

固体推进剂粘弹力学特性的实验研究

余世方 赵伯华 辛振河 张逸

摘 要

本文首先对固体推进剂的粘弹力学特性进行了初步分析,然后利用动态粘弹谱仪测定了“双芳腈-3”推进剂的动态粘弹力学特性。根据对测试结果的分析计算和频-温(或时-温)等效原理,绘制了该推进剂在宽广频率范围内的动态复模量 $E^*(\omega)$ 主曲线和在宽广时间范围内的静态应力松弛模量 $E(t)$ 主曲线。其结果对装药结构完整性分析有实用意义。

一、前 言

固体推进剂在固化冷却、长期贮存、运输和点火发射整个过程中,力学性能随外界载荷的性质、温度和时间而变化。无论是为了对药柱进行应力、应变分析,还是为了改进推进剂的配方和生产加工工艺来提高其力学性能,均必须首先掌握推进剂的粘弹力学性能数据及其变化规律。目前,我国虽已有不少种类的固体推进剂,但很少见到它们的粘弹力学性能数据,这将对装药结构完整性分析带来很大的困难。

本文对固体推进剂粘弹力学特性的表征进行了初步分析。简单介绍了“DDV-Ⅱ-EA”动态粘弹谱仪测试系统的工作原理和测试方法。利用该粘弹谱仪测定了“双芳腈-3”推进剂的动态粘弹力学特性,并对测试结果进行了处理和分析计算。根据频-温等效原理绘制了该推进剂在宽广频率范围内的动态复模量 $E^*(\omega)$ 主曲线、贮存模量 $E'(\omega)$ 主曲线和损耗模量 $E''(\omega)$ 主曲线;根据时-温等效原理和动态粘弹力学特性与静态粘弹力学特性之间的关系,绘制了该推进剂在宽广时间范围内的静态应力松弛模量 $E(t)$ 主曲线。最后,对实验结果进行了初步分析。

本文所得实验结果,以及绘制的各种主曲线,对该推进剂装药结构完整性分析有实用意义。所采用的测试原理和测试方法,对改进固体推进剂配方和生产加工工艺以提高其力学性能,也是值得推广的。

二、固体推进剂粘弹力学性能的表征

固体推进剂是一种粘弹复合材料,其力学性能强烈地依赖于载荷作用的时间(或频率)和温度。粘弹材料的力学性能随时间和温度而变化的现象称为粘弹性现象,而粘弹性现象又视所加载荷(应力或应变)是否为时间的函数分为静态和动态两种。当外载荷(应力或应变)不随时间变化时,其粘弹性表现为静态粘弹性现象,如图1所示。

在图1(a)中,AB为蠕变区,它是材料在外力作用下高分子长链中链段的运动和舒展,引起内部构象变化的结果,OA和BC为瞬时弹性响应,CD为恢复区。图1(b)中的A'B'为应力松弛区,它是由于缓慢的链段运动导致分子间相对位置的调整,O'A'和B'C'为瞬时弹性

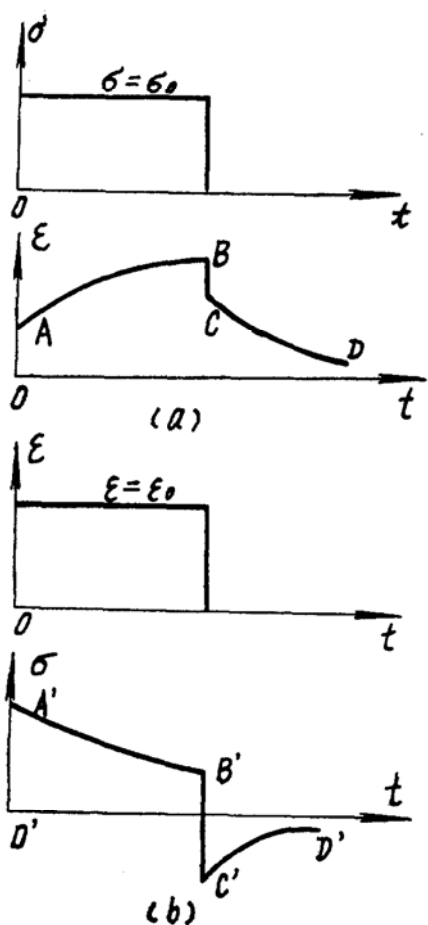


图1 蠕变与应力松弛曲线

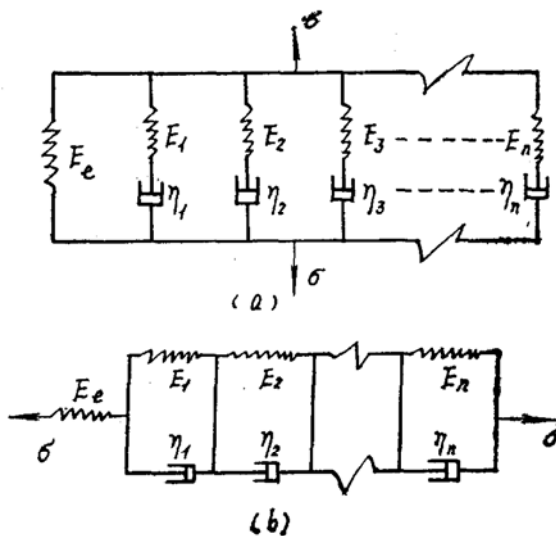


图2 广义Maxwell模型(a)和广义Voigt模型(b)

响应, C'D' 为恢复区。

我们将单位阶跃应力引起的应变, 定义为蠕变柔量 $F(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$; 单位阶跃应变引起的应力, 定义为应力松弛模量 $E(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0$ 。可见, 固体推进剂的应力松弛模量 $E(t)$ 不是常数 (一般金属材料的弹性模量 E 是常数), 而是随载荷作用的时间而变化的函数。对于粘弹材料来说, 如果不考虑载荷作用的时间, 用一般的弹性模量 E 来进行计算, 显然是错误的。

当外载荷随时间变化时 (如装药在运输或发射点火瞬间受到的载荷), 这时的粘弹性表现为动态粘弹性现象, 其模量还与加载的频率有关, 如图 4 所示。

采用模型法可以对粘弹性现象进行定量的分析, 而广义Maxwell模型和广义Voigt模型能逼真地描述固体推进剂的粘弹力学特性, 如图 2 所示。

对于广义Maxwell模型, 其应力与应变的关系式为:

$$\sigma(t) = \left\{ E_e + \sum_{i=1}^n \frac{E_i \frac{d}{dt}}{\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau_i}} \right\} \varepsilon(t) \quad (1)$$

式中: E_e ——平衡模量; E_i ——弹簧的弹性模量;
 τ_i ——松弛时间, $\tau_i = \eta_i/E_i$; t ——载荷作用时间;
 η_i ——粘壶的粘性系数; n ——元件数。

如果对Maxwell模型施加以阶跃应变, 则可得应力松弛模量的表达式为:

$$E(t) = E_e + \sum_{i=1}^n E_i e^{-t/\tau_i} \quad (2)$$

如果对Maxwell模型施加一个动态应变 $\tilde{\varepsilon}(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$, 则其应力响应为 $\tilde{\sigma}(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$, 并可求得:

$$\tilde{\sigma}(t) = E^*(\omega) \cdot \tilde{\varepsilon}(t) = [E'(\omega) + iE''(\omega)] \tilde{\varepsilon}(t) \quad (3)$$

$$|E^*(\omega)| = [E'^2(\omega) + E''^2(\omega)]^{1/2} \quad (4)$$

$$\tan\delta = E''(\omega)/E'(\omega) \quad (5)$$

式中 $i = \sqrt{-1}$, 可见动态复模量 $E^*(\omega)$ 可由贮存模量 $E'(\omega)$ 和损耗模量 $E''(\omega)$ 来表示。 $E'(\omega)$ 是复模量 $E^*(\omega)$ 的实数部分, 它反映材料变形时的回弹能力; $E''(\omega)$ 是复模量 $E^*(\omega)$ 的虚数部分, 即所谓阻尼项, 它反映材料变形时的内耗程度; $\tan\delta$ 称为损耗正切, 表示内耗的大小。贮存模量 $E'(\omega)$ 和损耗模量 $E''(\omega)$ 可分别表示为:

$$E'(\omega) = E_e + \sum_{i=1}^n E_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (6)$$

$$E''(\omega) = \sum_{i=1}^n E_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (7)$$

同理, 对广义Voigt模型施加以阶跃应力, 则蠕变柔量可表示为:

$$F(t) = F_g + \sum_{i=1}^n F_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (8)$$

当外载荷是交变应力 $\tilde{\sigma}(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$ 时, 则其动态复柔量 $F^*(\omega)$ 、贮存柔量 $F'(\omega)$ 和损耗柔量 $F''(\omega)$ 可分别表示为:

$$F^*(\omega) = F'(\omega) - iF''(\omega) \quad (9)$$

$$F'(\omega) = F_g + \sum_{i=1}^n F_i / (1 + \omega^2 \tau_i^2) \quad (10)$$

$$F''(\omega) = \sum_{i=1}^n F_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (11)$$

式中 F_g ——玻璃柔量。

由于高聚物结构单元的运动十分复杂, 从而引出松弛时间谱 $H(\tau)$ 和延迟时间谱 $L(\tau)$ 的概念。如果上述力学模型的元件数 n 趋向无限大, 则公式中的 Σ 可用积分代替。由于固体推进剂的松弛时间谱和延迟时间谱分布很宽, 用对数时间标尺 $\ln\tau$ 比较方便, 则得:

$$E(t) = E_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln\tau) e^{-t/\tau} d\ln\tau \quad (12)$$

$$E'(\omega) = E_e + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\ln\tau) \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln\tau \quad (13)$$

$$E''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\ln\tau) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln\tau \quad (14)$$

$$F(t) = F_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d\ln\tau \quad (15)$$

$$F'(\omega) = F_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln \tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (16)$$

$$F''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (17)$$

由于采用动态粘弹谱仪来测定动态复模量比采用静态试验来测定静态应力松弛模量所花的时间大为减少,而且方便。用(13)式减(12)式可得:

$$E'(\omega) - E(t) \big|_{t=1/\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln \tau) \left[\frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} - e^{-t/\tau} \right] d \ln \tau$$

再经过简化和近似处理,即可求得根据动态复模量计算静态应力松弛模量的近似公式:

$$E(t) \big|_{t=1/\omega} = E'(\omega) - 0.40 E''(0.40 \omega) + 0.014 E''(10 \omega) \quad (18)$$

三、固体推进剂SFM-3粘弹力学特性的测定

1. 测试系统简单工作原理及框图

测试工作是在DDV-Ⅲ-Ⅱ-ⅡA型粘弹谱仪上进行的。该仪器主要由高驱动功率型测量装置、自动测量显示器、程序过程控制器、数据打印装置和绘图仪等组成。整个测试系统如图3所示。

在测量过程中,由油压源提供一个按正弦变化的位移,相应产生一个按正弦变化的应力,通过油压伺服驱动器作用给被测试件,使试件不断受到一个按正弦变化的拉压载荷作用。试件所受的载荷、产生的变形、以及测量时试件的环境温度,分别由载荷传感器、位移传感器和温度传感器变成电信号输入自动测量显示器,显示器进行自动运算后,一方面显示必要的参数,另一方面将八个参数:温度 T 、动态载荷 ΔF 、动态位移 ΔL 、损耗正弦 $\sin \delta$ 、损耗余弦 $\cos \delta$ 、损耗正切 $\tan \delta$ 、比值 $\Delta F / \Delta L$ 和试件长度变化量 L_0 转换为数字信号,并输送给程序过程控制器,以便实现温度控制和数据输出控制。

测量是在不同温度下进行的,高低温槽通过滴液氮和电加热器鼓风来提供试件所需的环

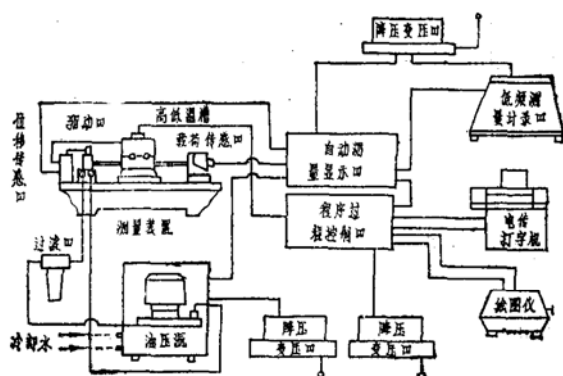


图3 DDV-Ⅲ-ⅡA 粘弹谱仪测试系统方框图

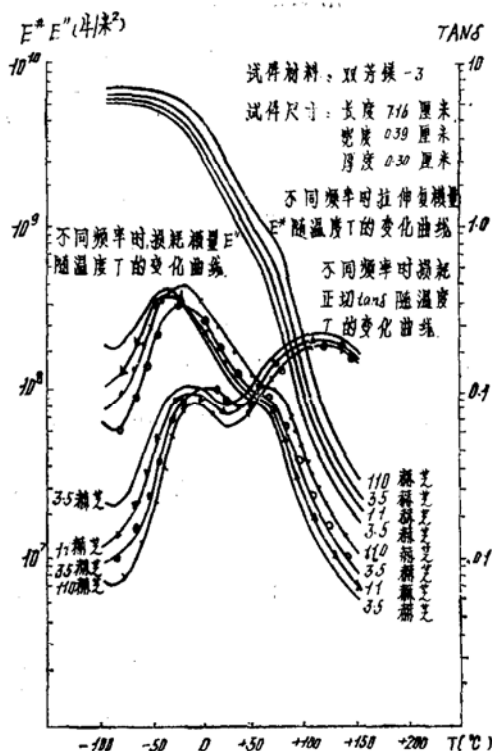


图4 双芳腈-3的粘弹特性实验曲线

境温度。测量数据由电传打字机打印输出，其项目为温度 T 、损耗正切 $\tan\delta$ 、比值 $\Delta F/\Delta L$ 、试件伸长量 L_0 、复模量 E^* 、贮存测量 E' 和损耗模量 E'' 。自动测量时，绘图仪自动绘制出 $E^* \sim T$ 、 $E'' \sim T$ 和 $\tan\delta \sim T$ 曲线。

2. 测试条件及实验结果

试件材料为固体推进剂双芳镁-3。试件尺寸选取为长7.16厘米、宽0.39厘米、厚0.30厘米。试件横截面积不能过小，否则在高温时由于试件变软发生弯曲，将使实验无法进行下去；试件横截面积也不能过大，否则在低温时由于试件变硬，将使载荷超过该仪器的规定值，实验也无法继续进行。试件制成后，必须经过消除预应力处理。

本实验采用高频自动测量，选用四种频率(3.5赫芝，11赫芝，35赫芝，110赫芝)，测量的温度范围从 -100°C 到 $+110^\circ\text{C}$ 。实验结果如图4所示。

四、主曲线的绘制

1. 动态模量主曲线的绘制

根据实验曲线(图4)，应用频——温等效原理，可以绘制出在宽广频率范围内变化的复模量主曲线 $\log E^*(\Omega) \sim \log \Omega$ 、贮存模量主曲线 $\log E'(\Omega) \sim \log \Omega$ 和损耗模量主曲线 $\log E''(\Omega) \sim \log \Omega$ 。这些主曲线不仅可供动载荷情况使用，还可以用它来绘制静态应力松弛模量主曲线，供静载荷情况下使用。下面我们以复模量主曲线的绘制过程为例，来说明复模量主曲线、贮存模量主曲线和损耗模量主曲线的具体制作方法。

第一步：将不同频率时测得的动态粘弹力学特性随温度的变化曲线(图4)，转换成在不同温度下的动态粘弹力学特性随频率的变化曲线(图5左)。这样就把横坐标由原来的温度变成了频率，以便获得复模量随频率变化的主曲线。

第二步：选取参考温度 T_0 。一般来说，曲线 $\log E^*(\omega) \sim \log \omega$ 中的任一参变量温度，均可作为参考温度。为了使用方便，我们选用装药强度计算时常用的温度作为参考温度，选

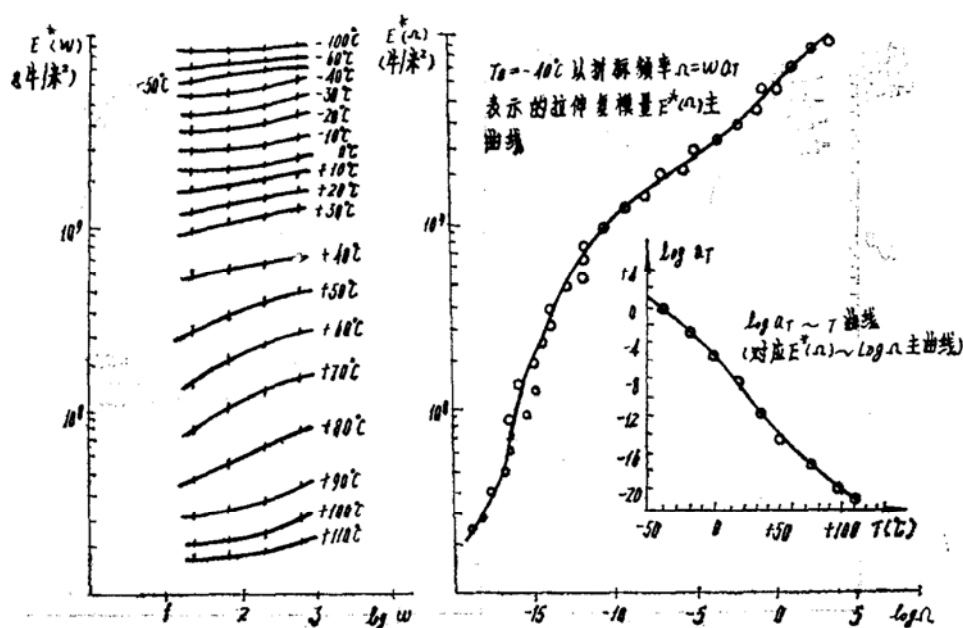


图5 复模量主曲线的绘制过程

$T_0 = -40^\circ\text{C}$ 。

第三步：根据频——温等效原理，在(图5)左边以 $T_0 = -40^\circ\text{C}$ 的曲线 $\log E^*(\omega) \sim \log \omega$ 为基准，其它各曲线依次作水平移动。

相邻两曲线间的水平距离为 $\Delta \log a_T$ ，如果两曲线不平行， $\Delta \log a_T$ 可取平均值。对某一温度 T 的曲线 $(\log E^*(\omega) \sim \log \omega)_T$ ，其水平移动距离 $\log a_T$ 可通过与基准曲线 $(\log E^*(\omega) \sim \log \omega)_{T_0}$ 之间的各个 $\Delta \log a_T$ 叠加而得。对 $T_0 = -40^\circ\text{C}$ 的基准曲线来说，其 $\log a_T$ 为零。

$\log a_T$ 为正值，表示曲线相对于基准曲线向右移动； $\log a_T$ 为负，表示曲线相对于基准曲线向左移动。

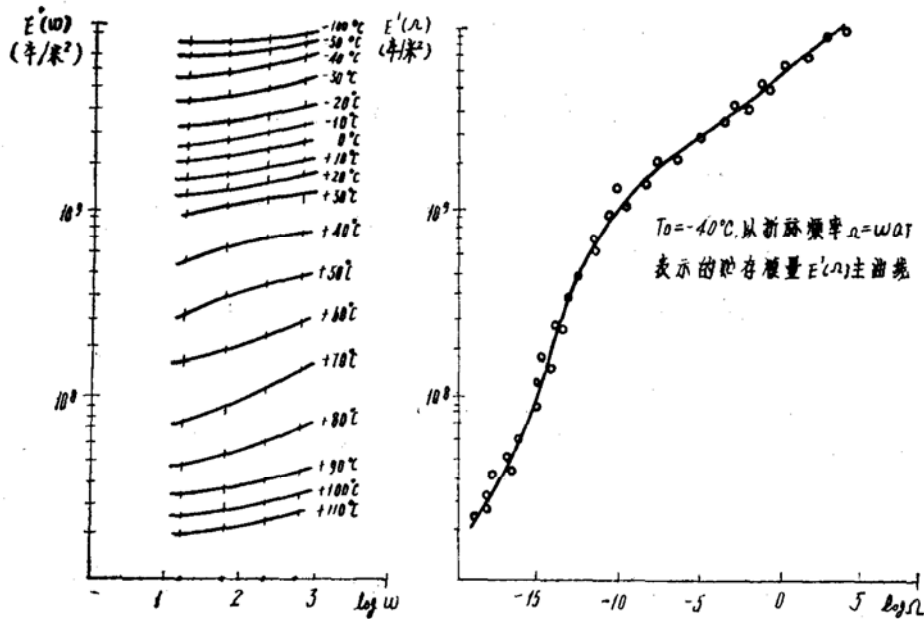


图6 贮存模量主曲线的绘制过程

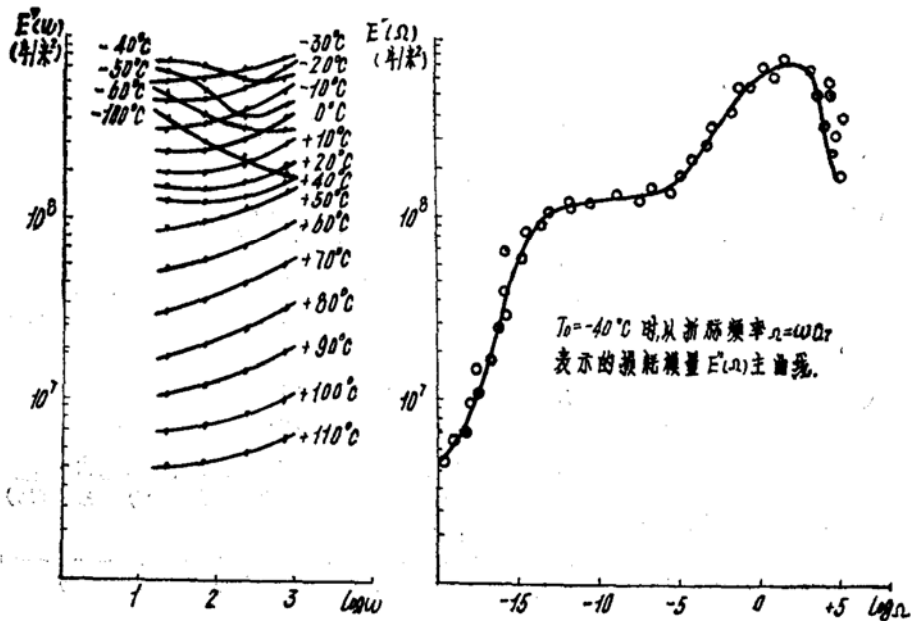


图7 损耗模量主曲线的绘制过程

第四步：绘制水平移动因子 $\log a_T$ 随温度 T 的变化曲线 $\log a_T \sim T$ ，如图5右所示。这里绘出的 $\log a_T \sim T$ 曲线与 $\log E^*(\Omega) \sim \log \Omega$ 主曲线相对应，以便在不同温度情况下使用该主曲线时查用。

按上述方法绘出的复模量主曲线 $\log E^*(\Omega) \sim \log \Omega$ ，及其相应的水平移动因子随温度的变化曲线 $\log a_T \sim T$ 如图5所示。

同理，按上述方法可以绘制出贮存模量主曲线 $\log E'(\Omega) \sim \log \Omega$ 和损耗模量主曲线 $\log E''(\Omega) \sim \log \Omega$ ，如图6和图7所示。只是在取水平移动因子 $\Delta \log a_T$ 时，要对应照顾到 $\log E'(\omega) \sim \log \omega$ 和 $\log E''(\omega) \sim \log \omega$ 两组曲线，一般取二者的平均值或根据具体情况选定。这样绘制出的 $\log a_T \sim T$ 曲线如图8右所示，它不仅适用于贮存模量主曲线和损耗模量主曲线，还适用于应力松弛模量主曲线。

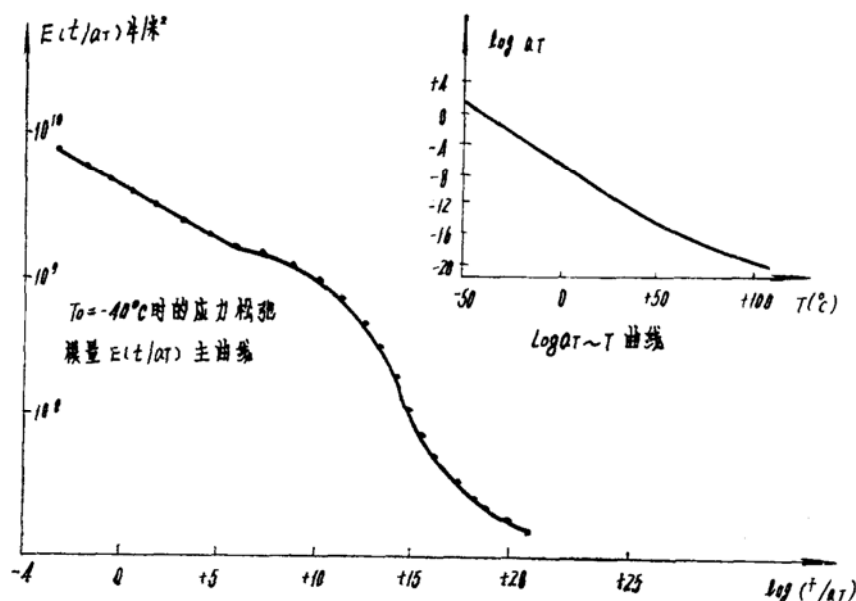


图8 $T_0 = -40^\circ\text{C}$ 时的应力松弛模量主曲线

2. 应力松弛模量主曲线的绘制

我们按近似公式(18)计算应力松弛模量，即

$$E(t) = E'(\omega) - 0.40E''(0.40\omega) + 0.014E''(10\omega) \Big|_{\omega=1/t}$$

上式中的 $E'(\omega)$ ， $E''(0.40\omega)$ 和 $E''(10\omega)$ 分别由贮存模量主曲线（图6）和损耗模量主曲线（图7）直接查得，然后按上式即可计算出应力松弛模量主曲线 $\log E(t/a_T) \sim \log(t/a_T)$ 如图8所示。

上面绘制的应力松弛模量主曲线，是以参考温度 $T_0 = -40^\circ\text{C}$ 得到的。如果在 -40°C 时使用，由相应的 $\log a_T \sim T$ 曲线可知 $\log a_T = 0$ ，则可在该图上直接由时间 $\log t$ 查得相应的应力松弛模量值。如果在其它温度时使用，则需由 $(\log t - \log a_T)$ 才能查得 $\log t$ 时间相应的应力松弛模量值。

五、初步分析与结论

1. 由固体推进剂双芳醚-3的拉伸复模量 E^* 的实验曲线（图4）可见，当频率一定时，

复模量 E^* 随温度 T 的增加而降低, 这是由于温度增加使推进剂变软所致; 当温度一定时, 复模量 E^* 随频率的增加而增加, 因为根据频——温等效原理, 高频(分子来不及舒展变形)相当于低温。

2. 由固体推进剂双芳镁-3的损耗正切 $\tan\delta$ 的实验曲线(图4)可见, 双基推进剂双芳镁-3的玻璃化转变温度 T_g 较高, 大约在 $56^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$, 这时的模量随温度变化上升很快; $\tan\delta$ 随温度 T 的变化曲线存在两个峰值, 即有二次转变存在, 大约在 $-20^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$, 温度降低到二次转变之后, 推进剂才完全进入玻璃态。

由于固体推进剂装药的使用温度一般在 $-40^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$, 已经低于它的玻璃化转变温度, 故其强度性能较好。

3. 由本文绘制的双芳镁-3固体推进剂的各种主曲线可见, 各原曲线水平移动后, 各点的散布基本上在主曲线上或附近, 即各原曲线水平移动后的相互衔接部分基本上是吻合的, 这说明频——温(时——温)等效原理对固体推进剂这样的高填料粘弹物质同样是适用的。

4. 根据 $T_0 = -40^\circ\text{C}$ 时的应力松弛模量主曲线 $\log E(t/a_T) \sim \log(t/a_T)$ 和相应的水平移动因子曲线 $\log a_T \sim T$, 可以得到不同温度情况下, 在宽广时间范围内的应力松弛模量曲线 $[\log E(t) \sim \log t]_{T_0}$ 。有了这条曲线, 我们才能获得推进剂受载后, 在极短时间或极长时间的瞬时模量值, 这对固体推进剂力学性能的研究是十分必要的。

5. 根据 $T_0 = -40^\circ\text{C}$ 的动态复模量主曲线 $\log E^*(\omega a_T) \sim \log(\omega a_T)$ 和对应的水平移动因子曲线 $\log a_T \sim T$, 可以得到不同温度情况下, 在宽广频率范围内的动态复模量曲线 $[\log E^*(\omega) \sim \log \omega]_{T_0}$, 这对研究某些在动载荷作用下的固体推进剂具有重要意义。

6. 我们的实验是在较窄的频率范围(3.5赫芝 $\sim$ 110赫芝)和较宽的温度范围($-100^\circ\text{C} \sim +110^\circ\text{C}$)内进行的, 这样的实验在几个小时内即可完成, 是比较容易实现的。但我们根据频——温等效原理绘出的复模量主曲线, 其频率范围为 10^{-19} 赫芝 $\sim 10^5$ 赫芝, 扩大了近 20 个数量级, 如果要在某个恒定温度下来完成如此宽广频率范围内的实验, 那就很困难了。

同理, 根据时——温等效原理绘出的应力松弛模量主曲线, 把时间范围由原来的 10^0 秒 $\sim 10^2$ 秒扩展到 10^{-3} 秒 $\sim 10^{23}$ 秒, 这对我们是很有意义的, 如果直接做静态试验, 一次试验要在极短时间内或极长时间内完成, 都是很难实现的。

最后应该指出, DDV-Ⅱ-EA 粘弹谱仪测试系统, 不仅适用于研究各种固体推进剂的粘弹力学特性, 还可以用来研究其它各种高分子材料, 如橡胶、塑料等的粘弹力学特性。

本文在编写过程中得到了王元有同志的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- (1) Ward I.M.; Mechanical properties of solid polymers, Wiley-Interscience, 1971.
- (2) Kazuhiko Ninomiya and Jahn D. Ferry; Some approximate equation useful in the phenomenological treatment of linear viscoelastic data, O J, Colloid Sci. 14.36(1959).
- (3) Aklonis Macknight J.J., Mitchelshen W.J.; Introduction to polymer viscoelasticity, Wiley-Interscience(1972).
- (4) Ferry J.D.; viscoelastic properties of polymers, Wiley, New York(1980).