

高分子溶液理论在固体推进剂中的应用*

邓剑如 王 亚 张玉亭

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 简要介绍了高分子溶液理论, 进行了一些数学上的推导, 并且结合增塑剂研究、键合剂设计及交联网络参数表征等方面的工作, 论述了高分子溶液理论在固体推进剂领域中的应用。

主题词: 固体推进剂, 聚合物化学, 增塑剂, 键合剂

分类号: V512

AN APPLICATION OF POLYMER SOLUTION THEORY TO SOLID PROPELLANTS

Deng Jianru Wang Ya Zhang Yuting

(Hubei Red-star chemical Inst., Xiangfan, 441003)

Abstract: Polymer solution theory and its mathematical expression are briefly introduced. According to the research on plasticizer, bonding agents and characterization of crosslinking-net, the application of polymer solution theory to solid propellants is discussed in the paper.

Subject terms: Solid propellant, Polymer chemistry, Plasticizer, Bonding agent

1 引 言

固体推进剂不论是其研制过程, 还是在其成品状态下, 都存在高分子溶液现象。例如: 预聚体结构分析、溶胀法测定网络结构、增塑剂和键合剂的应用等, 都包含有高分子溶液的范畴。本文从固体推进剂典型的高分子溶液现象出发, 简要介绍高分子溶液学的有关部分, 并论述其在固体推进剂中的应用。

2 在固体推进剂增塑剂中的应用

固体推进剂中的增塑过程, 就是高分子粘合剂与增塑剂混合后形成分子分散的溶液。增塑剂分子按随机规律分布在大分子之间, 削弱了大分子间的相互作用力。当增塑剂与聚合物基团之间无显著能量作用时, 即产生稀释效应, 增塑过程的推动力主要来自熵的增加。当聚合物大分子链中含有极性基团, 则与增塑剂分子产生溶剂化作用, 从而产生屏蔽效应, 增塑过程的推动力主要来自热焓的变化。还有理论阐述增塑剂的作用机制是大量小分子的加入, 增加了高分子链段运动所需要的自由体积^[1]。

2.1 Flory-Huggins 理论简介

* 本文1995年12月4日收到, 修改稿1996年4月10日收到

Flory-Huggins 理论^[2]也叫格子模型理论。基本假设是：a. 溶液内部可分为许多小格子，每个格子周围有一定数目的格子与之相连；b. 每一个高分子链，有 x 个完全无限制旋转的链节；c. 每个链与溶液分子的体积相同，都占一个格子；d. 链在溶液中的排列是完全无序的，所有构象出现的几率均相同；e. 同一个高分子相邻的链节必须占据相邻的格子。

根据上述假设，得到高分子溶液混合熵变 ΔS_M 和混合焓变 ΔH_M 为：

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2) \quad (1)$$

$$\Delta H_M = n_1 \Phi_2 \chi_1 RT \quad (2)$$

式中： R ——普适气体常数

n_1, n_2 ——溶剂和高分子溶质摩尔数

Φ_1, Φ_2 ——溶剂和高分子溶质体积分数

χ_1 ——溶剂与溶质相互作用参数

将式 (1)、式 (2) 代入吉布斯自由能公式，则：

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = RT[n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + n_1 \chi_1 \Phi_2] \quad (3)$$

根据在平衡体系中各组份在各相中的偏摩尔自由能相等的原则，对式 (3) 两次求偏导，可以得到高分子溶液产生相分离的条件：

$$\chi_{1c} = (1 + \sqrt{x})^2 / 2x \quad (4)$$

$$\Phi_{2c} = 1 / (1 + \sqrt{x}) \quad (5)$$

式中： χ_{1c} ——相分离临界点处溶剂与溶质相互作用参数；

Φ_{2c} ——相分离临界点处高分子溶质体积分数；

x ——高分子溶质摩尔体积与溶液摩尔体积比。

从式 (4) 可以看出，随着 x 增大，即聚合物分子量增大， χ_{1c} 减小并趋近于 0.5，从式 (5) 可以看出，随着聚合物分子量增大， Φ_{2c} 减小并趋近于零，这与实验中分子量越高，越容易产生相分离的结论是一致的。

另外，根据 Hildebrand 溶度参数概念，混合焓变为：

$$\Delta H_M = V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad (6)$$

式中： V_M ——高分子溶液体积； δ_1 ——溶剂的溶度参数； δ_2 ——溶质的溶度参数。

把式 (4) 代入式 (2)，并与式 (6) 联立并化简，得：

$$\Delta \delta^2 = \frac{RT_c \cdot (1 + \sqrt{x})^2}{2\bar{V}_1 \cdot x} \quad (7)$$

上式即高分子溶液产生相分离的判据。对于给定的高分子溶液体系，可估算使用温度 T_c ；对于给定的高分子材料及其溶液体系的使用温度，可以估算出所需溶剂的溶度参数 δ_1 。

2.2 固体推进剂中增塑剂的相容性

固体推进剂中增塑剂的相容性是个普遍存在的问题，目前人们对推进剂中组分相容性的评价还只得到目测水平上定性结论。为此，尝试引入高分子溶液理论和相图的概念，对推进剂增塑剂相容性进行规律性研究。

增塑体系相图如图1所示，横坐标为体系组成，即高分子溶质体积分数，纵坐标为温度，

或相应的相互作用参数 χ_1 。在最高临界温度 T_c 以上, 两组份以任意比例混溶; 在 T_c 以下, 组份有限混溶, 即分成两相, 一相实际上是纯溶剂, 即析出来的增塑剂, 另一相是超浓高分子溶液。 ϕ_2 与 T 的关系曲线分成两区域, 即一个为增塑剂在聚合物中相容区 (空白区), 另一个为相分离区 (阴影区)。所以, 可通过实验, 绘出给定体系的相图, 用来判断该体系的相容性, 或划定使用条件。

增塑体系是一种特殊的高分子溶液, 虽然两者在微观结构和宏观现象上有所不同, 但两者的热力学性质是一致的。式 (7) 可以作为增塑体系产生相分离的判据。但应注意研究推进剂加工阶段增塑体系时, 高分子组份只考虑预聚体; 但是研究推进剂成品中增塑体系时, 高分子组份应为固化体系。

采用式 (7), 可以计算出给定高分子/增塑剂体系的相分离临界温度, 即图1中峰值温度 T_c 。如果 T_c 小于推进剂最低使用温度, 那么增塑剂在使用温度区域内是相容的; 如果 T_c 大于推进剂最低使用温度, 那么在某温度处会发生相分离, 这是评价增塑剂相容性的判据。

如果已知推进剂最低使用温度, 采用式 (7) 可以估算出 $\Delta\delta$ 值, 这是选择增塑剂的重要判据。

2.3 应用实例

双基推进剂主要组分是硝化纤维素和硝化甘油。在其贮存过程中, 常常发生硝化甘油向绝热层的迁移, 严重影响火箭的性能。已知硝化纤维素和硝化甘油的溶度参数分别为 $23.53 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 和 $23.146 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, 硝化甘油的摩尔体积 $\bar{V}_1$ 为 $142.68 \text{ (cm}^3/\text{mol})$ 。设定硝化纤维素的相对分子质量在10000数量级或 $x \approx 100$, 计算出 T_c 为 4.2 K 。

T_c 计算值远远低于推进剂的使用温度, 那么因为热力学不相容而产生硝化甘油析出并扩散进绝热层的可能性是不存在的。产生迁移的主要原因是绝热层中不饱和聚酯中有大量电子给予体, 而硝化甘油有大量的电子接受体, 因此两者之间有强烈的静电吸引力。有人通过改变聚酯结构, 减小静电引力, 从而减弱了硝化甘油的迁移, 取得了良好效果^[3]。有人用硅橡胶代替不饱和聚酯作双基药柱的包覆材料, 硝化甘油的迁移量由3.4%减少至0.28%^[4], 这从另一方面证实了相容性判据的正确性。

3 在固体推进剂键合剂研究中的应用

键合剂作用机制是在固体填料与粘合剂基体间形成一个高模量界面层, 均匀地传递应力, 并阻止微裂纹向填料表面扩张, 防止脱湿的发生。在基体相极性不大的丁羟推进剂中, 常使用极性小分子键合剂, 能获得良好的效果。而在基体相极性大的 NEPE、GAP 推进剂中, 这种小分子极性键合剂因溶解于粘合剂中, 难以作用到填料表面而失效。近年来美国学者 Kim 发明了中性聚合物键合剂 NPBA^[5], 能有效地改善这类推进剂的力学性能。Kim 研究 NPBA 的两个最基本的原则是: NPBA 与填料有极强的亲和力及 NPBA 在粘合剂预混药浆中有适当的溶解性。在较高的温度下, NPBA 预先溶解在预混药浆中, 当加入填料并降温至混合温度时,

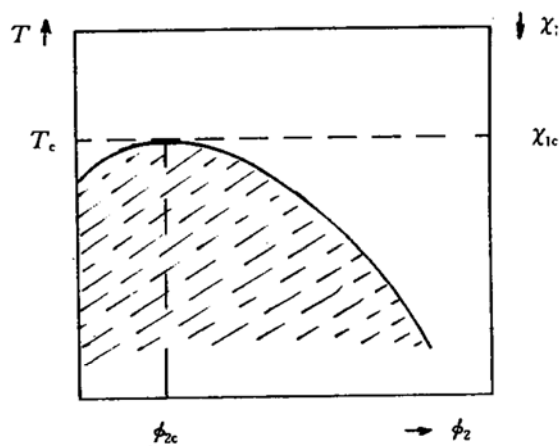


Fig. 1 The phase diagram of plasticizer-polymer

NPBA 产生相分离, 附集在极性填料表面, 并与固化剂反应形成高模量界面层。

3.1 Flory-Krigbaum 理论简介

Flory-Krigbaum 理论也叫线团理论^[2]。其基本假设是: ④ 高分子链在溶液中是线团状链段云, 稀疏地分布在溶液中, 彼此独立成为微观不连续体系; ⑤ 在每个球形分子链内部, 链段的分布也是不均匀的, 呈径向高斯分布; ⑥ 线团与线团之间相互交叠的几率很小, 每个线团均有自己的有效占领区, 称做排除体积, 排除体积与溶剂和温度有关。

根据上述假设, 得到溶液混合熵为:

$$\Delta S_m = - Rn_2(\ln\Phi_2 - \frac{Nu}{2\bar{V}_1x}\Phi_1) \quad (8)$$

式中: N ——阿佛加德罗常数; u ——一个高分子线团在溶液中的排除体积; x ——聚合物与溶剂的摩尔体积比。

当高分子溶液处在 Θ 状态时, 即相分离临界点时, 链段云缩小成数学意义上的“点”, 即 $u=0$, 那么这时 ΔS_m 可表示为:

$$\Delta S_{MC} = - Rn_2\ln\Phi_2 \quad (9)$$

3.2 NPBA 溶解性判据的建立

NPBA 只占预混药浆总量的 0.1%~1.0%, 处在稀溶液的浓度区间, 可用 Flory-Krigbaum 理论来处理。另外, 选择溶剂时, 要考虑溶度参数相近、极性相近及亲电亲核性匹配等原则, 所以在计算溶液混合焓变时, 只考虑溶度参数显然是不够的。同时, 当高分子溶液很稀时, 高分子间的作用力大为减小。所以, 用一个总的系数 K 来修正上述两方面的偏差, 是合理的, 即:

$$\Delta H_M = V_M\Phi_1\Phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2K \quad (10)$$

将式 (8) 和式 (10) 代入吉布斯自由能公式, 即:

$$\Delta G_M = V_M\Phi_1\Phi_2\Delta\delta^2K + n_2RT[\ln\Phi_2 - N \cdot u\Phi_1/2\bar{V}_1x] \quad (11)$$

当处在相分离临界点时, ΔG_M 对 Φ_1 、 Φ_2 的两次偏导数应为 0, 即:

$$\partial(\partial\Delta G_M)/(\partial\Phi_1\partial\Phi_2) = 0 \quad (12)$$

经推导并化简, 式 (12) 为:

$$\Delta\delta^2 = K' \cdot \frac{T_c}{M_n\Phi_2} \quad (13)$$

式中: $K' = (-R\rho_2/2k)$ ——待定系数, 可通过实验测得; $\Delta\delta$ ——所设计 NPBA 与预混药浆溶度参数差; T_c ——NPBA 产生相分离的临界温度; M_n ——NPBA 相对分子质量; Φ_2 ——NPBA 用量, 即占预混药浆的体积分数。

式 (13) 把 NPBA 溶度参数及相对分子质量与使用温度及用量有机地联系在一起, 既可为设计 NPBA 提供依据, 又可为已定 NPBA 的使用选定条件。

4 在交联网络结构表征中的应用

固化反应后形成的交联网络弹性体, 不能再溶解在溶剂中, 但可以溶胀。溶剂分子渗透进去后, 弹性体产生弹性形变, 弹性力阻止进一步渗透, 最后达到溶胀平衡, 示意图见图 2。定义溶胀比 Q 为溶胀平衡时体积与溶胀前体积之比, 联系图 2, 则有:

$$Q = \lambda^2 \quad (14)$$

溶胀自由能为:

$$\Delta G_s = \Delta G_M + \Delta G_{e1} \quad (15)$$

式中前项是溶胀过程中混合自由能, 同式 (3), 后项为弹性自由能, 根据 Flory 橡胶弹性理论, 推导出弹性自由能如下:

$$\Delta G_{e1} = 0.5NkT[\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3] \quad (16)$$

式中: N 为单位体积中相邻两交联点之间链的数目, 即有效链数目; λ_1 、 λ_2 、 λ_3 为三维伸长率。

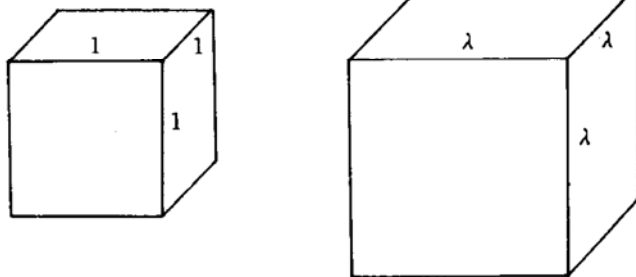


Fig. 2 The swelling of crosslinked polymer

设定高聚物密度为 ρ_2 , 交联密度为 $\bar{M}_c$, 可知单位体积中有效链数目为:

$$N = \frac{\rho_2}{\bar{M}_c} N^\circ \quad (17)$$

把式 (17) 代入式 (16), 由于交联体各向同性, $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$, 可得

$$\Delta G_{e1} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\rho_2}{\bar{M}_c} \cdot RT(\lambda^2 - 1) \quad (18)$$

注意 $\Phi_2 = \frac{1}{Q} = \frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{(1+n_1V_1)}$, 即: $\lambda = (1/\Phi_2)^{1/3}$, 代入式 (18), 再将结果和式 (3) 代入式 (15), 得:

$$\Delta G_s = RT[n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + \chi_1 n_1 \Phi_2 + \frac{3}{2} \cdot \frac{\rho_2}{\bar{M}_c} (\Phi_2^{-2/3} - 1)] \quad (19)$$

当处于溶胀平衡状态时, 偏摩尔自由能为 0, $(\partial \Delta G_s / \partial n_1)_{T, p, n_2} = 0$

$$\text{即: } RT[\ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi_1 \Phi_2^2 + \rho_2 \bar{V}_1 \Phi_2^{1/3} / \bar{M}_c] = 0 \quad (20)$$

当交联密度较低时, Φ_2 很小, 则:

$$\ln(1 - \Phi_2) \approx -\Phi_2 - \frac{1}{2}\Phi_2^2 \quad (21)$$

把式 (21) 代入式 (20), 整理得:

$$(\bar{M}_c - \rho_2 \bar{V}_1) \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) = \Phi_2^{-5/3} = Q^{5/3} \quad (22)$$

利用式 (22) 可通过测量溶胀比, 来测量交联密度 $\bar{M}_c$ 。在测量推进剂粘合剂基体溶胀比时, 溶胀前体积的取值应减去填料及增塑剂的体积。

参 考 文 献

- 1 科兹洛夫 Л В 等著, 张留城译. 聚合物增塑原理及工艺. 北京: 轻工业出版社, 1990
- 2 陈叔耀. 高分子溶液. 武汉: 武汉大学出版社, 1993
- 3 Agrawal J P. Qualitative assessment of nitroglycerin migration from double-base and composite modified double-base rocket propellants: concepts and methods of prevention. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1993, 18: 106~110
- 4 张春英, 王新华. 自由装填式装药在使用过程中的质量控制要求. 航天工业总公司第三信息网, 1995
- 5 Kim C S. Filler reinforcement of polyurethane binder using a neutral polymeric bonding agent. U.S.P 4,915,755, 1990