

表界面化学原理在复合固体推进剂中的应用^{*}

杜 磊¹, 邓剑如², 李洪旭²

(1. 航天科技集团公司第四研究院, 陕西 西安 710025; 2. 湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

摘 要: 从表界面化学基本原理出发, 进行一些数理上的推导, 探寻出复合固体推进剂各组份表面张力及极性分量的测试方法, 并对各种组份间的界面张力和界面粘附功进行了估算, 从而对固体推进剂药浆流变性能和药柱的力学性能进行了预估, 同时为界面改性研究和功能助剂研究提供了理论依据。

主题词: 复合推进剂; 力学性能; 推进剂流变学; 表面化学; 界面张力; 界面能

中图分类号: V512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2000) 01-0064-03

Application of surface and interface chemistry principles to solid propellant

Du lei¹, Deng Jianru², Li Hongxu²

(1. The 4th Academy of CASC, Xi'an 710025 China; 2. Hubei Red Star Chemical Inst., Xiangfan 441003 China)

Abstract: Principles of surface and interface chemistry and its mathematical expression were briefly introduced. Based on it, a new idea to design functional agents of solid propellant, and an effective method to test the surface performance and to forecast the interface performance were put forward.

Subject terms: Composite propellant; Mechanical performance; Propellant rheology; Surface chemistry; Interfacial tension; Interfacial energy.

1 引 言

复合固体推进剂粘合剂基体与粉体填料之间的界面性质不仅影响加工过程的流变性能, 而且影响推进剂药柱的结构完整性及力学性能。人们从过渡层理论出发, 采用键合剂的方法改善界面层结构, 增强基体与填料间的粘结, 有效地提高了推进剂的力学性能, 然而一般情况下推进剂药浆流变性能变差。本文试图从表界面化学原理出发, 提出设计界面助剂、改善界面层的新的思路, 并采用表界面化学中的方法, 测试出相关组分的表面性质, 进而推算出界面性质, 对固体推进剂药浆流变性能及药柱力学性能进行预估, 这对固体推进剂配方的优化及功能助剂研究具有指导意义。

2 相关表面化学原理

Young T 从研究一种液体附着在另一种固体上作用力平衡条件出发, 提出了著名的杨氏方程:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (1)$$

式中 γ_s 为固体物质表面张力; γ_l 为液体物质表面张力; γ_{sl} 为固液间界面张力; θ 为接触角。

Givifalco 从物理化学概念出发, 推导出固相-液相之间界面张力为^[1]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi(\gamma_s \gamma_l)^{1/2} \quad (2)$$

式中 Φ 为摩尔体积因子, 一般体系中 Φ 值近似为 1, 那么式 (2) 可变化为:

$$\gamma_{sl} = (\gamma_s^{1/2} - \gamma_l^{1/2})^2 \quad (3)$$

液体物质在固体物质表面附着过程能量变化即粘附功为:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (4)$$

联立式 (3) 和式 (4), 可以推导出:

$$W_a = 2\gamma_s^{1/2}\gamma_l^{1/2} \quad (5)$$

联立式 (1) 和式 (4) 也可推导出:

$$W_a = \gamma_l(1 + \cos \theta) \quad (6)$$

表面张力是可以加和的物理量, 可分为极性部分 γ^p 和非极性部分 γ^{nl} ^[2], 则式 (3) 和式 (5) 分别变为:

* 收稿日期: 1999-02-10; 修订日期: 1999-07-06。

作者简介: 邓剑如 (1964-), 男, 研究员, 硕士, 研究领域: 复合推进剂配方及高分子材料研究。

$$\gamma_{sl} = [(\gamma_s^p)^{1/2} - (\gamma_l^p)^{1/2}]^2 + [(\gamma_s^d)^{1/2} - (\gamma_l^d)^{1/2}]^2 \quad (7)$$

$$W_a = 2(\gamma_s^d)^{1/2}(\gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p)^{1/2}(\gamma_l^p)^{1/2} \quad (8)$$

式 (8) 与式 (6) 联立, 并推导出:

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) / 2(\gamma_l^d)^{1/2} = (\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_s^p)^{1/2} \cdot (\gamma_l^p / \gamma_l^d)^{1/2} \quad (9)$$

液体表面张力有多种方法可以测定。而固体物质表面张力无法直接测定, 用一系列已知表面张力及极性分量的液体, 滴加在待测固体物质表面, 测定其接触角 θ , 以 $(\gamma_l^p / \gamma_l^d)^{1/2}$ 对 $\gamma_l(1 + \cos\theta) / 2(\gamma_l^d)^{1/2}$ 作图, 回归出一条直线, 纵轴截距为 $(\gamma_s^d)^{1/2}$, 斜率为 $(\gamma_s^p)^{1/2}$, 可得待测固体物质表面张力的极性分量和色散分量。将上述 γ_s^d 和 γ_s^p 及已知液体组份的 γ_l^d , γ_l^p 代入式 (7) 和式 (8), 可以计算出组分间界面张力, 可计算出界面粘附功。

3 表界面化学原理在推进剂中的应用

3.1 表界面助剂设计新思路

研究复合固体推进剂键合剂的通常原则有:

- (1) 键合剂通过极性优先吸附在填料的表面, 开环自聚成膜, 或多官能团参与基体的交联反应, 形成高模量过渡层;
- (2) 键合剂与氧化剂溶度参数相近、极性相近、亲电亲核性相匹配, 与粘合剂基团活性相近^[3];
- (3) 聚合物类键合剂与粘合剂溶度参数差值符

合溶解相分离的热力学判据, 混合后降温, 可产生相分离而吸附在填料表面^[4,5]。

上述原理都只注重助剂在推进剂中的作用部位、助剂与填料的亲和力以及助剂与粘合剂的反应性, 而忽略了组分间界面张力的作用, 因此在改善力学性能的同时, 往往恶化药浆流变性能。本文则在上述基础上提出表面张力及极性分量相匹配的原则, 即助剂与填料间粘附功 W_a 要大, 界面张力 γ_{sl} 要小, 以便助剂牢固地作用在填料表面, 起到表面改性的作用; 同时助剂改性的填料与粘合剂之间界面张力 γ_{sl} 值要尽量地小, 以便粘合剂浸润并分散填料, 并保证药浆具有良好的流变性能; 另外, 助剂活性基团在推进剂固化期间进入交联网络, 最终改善界面粘结, 提高药柱力学性能。

3.2 对推进剂中各组分表面性质的分析

分析推进剂各组分表面性质是配方研究中的必要工作。人们采用元素分析、电子能谱、红外光谱等仪器分析方法, 得到了一些表面结构上的信息, 但这些信息不能量化地表征组分间相互作用, 而表面张力是组分表面能量的量度, 可以用来表征组分间的相互作用。采用一系列已知表面张力及极性分量的液体标样, 滴加在待测样品上, 测出接触角值, 然后代入式 (9) 线性回归, 可计算出 20 °C 时各组分表面张力的极性分量和色散分量, 见表 1 和表 2。

Table 1 Measured contact angles of standard sample on the sample surface (°)

No.	Sample	Water	Glycerol	Ethylene glycol	Formamide	Diiodomethane	n-Hexane
1	HMX (P-12)	33.63	39.63	20.80	21.00	18.90	0
2	A treated HMX	42.20	31.30	19.80	17.00	14.30	0
3	B treated HMX	39.60	33.20	24.40	18.00	25.00	0
4	A aid	27.25	45.00	29.00	24.75	26.25	0
5	B aid	31.00	45.00	25.00	18.75	33.50	0
6	Binder	109.25	74.00	63.50	115.00	70.25	0

Table 2 Surface tension and its polar component of samples mN/m

Sample No.	γ^d	γ^p	$\gamma (\gamma^d + \gamma^p)$	$P (\gamma^p / \gamma)$
1	22.86	35.48	59.34	0.598
2	24.54	31.99	56.53	0.566
3	23.83	32.25	56.08	0.575
4	16.25	45.40	61.65	0.730
5	16.75	43.63	60.38	0.723
6	10.27	13.36	23.63	0.565

从表 2 可以看出:

- (1) 分别用 A, B 助剂处理过的 HMX 样品表面张力和极性分量都有一定程度的降低, 色散分量有一定的增加, 极性分数靠近粘合剂的极性分数;

- (2) A, B 助剂的表面张力和极性分数都大于 HMX 的表面张力和极性分数, 但 A, B 处理的 HMX 的表面张力和极性分数明显低于 HMX 的表面张力和极性分数, 说明助剂在 HMX 表面上附着时发生了

分子构象上的变化,可以推断助剂在 HMX 表面的附着是有序的而不是随机的堆积;

(3) 粘合剂的表面张力较低,与最大气泡法测定的表面张力值 25.63 mN/m 较接近。

3.3 对推进剂各组分间相互作用的估算

在测定出各组分表面张力的极性分量 γ_p 和非极性分量 γ_d 后,将式 (7) 和式 (8) 的应用范围推广到液-液体系 (某些组分的相态在加工过程中是难以确定的),计算出各组分间的界面张力 γ_{sl} 和界面粘附功 W_a 。根据 γ_{sl} 、 W_a 值可以分析组分间相互作用强弱,

(1) W_a 值大而 γ_{sl} 值小,说明界面浸润好粘结强;
(2) W_a 值小而 γ_{sl} 值大,说明界面浸润差粘结弱;
(3) W_a 值大 γ_{sl} 值也大,说明界面浸润难,给分散带来困难,将恶化流变性能;(4) W_a 值和 γ_{sl} 值都小,说明界面浸润较好但粘结不牢。据此可制定界面改性方案,也可对初选的助剂计算 W_a 和 γ_{sl} 值,对助剂的改性效果作出预估。

将表 2 中数据代入式 (8) 和式 (9),计算出相关组分间 W_a 值、 γ_{sl} 值,见表 3。

Table 3 γ_{sl} and W_a of relative samples

mN/m

Interface	HMX-binder	A treated HMX-binder	B treated HMX-binder	HMX-A aid	HMX-B aid	A aid-binder	B aid-Binder
W_a	74.18	73.10	72.50	118.82	117.82	75.10	74.52
γ_{sl}	7.78	7.06	6.90	1.173	0.894	10.19	9.49

从表 3 可以看出: (1) 经 A, B 助剂处理过的 HMX, 与粘合剂之间界面张力明显下降, 界面浸润性得到改善; (2) A, B 助剂与 HMX 之间界面粘附功很大, 界面张力极小, 表明助剂与 HMX 有极强的亲和力, 界面粘结十分牢固; (3) B 助剂与粘合剂的界面张力小于 A 助剂与粘合剂的界面张力, 表明 B 助剂更有利于药浆的流变性能。

大量的实验结果证实: (1) 用 A, B 助剂处理过的 HMX 制作药柱, 拉伸强度由 0.3 MPa 提高到 0.7 MPa; (2) 用电子能谱仪测算出 A, B 助剂在 HMX 表面上的覆盖率达 70% (用 A, B 助剂的稀溶液处理 HMX); (3) 在相同条件相同配方下分别采用 A, B 助剂装药, 用哈克流变仪测试药浆流变性能, 含 A 助剂的药浆屈服应力达 120 Pa, 难以流平, 而含 B 助剂的药浆屈服应力仅为 80 Pa, 流平性良好。

3.4 在助剂作用机理分析上的应用

功能助剂在推进剂中的应用十分普遍也十分重要, 但对其机理的研究却十分困难, 因为推进剂是一个多组分的复杂体系, 存在多种表面和多种界面, 组分间作用存在相互竞争。在这种情况下, 计算出的 W_a 、 γ_{sl} 值, 也是助剂作用机理的重要信息。例如: 在某推进剂配方中, 主要填料是 HMX, A 助剂能改善力学性能, 但恶化流变性能, C 助剂与 A 助剂同时加入可改善流变性能, A, C 助剂的作用机理如何呢? 已经测算出 W_{A-HMX} 值大于 W_{C-HMX} 值、 $\gamma_{A-HMX} < \gamma_{C-HMX}$ 值, 同时 $\gamma_{A-胶} > \gamma_{C-胶}$, C 与 A 之间有强列的氢键作用,

则可推论助剂作用机理如下: A 助剂以极大的亲和力作用在 HMX 表面, C 助剂在 A 吸附膜上附着, 改善与粘合剂的浸润, 从而达到两助剂协同作用、同时改善推进剂药浆流变性能与药柱力学性能的目的。

4 结 论

复合固体推进剂是一种多组分的复杂体系, 而且在加工过程中存在化学反应和物理变化, 故在应用表界面化学原理来研究该体系中的问题时, 必须具体情况具体分析。同时在实验中, 注意样品制备的合理性, 要注意实验数据的准确性和重复性。

参 考 文 献

- 1 胡福增, 吴叙勤. 复合材料界面研究的概况与趋势 (I), 复合材料界面浸润性的表征[J]. 高分子材料科学与工程, 1993 (3) .
- 2 范克雷维伦 D W. 聚合物的性质-性质的估算及其化学结构的关系 [M]. 许元泽, 赵得禄, 吴大诚译. 北京, 科学出版社, 1981.
- 3 邓剑如, 王亚. 应用于填充聚氨酯弹性体的键合剂[J], 聚氨酯工业, 1996 (3) .
- 4 Kim C S. Filler reinforcement of polyurethane binder using a neutral polymeric bonding agent [P], USP4915755, 1990.
- 5 邓剑如, 王 亚, 张玉亭. 高分子溶液理论在推进剂中的应用 [J]. 推进技术, 1996, 17 (6) .

(责任编辑: 龚士杰)