

无机填料浓度对端羟基聚丁二烯弹性的影响

魏 焕 曹

(华东工学院)

摘要: 本文研究了无机填料 NH_4ClO_4 (AP) 的浓度对端羟基聚丁二烯 (HTPB) 单轴拉伸的应力-应变特性、拉伸强度、断裂伸长和拉伸模量的影响。根据 Mooney-Rivlin 方程 和非高斯链的弹性统计理论, 提出了填充弹性体的半经验交联-缠结-非高斯链三相网络模型。理论计算与实验结果基本一致。用扫描电子显微镜观察了试样断裂面的形态, 证实了实验的结论。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 推进剂氧化剂, 力学性质, 聚丁二烯橡胶, 弹塑性, 弹性力学

一、理论模型的建立

根据橡胶弹性的唯象理论, 橡胶形变时的储能函数 W 具有如下形式^[1]:

$$W(I_1, I_2, I_3) = \sum_{i, j, k=0}^{\infty} C_{i, j, k} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j (I_3 - 1)^k \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} I_1(\alpha) &= \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 \\ I_2(\alpha) &= \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \\ I_3(\alpha) &= \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

其中 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 分别是主轴拉伸比。

对各向同性不可压缩弹性体, I_3 为常数。故取 (1) 式前两项得:

$$W = C_{01}(I_1 - 3) + C_{02}(I_2 - 3) \quad (3)$$

单轴拉伸时, $\alpha_1 = \alpha, \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha^{-1/2}$, 其中 α 是单轴拉伸比, 故有:

$$f = dW/d\alpha = 2(C_{01} + C_{02})/\alpha (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (4)$$

f —— 拉伸时的应力

C_{01} —— 与交联链有关的常数^[2-5]

C_{02} —— 与缠结链有关的常数^[2-5]

(4) 式即为著名的 Mooney-Rivlin 方程。通常用于描述中等形变时橡胶弹性体的应力-应变特性。

对非高斯链, 根据自由能与弹性的关系和文献〔6〕, 则下式成立:

$$A(\alpha) = -k_B T \int d^3 R \ln F(\vec{\alpha} \cdot \vec{R}) F(R) \quad (5)$$

式中 A ——形变时的自由能

k_B ——玻尔兹曼常数

$F(\alpha)$ ——链末端距的分布函数

由此可得到非高斯链单轴拉伸时的应力-应变公式〔6〕:

$$f = (\rho RT/M_c) [A + B(3\alpha^2 + 4\alpha^{-1})] (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (6)$$

式中 ρ ——密度

M_c ——交联密度

R ——气体常数

T ——绝对温度

A 、 B ——与高分子链末端距有关的参数

对填充弹性体, 假设:

(1) 填充弹性体各向同性, 且不可压缩,

(2) 填充弹性体网络由交联-缠结-非高斯链三种网络组成,

(3) 交联-缠结网络的弹性满足(4)式, 非高斯链的弹性满足(6)式,

(4) 填充弹性体的弹性等于交联-缠结网络和非高斯链网络弹性之和, 且各个网络具有相同的应变。

由上述假设, 可得到如下形式的填充弹性体单轴拉伸的应力-应变公式:

$$f/2(\alpha - \alpha^{-2}) = C_1 + C_2/\alpha + C_3(3\alpha^2 + 4/\alpha) \quad (7)$$

其中 α ——拉伸比

$$C_1 = C_{01} + (\rho RT/M_c)(A/2)$$

$$C_2 = C_{02}$$

$$C_3 = (\rho RT/M_c)(B/2)$$

令 $f/2(\alpha - \alpha^{-2}) = \langle f \rangle$, 则上式简化为:

$$\langle f \rangle = C_1 + C_2/\alpha + C_3(3\alpha^2 + 4/\alpha) \quad (8)$$

上式即为交联-缠结-非高斯链三网络模型单轴拉伸的应力-应变公式。

二、实验结果和讨论

本研究所用的原料有 HTPB ($\bar{M} = 2636$), AP 的平均粒径为 $139\mu\text{m}$, 分析纯的三乙醇胺以及 T.D.I (2,4 含量为 100%)。填充弹性体的填料浓度分别为 0—70% (重量份数)。每百克弹性体含 87 克 HTPB、11 克 T.D.I 和 2 克三乙醇胺。将称量好的 T.D.I 与 HTPB 混合 5 分钟左右, 然后加入 AP 混合 30 分钟, 再加入三乙醇胺, 真空浇铸。浇铸好的浆料在 80°C 下固化 24 小时。试样拉伸速度为 100mm/min , 温度为 25°C 。

表 1 是实验的拉伸强度和断裂伸长。理论拉伸强度用公式(8), 按实际对应的拉伸比计算所得。界面函数按下式计算〔7〕:

$$\varphi = \rho_f p \phi_v \quad (9)$$

其中 φ ——界面函数 (m^2/cm^3), 表示单位橡胶体积中与填料的接触面积

ρ_f ——填料密度

p ——填料比表面积

ϕ_v ——填料的体积分数

随着 AP 浓度的增加, 拉伸强度逐渐增加, 当 $\phi_w = 30\%$ 时达到最大值。此时 AP 浓度再增

表1 填充弹性体的拉伸特性

AP重量浓度 $\phi_w \%$	相应的 $\phi_v \%$	界面函数 m^2/cm^3	断裂伸长 e_b	拉伸强度 $\sigma_B (MPa)$	理论拉伸强度 (MPa)
0	0	0	1.97 ± 0.08	0.722 ± 0.018	0.707
10	5.1	0.131	1.39 ± 0.09	1.10 ± 0.06	1.09
20	10.8	0.276	1.15 ± 0.08	1.16 ± 0.03	1.14
30	17.2	0.440	1.37 ± 0.09	1.23 ± 0.06	1.19
40	24.5	0.627	1.49 ± 0.07	0.913 ± 0.018	0.871
50	32.7	0.837	1.32 ± 0.03	0.736 ± 0.017	0.707
60	42.2	1.08	1.11 ± 0.10	0.536 ± 0.019	0.567
70	53.1	1.36	0.69 ± 0.14	0.583 ± 0.030	0.614

加, 拉伸强度开始下降, 至 $\phi_w = 60\%$ 时达到最低值。再增加AP浓度, 拉伸强度有所回升。实验表明; 当填料 $\phi_w = 60\%$ 时, 试样出现了屈服。显然这是由拉伸时填料与基材的“脱湿”造成的^[8]。图1是拉伸试样断裂面的扫描电镜照片。当填料浓度较低时, 弹性基材完全包覆住填料; 当填料浓度较高时, 弹性基材已不能完全包覆填料。产生“脱湿”时的填料浓度是弹性基材完全润湿填料的极限浓度, 该浓度由界面函数确定。

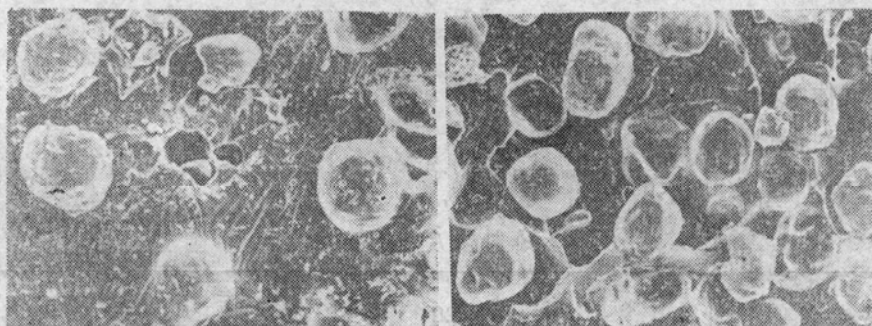


图1 断裂面的扫描电镜
(左- $\phi_w = 20\%$, 右- $\phi_w = 60\%$)

与通常报道^[9-11]不同, 随填料浓度的增加, 断裂伸长开始下降, 随后再增加填料浓度, 断裂伸长有所回升。这与填料与聚合物间的作用有关。对填充复合体, 刚性粒子填料起阻碍伸长发展的作用, 且这种作用与填料和聚合物间的作用成正比^[12]。因此, 随填料的加入, 断裂伸长 e_b 降低, 当 ϕ_w 再增加时, 因粒子填料间的相互作用, 使填料与聚合物间的作用减弱, 即粒子填料阻碍伸长发展的作用减小, 导致 e_b 略有回升。当填料浓度增至 $\phi_w = 60\%$ 时, 断缝伸长迅速下降。这是由于高分子含量急剧减少, 整个体系已失去高分子变形特性。

表2是用最小二乘法拟合得到的(8)式中的各个参数。拉伸模量 E 由下式确定:^[13]

$$E = 3G = 3 \lim_{\alpha \rightarrow 1} \left[\frac{f}{(\alpha - \alpha^{-2})} \right] = 3 \lim_{\alpha \rightarrow 1} 2[C_1 + C_2/\alpha + C_3(3\alpha^2 + 4/\alpha)] \quad (10)$$

表2 公式(8)中的参数

AP浓度 $\phi_w\%$	$C_1(\text{MPa})$	$C_2(\text{MPa})$	$C_3(\text{MPa})$	拉伸模量 $E(\text{MPa})$
0	0.163	-0.0217	-1.15×10^{-3}	0.800
10	0.415	-0.112	-6.45×10^{-3}	1.55
20	0.538	-0.0988	-0.0125	2.11
30	0.634	-0.165	-0.0163	2.13
40	0.245	0.185	-6.55×10^{-3}	2.30
50	0.251	0.78	4.94×10^{-3}	3.38
60	-2.27	2.67	0.0770	5.63
70	-15.4	11.3	0.853	11.2

由表2可以看出,当 $\phi_w > 60\%$ 后,拉伸模量急剧上升,显然此时填料间的相互作用对填充弹性体的拉伸模量起了定性的影响。电镜照片说明,填料浓度较高时,填料之间已相互接触。而填料浓度较低时,填料被弹性基材隔开。显然后者填料间的相互作用要比前者弱得多^[14]。随着填料浓度的增加, C_2 和 C_3 均增加,在三相网络模型中, C_2 仅与缠结链有关, C_3 与非高斯链特性有关。因此,填料的加入使弹性体网络中缠结链和非高斯链的影响加大。

由剪切模量 G 与有效弹性链的关系^[13]:

$$G = (1 - 2h/3)\nu_c RT = \lim_{\alpha \rightarrow 1} \{f/(\alpha - \alpha^{-2})\} \quad (11)$$

式中 ν_c ——单位体积内有效弹性链的摩尔数

R ——气体常数

T ——绝对温度

h ——与网络结构有关的常数,取1或零。可计算出不同填料浓度时的 ν_c 值(表3)。

表3 各填料浓度下的 ν_c ($h=0$)

AP浓度 $\phi_w\%$	0	10	20	30	40	50	60	70
$\nu_c \text{ mol/l}$	0.108	0.209	0.284	0.287	0.309	0.453	0.757	1.51

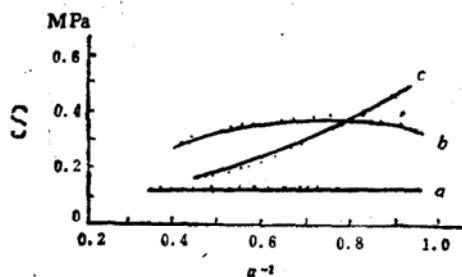


图2 不同填料浓度时的应力-应变曲线
a. $\phi_w = 0$ b. $\phi_w = 0.2$ c. $\phi_w = 0.6$

显然,填料的加入等效于有效弹性链的增加。

图2是各种填料浓度时的实验数据(圆点)和公式(8)拟合的应力-应变曲线(实线)。

由应力-应变曲线和理论拉伸强度可看出,公式(8)的计算结果与实验的结果基本一致。这说明(8)式的函数形式是正确的。

三、结 论

1. 实验结果表明, 填充弹性体的网络可用交联-缠结-非高斯链三相网络模型模拟。
2. 适量的填料能有效地提高填充弹性体的拉伸强度, 且断裂伸长降低不多。
3. 填充体的模量与填料间的相互作用密切相关。

〔致谢〕本实验工作曾得到王德才、余大桂、宋洪昌等同志的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- 〔1〕 于同隐, 何曼君等编: 高聚物粘弹性, 上海科学技术出版社, 1986。
- 〔2〕 Boyer, R.F., Miller, R. L.: *Polymer*, 28, 399-407 (1987)。
- 〔3〕 Boyer, R. F., Miller, R. L.: *Rubber Chem. Technol.* 51, 718 (1978)。
- 〔4〕 Boyer, R.F., Miller, R.L.: *Rubber Chem. Technol.* 50, 798 (1977)。
- 〔5〕 Ferry, J.D.: *Polymer*, 20, 1343-1348 (1979)。
- 〔6〕 Menduina, G., Freire, J.J., et al: *Macromolecules*, 19, 1212-1217 (1986)。
- 〔7〕 刘景江, 侯春荣: 高分子材料科学与工程, 4, 41 (1987)。
- 〔8〕 彭培根, 刘培谅等编: 固体推进剂性能及原理, 国防科学技术大学, 1978。
- 〔9〕 Dolakova-Svehlova, V.: *J. Macromol. Sci. Phys.* B21 (2), 231-242 (1982)。
- 〔10〕 Lee, M.C.H.: *Polym. Eng. Sci.* 25, 909-920 (1985)。
- 〔11〕 Dekkers, M.E.J., Heikens, D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 3808-3815 (1983)。
- 〔12〕 由井浩著, 朱绍男译: 复合塑料的材料设计, 上海科学技术文献出版社, 1986。
- 〔13〕 Smith, T. L.: *Structure-Property Relationships of Polymeric Solids*, Proceedings of the 55-th Meeting of the ACS, Atlanta, 1981, Ed. by Anne Hiltner, New York, Plenum Press, 1983, 22, 419-437。
- 〔14〕 Wu, S.: *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, Inc. 1982, New York。

INTEGRAL OPTIMUM DESIGN OF MISSILES AND SOLID ROCKET MOTORS

Fang Guoyao Guo Ziyong

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics)

Abstract: In this paper, according to the calculation example of air-to-air missile powered by a two-stage solid rocket motor, the integral optimum design of missiles with solid rocket motors is studied. Therefore, the energy model, the mass model of solid rocket motor and the mathematical model of missile and objection are established, and the optimization of nine design variables are conducted successfully based on the optimization theory. The gross weight of missile reduces by 23.3kg. the optimization results show that the models established are correct.

Keywords: Missile, Solid rocket engine, Optimum design

EFFECT OF INORGANIC FILLER CONCENTRATION ON ELASTICITY OF HYDROXY-TERMINATED POLYBUTADIENE

Wei Huancao

(East China Institute of Technology)

Abstract: The effects of NH_4ClO_4 concentration on stress-strain behavior, tensile strength, elongation, tensile moduli of hydroxy-terminated polybutadiene are investigated in this paper. Based on Mooney-Rivlin equation and theory of non-Gaussian statistics a semiempirical crosslink-entanglement-non-Gaussian-chain model of filling elastomers is presented. The calculation results are in accordance with the experimental results well. The rupture formations of samples photographed by electronic-scanning microscope corroborate the experimental results.

Keywords: Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Propellant oxidizer, Mechanical property, Polybutadiene rubber, Elastoplasticity, Elastic mechanics