

聚氨酯推进剂的温度湿度老化有限元分析*

朱智春 蔡 峨

(北京航空航天大学宇航学院, 北京, 100083)

摘 要: 基于 Fick 质量迁移理论, 采用有限元素法, 分析固体推进剂药柱中水分的扩散; 基于化学反应动力学, 分析饱和聚氨酯推进剂中的水解和热降解反应所引起的粘合剂交联密度的变化, 进而计算温度、湿度条件对长期贮存该类推进剂模量的影响。

主题词: 有限元法, 老化, 温度影响, 湿度影响, 聚氨酯推进剂

分类号: V512.3

THE FEM OF TEMPERATURE AND HUMIDITY AGING ON POLYURETHANE PROPELLANT

Zhu Zhichun Cai E

(School of Astronautics, Beijing Univ. of Aeronautics and Astronautics, Beijing, 100083)

Abstract: Based on Fickian mass transport theory, water diffusion in a solid propellant grain is analyzed with the finite element method (FEM). Based on chemical kinetic approach, the change of the binder crosslink density caused by hydrolysis reaction and thermal degradation in the saturated polyurethane (PU) propellant is analyzed and the change of the modulus caused by ambient temperature and humidity is calculated.

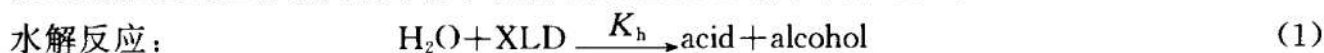
Subject terms: Finite element method, Aging, Temperature effect, Humidity effect, Polyurethane propellant

1 引 言

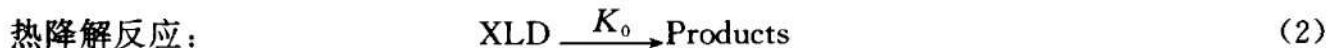
固体推进剂的老化机理涉及粘结剂聚合物的断链降解、氧化交联、后固化和组分迁移及氧化剂-粘结剂界面“脱湿”等等。交联密度与模量的变化可作为推进剂老化程度的特征量^[1,2]。在影响推进剂老化的众多因素中, 环境温度与湿度具有重要的作用。本文基于 Fick 质量迁移理论, 采用有限元素法, 分析了固体推进剂药柱中水分的扩散, 并基于化学反应动力学, 分析了饱和聚氨酯推进剂中由水解和热降解反应所引起的粘结剂交联密度的变化, 进而计算了温度、湿度条件对长期贮存该类推进剂模量的影响。

2 理论模型

聚氨酯推进剂贮存期间的水解和热降解反应机理可简单描述如下^[3]:



* 收稿日期: 19960716, 修回日期: 19961101, 本课题为航空科学基金资助项目



反应引起的水的浓度和交联密度变化:

$$\frac{dC}{dt} = -K_h \gamma C \quad (3)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = -K_0 \gamma - K_h \gamma C \quad (4)$$

式中: XLD 为酯基, C 为水的浓度, γ 为推进剂交联密度。 K_h 、 K_0 分别为水解和热降解反应速度。

温度升高, 反应速度加快, 温度对反应速度的影响满足 Arrhenius 关系式:

$$K = A_k \exp(-E_k/RT) \quad (5)$$

A_k 为指前因子, E_k 为反应活化能, R 为气体常数, T 为温度。

假设水在推进剂中扩散, 其扩散速度是各向同性的。恒温条件下, 水的扩散率为常数, 即仅为温度的函数。由 Fick 第二定律, 式 (3) 改写为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C - K_h \gamma C \quad (6)$$

式中 D 为水的扩散率, 且

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad (7)$$

D_0 为指前因子, E_d 为具有能量因次的参量。

由于水在壳体、绝热层和推进剂中的溶解度不同, 因此, 水的浓度在粘结边界不连续。为了保证求解变量在整个求解区域连续, 根据 Henry 定律, 引入等效分压变量 p :

$$p = C/S \quad (8)$$

S 为溶解度, 且

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (9)$$

S_0 为指前因子, ΔH_s 为具有能量因次的参量。式 (6) 化为

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 p - K_h \gamma p \quad (10)$$

初始条件: $p(\Omega, 0) = p_0$ Ω 为求解区域

边界条件: $p(\Gamma, t) = p_r$ Γ 为区域边界

根据变分原理, 推导得单元有限元刚度方程:

$$([K_1] + [K_2])\{p\} + [H]\left\{\frac{\partial p}{\partial t}\right\} = 0 \quad (11)$$

采用 Galerkin 差分格式得:

$$(2[K_1] + 2[K_2] + \frac{3}{\Delta t}[H])\{p\}_2 = (\frac{3}{\Delta t}[H] - [K_1] - [K_2])\{p\}_1 \quad (12)$$

计算采用平面等参数单元, 这时单元坐标和等效分压分别表示为:

$$x = [N]\{x_i\} \quad y = [N]\{y_i\} \quad p = [N]\{p_i\}$$

式 (12) 中 $\{p\}_1$ 和 $\{p\}_2$ 分别为时间步长 Δt 前后瞬时单元节点处的等效分压列阵。其他矩阵分别为:

$$[K_1] = \int_{s_e} \left(\left\{ \frac{\partial N}{\partial x} \right\} \left[\frac{\partial N}{\partial x} \right] + \left\{ \frac{\partial N}{\partial y} \right\} \left[\frac{\partial N}{\partial y} \right] \right) ds$$

$$[K_2] = \int_{s_e} \frac{K_b \bar{\gamma}}{D} \{N\} [N] ds \quad \bar{\gamma} \text{ 为单元内平均交联密度}$$

$$[H] = \int_{s_e} \frac{1}{D} \{N\} [N] ds$$

面积积分可用高斯积分法求得。由式(4)可求得各节点处的交联密度:

$$\gamma_i = \gamma^0 \exp[(-K_o - K_n C_i)t] \quad (13)$$

式中 γ^0 为推进剂初始交联密度。

3 算 例

假定某型号饱和聚氨酯推进剂在正常固化期间, 固化反应充分, 贮存期间无后固化反应和氧化交联反应, “脱湿” 等因素也暂不考虑。分析温度、湿度条件对推进剂模量的影响以及在年平均温度 25°C、相对湿度 80%RH (南方某地) 和年平均温度 10°C、相对湿度 55%RH (北方某地) 的环境下长期贮存时, 推进剂模量的老化。

由于壳体材料中水的扩散率远小于推进剂中水的扩散率, 认为空气中的水分沿药柱内孔表面向药柱内部扩散。

推进剂中水的扩散率、溶解度参数为: $D_0 = 1.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_d = 7394 \text{ J/mol}$, $S_0 = 8.3 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$, $\Delta H_s = -34097 \text{ J/mol}$ 。推进剂中水解、热降解反应速度参数为: $A_{k_0} = 7.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $E_{k_0} = 105156 \text{ J/mol}$, $A_{k_n} = 1.98 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$, $E_{k_n} = 94174 \text{ J/mol}$ 。推进剂模量与交联密度的关系^[3]:

$$E = 3.2 \times 10^5 \exp(0.073409\gamma)$$

E 和 γ 单位分别为 Pa 和 mol/m^3 。计算结果如下: 图 2 为在相对湿度 0%RH、温度分别为 -20°C, 10°C, 25°C, 40°C 环境下, 推进剂相对模量随贮存时间的变化曲线; 图 3 为在 25°C 相对湿度分别为 0%, 10%, 40%, 80%RH 环境下, 推进剂相对模量随贮存时间的变化曲线; 图 4 和图 5 分别为在年平均温度 25°C 和 10°C、相对湿度 80%RH 和 55%RH 环境下贮存 10 年, 药柱横截面推进剂相对模量等值线。

4 结 论

(1) 贮存环境温度越高, 湿度越大, 推进剂模量下降越快。

(2) 由于湿度扩散影响, 药柱内部存在模量梯度。在高温、高湿环境下, 推进剂模量明显下降。在平均室温 25°C、相对湿度 80%RH 条件下贮存 10 年, 推进剂模量下降 50%左右。

(3) 由于后固化反应和氧化交联反应都将导致推进剂交联密度的增加, 如果贮存期间存在这两类反应, 则推进剂模量下降速度将变得缓慢, 甚至会出现随时间逐渐增大的情况。

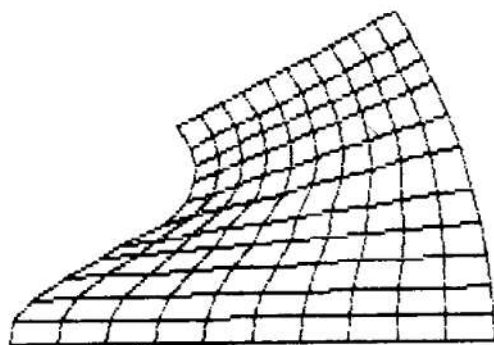


Fig. 1 The cross section segment of the grain

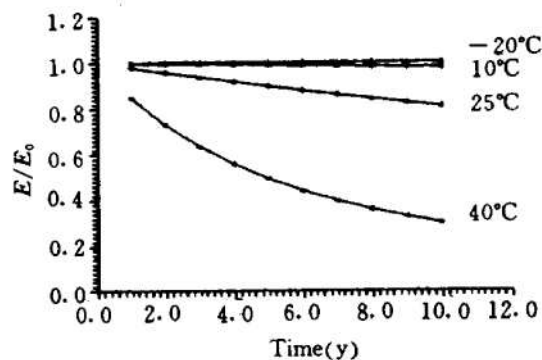


Fig. 2 Temperature aging of the relative modulus

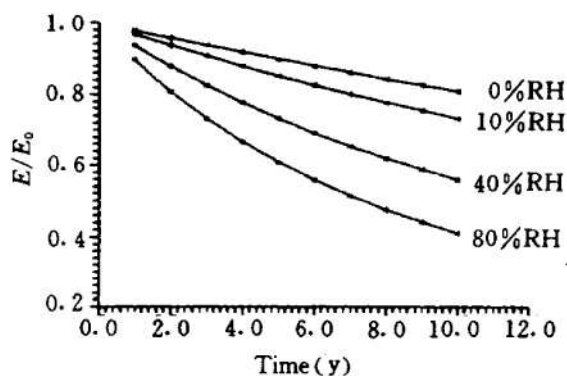


Fig. 3 Humidity aging of the relative modulus

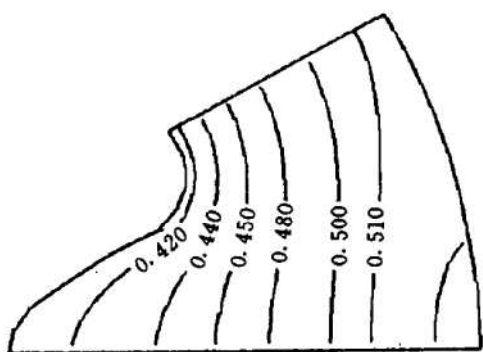


Fig. 4 Relative modulus contours at 10 years (25°C, 80%RH)

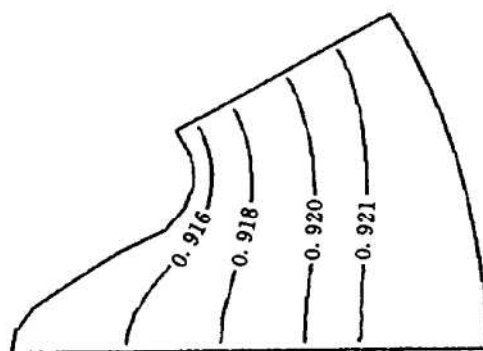


Fig. 5 Relative modulus contours at 10 years (10°C, 55%RH)

参 考 文 献

- 1 Bills K W, et al. The chemical kinetic approach to service life prediction of propellant systems. AIAA 79-1243
- 2 Valanis K C, et al. Deformation kinetics of aging materials. Polymer, 1983, 24: 155~157
- 3 Wadiak D T, et al. A finite element methodology to predict age-related mechanical property and structural performance changes in high performance polymers. Int J Numer Meths Engng, 1990, 29
- 4 Murch G E, et al. Diffusion in crystalline solids. Academic Press Inc, 1984