

纤维素甘油醚硝酸酯粘合剂及其推进剂的力学性能^{*}

张有德¹, 邵自强¹, 周晋红², 吴 波²

(1 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081; 2 西安北方惠安化学工业有限公司, 陕西 西安 710302)

摘 要: 利用 X-ray衍射、拉伸实验和动态力学性能 DMA 实验研究了纤维素甘油醚硝酸酯 (NGEC) 的结晶度、NGEC 及其推进剂的力学性能和动态力学性能, 借助扫描电镜观察了 NGEC 基改性双基推进剂的断裂形貌, 并通过流动性实验探索了 NGEC 全部与部分取代 NC 的改性双基推进剂的热加工工艺性能。结果表明: 与 NC 相比, NGEC 的结晶度和力学强度略低、延伸率较高、玻璃化转变温度低且转变温度范围宽; 加入 NGEC, 可降低高固体含量改性双基推进剂的脱湿现象, 有利于提高其力学性能; 粘合剂体系中 NGEC 的含量对其改性双基推进剂的玻璃化转变的 α 松弛影响较大, 随着 NGEC 含量的增加 α 松弛温度明显降低, 而对 β 松弛的影响较小; 与 NC 相比, NGEC 的加入降低了改性双基推进剂的流动性实验出药压力, 提高了出药速度, 具有良好的热塑性及热加工安全性。

关键词: 纤维素甘油醚硝酸酯; 改性双基推进剂; 动态力学性能; 形态结构

中图分类号: V512 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2010) 03-0345-06

Study on the mechanical properties of NGEC and NGEC based propellants

ZHANG You-de¹, SHAO Zi-qiang¹, ZHOU Jin-hong², WU Bo²

(1 Coll of Materials Science and Engineering Beijing Inst of Technology Beijing 100081, China

2 Xi'an Northern Hu'an Chemical Industry Co Ltd, Xi'an 710302 China)

Abstract The crystallinity of Nitrate cellulose glycerol ether (NGEC), the mechanical and dynamic mechanical properties of NGEC and NGEC based propellants were studied by using X-ray diffraction, tensile test and dynamic mechanical analyzer. The tensile fracture surface of NGEC based propellants was observed by scanning electronic microscopy, and the thermal processing properties of NGEC based propellants were investigated by fluidity experiment. It is shown that compared with NC, the crystallinity and the mechanical strength of NGEC are lower, the elongation is higher, the glass transition temperature is lower and the range of transition temperature is wider. The dewetting of particles was decreased and the mechanical properties were improved for the modified double base propellant added with NGEC. The effect of the content of NGEC on the α -relaxation of NGEC based propellants glass transition are greater, and the α -relaxation temperature was decreased significantly with increasing of NGEC, but the influence of NGEC content on the β -relaxation was less. The NGEC based propellants have good thermoplastic and hot process properties with lower pressure and high speed of pressing-propellant.

Key words Nitrate cellulose glycerol ether Modified double base propellant Dynamic mechanical properties Fluidity

1 引 言

对于改性双基推进剂, 通过增添更高比例的高能固体成分, 能够有效提高其能量, 而同时确保其优良的加工性能与力学性能是高固含量改性双基推进剂安全制造、贮存与使用的前提。为了在能量和力学性

能方面得以协同提高, 充分发挥改性双基推进剂的整体优势, 利用新型热塑性含能粘合剂 (NEA) 代替常规硝化棉 (NC) 是最佳选择。纤维素甘油醚硝酸酯 (NGEC) 是一种新型的热塑性纤维素基含能粘合剂, 它是纤维素甘油醚 GEC 的硝酸酯。由于 GEC 的葡萄糖环上接枝了多碳的小支链, 对半刚性的纤维素大

* 收稿日期: 2009-05-14 修订日期: 2009-09-03。

基金项目: 武器装备预研重点实验室基金 (9140C3503011004)。

作者简介: 张有德 (1968—), 男, 博士, 高级工程师, 研究领域为固体推进剂配方及应用。E-mail: zx@bit.edu.cn

分子起到“分子内增塑”的作用,使分子链间距变宽,氢键减弱,结晶度降低,分子链段的运动阻力减小,从而降低了材料的玻璃化转变温度,表现为相应的热塑性^[1]。近期研究表明,NGEC替代NC作为含能粘合剂在改双推进剂中具有应用潜力。加入NGEC的推进剂药料,压延易塑化成张,可明显改善推进剂的加工工艺性能,增加工艺的安全性^[2-3]。

本文从原材料聚集态结晶度,膜塑片及药柱的静、动态力学实验,药柱断面形态观察以及药料流动性试验等多方面比较研究了NGEC、NC粘合剂及其推进剂的力学性能,通过这些实验,为NGEC在改双推进剂中推广应用提供了重要的依据。

2 实验部分

2.1 黏合剂、膜塑片及改性双基推进剂

NGEC是由M100的纤维素经过碱化、醚化和硝化反应得到的,由北京理工大学与西安惠安化学工业有限公司联合提供,其摩尔取代度 $MS=0.42^{[4]}$,含氮量为13.1%,化学结构式如图1,图中所示为纤维素环的C₆位上醚化后的完全硝化产物。

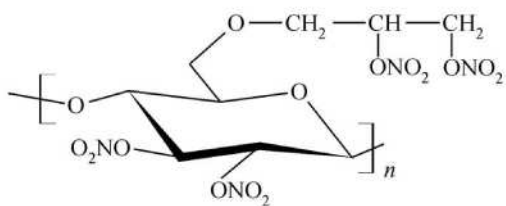


Fig. 1 Molecular structure of NGEC

NGEC膜塑片的制作:将组成膜的材料,烘干后按一定的比例,溶解成4%的丙酮溶液,待完全溶解后,在平底玻璃皿中流延,等溶剂挥发完后,形成约0.1 mm厚的薄膜,脱膜干燥后按要求制成测试所需的形状。高固含量改性双基推进剂的制作:选取特定的推进剂配方,采用传统的无溶剂法将推进剂各组分均匀吸收在一起,通过离心去水、压延塑化等工艺,制成厚约5 mm推进剂压延片。

2.2 药粒的流动性实验

原理:在一定温度、一定实验速度下,将一定量的固体推进剂药粒放入药缸中挤出,使受压推进剂药粒通过直径Φ5的成型体,制成一连续的致密药条。测量挤出过程的时间和压力,计算出药速度和出药压力,为推进剂螺旋挤压成型提供基础数据。

仪器及设备:WE-10型液压式万能试验机,压药装置(药缸、冲头和成型体),水烘箱,托盘天平,秒表

等。试样规格:将推进剂的压延片经过切药,制成规格约为4 mm×4 mm×3 mm的药粒。保温:样品在80℃下保温2 h。冲头挤压速度:10 mm/min。

2.3 X-ray衍射实验

测定NGEC的结晶度。所用仪器及条件:日本理光(Rigaku)公司D/max 2500型X射线衍射仪,采用CuK α 线,Ni滤波, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$,扫描范围 $2\theta=6.0^\circ\sim 60.0^\circ$ 。

2.4 动态力学DMA实验

(1)NGEC膜塑片DMA实验:在动态载荷下,采用膜材料拉伸方法,测定NGEC的玻璃化转变温度 T_g 。仪器: Rheometric Scientific DMTA 动态热机械分析仪。样品形状:长50 mm,宽6 mm。条件:在适当的起始载荷下,载荷频率为1 Hz,升温速度 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。温度范围:室温~180℃。

(2)高固含量改双推进剂DMA实验:在动态载荷下,采用三点弯曲振动,测定NGEC基推进剂的粘弹性及玻璃化转变温度。仪器:2980 DMA V1.3C。样品形状:长35 mm,宽10 mm,厚3 mm(由推进剂压延片加工)。条件:载荷频率为1 Hz,振幅20 μm 。升温速率 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。温度范围: $-100^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 。

2.5 拉伸实验

NGEC膜塑片及NGEC基推进剂通过拉伸实验测定NGEC膜及其推进剂拉伸强度与延伸率,并与NC膜及相同配方的NC基推进剂的力学性能做比较。所用仪器:WD-4005日本岛津电子拉力机。膜实验样品按WJ1056-85要求用模具切成哑铃型形状,推进剂试样按国军标GJB770B-2005方法413.1有关规定制作。实验温度20℃,拉伸速度10 mm/min。

2.6 SEM观察推进剂的拉伸断裂形貌

对推进剂样品在低温(-40°C)下拉伸断裂后形成的断面进行电镜扫描,分析断裂原因。仪器:JSM-6700F场发射扫描电子显微镜,日本Jeol公司。

3 结果和讨论

3.1 分子结构对NGEC结晶度的影响

图2是纤维素Cellulose、NGEC及NC的X-ray衍射图。由图2可看出,纤维素在 $2\theta=14.8^\circ, 16.4^\circ, 22.6^\circ$ 和 35° 有四个衍射峰,峰形较为尖锐,结晶度为80%。NGEC和NC的X-ray衍射图与纤维素相比明显不同,NGEC和NC在 20° 附近都有较宽大的衍射峰,属漫散射峰。说明硝化反应对纤维素的结晶有较大破坏,形成微晶和无定形结构。在 12° 左右NC出

现明显尖锐的衍射峰,而 NGEC 在此处只是一个较弱的漫散射峰,此峰由 $-\text{NO}_2$ 的定向排列引起, $-\text{NO}_2$ 在 NC 大分子上的平面定向性比在 NGEC 上好。

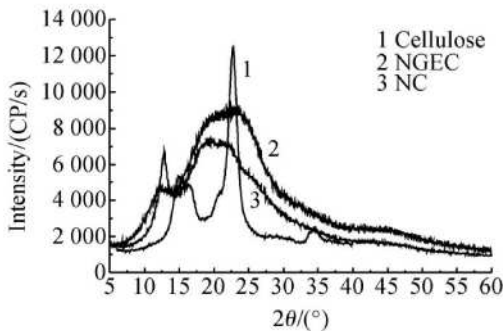


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Cellulose NGEC and NC

NGEC 的合成经过碱化、醚化和硝化反应,在碱化过程中纤维素要发生膨胀,氢键被破坏,结构内部横向的联结消弱,分子结构的定向性变差;同时醚化引入取代基后,分子间距变大,晶面间距变宽;硝化反应中酸和溶剂会进一步渗透到纤维素分子间,结晶区进一步被破坏,有部分微晶形成,大分子呈现较大的无定形,因此 X-ray 衍射峰呈现大的漫散射峰。NC 的漫散射峰不如 NGEC 的强,因为 NC 是由纤维素直接硝化得到,反应过程对结晶区的破坏不如 NGEC 强。因此,NGEC 的结晶度比 NC 的低,韧性比 NC 高。

3 2 拉伸实验结果分析

3 2 1 NGEC 膜塑片及 NGEC 基改性双基推进剂的力学性能

通过膜及推进剂试样的拉伸实验,比较了 NGEC、NC 的力学性能。表 1 列出了膜的组成(其中 DBP 为邻苯二甲酸二丁酯增塑剂)及常温实验结果,表 2 列出了高固体含量的推进剂配方及高低温力学性能的实验结果。

Table 1 Membrane composition and the tensile test results

Membrane composition	$\sigma_{\max}$ /MPa	ε /%
NC (80%) + DBP (20%)	71.07	6.54
NGEC (80%) + DBP (20%)	45.94	16.75
NC (60%) + NGEC (20%) + DBP (20%)	61.76	11.33

比较表 1 中的结果可知,NC 膜的拉伸强度 $\sigma_{\max}$ 大于 NGEC 膜,而延伸率 ε 却远小于 NGEC 膜,说明 NGEC 的塑性比 NC 好。文献 [1] 认为 NGEC 的小分子支链增大了大分子链之间的距离,使链段运动容易,起到了“分子内增塑”作用,具有良好的塑性。

Table 2 Propellant composition and the tensile test results

Propellant composition	T / $^{\circ}\text{C}$	$\sigma_{\max}$ /MPa	ε /%
NC (20.5%) + NG (21%) + RDX (54%) + others	50 - 40	1.33 20.45	18 2.04
NGEC (20.5%) + NG (21%) + RDX (54%) + others	50 - 40	0.8 16.15	24.88 6.17

实验表明,NGEC 和 NC 混合膜均匀而透明,二者相容性较好,表 1 中数据显示混合膜的强度和延伸率均处于二者之间,因此可通过改变混合比例来调节材料的力学性能。

同样表 2 中数据也显示,高固体含量的 NGEC 基改性双基推进剂的力学强度略低于相同配方的 NC 基改性双基推进剂,而延伸率尤其是低温下远大于 NC 基推进剂,说明 NGEC 的加入,能改善双基推进剂的低温力学性能,大大提高推进剂的低温延伸率。而且从推进剂的实际制作过程也可以看到,NGEC 基推进剂更易于压延成张,说明溶剂 NG 对其的溶解塑化能力较强,这对于成型工艺性能改善很有好处。

3 2 2 NGEC 基高固含量改性双基推进剂拉伸断裂形貌

选定某定型高固体含量改性双基推进剂配方(含 RDX 54%),配方中黏合剂以 NGEC 部分和全部替代 NC,经过吸收、压延制成推进剂药片。利用 SEM 观察样品的低温 (-40°C) 拉伸断裂形貌,如图 3。其中,图 3(a) 为原推进剂配方,NC 含量为 20.5%;图 3(b) 为 NGEC 部分取代 NC,NC 10.5%,NGEC 10%;图 3(c) 为 NGEC 推进剂,NGEC 20.5%,其余成分相同。

从图 3 中可以看出,受力后图 3(a) 样品断面的破坏最严重,在一些大颗粒周围产生较大裂纹,放大后观察可见颗粒脱落后形成了许多空穴,说明断裂过程伴随着大颗粒的“脱湿”。从图 3(b) 样品拉伸断面,可以观察到裂纹,进一步放大还可看到在粘合剂包裹的固体颗粒有细小的银纹产生,说明断裂是由银纹发展成裂纹,最后造成断裂。图 3(c) 样品断面可以看到粘结剂均匀包裹着固体颗粒,没有发现裂纹,但可看到一个断层,这是因为外力作用使粘合剂的连续相被撕裂形成的。

高固体含量的改性双基推进剂的拉伸破坏过程主要是粘合剂 NC 的含量过少,与固体成分 RDX 之间的结合力不足,在拉伸时产生大颗粒脱湿^[5]。当

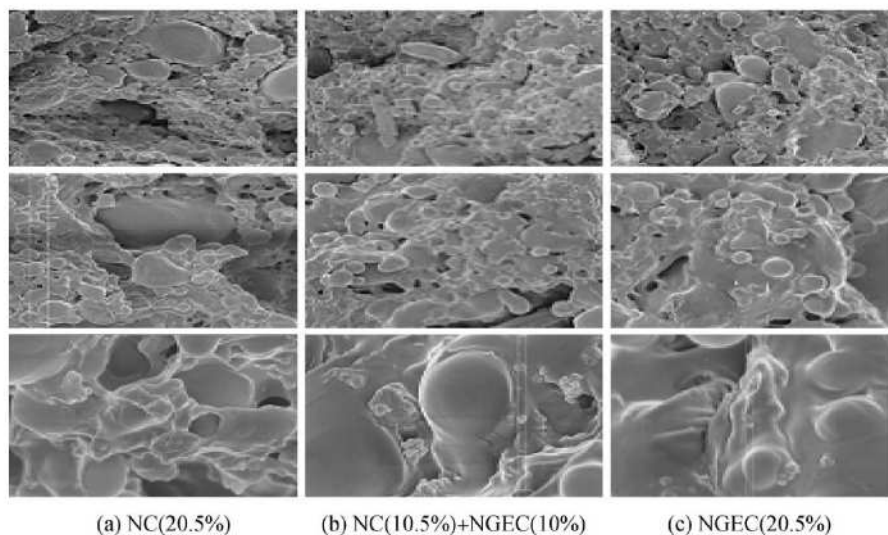


Fig. 3 SEM photographs of the tensile fracture surface of propellant with different NGEC contents

加入 NGEC 后, 由于 NGEC 与 NC 和 RDX 的相容性均好, 在增塑剂 NG 的作用下粘合剂形成相对好的连续相, 能够均匀包覆在 RDX 的表面, 但在较大拉伸应力下, 包覆面会产生银纹, 继而发展成裂纹。当 NGEC 完全取代 NC 后, 粘合剂的连续相能够牢固包裹在固体颗粒表面, 此时由于粘合剂的强度不足连续相被撕裂成主要破坏方式。因此, 在高固体含量改性双基推进剂中加入 NGEC, 有利于降低脱湿现象和改善力学性能。

3.3 DMA 测试结果分析

利用动态力学实验方法测定高分子的 DMA 温度谱图, 一般以 DMA 谱测定的 α 主转变 $\tan \delta$ 峰对应的温度为玻璃化转变温度 T_g [6~8]。

3.3.1 NGEC 膜的 DMA

图 4 所示为膜拉伸法得到的用 DBP 增塑后的含氮量为 12.6% 的 NC 膜和 13% 的 NGEC 膜的 DMA 温度谱图。

可见, NC 与 NGEC 的 $\tan \delta$ 峰形有较大的区别, NC 的 $\tan \delta$ 峰形较窄, 峰值温度 T_g 为 129.69 °C (未增塑时为 172 °C), 而 NGEC 的 $\tan \delta$ 峰形较宽, 峰值

温度 T_g 为 87.81 °C。说明在 20% 增塑剂含量情况下, NGEC 的玻璃化转变温度范围比 NC 宽, 而且 T_g 比 NC 低 41.88 °C。这是因为 NGEC 的小分子支链增大了分子间距, 使较长的链段也易于运动, 同时小分子支链也增大了对增塑剂 DBP 的吸收, 改善了体系的塑性, 与 NC 相比, 侧链段的存在使 NGEC 运动单元具有层次感, 使体系性能变化分布较宽, 从而使 T_g 比 NC 低、玻璃化转变范围宽 [7,8], 可在相对低的温度下进行塑性加工。

通过 DMA 实验, 可以得到不同醚化取代度 MS 下 NGEC 的玻璃化转变温度数据, 图 5 显示了纤维素甘油醚 GEC 的摩尔取代度 MS 对 NGEC 的 T_g 的影响。说明 GEC 取代度越大, 相应的 NGEC 的 T_g 就越低。这是因为在一定范围内, MS 值越大, 纤维素分子的支链数目越多或支链长度越长, 分子间距越大, 链段运动就越容易, 玻璃化转变温度就低。因此, 根据应用需要, 设计分子结构, 可通过改变醚化反应的条件, 调节产物醚化度的大小, 有效调节 NGEC 的 T_g , 从而改善其力学性能。

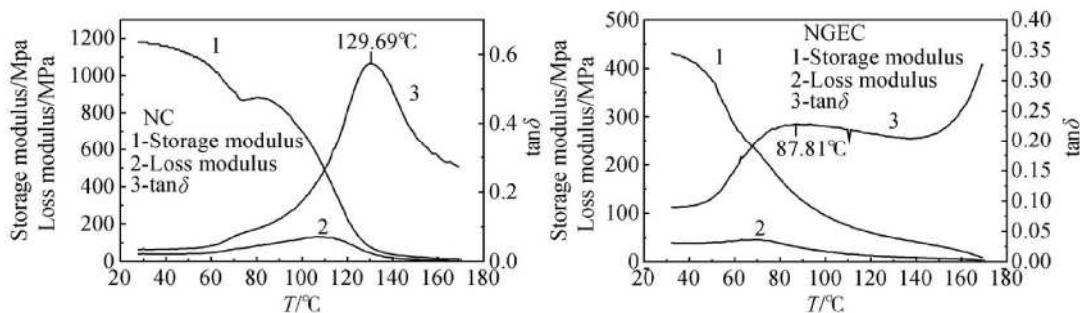


Fig. 4 DMA spectra of NC and NGEC membrane plasticized by DBP

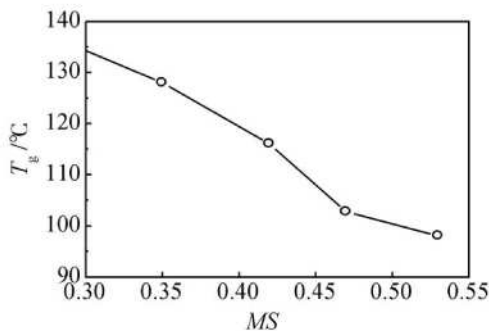


Fig. 5 Effect of MS on T_g of NGEC

3 3 2 NGEC 的含量对改性双基推进剂 DMA 的影响

采用三点弯曲振动方式对不同含量的 NGEC 基改性双基推进剂进行 DMA 实验。图 6~8 所示的是实验得到的力学损耗 $\tan\delta$ 损耗模量和储能模量的温度谱图,表 3 列出了不同 NGEC 含量的推进剂玻璃化转变温度,其中 T_α 和 T_β 分别对应 α 、 β 松弛温度。

从图 6 可以看出, $\tan\delta$ 有两个峰, 分别对应 α (高温) 和 β (低温) 松弛过程, 它们分别决定了推进剂的高、低温力学性能。 α 转变表征高温下的力学损耗, 是由 NC 或 NGEC 本身的链段运动引起的, 也称主转变, 与样品的玻璃化转变有关。 β 过程表征低温力学损耗, 与 NC 或 NGEC 的侧基作用有关, 低温下高分子链段处于冻结状态, 只有短支链侧基、链节等小的运动单元的局部振动以及键长、键角的微小变化, 属于次级转变^[9~11]。另外, 由图 6 和表 3 可知, 随着 NGEC 含量从 0 到 10% 再到 20.5%, 也即 NC 的含量逐渐减小, α 转变的温度 T_α 有较大下降, α 转变明

显提前, 而 β 转变温度 T_β 变化不大。可见 NGEC 主要影响推进剂的 α 转变, 也就是高温动态力学性能。这是因为 NGEC 的分子间距比 NC 要大, 自由空间大, 有利于固体颗粒和增塑剂 NG 的渗透 (如图 9), 使高分子链的构象易于发生, 链段运动相对容易, 因此随 NGEC 含量的增加 α 转变峰向低温移动。而在低温下 NGEC 和 NC 的链段都处于深度冻结, 只有次级转变, NGEC 的含量对 β 转变影响较小。

从图 7 可知, 三种推进剂样品低温下损耗模量曲线基本一致, 说明发生 β 转变的阻力相当, 但当温度升高到 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 随推进剂样品中 NGEC 含量的增大, 力学损耗明显下降, 链段运动变得容易。图 8 中显示, 推进剂的储能模量随着 NGEC 含量的增加呈下降趋势, 说明 NGEC 的加入会一定程度地降低推进剂的强度。

3 4 推进剂药料的流动性实验

由于改性双基推进剂中含有大量的高能固体成分 (如 RDX、HMX 等), 与普通双基药相比药料的流动性要差, 成型过程的危险性较高。通常在螺压成型时, 在药料中拌入少量的硬脂酸锌, 以减少药料之间的摩擦。因此这类推进剂在挤压成型之前, 要进行药料的流动性实验, 以判断药料的软硬和热加工性能, 为确定螺旋挤压成型工艺参数提供依据。本次试验采用 RDX 含量为 54% 的改性双基推进剂配方, 利用 NGEC 代替 NC 进行对比实验, 测得结果如表 4。

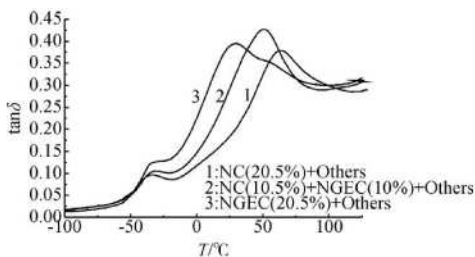


Fig. 6 Temperature spectra of $\tan\delta$

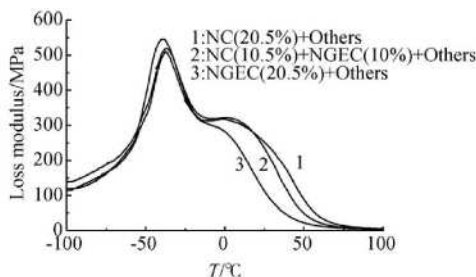


Fig. 7 Temperature spectra of the loss modulus

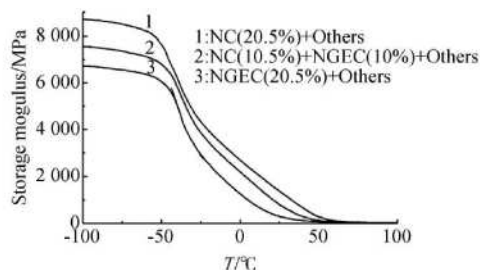


Fig. 8 Temperature spectra of the storage modulus

Table 3 Propellant composition and the peak temperature of the α and β -relaxation

Samples	Propellant composition	$T_\alpha / ^\circ\text{C}$	$T_\beta / ^\circ\text{C}$
1	NC (20.5%) + NG (21%) + RDX (54%) + Others	63.99	-33.83
2	NC (10.5%) + NGEC (10%) + NG (21%) + RDX (54%) + Others	50.94	-31.03
3	NGEC (20.5%) + NG (21%) + RDX (54%) + Others	29.74	-34.70

Table 4 Results of the propellant fluidity test

Propellant composition	Pressure/MPa	Rate/(m/m·in)	Density/(g/m ³)
NC(20.5%) + NG(21%) + RDX(54%) + Others	28.86	0.286	1.72
NC(10.5%) + NGEC(10%) + NG(21%) + RDX(54%) + Others	16.27	0.316	1.71
NGEC(20.5%) + NG(21%) + RDX(54%) + Others	9.05	0.345	1.70

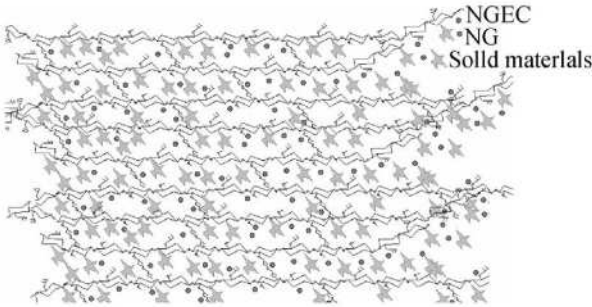


Fig. 9 Structure picture of NGEC, NG and solid materials system

表 4 中数据说明, 在 80 ℃ 下随着推进剂中 NGEC 含量的增加, 高固体含量改双基推进剂的出药压力降低, 出药速度加快, 药条密度略有降低。这表明 NGEC 的加入, 使高固体含量的改性双基推进剂药粒容易塑化, 流动性变好, 具有较好的热加工性能。相比之下 NC 基改性双基推进剂则出药速度慢, 压力也较高, 工艺危险性也较大。可见加入 NGEC 能够改善高固体含量改性双基推进剂工艺性能, 提高了物料塑性与加工成型的安全性, 为高固含量改双推进剂的能量提高、力学性能改善以及压制更大尺寸的推进剂奠定基础。

4 结 论

- (1) 与 NC 相比, NGEC 的结晶度和力学强度略低、延伸率较高、玻璃化转变温度低和转变温度范围宽, 且随原料 GEC 的摩尔取代度增加玻璃化转变温度降低。
- (2) “脱湿”是影响高固体含量改性双基推进剂力学性能的重要原因。NGEC 的加入, 改善了粘合剂与固体颗粒的结合状况, 有利于提高推进剂的力学性能。
- (3) NGEC 基改性双基推进剂的玻璃化转变 (α-松弛) 温度随 NGEC 含量增加明显降低, 而 β-松弛温度不随 NGEC 含量而变化。
- (4) NGEC 基改性双基推进剂药粒的流动性好,

具有良好热加工性能, 对改善改性双基推进剂的力学性能和工艺条件、提高工艺的安全性具有一定的潜力。可以预计, 加入 NGEC 能使改性双基推进剂的大尺寸药柱的螺压成型成为可能。

参考文献:

- [1] 邵自强, 王飞俊, 杨斐霏, 等. 二羟丙基纤维素硝酸酯的合成及性能表征 [J]. 含能材料, 2004, 12(3).
- [2] 王飞俊, 杨斐霏, 王江宁, 等. NGEC 基改性双基推进剂的制备及性能 [J]. 火炸药学报, 2006, 29(6).
- [3] 潘 葆, 刘所恩, 张有德, 等. 纤维素甘油醚硝酸酯 (NGEC) 在高能低特征信号推进剂配方中应用研究 [C]. 贵阳: 火炸药学术研讨会论文集, 2008
- [4] 邵自强, 张有德, 吴曼丽, 等. 高性能粘合剂中间体纤维素甘油醚 (GEC) 取代度的测定 [J]. 含能材料, 2009, 17(3): 330~ 333
- [5] 戴建吾, 吴留仁, 贾展宁. 固体推进剂破坏过程的扫描电镜研究 [J]. 北京理工大学学报, 1992, 12(S1): 110~ 118
- [6] 焦 剑, 雷渭媛. 高聚物结构、性能与测试 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [7] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [8] Josephd Menczel, Prime R Bruce. Thermal analysis of polymers fundamentals and applications [M]. USA: A John Wiley & Sons Inc , 2009
- [9] 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): 498~ 501. (YAO Nan, LIU Zi-ru, WANG Jiang-ning et al. Effect of RDX content on dynamic mechanical properties of modified double-base propellants [J]. Journal of Propulsion Technology, 2008, 29(4).)
- [10] Warren R C. Transition and relaxation in plasticized nitrocellulose [J]. Polymer, 1988, 29, 919~ 923
- [11] Townend D J, Warren R C. Relaxation in double base propellants [J]. Polymer, 1985, 26, 79~ 83

(编辑: 张荣莉)