

含能粘弹体的动态力学性能与极限力学性能的关系研究

范夕萍, 刘子如, 孙莉霞, 白锦芳
(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 对动态力学性能与极限力学性能(抗拉或抗压性能)之间的关系进行了推导, 提出了利用它们之间的关系由动态参量来预估极限力学性能的关系式, 并以 MC-1 为例, 证明了储能模量 E' 与抗压强度 σ_b 之间的关系。
关键词: DMA; 极限力学性能; MC-1 推进剂
中图分类号: TB301 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2003)02-0056-04

0 前言

抗拉、抗压试验是迄今为止评价材料力学性能的主要实验方法之一, 由它们获得的抗拉(抗压)强度 σ_b 、延伸率(或压缩率) ϵ_b 及其模量 E 是衡量力学性能的主要参数。相对而言, 这些实验与应力松弛、蠕变一样, 都可以认为是静态力学性能实验。而高分子粘弹性材料的力学性能不但取决与温度, 而且与应力或应变的作用时间(速率或频率)关系密切。例如推进剂和发射药点火时引起的压力在药柱上可产生很大应变, 对于发射药要持续 $0.1\text{ms} \sim 1\text{ms}$, 这相当于频率为 $1000\text{Hz} \sim 10000\text{Hz}$ ^[1], 推进剂点火期间的应变速率是从 1m/s 变到 6m/s 。目前这些静态试验方法无法评价这种状态下的力学性能, 而动态热机械分析(DMA)是研究材料粘弹性的最佳工具, 它除了给出动态条件下多种力学性能参数, 也可解决高应变速率或高应力速率下的力学性能问题; 另一方面, DMA 具有快速、准确、重复性好和一次实验可获得较宽温度和频率范围的材料动态力学性能等优点, 而静态抗

拉、抗压试验的周期长, 且受外界和人为因素影响比较大, 不易测准, 因而本文的目的就是要对由 DMA 预估抗拉、抗压力学性能的方法进行研究。由于发射药和推进剂都可视为以高分子为基体的复合材料, 亦可视为粘弹性材料, 因此, 本文以 MC-1 推进剂为例, 从动态力学性能预估抗拉(抗压)极限力学性能。

1 动态力学性能与极限力学性能的理论关系

1.1 应力松弛、蠕变与极限性能(ultimate property)之间的关系

应力松弛是在恒定应变的情况下测定应力的变化情况, 而蠕变则是在恒定应力的情况下测定应变的变化情况。对于粘弹性材料, 它的应力松弛模量 $E(t)$ 和蠕变柔量 $J(t)$ 分别为

$$E(t) = \sigma(t, \epsilon) / \epsilon_0 \tag{1}$$
$$J(t) = \epsilon(t, \sigma) / \sigma_0 \tag{2}$$

其中, $\sigma(t, \epsilon)$ 为应力松弛断裂瞬间的强度, 是时间 t 与应变 ϵ 的函数, $\epsilon(t, \sigma)$ 为蠕变过程中的应变,

ϵ_0 、 α_0 分别为定应变和定应力。

同时, 也可以定义定应变速率模量 $F(t)$ (相应于抗拉、抗压实验) 和定应力速率模量 $U(t)$ 分别为:

$$F(t) = \sigma(t, \epsilon) / \dot{\epsilon} \tag{3}$$

$$J(t) = \epsilon(t, \sigma) / \dot{\sigma} \tag{4}$$

ϵ 和 σ 分别为应变和应力。

$E(t)$ 与 $F(t)$ 和 $J(t)$ 与 $U(t)$ 之间的关系为:

$$E(t) = F(t) [1 + d \log F(t) / d \log(t)] \tag{5}$$

$$J(t) = U(t) [1 + d \log U(t) / d \log(t)] \tag{6}$$

Smith^[2] 等人认为, 当材料在定应变速率下, 在 σ_b 和 ϵ_b 破坏, 亦可以认为材料最初受到应变 ϵ_b 的作用。依据 Halpin^[3] 的理论, 破坏包络线与试验方法无关, 在定应变 ϵ_b 下, 应力松弛到 σ_b 时, 材料将破坏。因此, 在材料破坏的瞬间, $E(t)$ 应等于 $F(t)$, 即式 (6) 中右边的微分项等于零。同理证明, 在材料破坏的瞬间, $J(t)$ 应等于 $U(t)$ 。 σ_b 和 ϵ_b 被称之为抗拉(抗压)的极限强度和极限延伸率(压缩率), 统称为静态极限力学性能或简称为“极限性能”(ultimate property)。

1.2 应力松弛、蠕变等静态模量与动态模量的关系

二野宫(Ninomiya)和费里(Ferry)^[4] 提出的近似公式为:

$$E(t) = E'(w) - 0.4E''(0.40w) + 0.014E''(10w) \Big|_{w=\frac{1}{t}} \tag{7}$$

(7) 式中 $E'(w)$ 相当于 $w=1/t$ 时的值, 而 E'' 是在频率为 $0.4w$ 和 $10w$ 时损耗模量 E'' 的值。

Schwarzl 等人^[5,6] 通过研究又提出一些 $E(t)$ 的近似公式, 如:

$$E(0.48t) \approx E'(w) \Big|_{w=\frac{1}{t}} \tag{8}$$

(7) 式中若 $E(t)$ 变化很慢, E'' 可忽略, 则 $E(t) \approx E'(w) \Big|_{w=\frac{1}{t}}$ 。

1.3 动态力学性能与极限力学性能之间的关系

对于粘弹性材料, 动态力学性能和静态极限力学性能都在一定的温度范围内符合 WLF

方程, 可以进行叠合得叠合主曲线。对于同一种材料, 在相同的温度范围内, 用 DMA 获得的位移因子温度关系与静态极限力学性能获得的应是一致的^[7], 这是我们下面动静态力学性能关系方程推导的依据。

对于线性粘弹性材料, 依据 Smith^[12] 的理论, 在某一温度下, 应力松弛模量 $E(t)$ 等于恒定应变速率(抗拉、抗压试验)模量 $F(t)$:

$$E(t) = F(t) = \sigma_b(t, \epsilon) / \dot{\epsilon}_0 \tag{9}$$

σ_b 和 ϵ_0 分别为抗拉(或抗压)的极限强度和恒应变。

(8) 式可转变为

$$E(t) = E'(\frac{\omega}{0.48}) \Big|_{\omega=\frac{1}{t}} \tag{10}$$

在一定的温度范围内, 可设定下列关系, 即

$$E(t) \approx k E'(\omega) \Big|_{\omega=\frac{1}{t}} \tag{11}$$

其中, k 为常数。

由于弹性收缩力是正比于绝对温度, 所以破裂瞬间的应力都应乘以 T_s/T 作为折算量^[8], 同时联立(9)和(11)式, 有下式成立:

$$k E'(\omega) = \frac{\sigma_b(t, \epsilon) T_s}{\epsilon_0 T} \tag{12}$$

依据时间——温度等效原理, 在某一参考温度 T_s 下, 必存在相应的参考频率 ω_s 和参考时间 t_s , 它们也对于(12)式成立, 即

$$k E'(\omega_s) = \frac{\sigma_b(t_s, \epsilon) T_s}{\epsilon_0 T_s} \tag{13}$$

(12) 与 (13) 的比值即为:

$$\frac{E'(\omega_s)}{E'(\omega)} = \frac{\sigma_b(t_s) T}{\sigma_b(t) T_s} \tag{14}$$

在一定的温度范围内, 若已知某一参考温度 T_s 下的动态力学性能和某一加载速率下的抗压强度, 由(14)式可计算任意温度和加载速率下的抗压强度, 即由动态力学性能数据求出参考温度(如 $T_s=0^\circ\text{C}$)下的贮能模量 $E'(\omega_s)$, 参考温度下的抗压强度 $\sigma_b(t_s)$ 由抗压实验获得, 另一方面, 通过下列计算获得任意温度 T 和加载速率 $V(\text{nm/min})$ 时的 ω 值; $\log V/(60L_0)$ 加上表 1 中相应温度下的 α_T 值即为与抗压数据对应的动态频率 ω , 从 $\log E' \sim \log \omega$ 主曲线的数据表可获得频率 ω 所对应的 $\log E'$, 则根据(14)式可计算出温度 T 和加载速率为 V 时的

抗压强度 σ_b 。

关系式 (14) 表明, 参考温度 T_s 下的 $\log \sigma_b T_s / T \sim \log 1 / (\varepsilon \alpha_T)$ (α_T 为与动态模量主曲线一致的水平位移因子) 的应力—应变主曲线通过垂直位移(沿 y 轴)可以与同一参考温度下的 $\log E' \sim \log \omega$ 主曲线完全重叠。

2 实验

2.1 仪器

用美国 TA 公司的 DMA2980 动态热机械仪对 MC-1 推进剂进行多频扫描, 频率分别为 1、5、10、20、40Hz, 夹具为单悬臂梁, 温度间隔为 4℃, 温度从 -80℃ 到 100℃, 振幅为 2 μ m。

用 INSTRON4505 材料试验机对 MC-1 推进剂进行抗压实验, 实验温度为 40, 20, 0, -20, -40, -60℃, 每个温度下的加载速率为 2, 1, 50, 100, 300, 500mm/min, 药柱的长度为 17mm。

2.2 样品

样品为 MC-1 推进剂。

2.3 结果与讨论

下面以 MC-1 推进剂为例, 通过储能模量 E' 预估极限抗压强度 $\sigma_b(t)$ 来验证方法理论的可行性。将 MC-1 推进剂的 DMA 数据的储能模量 E' 与频率, 依据时间—温度叠加原理进行叠加, 获得储能模量 E' 与频率的主曲线(图 1)和相应的水平位移因子与温度关系曲线, 参考温度为 273K。

抗压实验数据以 $\log 273 \sigma_b / T$ 对 $\log V / 60 L_0$ (V 为加载速率, L_0 为试样高度) 作图, 以 273K 下的抗压数据为基准, 以与动态叠合主曲线相同的水平位移因子(表 1) 进行叠合得应力—应变曲线。如图(2) 所示。由图(2) 可以看出, 动态数据与静态数据叠合的很好。

由某一温度点 T_s 而后某一加载速率下的抗压强度来计算一定温度内任一温度和加载速率下的挤压强度。由动态力学数据可求出相应参考频率 ω_s ($T_s = 20^\circ\text{C}$) 和其它频率 ω 下的 E'

(ω_s) 和 $E(\omega)$, $\sigma_b(t_s)$ 已知, 由(14) 式即可求出其它温度下的 $\sigma_b(t)$, 计算所得的加载速率为 300mm/min 时的数据列于表 2。 σ_b 计算值与实测值之差的标准偏差不超过一般极限抗压数据的误差范围。

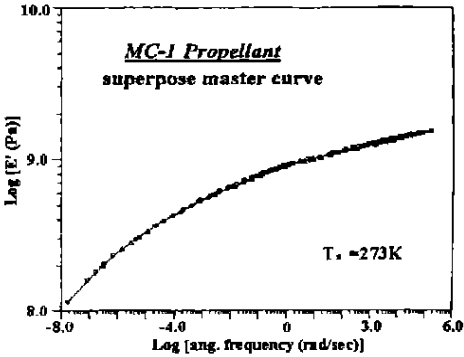


图 1 MC-1 的动态叠合主曲线
Fig. 1 The dynamic master curve of MC-1 propellant

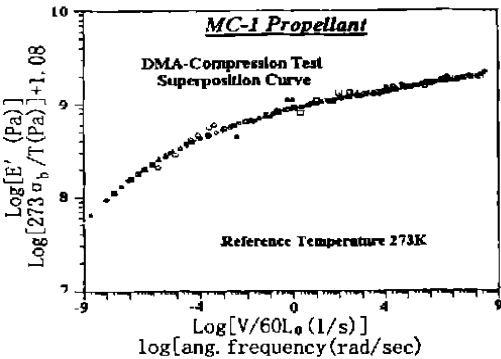


图 2 动态叠合主曲线与抗压应力-应变曲线叠合图
Fig. 2 The superposition curves of dynamic and stress-strain data of MC-1 propellant

表 1 动态叠合主曲线的水平位移因子

Table 1 The horizon shift factors of dynamic master curves for MC-1 propellant

温度 $t/^\circ\text{C}$	水平位移因子
-60	9.418
-40	7.477
-20	3.934
0	0
20	-2.194
40	-4.983

3 结论

本文通过研究动态力学性能、极限力学性能和静态力学性能之间的关系, 从而找出了动态力学性能与极限力学性能之间的关系, 并用 MC—1 为例证明了 E' 与 σ_b 之间的关系。

表 2 MC—1 在加载速率为 300mm/min 的预估值与实测值的比较

Talbe 2 The calculated and found σ_b when the strain rate is 300mm/min for MC—1 propellant

样品	温度 $t/^{\circ}\text{C}$	$\sigma_b(\text{MPa})$		$\Delta\sigma_b$ *
		预估值	实测值	
MC—1	40	44.4	37.8	6.56
	20	76.3	70.9	5.29
	0	96.8	108.8	—11.03
	—20	155.7	138.3	17.4
	—40	218.2	189.1	29.1
	—60	232.3	279.1	—25.5

* 预估值与实测值的差值

参考文献:

[1] A. B. Manfred and E. Peter. aging of the binders GAP—N100 and HTPB—IPDI investigated by torsion DMA[J] . Propellants, Explosive, Pyrotechnics, 1999, 24: 199-205.

[2] T. L. Smith. Ultimate tensile properties of elastomers. I. Characterization by a time and temperature independent failure envelope[J] . Journal of Polymer Science: Part A, 1963, 1: 3597-3615.

[3] J. C. Halpin. Fracture of amorphous polymer solids: time to break[J] . J. Appl. Phys , 1964, 31(11) : 3133-3141.

[4] K. Ninomiya and J. D. Ferry. [J] . J. Colloid. Sci. , 1959, 14: 36.

[5] F. R. Schwarzl. [J] . Rheol. Acta, 1970, 9: 382.

[6] F. R. Schwarzl. [J] . Rheol. Acta, 1971, 10: 165.

[7] A. E. Moehlenpah, O. Ishai and A. T. Dibenedetto. [J] . J. Appl. Polym. Sci. , 1969, 13: 1231-1245.

[8] T. L. Smith and P. J. Stedry. Time and temperature dependence of the ultimate properties of an SBR rubber at constant elongations[J] . J. A ppl. Phys. , 1960, 31(11) : 1892-1898.

Investigation on the Relationship of the Dynamic Mechanical and Ultimate Properties for Energetic Materials

FAN Xi-ping, LIU Zi-ru, SUN Li-Xia, BAI Jin-fang
(Xi' an Modern Chemistry Research Institute, Xi' an 710065, China)

Abstract: On the basis of viscoelastic theory, the relationship of the dynamic mechanical properties with the ultimate properties (tensile or compression tests) was deduced and a method used to estimate the ultimate mechanical properties was developed. As an example, the relationship of the compression strength of MC—1 propellant with dynamic storage modulus was proved, and the standard deviation of the estimation is within the error range of normal compression tests.

Key words: DMA; Ultimate mechanical properties; MC—1 propellant