T_g 的动态力学性能,提出了所谓“脆化参数”(Fragility parameter m),作为这种材料的分类和判断脆化程度。 m 可由下式计算得出^[8]

$$m = \frac{E_a}{2.303RT_g} \quad (2)$$

式中 E_a 为 β 松弛过程的活化能, R 为普适气体常数, T_g 为转变温度,此处即 β 松弛的 $\tan \delta$ 峰温 T_β 。计算所得结果也列于表 4 中。脆化参数越大,说明材料越容易发生脆化。表 4 的 m 数据表明,除 YL-2 外, m 随着 RDX 增加(或 NG 下降)而增大的变化趋势与低温抗拉强度或延伸率的下降是一致的。

用表 4 的数据作低温 σ_m 和 ε_m 与 m 的线性关系回归,示于图 5。

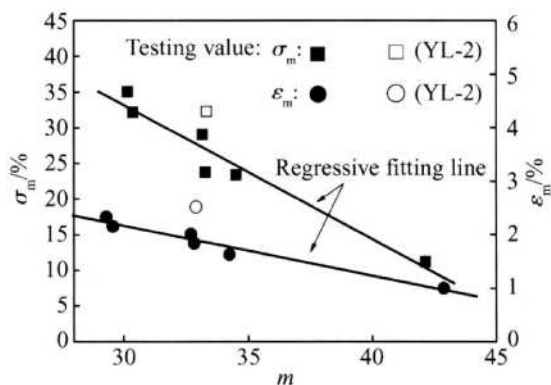


Fig. 5 Relations of σ_m and ε_m to fragility parameter m at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

回归获得的线性方程分别为(不计 YL-2)

$\sigma_m = -1.877m + 89.48$ (回归相关系数 $r = 0.9696$, 显著性水平 < 0.001),

$\varepsilon_m = -0.106m + 5.420$ (回归相关系数 $r = 0.9789$, 显著性水平 < 0.001)。

可见脆化参数 m 或低温下分子构象变化的活化能 E_a 与低温抗拉强度 σ_m 或延伸率 ε_m 都有较好的线性相关。

4 结 论

(1) RDX 含量超过一定值时,在低温下将起到辅

助(等效)增塑作用。这种等效增塑作用可经拟合得出,从而得到材料中等效增塑剂的含量及 RDX 折算为增塑剂的含量。用等效增塑剂的含量解释了 β 松弛 $\tan \delta$ 峰值的变化现象。

(2) 从 YL 系列推进剂的动态模量主曲线获得了 β 松弛的粘弹系数 C_1^e , C_2^e 以及分子构象变化的活化能 E_a , 并由此计算出材料的脆化参数 m 。发现可用线性方程关联脆化参数 m 或低温下分子构象变化的活化能 E_a 与低温抗拉强度 σ_m 和延伸率 ε_m 。

参考文献:

- [1] Warren R C. Transition and relaxation in plasticized nitrocellulose [J]. *Polymer*, 1988, 29(5): 919~923
- [2] Townend D J, Warren R C. Relaxation in double base propellants [J]. *Polymer*, 1985, 26(1): 79~83
- [3] 姚楠, 刘子如, 王江宁, 等. RDX 含量对改性双基推进剂动态力学性能的影响 [J]. 推进技术, 2008, 29(4). (YAO Nan, LIU ZiRu, WANG JiangNing et al. Effect of RDX content on dynamic mechanical properties of modified double-base propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(4).)
- [4] Baker F S, Privett G J. Dynamic mechanical studies of nitrocellulose/nitroglycerine mixtures [J]. *Polymer*, 1987, 28(7): 1121~1126
- [5] Nielsen L E. 高分子和复合材料的力学性能 [M]. 丁桂鼎译. 北京: 轻工业出版社, 1981.
- [6] Williams M L, Landel R F, Ferry J. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids [J]. *Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77: 3701~3707.
- [7] Ward IM. 固体高聚物的力学性能 [M]. 徐懋, 漆宗能译. 北京: 科学出版社, 1988.
- [8] Simatos D, Blond G, Roudaut G, et al. Influence of heating and cooling rates on the glass transition temperature and the fragility parameter of sorbitol and fructose as measured by DSC [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1996, 47(5): 1419~1436.

(编辑: 刘梦威)