

复合固体推进剂过渡相 (中间相)力学模型^{*}

庞爱民

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘要: 在总结归纳复合固体推进剂力学性能研究的基础上, 吸取键合剂作用模型的优点, 结合新近提出的网络与形态结构理论, 并引入颗粒充填复合材料中的成熟理论, 提出了一个描述复合固体推进剂力学性能的过渡相(中间相)模型。通过力学、数学推导建立了复合固体推进剂的结构因素与力学性能表征参数(σ , ϵ)的定性关系, 这与验证实验及前人的结果基本一致。其中提出的关于过渡相模量与基体模量匹配的调节方法, 为进一步提高复合固体推进剂的力学性能提供了一条新的技术途径。

主题词: 复合推进剂, 力学性能, 数学模型

分类号: V435.13

MECHANICAL MODEL OF MESOPHASE IN COMPOSITE SOLID PROPELLANTS

Pang Aimin

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

Abstract: Basing on the results of investigations on the mechanical properties of composite solid propellants, combining with the quintessence of Bonding Agent Function Model, the advanced theory of network and morphology and the mature theory of particulate filled composite materials, a mesophase (interphase) mechanical model of composite solid propellants was put forward. The quantitative relationship between the structure factors of propellants and the mechanical characteristic parameters (σ , ϵ), which conforms well with the results of verifying tests and previous experiments was established by mechanics and mathematics deducing. The method of tailoring the ratio of mesophase modulus to matrix modulus provides a new technique approach to further enhance the mechanical properties of composite solid propellants.

Subject terms: Composite Propellant, Mechanical performance, Mathematical model

1 引言

在复合固体推进剂发展的几十年里, 推进剂化学家们在固体填料与粘合剂相的相互作用等方面进行了不懈努力, 取得了惊人的进展^[1~6]。具有代表性的如: Oberth 的键合理论^[6], Kim 关于用于极性粘合剂体系的中性聚合物键合剂(NPBA)的半经验半定量分子设计^[3], 以及最

* 收稿日期: 1997-11-27, 修回日期: 1998-04-06

近的关于 HTPB 推进剂的网络和形态结构调节的构想与实践^[4,5], 为复合固体推进剂力学性能的调节开辟了新途径。但是关于复合固体推进剂的力学模型人们却少述及。仅有的键合剂作用模型可以定性解释一些键合剂的作用效果或单向拉伸实验结果, 但对于动态性能、不同的键合剂的作用效果、网络调节剂及填料参数变化的影响则无法圆满解释。本文在吸取键合剂作用模型之优点的基础上, 结合新近提出的网络与形态结构理论, 并引入颗粒充填复合材料中的成熟理论, 提出了复合固体推进剂的过渡相(中间相)力学模型。

2 复合固体推进剂过渡相(中间相)力学模型的物理基础

在复合固体推进剂中, 一般来讲, 氧化剂填料与粘合剂基体的粘接不良, 在未找到有效的键合剂前, 人们采用化学包覆氧化剂的手段来改善界面粘结。研究表明, 选用适当的包覆剂, 在一定的含量时, 力学性能显著提高。

复合固体推进剂中使用的有效键合剂可以分成两种类型, 一种本身是高分子量, 另一种是可以转化为高分子量。有效的键合剂必须达到某一含量, 低于此含量则效果不佳, 而高于此含量则作用效果不变或变差; 对于不同类型的键合剂(化学结构不同), 作用效果也不同。

(1) MAPO 是作为一种小分子键合剂加入到 HTPB/AP 推进剂中的, 其作用是在 AP 表面上发生酸性开环聚合, 形成一个聚合物包覆层, 实际上已转化为高分子键合剂;

(2) 本身就是高分子键合剂的有: N8、MT-4、PAM 和 PAZ 等; Kim C S 发明的中性聚合物键合剂(NPBA)更是其中的代表。

各种助剂对 HTPB/AP 推进剂的动态力学损耗的影响, 研究发现: 在复合固体推进剂的动态力学谱中出现了两个转变峰, 宏观上讲, 复合固体推进剂中除了基体相和填料相外, 还存在第三相; 键合剂的加入降低了推进剂的全温度频损耗峰^[7]; 扩链剂的加入(尤其在 HTPB 和聚氨酯推进剂中)引起了损耗的显著增加(特别是在常温段以上)。归纳起来可认为:

(1) 键合剂的最终作用效果是在氧化剂表面(或周围)形成一个“高模量层”, 这是 Oberth 理论的精髓。不同的键合剂种类、含量乃至高分子键合剂和包覆剂都是为了达到这一目的。当然所形成的“高模量层”的物理、化学以及物理机械性能与填料和粘合剂都不完全相同;

(2) 键合剂的加入降低了动态力学损耗, 这是因为粘合剂基体与填料通过键合剂的良好作用限制了自身分子的运动性, 填料与基体的相互作用越强, 这种限制作用就越显著。但是宏观性能(单向拉伸力学性能)最好的键合剂, 动态力学损耗降低并不是最大, 说明最优的单向拉伸力学性能, 不仅要求基体与填料间的相互作用要强, 而且还有其它重要的因素^[7];

(3) 扩链剂的加入在一定程度上降低了化学交联密度, 虽然降低化学交联密度可以使动态损耗上升, 但实际计算表明在推进剂中少量扩链剂的加入使化学交联密度改变较小, 不至于产生损耗的大幅度变化。因而扩链剂的加入可能增加附加的机制使推进剂动态损耗大幅度上升。可见, 键合剂和扩链剂可能对推进剂中填料与基体之间存在特殊作用; 本文借用复合材料中的研究成果, 提出了复合固体推进剂的过渡相(中间相)力学模型(见图 1)。

3 复合固体推进剂过渡相(中间相)力学模型

3.1 物理模型

根据典型的复合固体推进剂(HTPB/AP, PU/AP 或 NEPE 等)的化学组成特点, 模型简化假设如下:

(1) 填料(氧化剂和金属粉)颗粒为球形, 且均匀分散于基体中, 无结团(或聚集)现

象;

(2) 对于非极性或弱极性的基体的复合推进剂 (如 PU, HTPB 等), 过渡相的组成为推进剂组分中的极性添加剂 (如键合剂、防老剂、扩链剂等) 的富集区; 对于强极性粘合剂体系如 NEPE, CMDB 推进剂等, 该相组成为键合剂, 部分添加剂 (扩链剂、防老剂、固化剂和增塑剂等) 的富集区;

(3) 在分析力学行为时, 各相单元考虑, 不考虑相间协同作用;

(4) 取单颗粒体积元考虑复合物的形变行为时, 其各相同性, 则可简化为三层板模型, 见图 2。

3.2 化学结构模型

根据假设, 对不同类型的粘合剂体系 (分极性和非极性) 可建立如下化学结构模型 (见图 3)。

3.3 数学模型

在上述三层板简化物理模型的基础上, 再作如下假设: (1) 填料为虎克体, 满足 $\sigma = E \cdot \varepsilon$; (2) 过渡相和粘合剂相为线性粘弹体: 满足 $\sigma = E(t) \cdot \varepsilon$, 为简化起见, 下文中 $E_i(t)$ 和 $E_m(t)$ 分别简写为 E_i 和 E_m 。

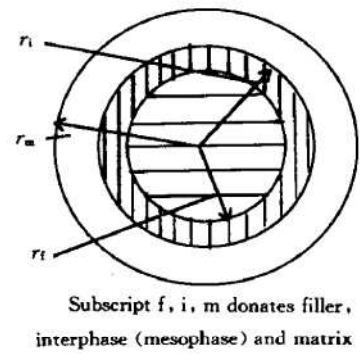


Fig. 1 Diagram of mesophase model

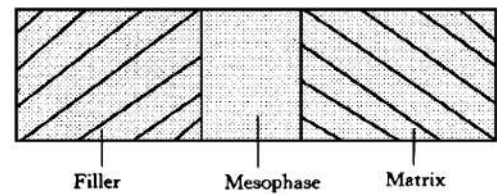


Fig. 2 Simplified physical model

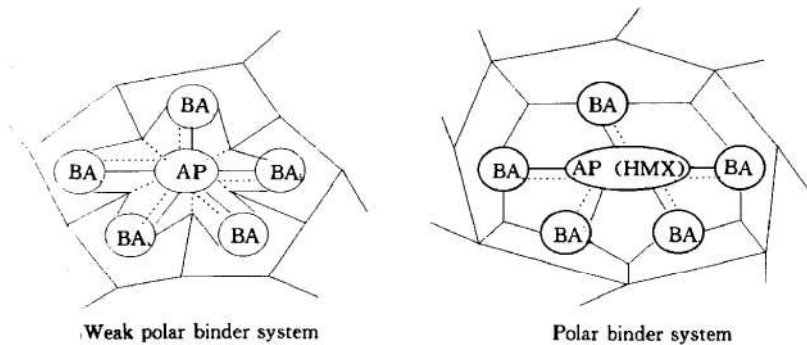


Fig. 3 Chemical structure model of solid propellant

— for chemical bond; --- for physical interaction

因而从力学角度看, 可视为串联结构, 有: $\Delta l = \Delta l_f + \Delta l_i + \Delta l_m$, 即:

$$\varepsilon = \frac{V_f \times \sigma_f}{E_f} + \frac{V_i \times \sigma_i}{E_i} + \frac{V_m \times \sigma_m}{E_m} \quad (1)$$

其中 $\sigma_f = \sigma_i = \sigma_m$, V_f, V_i 和 V_m 分别为填料、中间相和基体的体积分数。

现设: σ_m^s 为基体破坏强度, σ_i^s 为过滤相破坏强度, σ_{if}^s 为填料与过滤相界面粘接强度。

$$\sigma_m^s = (E_m + p)/c \quad (2) \quad \sigma_i^s = (E_i + p)/c \quad (3)$$

$$\sigma_{if}^s = ((4\pi C_{Ta} E_i)/(3r))^{0.5} = k \cdot E_i^{0.5} \quad (4)$$

式中 $k = (4\pi C_{Ta}/(3r))^{0.5}$

其中 p 为环境压力; C 为应力集中系数; C_{Ta} 为单位表面的破坏能; r 为填料颗粒半径。

则推进剂破坏强度为 $\min \{\sigma_m^s, \sigma_i^s, \sigma_{if}^s\}$, 现分别讨论如下:

①若 $\min \{\sigma_m^s, \sigma_i^s, \sigma_{if}^s\} = \sigma_m^s$, 则:

$$\epsilon = \frac{V_f \sigma_m^s}{E_f} + \frac{V_i \sigma_m^s}{E_i} + \frac{V_m \sigma_m^s}{E_m}, \text{此时要使 } \epsilon \text{ 最大, 有:}$$

$$\max \epsilon = \max \left\{ \frac{V_f \sigma_m^s}{E_f} + \frac{V_i \sigma_m^s}{E_i} + \frac{V_m \sigma_m^s}{E_m} \right\}, \text{将 } \sigma_m^s \text{ 表达式代入得:}$$

$$\max \epsilon = \max \left\{ \frac{V_f \sigma_m^s}{E_f} + \frac{V_i E_m}{C E_i} + \frac{V_i P}{C E_i} + \frac{V_m}{C} + \frac{V_m P}{C E_m} \right\}$$

由于 E_f 相当大, 故第一项近似为零, 文献[12]研究表明, 在高填充复合物中 V_i 可高达 V_m 的四分之一以上, 因而, 此时 V_i 不可忽略。所以此时: a. 要提高强度应根据式(2), 提高 $E_m p$, 降低 C ; b. 要提高伸长率应降低 C , E_i 和 E_m , 且 (E_m/E_i) 越大越好。

②若 $\min \{\sigma_m^s, \sigma_i^s, \sigma_{if}^s\} = \sigma_i^s$, 则:

$$\epsilon = \frac{V_f \sigma_i^s}{E_f} + \frac{V_i \sigma_i^s}{E_i} + \frac{V_m \sigma_i^s}{E_m}, \text{此时要使 } \epsilon \text{ 最大, 有:}$$

$$\max \epsilon = \max \left\{ \frac{V_f \sigma_i^s}{E_f} + \frac{V_i \sigma_i^s}{E_i} + \frac{V_m \sigma_i^s}{E_m} \right\}, \text{将 } \sigma_i^s \text{ 表达式代入得:}$$

$\max \epsilon = \max \left\{ \frac{V_f \sigma_i^s}{E_f} + \frac{V_i P}{C E_i} + \frac{V_i}{C} + \frac{V_m E_i}{C E_m} + \frac{V_m P}{C E_m} \right\}$ 同①中一样, 有: a. 要提高强度应根据式(3), 提高 E_i , p , 降低 C ; b. 要提高伸长率应降低 C , E_i 和 E_m , 且 (E_i/E_m) 越大越好。

③若 $\min \{\sigma_m^s, \sigma_i^s, \sigma_{if}^s\} = \sigma_{if}^s$, 则:

$$\epsilon = \frac{V_f \sigma_{if}^s}{E_f} + \frac{V_i \sigma_{if}^s}{E_i} + \frac{V_m \sigma_{if}^s}{E_m}, \text{此时要使 } \epsilon \text{ 最大, 有:}$$

$$\max \epsilon = \max \left\{ \frac{V_f \sigma_{if}^s}{E_f} + \frac{V_i \sigma_{if}^s}{E_i} + \frac{V_m \sigma_{if}^s}{E_m} \right\}, \text{将 } \sigma_{if}^s \text{ 表达式代入得:}$$

$\max \epsilon = \max \left\{ \frac{V_f \sigma_{if}^s}{E_f} + \frac{V_i K}{E_i^{0.5}} + \frac{k V_m E_i^{0.5}}{E_m} \right\}$ 同①中一样, 有: a. 要提高强度应根据式(4), 提高 E_i , 和 C_{Ta} , 降低 r ; b. 要提高伸长率应降低 E_i 和 E_m , 提高 (E_i/E_m) 和 k (提高 C_{Ta} 降低 r)。

下面针对填料、粘合剂基体和过渡相及其与填料的界面粘结分别讨论 (因为一般在定压下测试, 故不考虑 p 的影响)。

3.4 基于过渡相模型的复合固体推进剂力学性能调节手段

(1) 若破坏发生在基体内则应通过提高 E_m 和减少 C 来提高强度; 通过降低 C , E_i 和 E_m , 提高 (E_m/E_i) 来提高伸长率。基体模量在对强度和伸长率的影响存在矛盾, 综合考虑, 要使两者都提高应采取: 减少应力集中因子 C , 降低 E_i , 提高 E_m/E_i 比例。要减少 C , 要求网络完善无缺陷或缺陷少; 要降低 E_i , 提高 E_m/E_i 比例, 则要求在满足良好界面粘结时, 应尽量降低过渡相模量; 可采用的方法为: 提高键合剂的分子量, 适当降低其官能度和极性、引入扩链剂等; 至于 E_m , 虽然它对强度和伸长率有矛盾, 但可通过引入微相分离的形态结构 (它使伸长率增加的同时, 强度也增加), 达到提高 E_m 而又不损失伸长率^[5,6]的效果。

(2) 若破坏发生在填料与过渡相的界面, 则应通过提高 E_i 和 C_{Ta} , 减少 r 来提高强度; 通过降低 r , E_i 和 E_m , 提高 (E_i/E_m) 和 C_{Ta} 来提高伸长率。

在强度和伸长率影响因素中填料粒径 r 和单位表面破坏能作用一致, 这要求减少粒径, 增强界面粘结 (选择更加有效的键合剂); 对于 E_i 两者存在矛盾, 此时要使两者都提高应将重点放在降低 E_m 上, 适当提高 E_i , 实现大幅度提高 E_i/E_m 值的效果, 可采取的途径为: 使基体柔

性提高（提高粘合剂分子量、充分增塑等），网络无结晶或只有部分结晶（或可取向结晶），化学交联密度尽量低等。

（3）若破坏发生在过渡相内，则应通过提高 E_i 和减少 C 来提高强度；通过降低 C ， E_i 和 E_m ，提高 (E_i/E_m) 来提高伸长率。

E_i 在对强度和伸长率的影响上存在矛盾，要使两者都提高，应采取：减少应力集中因子 C ，降低 E_m ，适当提高 E_i ，实现大幅度提高 E_i/E_m 比例。可采用的方法为提高基体相柔性。

在推进剂力学性能实际调节时，应首先使各强度满足要求，再根据具体情况分析破坏处，采取有效的调节手段提高伸长率。

4 实验验证

由过渡相模型导出的复合固体推进剂力学性能调节手段，与已成熟的调节方法和设计的实验对比验证，可得出如下结论：

（1）关于填料的粒度的影响，结果见图 4，可见降低粒径可以显著提高强度和伸长率，这与模型预测的结果一致；

（2）关于基体的调节，结果见表 1；可见粘合剂分子量变大，基体模量降低，强度一定时，伸长率增加；增塑剂含量增加，基体模量降低，强度一定时，则伸长率增加。这也与模型预测一致；

（3）关于过渡相的调节，由表 2 中的实验结果可以看出：含键合剂 BAG-75D 的配方与含 BAG-93 的配方相比，强度相当，伸长率较低。这可能是因为 BAG-75D 比 BAG-93 内聚能大，极性更高（二者分子量相当，前者的官能度约为后者的 2 倍）；因而由 BAG-93 形成的过渡相比 BAG-75D 的模量低，所以最终结果为：含 BAG-93 的配方强度基本不变，伸长率增加。

扩链剂 H（在 HTPB 推进剂中是一种防老剂）的特殊分子结构（芳香二胺），使其一方面调节了过渡相的模量（降低），另一方面又引入了微相分离的结构（它使伸长率增加的同时，强度也增加）；因而综合作用为：强度几乎不变，伸长率增加。这也与模型预测结果基本一致。

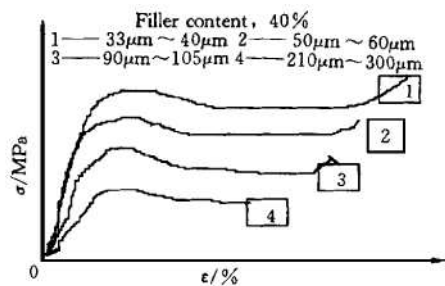


Fig. 4 Effect of filler size on propellant mechanical property

Table 1 Effect of matrix parameter on propellant mechanical property^[9]

Parameter	Composition	σ_m/MPa	$\epsilon_m/\%$	$\epsilon_b/\%$
HTPB, M_n	3000	1.26	31.5	35.3
	4570	0.97	48.5	52.6
	4870	0.93	56.2	62.1
DOS%	0	0.81	46.1	59.3
	1.0	0.94	46.7	53.8
	3.2	0.88	51.7	55.6

Table 2 Effect of mesophase tailoring on propellant mechanical property

Factors	Composition	σ_m/MPa	$\epsilon_m/\%$	Note
Bonding Agent	Control	0.12	>274	Polyether $s=75\%$
	BAG-75D	0.63	87.1	
	BAG-93	0.64	109.1	
Chain extender, H%	0	0.69	46.1	HTPB/TDI $s=88\%$
	0.05	0.70	50.2	
	0.15	0.64	59.1	
	0.25	0.69	57.4	

4 结 束 语

过渡相力学模型融合了复合固体推进剂力学性能调节的各种思路和方法,并使之初步系统化,可以较完满地解释填料、粘合剂、键合剂和网络调节剂的作用效果及其对动态力学性能、静态单向拉伸力学性能的影响。模型的核心认为无论是键合剂、工艺助剂或网络调节等都是调节了过渡相的物理化学结构,已用此法成功的定量表征了键合剂的作用效果^[7]。

需进一步研究的是:(1)根据过渡相作用机理分析,对键合剂进行分子设计;(2)根据过渡相作用机理,在保证 σ_m , σ_i , σ_{ii} 尽量大的基础上,调节 E_i/E_m ,这不仅对键合剂提出了要求,还要求过渡相的模量与基体的模量必须匹配。

参 考 文 献

- 1 张树华. 固体推进剂键合剂. 化学推进剂, 1980 (1)
- 2 李静峰. 国外固体推进剂中键合剂的研究概况. 固体推进剂技术, 1980, 6
- 3 Kim C S. Filler reinforcement of polyurethane binder using a neutral polymer bonding agent. Usp, 4915755, 1990.
- 4 庞爱民. 铝粉/丁羟复合物力学性能研究: [学位论文]. 襄樊: 湖北红星化学研究所, 1992.
- 5 王北海、郭万东. 丁羟粘合剂网络和形态结构对其力学性能的影响. 中国宇航学会固体火箭推进年会会议文集, 1995.
- 6 Oberth A E. Principle of strength reinforcement in filled rubbers. Rubber Chemistry and Technology, 1967, 40: 1337
- 7 庞爱民. 用动态分析法表征复合固体推进剂偶联剂的作用效果. 固体火箭技术, 1997, 20 (1)
- 8 魏焕曹. 无机填料浓度对端羟基聚丁二烯弹性体的影响. 推进技术, 1989 (5)
- 9 陈荣盛、赵海泉. 复合固体推进剂, 北京宇航出版社, 1994.
- 10 Theocaris P S. The unfolding model for the representation of the mesophase layer in composites. J of Appl Poly Sci, 1985 (30): 621