

助推发动机中双基推进剂与丁腈橡胶相互作用研究

刘萌阳¹ 路桂娥^{1,2} 江劲勇^{1,2} 贾昊楠^{1,2} 王 烁³

(1.空军工程大学航空机务士官学校航空军械工程系,信阳 464000;2.军械技术研究所,石家庄 050000;
3.驻长治地区军代室,长治 046012)

摘 要 在某新型弹药中,双基(SZQu)推进剂与丁腈橡胶共存。为了探究 SZQu 推进剂与丁腈橡胶的相互作用,以及丁腈橡胶密封圈的安全寿命,对在 75℃ 条件下分别老化了 7d、20d、35d 和 50d 的样品进行了检测。研究结果表明:在储存过程中丁腈橡胶对 SZQu 推进剂的安全性能影响不大,两者之间的相容性较好;混合体系中丁腈橡胶的拉伸伸长率在老化 20d 后变为 95%,在 75℃ 老化条件下,混合体系中丁腈橡胶密封圈的安全寿命达到 20d。

关键词 丁腈橡胶, SZQu 推进剂, 差式扫描量热法, 力学性能

Study on the influence between NBR and propellant of Assisted Engine

Liu Mengyang¹ Lu Guie^{1,2} Jiang Jinyong^{1,2} Jia Haonan^{1,2} Wang Shuo³

(1.Department of Aeronautical Armament Engineering of Aviation Maintenance
School for NCO, AFEU, Xinyang 464000; 2.Mechanical Technical Research Institute,
Shijiazhuang 050000; 3.Military Representative Office in Changzhi Area, Changzhi 046012)

Abstract In a certain new type of ammunition, SZQu propellant and NBR is in a sealed system. in order to research the exterior compatibility between SZQu propellant and NBR, and the safe life of NBR, the sample which was aged for 7, 20, 35 and 50d under the condition of 75℃ was tested, respectively. The results showed that NBR had a limited influence on SZQu propellant in the ageing process, the exterior compatibility between SZQu propellant and NBR was good, the elongation at break of NBR in the mixed system was 95% after aging for 20d, the life of NBR was 20 days, which was aged under the condition of 75℃ in the mixed system.

Key words NBR, SZQu propellant, DSC, mechanical property

在某型弹药助推发动机中,双基(SZQu)推进剂与作为密封圈和衬垫的丁腈橡胶共存。丁腈橡胶是由丁二烯和丙烯腈经聚合反应制得的无规共聚物^[1-2]。丁腈橡胶具有很强的极性, SZQu 推进剂的主要能量成分硝化棉和硝化甘油也具有极性官能团,并且液态硝化甘油存在挥发现象^[3-5]。丁腈橡胶和 SZQu 推进剂共存,一方面, SZQu 推进剂在储存过程中自催化产生氮氧化物(N_xO_y),如 N_xO_y 不能及时排出,也有可能对密封圈性能产生影响^[6-9];另一方面,丁腈橡胶可能会引起硝化甘油的迁移速率增加、分解速率加快,从而使得 SZQu 推进剂变得不稳定^[10-11],进而影响弹药的贮存和使用安全性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

SZQu 推进剂,西安近代化学研究所;丁腈橡胶

密封圈,山西北方兴安化学工业有限公司。

电热油浴恒温箱(DU65 型),上海康路仪器设备有限公司,温度精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$;差示扫描量热仪(DSC, Netzsch DSC8000 型),德国耐驰仪器制造有限公司,温度精度为 $\pm 0.01^\circ\text{C}$;傅里叶变化红外光谱仪(FT-IR, Spectrum II 型),PerkinElmer 公司;推拉力计(HP-100 型),乐清市艾德堡仪器有限公司,最大量程 100N。

1.2 样品的老化

将直径为 1mm 的丁腈橡胶密封圈截成长度为 50mm 橡胶段,分为 2 组,一组丁腈橡胶密封圈单独(以下称单独体系)老化,另一组丁腈橡胶密封圈与 SZQu 推进剂(丁腈橡胶与 SZQu 推进剂的质量配合比为 1:1)共同老化(以下称共混体系);SZQu 推进剂一组作为参比,共同放置在 50mL 半封闭磨口玻璃瓶中,采用电热油浴恒温箱(DU65 型,上海康

路仪器设备有限公司)75℃条件下进行老化。在 7、20、35、50d 时间点进行取样。每组取丁腈橡胶 3 根, SZQu 推进剂 2g 左右。

按照 GJB 770B—2005 中的预估火药安全储存寿命热加速老化法, 采用电热油浴恒温箱(DU65 型, 上海康路仪器设备有限公司)75℃条件下对样品进行热加速老化。

1.3 样品的测试

按照 GJB 772A—97 中的安定性和相容性差热分析和差示扫描量热法(DSC), 分别对老化不同时间的样品进行 DSC 测试, 采用等速升温, 升温速率为 5℃/min, N₂ 通气速率为 20.0 mL/min, 起始温度为 80℃, 终止温度为 300℃。

采用傅里叶变化红外光谱仪(FT-IR, Spectrum II 型, PerkinElmer 公司)对样品进行测试, 扫描速度为 40 次/s, 分辨率为 0.5 cm⁻¹, 波数范围为 350~8300 cm⁻¹。采用推拉力计(HP-100 型, 乐清市艾德堡仪器有限公司)对丁腈橡胶样品的力学性能进行测试, 夹具对丁腈橡胶密封圈进行夹持, 保证每次 2 个夹具之间距离为 2.5 cm, 低速拉伸, 最大量程 100 N。

2 结果与讨论

2.1 外相容性分析

老化 7d 不同体系中 SZQu 推进剂的 DSC 曲线见图 1。从图可以看出, 混合体系中 SZQu 推进剂老化 7d 的分解峰温为 192.7℃, 单独体系中的 SZQu 推进剂老化 7d 的分解峰温是 195.6℃, 混合体系中 SZQu 推进剂分解峰温与单独体系中的分解峰温差为 2.9℃, 由于丁腈橡胶在老化过程中发生均裂反应, 分解出带电子的自由基^[12], 而 SZQu 推进剂中存在接受电子的空穴^[13], 当两者接触时, 会促进 SZQu 推进剂的分解从而使 SZQu 推进剂和丁腈橡胶的外相容性变差, 从研究结果可以看出, 丁腈橡胶对 SZQu 推进剂的影响较小, 使得 SZQu 推进剂分解峰温下降很有限, 在贮存过程中丁腈橡胶与

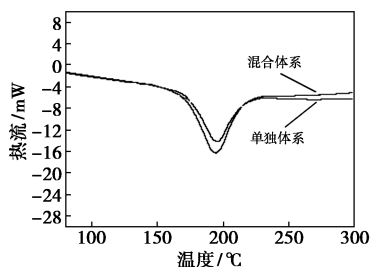


图 1 老化 7d 不同体系中 SZQu 推进剂的 DSC 曲线图

SZQu 推进剂外相容性较好。

老化 50d 不同体系中 SZQu 推进剂的 DSC 曲线图见图 2。从图可以看出, 在老化 50d 条件下, 混合体系中的 SZQu 推进剂的分解峰温为 192.5℃, 单独体系中的 SZQu 推进剂的分解峰温为 195.6℃, 分解峰温差为 3.1℃。研究结果表明: 在贮存过程中丁腈橡胶与 SZQu 推进剂的外相容性较好。

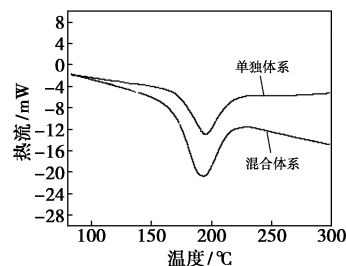


图 2 老化 50d 不同体系中 SZQu 推进剂的 DSC 曲线图

2.2 不同体系中丁腈橡胶的 FT-IR 分析

老化 35d 不同体系中丁腈橡胶的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出, 老化 35d, 单独体系和混合体系中丁腈橡胶的谱线出现差异, 混合体系中老化的丁腈橡胶的谱线在 1456 cm⁻¹、1654 cm⁻¹ 和 1736 cm⁻¹ 处吸收峰变强, 分析认为: 一方面丁腈橡胶老化 35d, 自身耐受性变差, 在老化过程中会自身发生均裂和环化反应, 导致丁腈橡胶基团发生变化; 另一方面, 在老化 35d 条件下, SZQu 推进剂产生的酸性气体, 在密封环境下就会积累, 酸性气体也会促使 C=C 键氧化, 腈基在酸性介质中可以水解成胺或酸^[14], 在酸的作用下 C=C 键打开, 形成饱和键, 羧基或酯基增多, 导致丁腈橡胶的吸收峰变强。

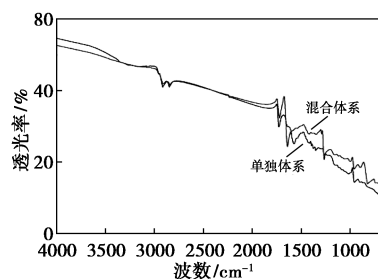


图 3 老化 35d 不同体系中丁腈橡胶的 FT-IR 谱图

2.3 老化时间对丁腈橡胶拉断伸长率的影响

老化时间不同丁腈橡胶的拉断伸长率见表 1。从表 1 可知, 不同体系中丁腈橡胶的拉断伸长率随老化时间的增加而呈降低态势, 混合体系因丁腈橡胶与 SZQu 推进剂共同老化, 混合体系中的丁腈橡胶的伸长率下降更快, 在老化 20d 条件下, 混合体系中丁腈橡胶的拉断伸长率为 95%, 比老化 7d 条件

下丁腈橡胶的伸长率 144% 下降 34.03%; 在老化 35d 条件下, 混合体系中丁腈橡胶的伸长率为 8%, 即将达到极限。分析认为: 丁腈橡胶的老化机理从化学角度解释属于一种氧化反应^[15], SZQu 推进剂在老化过程中会由于自分解产生 N_xO_y , 丁腈橡胶在酸性条件下易发生化学降解, 此时降解速率比自然情况下降解速率要快很多, 所以力学性能急剧下降, 因此在老化温度为 75℃ 条件下, 老化 20d 是混合体系中丁腈橡胶密封圈的安全贮存寿命。

表 1 老化时间不同丁腈橡胶的拉断伸长率 %

原样	老化 7d		老化 20d		老化 35d	
	混合体系	单独体系	混合体系	单独体系	混合体系	单独体系
147	144	143	95	112	8	43

3 结论

研究了某新型弹药中, SZQu 推进剂与丁腈橡胶共存以及相互的作用, 确定了合适的安全贮存寿命。研究结果表明: (1) 在储存过程中丁腈橡胶对 SZQu 推进剂的安全性能影响不大, 两者之间的外相容性较好; (2) 在 75℃ 老化条件下, 混合体系中丁腈橡胶密封圈的安全贮存寿命为 20d。

参考文献

[1] 何玉财, 许建和. 腈水解酶在羧酸合成中的研究进展[J]. 生物

加工过程, 2009, 7(1): 7-12.

- [2] 吴中柳, 李祖义. 氨基水解酶在有机合成中的应用[J]. 有机化学, 2001, 21(1): 25-32.
- [3] 赵凤起, 王新华. 双基推进剂装药包覆层间硝化甘油迁移及抑制[J]. 固体火箭技术, 1993(2): 69-74.
- [4] 邵自强, Yu M L. HYCAR 组成对它与 NC 相容性的影响[J]. 火炸药学报, 2010(2): 26-28.
- [5] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997, 12-89.
- [6] 李咏今. 丁腈橡胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(4): 51-56.
- [7] 张发源. 3 种丁腈橡胶硫化胶加速老化与室内自然老化压缩应力松弛变化[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(4): 35-40.
- [8] 周吉玉, 李贵贤, 范宗良. 丁腈橡胶的热老化性能[J]. 石油化工应用, 2009, 28(2): 82-85.
- [9] 肖鑫, 赵云峰, 许文, 等. 橡胶材料加速老化实验及寿命评估模型的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2007(1): 5-10.
- [10] 左玉芬, 罗雪梅, 周建华. 温湿度作用下炸药与相关物的相容性研究[J]. 含能材料, 2000, 8(4): 171-174.
- [11] 左玉芬, 常昆, 韦力元, 等. 炸药和高分子材料在老化过程中的相容性[M]. 北京: 中国工程物理研究院, 2002, 347-348.
- [12] 李昂. 橡胶的老化现象及其老化机理[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(5): 56-67.
- [13] 楚士晋. 炸药热分析[M]. 北京: 科学出版社, 1994, 23-189.
- [14] 韩光烈, 黎留鑫, 赵长友, 等. 硝化甘油生产安全技术与管理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1988, 12-93.
- [15] 丛川波, 邹功文, 孟晓宇, 等. 氢化丁腈橡胶在高温盐酸中的老化过程[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(3): 118-123.

收稿日期: 2017-08-14

修稿日期: 2018-09-16

天津工业生物所在 *D*-氨基酸脱氢酶改造及大位阻 *D*-氨基酸合成方面取得新进展

非天然的 *D*-氨基酸除了具有天然氨基酸的大部分功能外, 还具有天然氨基酸所不具备的优良性能, 在药物合成(医药和农药)、食品、化妆品等方面具有广泛的用途。利用 *D*-氨基酸脱氢酶可以以酮酸和铵盐为原料通过还原氨化一步生成 *D*-氨基酸。然而, *D*-氨基酸脱氢酶很少存在于自然界中, 研究最多的是一类 *meso*-二氨基庚二酸脱氢酶(DAPDH)。DAPDH 及其突变体可以不对称还原氨化 2-酮酸生成对应的 *D*-氨基酸, 如 *D*-缬氨酸、*D*-亮氨酸、*D*-苯丙氨酸等。但是, DAPDH 很难作用于一些大位阻的 2-酮酸, 如 3,3-二甲基-2-氧代丁酸、苯乙醛酸和吡啶-3-丙酮酸。

中科院天津工业生物技术研究所朱敦明研究员、吴治庆研究员带领的生物催化与绿色化工团队, 在前期研究工

作基础上, 探索该类酶的分子机制并拓展其在 *D*-氨基酸合成方面的应用潜力, 对来源于 *Symbiobacterium thermophilum* 的 *meso*-二氨基庚二酸脱氢酶(StDAPDH)进行半理性设计及饱和突变, 获得一株突变体 W121L/H227I, 不仅对大位阻 2-酮酸底物展现出优良的活性, 成功合成了对应的 *D*-氨基酸(*D*-苯甘氨酸, *D*-色氨酸, *D*-叔亮氨酸), 而且提高了对其他结构 2-酮酸的比活力。

通过 docking 模拟, 将底物与野生型和突变体进行分子对接, 发现突变之后的底物结合口袋发生了重塑, 不仅可以容纳这些大位阻底物, 同时拉近了底物与辅酶之间的催化距离, 使其获得对大位阻底物的催化活性。这一结果为进一步重塑底物结合口袋, 获得高活性的 *D*-氨基酸脱氢酶以合成更具挑战性的 *D*-氨基酸提供了基础。(新型)