

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-11

## 基于分子链演化的 NEPE 推进剂基体超弹本构模型

刘俊<sup>1</sup>,梁爽<sup>1</sup>,刘向阳<sup>2</sup>,郜婕<sup>3</sup>

(1. 华中科技大学航空航天学院, 湖北 武汉 430070; 2. 北京理工大学宇航学院, 北京 100081; 3. 中国航天科技集团有限公司四院四十一所, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 为了揭示硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂基体内高分子链结构演化与超弹性力学行为间的构效关系,采用多尺度方法,对复杂变形状态下 NEPE 推进剂基体内的高分子链演化过程及其表征模型进行了研究。首先,在基体黏合剂、固化剂和增塑剂等组分微观模型的基础上,通过对基体体系的分子动力学模拟,发展了描述复杂变形状态下交联链和自由链构形演化的动力学模型。随后,基于统计力学理论对系统自由能中交联链和自由链演化的贡献进行了定量表征,并建立了考虑高分子链交联、缠结效应的超弹本构模型。最后,结合 NEPE 推进剂基体胶片准静态拉伸实验数据对本构模型进行了验证。结果表明,相较于经典 Arruda-Boyce 超弹本构模型,基于物理机制的本构模型中本构参数具有真实的物理意义,可以通过物化实验进行参数标定,能较好地预测复杂变形状态下的基体超弹性行为,从而为推进剂基体力学性能的调控和组分优化提供模型支持。

**关键词:** 推进剂基体;超弹性;本构模型;物理机制;分子动力学;高分子链密度

中图分类号: TJ5;V512+3

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023236

### 0 引言

硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂是一种以聚合物为基体,以氧化剂、高能添加剂等固体颗粒为填料,辅以其他功能助剂的含能复合材料,其中聚合物基体一般由高分子预聚物、固化剂、增塑剂等多种组分<sup>[1]</sup>构成。当温度高于推进剂基体的玻璃化转变温度时,基体处于高弹态。此时,在准静态载荷作用下,基体将发生可恢复的大变形,这种超弹性变形与其三维分子链网络结构以及分子链的运动特性息息相关,对推进剂整体力学性能有决定性影响。在微观尺度上,基体内的三维分子链网络由长链与固化剂通过交联反应得到,而小分子含能增塑剂插入分子链之间,减弱分子链间的相互作用,对基体的力学与流变学性能起重要的调控作用。因此,从微观尺度上揭示基体中分子链的

演化规律,有助于建立高分子链结构演化及基体物化参数与其超弹性力学行为间的构效关联,进而为 NEPE 推进剂基体力学性能的调控和组分优化设计提供新思路。然而,高分子链的运动属于微观尺度,难以通过实验手段观察,因此分子动力学等计算模拟方法成为了重要的研究手段。姚维尚等<sup>[2]</sup>运用分子动力学模拟方法计算了 NEPE 推进剂基体中分子链的柔性及基体的模量、加工性能等参数,为新型黏合剂的设计提供了参考。陈思彤等<sup>[3]</sup>采用分子动力学模拟,计算了黏合剂聚乙二醇(PEG)与其他含能钝感增塑剂间的溶度参数和分子内、分子间径向分布函数,研究了 NEPE 推进剂基体组分间的相容性问题。尽管分子动力学模拟已经在 NEPE 推进剂基体的静态力学性能、组分相容性等方面有一定应用,但在高分子链构形演化过程及基体超弹性力学行为的物理机制方面的研究仍然较少。

作为粘-超弹本构模型的基础,目前应用于推进剂力学性能分析的超弹性本构模型主要包括 Mooney-Rivlin 模型<sup>[4]</sup>、Ogden 模型<sup>[5]</sup>、多项式模型<sup>[6]</sup>、Neo-Hookean 模型<sup>[7]</sup>以及 Arruda、Boyce 提出的八链模型<sup>[8]</sup>。其中,前三者为唯象学模型,其变形自由能函数为经验性函数,Neo-Hookean 模型和八链模型为基

收稿日期:2023-11-09;修回日期:2023-12-28

网络出版日期:2024-02-26

作者简介:刘俊(1998-),男,博士研究生,主要从事聚合物力学性能研究。e-mail:jun.liu2022@foxmail.com

通信联系人:梁爽(1989-),男,副教授,主要从事聚合物基复合材料力学行为研究。e-mail:liangs@hust.edu.cn

引用本文:刘俊,梁爽,刘向阳,等.基于分子链演化的 NEPE 推进剂基体超弹本构模型[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2023236.

LIU Jun, LIANG Shuang, LIU Xiang-yang, et al. Study on the Hyperelastic Constitutive Model of NEPE Propellant Matrix Based on Molecular Chain Evolution[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2023236.

于统计力学的模型,其变形自由能函数通过分子链构形的概率密度函数得到。孙政伟等<sup>[9]</sup>采用 Mooney-Rivlin 模型对 NEPE 推进剂准静态实验曲线进行拟合,发现在较小变形范围内 Mooney-Rivlin 模型能给出准确的预测结果。Wubuliaisan 等<sup>[10]</sup>采用三阶多项式模型对 NEPE 推进剂的单轴拉伸实验曲线进行拟合,其结果证明三阶多项式模型可以对 100% 应变范围内推进剂的力学响应给出准确预测结果。常武军等<sup>[11]</sup>采用 Ogden 模型对端羟基聚丁二烯 (HTPB) 推进剂基体胶片的单轴拉伸实验数据进行拟合,发现一阶 Ogden 模型在较小变形范围内准确,大变形范围内偏离实验结果,二阶和三阶 Ogden 模型可达到较高拟合精度。以上唯象本构模型中的本构参数缺乏具体的物理意义,主要通过拉伸实验数据拟合得到,即使对于同种材料、不同批次的样品,拟合参数也存在较大差异。同时,为了获得大变形范围内更精确的拟合效果,唯象本构模型通常需要采用高阶模型,本构参数的增加给数据拟合造成阻碍。Treloar 等<sup>[7]</sup>首次基于统计力学理论构建超弹性本构关系,他们假定高聚物材料中的交联分子链随宏观变形产生等比例的伸长,进而通过概率密度函数和玻尔兹曼公式得到变形自由能函数和应力应变关系。该模型可以在小变形范围内描述聚合物材料的超弹性行为。Arruda、Boyce<sup>[8]</sup>则采用八链假设描述交联链的均方末端距随宏观变形的演化过程,采用朗之万概率密度函数建立变形自由能函数。八链模型与大变形范围内的单轴拉伸实验数据吻合较好,因此得到了广泛应用。Lei 等<sup>[12]</sup>以八链模型为基础分析了固体推进剂材料的粘-超弹损伤行为,Liu 等<sup>[13]</sup>采用八链模型描述推进剂的非线性力学行为,并结合 X 射线断层成像技术对推进剂内损伤演化进行了定量表征。尽管八链模型的本构参数具有一定物理意义,但由于仅考虑了交联分子链对超弹性的贡献,缺乏对分子链演化规律的定量表征,其本构参数的取值通常偏离物化实验测量值,本构参数仍主要依赖力学实验数据拟合<sup>[14]</sup>。在聚合物非线性流变学领域,缠结效应即分子链间相互作用对相邻分子链横向运动的阻碍效应,已受到研究者的普遍重视<sup>[15]</sup>。推进剂基体中除交联分子链外,还存在数量众多、两端未连接到交联点的自由分子链,自由分子链间形成缠结,并在外载荷作用下发生构形演化,进而影响基体的宏观力学行为。为准确描述基体分子链演化与宏观超弹性行为的关系,构建基于物理机制的超弹性本构模型,自由链的缠结效应不可忽略。

NEPE 推进剂基体在服役过程中通常会受多种载荷影响而处于复杂应力状态,因此要求本构模型具备描述多种复杂应力状态下基体力学行为的能力。由于 NEPE 推进剂基体胶片模量低、伸长率大且复杂变形状态下的实验(如双轴拉伸、剪切实验)难以开展,目前有关 NEPE 推进剂基体胶片力学性能及其预测模型的研究较少。王哲君等<sup>[16]</sup>对 HTPB 推进剂的单轴压缩实验曲线进行拟合,发现当多项式模型取三阶,包含 6 个本构参数时,可以对推进剂小变形范围内的压缩力学性能给出准确预测结果。对于天然橡胶材料,Arruda-Boyce 模型<sup>[14]</sup>和三阶 Ogden 模型<sup>[5]</sup>可以较好地描述不同变形状态下有限变形范围内的实验数据。

综上所述,目前的唯象学和基于统计力学的本构模型未考虑分子链的运动演化过程,前者的参数数量较多、物理意义不明确,后者模型参数虽具有明确物理意义,但主要通过拟合确定,其拟合结果通常与实验值存在一定偏差。本研究在统计力学理论上,以 NEPE 推进剂基体材料组分体系为研究对象,通过分子动力学模拟揭示了高分子链运动及演化导致的交联、缠结效应并发展相应的定量表征模型,进而建立了基于物理机制的超弹性本构模型。

## 1 高分子链演化模型

### 1.1 分子动力学建模与模拟方法

为提取推进剂基体变形过程中分子链的演化细节,本研究构建了 NEPE 推进剂基体微观模型,并开展分子动力学模拟研究单轴拉伸、双轴拉伸、纯剪变形中 NEPE 推进剂基体分子链的演化过程。首先,根据基体组分中聚乙二醇(PEG)、多官能度异氰酸酯(N-100)及增塑剂硝化甘油(NG)、丁三醇三硝酸酯(BTTN)的分子结构式,分别建立单分子模型。为研究 PEG 分子链链节数对基体力学行为的影响,本研究建立了聚合度分别为 40, 110, 150 的 PEG 分子;如图 1 所示,按照 NEPE 推进剂基体的配比(黏合剂与固化剂质量占比共 27.8%,增塑剂质量占比共 72.2%,固化参数为 1.2, NG、BTTN 的摩尔比为 1),将对应数量的各组分分子加入微观模型中,采用一致性价力场(Consistent Valence Force Field,简称 CVFF)对微观模型进行结构优化和弛豫,待构型稳定后得到 3 个具有不同 PEG 链节数的初始模型;然后,在 298 K, 1 kPa 的条件下模拟初始模型中 PEG 与 N-100 的交联反应。其中,交联反应的方式为:设置初始截断半径并进行动力学模拟后,检

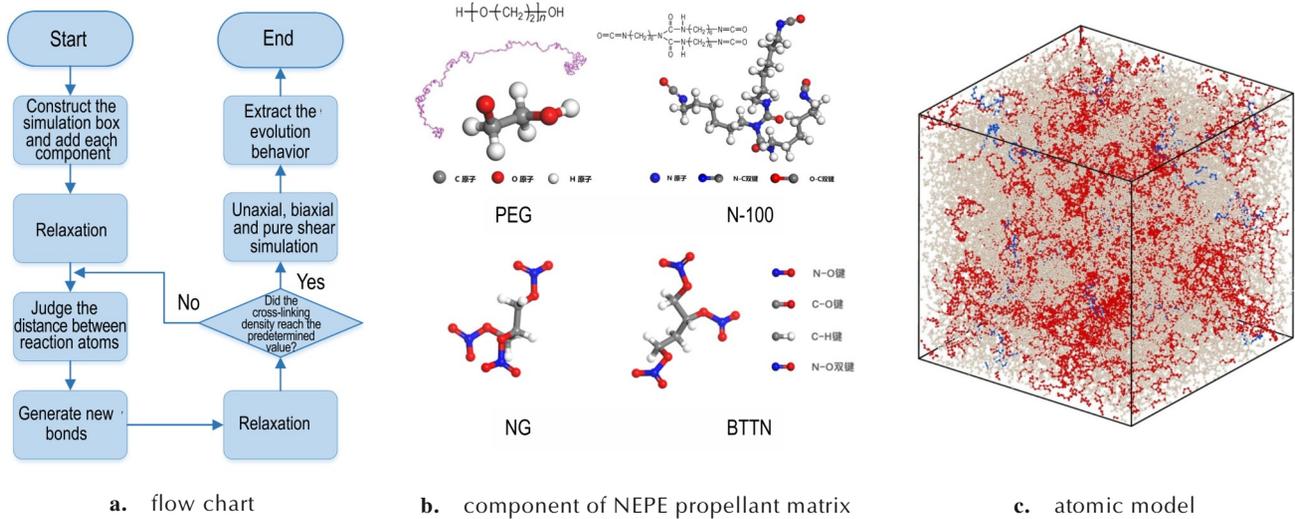


图1 建模与模拟方法流程图与 NEPE 推进剂模型

Fig.1 The flow chart for building an atomic model and simulation and NEPE propellant matrix

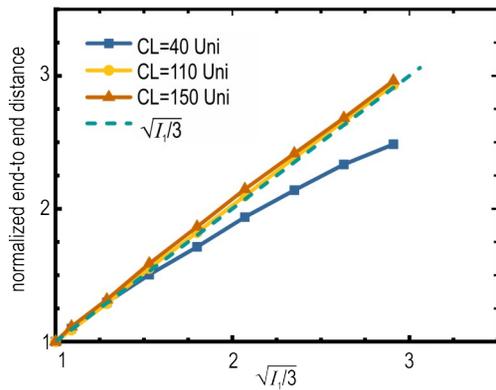
查各 PEG 与 N-100 分子可发生反应的官能团原子间的距离是否小于截断半径,若存在距离小于截断半径的官能团原子,则手动引发固化反应生成交联键,并对系统进行结构优化和动力学弛豫;若不存在,则直接进行动力学弛豫使系统达到新的平衡状态。重复上述流程,逐步增大截断半径,控制交联键数量,直到达到预定的交联密度后,再通过动力学弛豫获得 NEPE 推进剂基体微观模型。本模拟中的目标交联密度均按实际低场核磁(NMR)检测实验值<sup>[17]</sup>设定。在获得 3 种 PEG 聚合度为 40, 110, 150 的 NEPE 推进剂基体微观模型后,分别对其施加单轴拉伸、双轴拉伸和纯剪载荷,并对采样构形进行分析获得基体材料的均方末端距演化。上述建模与模拟流程如图 1a 所示:其中微观模型约含 95000 个原子,黏合剂 PEG、固化剂、增塑剂等组分的单分子模型如图 1b 所示,图 1c 展示了 PEG 链节数为 150 的 NEPE 推进剂基体微观模型,其中 PEG 分子均被标记为红色,固化剂分子被标记为蓝色,增塑剂分子被标记为灰色,同时为了显示清晰,所有氢原子均被隐藏。

### 1.2 交联与自由分子链演化模型

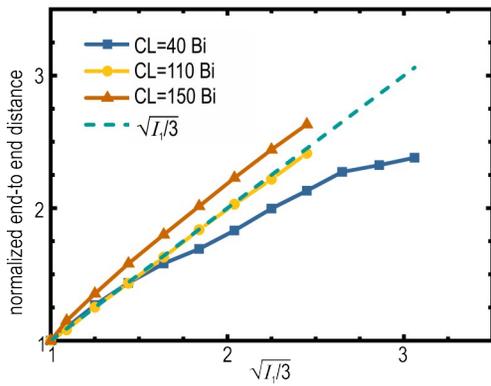
在不同应力状态下,不同聚合度的 PEG 基体内交联链的演化分别如图 2a~2c 所示,其中,Arruda、Boyce 采用八链假设给出的预测  $(R_{cl}/R_{cl}^0)^2 = I_1/3$  用虚线标注,  $R_{cl}$  为交联链的均方末端距,单位为 nm,  $R_{cl}^0$  为初始状态下交联链的均方末端距,单位为 nm,  $I_1$  为左柯西-格林变形张量  $\mathbf{B}$  的第一不变量。推进剂基体内交联链的均方末端距随变形的演化呈现出一定的链长依

赖性。对于短链而言,其演化速度在不同变形状态下均显著低于经典八链模型的预测,而对于中等链和长链而言,其演化规律在不同变形状态下均与 Arruda、Boyce<sup>[8]</sup> 提出的八链模型预测吻合较好。链长短的交联链的极限伸长较小,当材料变形小时,短链的伸长仍符合经典八链模型。随着材料变形的增大,短链逐渐接近其极限伸长区间,均方末端距增长速度下降,偏离八链模型的预测。另一方面,不同变形状态下,交联链的均方末端距演化呈现出明显的变形状态无关性,即变形状态不影响交联链的伸长过程。该结论对于具有不同链长的 PEG 模型均适用。因此八链模型更适用于分子链较长的 NEPE 推进剂基体材料。为获得更好的力学性能,NEPE 推进剂基体材料所含 PEG 分子链的平均聚合度通常高于 110<sup>[1]</sup>,因此可认为八链假设仍然适用于推进剂基体材料中交联链的演化过程。

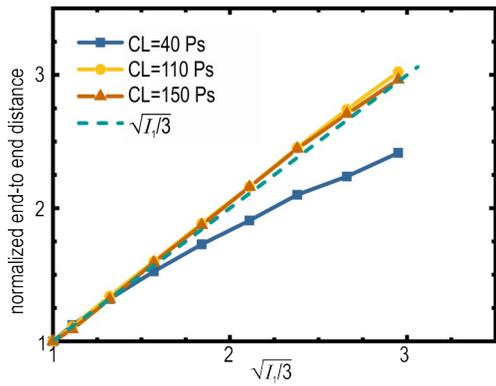
八链模型仅考虑了两端具有交联点的交联分子链演化,忽略了自由链的演化,无法考虑缠结效应对材料超弹性力学行为的贡献,从而导致经典八链模型的本构参数偏离实际物化实验的测试值。不同聚合度 PEG 的基体模型在不同应力状态下的自由链均方末端距演化过程如图 3a~3c 所示。由图 3 可见,不同变形状态、不同模型内自由链均方末端距随变形的演化均呈现出较好的线性关系。考虑到自由链所受构形约束与交联链具有显著区别,即交联链两端与交联点协同发生仿射变形,而自由链两端通常没有强约束,其运动通常具有滞后性,因此本研究提出了自由链均方末端距随宏观变形的演化模型:



a. uniaxial tension



b. biaxial tension



c. pure shear

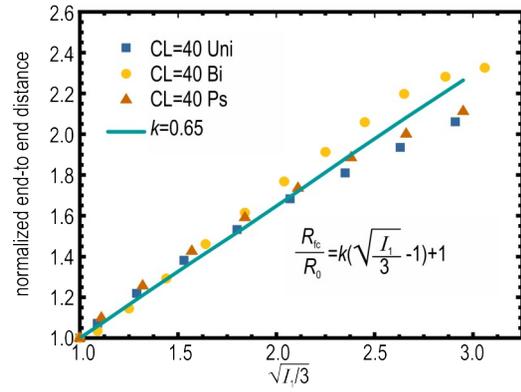
图2 交联链的归一化均方末端距随变形的演化

Fig.2 Evolution of crosslinked chains' normalized end-to-end distance

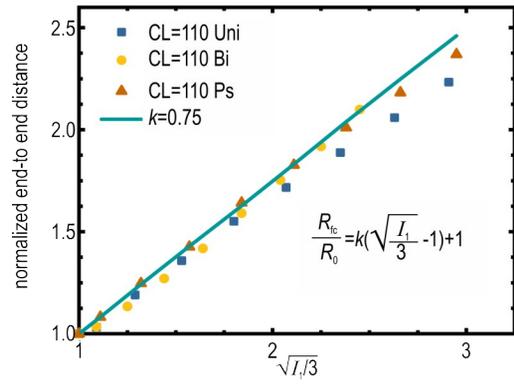
$$R_{eg}/R_{eg}^0 = \alpha(\sqrt{I_1/3} - 1) + 1 \quad (1)$$

式中,  $R_{eg}$  为自由链的均方末端距, nm;  $R_{eg}^0$  为初始状态下自由链的均方末端距, nm; 当  $\alpha=1$  时, 上式退化为八链假设。

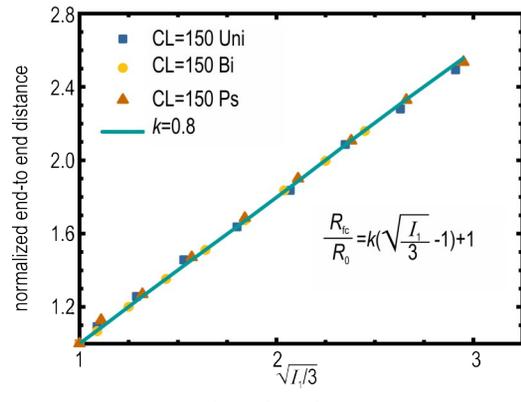
采用式(1)对分子动力学模拟结果进行拟合可得如图 3a~3c 中红色直线标注所示。对于不同变形状态, 不同 PEG 链长的模型, 式(1)均可以很好地描述自由链均方末端距的演化规律。随着 PEG 分子链链长



a. chain length=40



b. chain length=110



c. chain length=150

图3 自由链的归一化均方末端距随变形的演化

Fig.3 Evolution of free chains' normalized end-to-end distance

的增加, 式(1)中斜率  $\alpha$  不断增大, 即自由链的演化行为逐渐趋向交联链。同时, 随着 PEG 分子链链长的增加, 不同变形状态下自由链的演化逐渐趋于一致, 对于含较长 PEG 分子链的模型, 自由链的演化具有变形状态无关性。

本小节通过分子动力学模拟研究, 验证了经典八链模型适用于描述含较长 PEG 分子链的 NEPE 推进剂基体材料内交联链的均方末端距演化规律。同时, 考

考虑自由链和交联链构形约束的显著差别,本研究提出了描述 NEPE 推进剂基体材料内自由链均方末端距的演化模型。以上交联链和自由链的均方末端距演化模型均具有变形状态无关性,且仅与左柯西-格林变形张量  $\mathbf{B}$  的第一不变量  $I_1$  有关。

## 2 超弹本构模型

NEPE 推进剂基体材料在静态或准静态载荷下表现出典型的超弹特性,即具有可恢复的大变形。根据热力学第二定律有:

$$\mathbf{S} : \frac{1}{2} \dot{\mathbf{C}} - \dot{W} = 0 \quad (2)$$

其中  $\mathbf{S}$  为 PK2 应力,MPa,  $\mathbf{C}$  为右柯西-格林变形张量,  $W$  为变形自由能, kJ, 当且仅当变形可恢复时上式中的

等号成立。因此  $\mathbf{S}$  可以通过变形自由能  $W$  对右柯西-格林变形张量  $\mathbf{C}$  的变分得到:

$$\mathbf{S} = 2 \frac{\partial W}{\partial \mathbf{C}} - p \mathbf{C}^{-1} \quad (3)$$

由于 NEPE 推进剂基体材料的泊松比接近 0.5, 因此一般可以将其视作不可压缩材料, 上式中的  $p$  是为考虑不可压缩性而引入的未知拉格朗日算子。由式 (3) 可知, 构建超弹性本构模型的基础是确定材料的变形自由能。根据材料内分子链的分类, 变形自由能可分解为由交联链组成的高分子网络变形导致的交联效应和由自由链相互作用导致的缠结效应, 如图 4 所示:

$$W = W_{cl} + W_{eg} \quad (4)$$

式中,  $W_{cl}$  为交联链贡献的自由能, kJ,  $W_{eg}$  为自由链贡献的自由能, kJ。

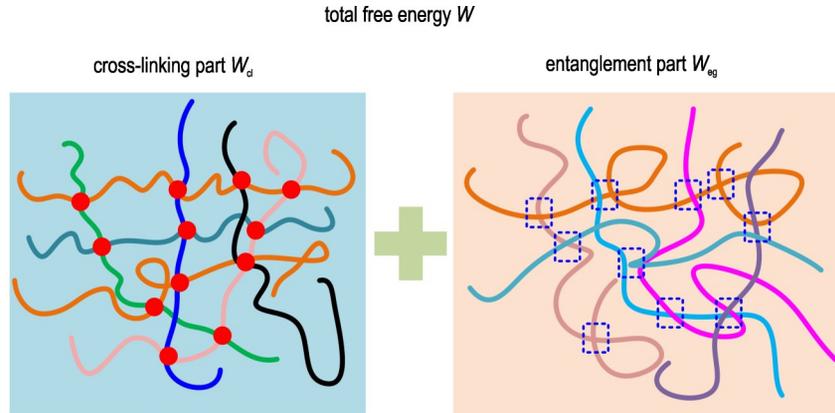


图 4 材料变形自由能的分解: 交联链的交联部分和自由链的缠结部分

Fig.4 Energy decomposition: a cross-linking part due to cross-linked chains and a entanglement part due to free chains

### 2.1 交联效应的自由能与应力

由于交联链间的相互作用较弱, 在描述交联效应对自由能的贡献时, 仅考虑交联链的链内相互作用对变形自由能的影响, 记为  $W_{cl}$ 。在两端交联点的约束下, 交联链的伸长是有限的, 因此交联链均方末端距的概率密度函数<sup>[8]</sup>可以表示为:

$$P(R_{cl}) = \exp \left[ c - N \left( \frac{R_{cl}}{Nb} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \right] \quad (5)$$

式中,  $c$  为归一化常数,  $N$  为交联链的 Kuhn 链段数,  $b$  为交联链的 Kuhn 链段长度, 交联链的初始均方末端距为  $(R_{cl}^0)^2 = Nb^2$ ,  $\beta$  满足:

$$\frac{R_{cl}}{Nb} = \coth \beta - \frac{1}{\beta} = L(\beta) \quad (6)$$

式中,  $L$  为 Langevin 方程,  $\beta = L^{-1}(R_{cl}/Nb)$  为反 Langevin 方程。以上涉及到的双曲函数分别为:

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad (7)$$

$$\coth(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$$

其中, 反 Langevin 函数的数值近似<sup>[18]</sup>可以写作:

$$L^{-1}(y) = \frac{3y}{1 - y^3} \quad (8)$$

根据玻尔兹曼公式<sup>[19]</sup>  $\Delta E = -kT \ln P$  ( $\Delta E$  为自由能, 单位为 J,  $k$  为玻尔兹曼常数, 单位为  $J \cdot K^{-1}$ ,  $T$  为绝对温度, 单位为 K,  $P$  为概率密度函数), 考虑到推进剂基体内交联分子链的密度为  $n_{cl}$ , 交联链贡献的自由能  $W_{cl}$  可以计算并取数值近似为:

$$W_{cl} = -n_{cl} kT \ln P(R_{cl}) = G_c \cdot U(R_{cl}/R_{cl}^0 \sqrt{N}) \quad (9)$$

其中,

$$U(y) = \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{1 + y + y^2}{(1 - y)^2} \right] - \sqrt{3} \tan^{-1} \left( \frac{1 + 2y}{3} \right) \quad (10)$$

$$G_c = n_{cl} kT \quad (11)$$

式中,  $G_c$  与交联分子链密度  $n_{cl}$  相关, 可称为交联模量。由式(9), 变形自由能  $W_{cl}$  仅与  $I_1$  有关, 且推进剂基体可视为不可压缩材料, 因此将变形自由能  $W_{cl}$  对  $I_1$  求偏导得到交联链贡献的PK2应力  $\mathbf{S}_{cl}$ :

$$\mathbf{S}_{cl} = G_c \frac{1}{1 - \left(\frac{I_1}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}} \mathbf{1} - p_1 \mathbf{C}^{-1} \quad (12)$$

其中,  $\mathbf{1}$  为单位张量,  $p_1$  为不可压缩性引入的未知拉格朗日算子。因此,  $\mathbf{S}_{cl}$  对应的柯西应力  $\boldsymbol{\sigma}_{cl}$  为:

$$\boldsymbol{\sigma}_{cl} = J^{-1} \mathbf{F} \mathbf{S}_{cl} \mathbf{F}^T = G_c \frac{1}{1 - \left(\frac{I_1}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}} \mathbf{B} - p_1 \mathbf{1} \quad (13)$$

## 2.2 缠结效应自由能与应力

des Cloizeaux 采用拉格朗日理论推导了考虑排除体积效应的随机行走链端到端距离的概率密度函数, 考虑到自由链两端无交联点约束, 本研究采用 des Cloizeaux 推导的修正高斯形式的概率密度函数描述自由链的链内相互作用和链间相互作用<sup>[20-21]</sup>:

$$P(R_{eg}) = F \left(\frac{R_{eg}^0}{R_{eg}^0}\right)^{1/3} \exp \left[ - \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{4}} \left(\frac{R_{eg}}{R_{eg}^0}\right)^{\frac{5}{2}} \right] \quad (14)$$

式中,  $F$  为归一化常数,  $R_{eg}^0$  为初始状态下自由链的均方末端距。根据玻尔兹曼公式, 考虑到 NEPE 推进剂基体内自由分子链的密度为  $n_{eg}$ , 自由链所贡献的自由能  $W_{eg}$  可以表示为:

$$W_{eg} = -n_{eg} kT \ln P(R_{eg}) = G_e \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{4}} \left(\frac{R_{eg}}{R_{eg}^0}\right)^{\frac{5}{2}} - \frac{G_e}{3} \ln \frac{R_{eg}}{R_{eg}^0} \quad (15)$$

式(14)代表了缠结效应对变形能的贡献。其中,  $G_e$  与自由分子链密度  $n_{eg}$  相关, 可称为缠结模量。由式(15), 变形自由能  $W_{eg}$  仅与  $I_1$  有关, 且推进剂基体可视为不可压缩材料, 因此将变形自由能  $W_{eg}$  对  $I_1$  求偏导得到交联链贡献的PK2应力  $\mathbf{S}_{eg}$ :

$$\mathbf{S}_{eg} = \alpha G_e \frac{5}{2} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{4}} \left[ \alpha \left(\sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1\right) + 1 \right]^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} \mathbf{1} - \frac{\alpha G_e}{3} \left[ \alpha \left(\sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1\right) + 1 \right]^{-1} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} \mathbf{1} - p_2 \mathbf{C}^{-1} \quad (16)$$

$$G_e = n_{eg} kT \quad (17)$$

式中,  $\mathbf{1}$  为单位张量,  $p_2$  为不可压缩性引入的未知拉格

朗日算子。因此,  $\mathbf{S}_{eg}$  对应的柯西应力  $\boldsymbol{\sigma}_{eg}$  为:

$$\boldsymbol{\sigma}_{eg} = J^{-1} \mathbf{F} \mathbf{S}_{eg} \mathbf{F}^T = \alpha G_e \frac{5}{2} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{4}} \left[ \alpha \left(\sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1\right) + 1 \right]^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} \mathbf{B} - \frac{\alpha G_e}{3} \left[ \alpha \left(\sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1\right) + 1 \right]^{-1} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} \mathbf{B} - p_2 \mathbf{1} \quad (18)$$

因此, 总变形自由能为:

$$W = W_{cl} + W_{eg} = G_c \cdot U(R_{cl}/R_{cl}^0 \sqrt{N}) + G_e \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{4}} \left(\frac{R_{eg}}{R_{eg}^0}\right)^{\frac{5}{2}} - \frac{G_e}{3} \ln \frac{R_{eg}}{R_{eg}^0} \quad (19)$$

总柯西应力为:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{cl} + \boldsymbol{\sigma}_{eg} = G_c \frac{1}{1 - \left(\frac{I_1}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}} \mathbf{B} + \alpha G_e \frac{5}{2} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{4}} \left[ \alpha \left(\sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1\right) + 1 \right]^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} \mathbf{B} - \frac{\alpha G_e}{3} \left[ \alpha \left(\sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1\right) + 1 \right]^{-1} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} \mathbf{B} - p_1 \mathbf{1} \quad (20)$$

单轴拉伸、双轴拉伸、纯剪状态下的变形梯度分别为:

$$\mathbf{F}_{uni} = \begin{bmatrix} \lambda & & \\ & 1/\sqrt{\lambda} & \\ & & 1/\sqrt{\lambda} \end{bmatrix} \quad (21)$$

$$\mathbf{F}_{bi} = \begin{bmatrix} \lambda & & \\ & \lambda & \\ & & 1/\lambda^2 \end{bmatrix} \quad (22)$$

$$\mathbf{F}_{ps} = \begin{bmatrix} \lambda & & \\ & 1/\lambda & \\ & & 1 \end{bmatrix} \quad (23)$$

单轴拉伸、双轴拉伸、纯剪状态下的应力分别表示为:

$$\begin{aligned} \sigma_{uni} = \sigma_1 - \sigma_2 = & G_c \frac{1}{1 - \left(\frac{I_1}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) - \\ & \frac{\alpha G_e}{3} \left[ \alpha \left(\sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1\right) + 1 \right]^{-1} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \\ & + \alpha G_e \frac{5}{2} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{4}} \left[ \alpha \left(\sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1\right) + 1 \right]^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{bi} = \sigma_1 - \sigma_3 = G_c \frac{1}{1 - \left(\frac{I_1}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}} (\lambda^2 - \lambda^{-4}) - \\ \frac{\alpha G_e}{3} \left[ \alpha \left( \sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1 \right) + 1 \right]^{-1} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} (\lambda^2 - \lambda^{-4}) \\ + \alpha G_e \frac{5}{2} \left( \frac{3}{2} \right)^{\frac{5}{4}} \left[ \alpha \left( \sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1 \right) + 1 \right]^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} (\lambda^2 - \lambda^{-4}) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ps} = \sigma_1 - \sigma_2 = G_c \frac{1}{1 - \left(\frac{I_1}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}} (\lambda^2 - \lambda^{-2}) - \\ \frac{\alpha G_e}{3} \left[ \alpha \left( \sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1 \right) + 1 \right]^{-1} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} (\lambda^2 - \lambda^{-2}) + \\ \alpha G_e \frac{5}{2} \left( \frac{3}{2} \right)^{\frac{5}{4}} \left[ \alpha \left( \sqrt{\frac{I_1}{3}} - 1 \right) + 1 \right]^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{3I_1}} (\lambda^2 - \lambda^{-2}) \end{aligned} \quad (26)$$

式中,  $\lambda$  为伸长比,  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  分别为 3 个主应力。参数  $N$  满足  $(R_{cl}^0)^2 = Nb^2, l_{cl} = Nb$ , 其中  $l_{cl}$  为交联分子链的初始轮廓长度, nm。参数  $\alpha$  对应自由链的均方末端距随变形的演化速率。

### 3 本构模型验证与分析

通过建立交联链和自由链的均方末端距演化模型, 本研究分别推导了交联链和自由链贡献的变形自由能和应力, 进而得到了 NEPE 推进剂基体材料的超弹本构关系。由于均方末端距的演化模型是基于分子动力学模拟结果导出, 同时自由链链内和链间相互作用的引入使变形自由能的描述更加全面, 本研究所建立的超弹性本构关系能够较好地捕捉不同变形状态下推进剂基体材料的超弹性行为。同时, 本构参数可以通过常见的物化实验直接标定, 解决了已有本构模型中参数物理意义不明确, 只能通过力学实验拟合得到的问题。

采用 Treloar 天然橡胶单轴拉伸实验数据<sup>[22]</sup>对本研究提出的本构模型和经典八链模型进行参数拟合, 并将双轴拉伸、纯剪实验数据和 2 种本构模型的预测结果绘制在图 5 中, 参数拟合结果如表 1 所示。由图 5 和表 1 可见: 对于单轴拉伸变形, 本研究提出的超弹性本构模型可以得到与经典八链模型类似的预测效果。

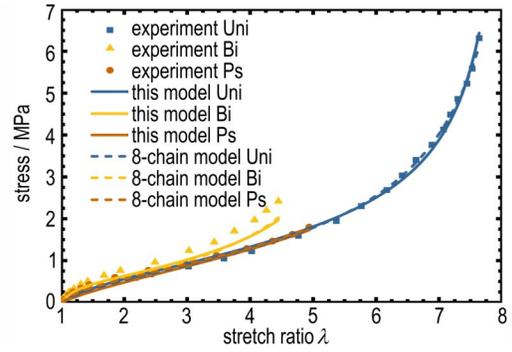


图 5 天然橡胶单轴拉伸、双轴拉伸、纯剪实验数据与 2 种本构模型预测曲线

Fig. 5 Experiment data and predict curves for uniaxial tension, biaxial tension, pure shear of natural rubber from Treloar

表 1 2 种本构模型的参数拟合对比

Table 1 Comparison of the fitting parameters of the two models

models	$G_c$ / MPa	$G_e$ / MPa	$N$	$\alpha$
8-chain model	0.27	-	26.5	-
this model	0.19	0.114	23.7	0.5

Note:  $G_c$  is the modulus of cross-linked network.  $G_e$  is the modulus of free chains.  $N$  is the number of Kuhn monomers of cross-linked chains and  $\alpha$  is the slope of the line fitted by the evolution of free chains' normalized end-to-end distance.

同时, 将由单轴拉伸试验数据得到的拟合参数代入本构模型中, 计算本构模型在双轴拉伸和纯剪变形状态的预测曲线, 并与实际实验曲线对比可以发现, 对于双轴拉伸和纯剪变形状态, 本研究提出的超弹性本构模型预测结果亦与八链模型预测结果接近, 可以较好地描述材料在不同变形状态下的响应。以上对比验证结果说明, 加入缠结效应后, 本研究提出的本构模型仍能较好地描述天然橡胶材料对变形状态的依赖性。

为验证本研究提出的本构模型中参数的物理意义, 采用以 PEG 为黏合剂的 NEPE 推进剂基体胶片单轴拉伸实验数据<sup>[17]</sup>对本研究提出的本构模型与八链模型进行参数拟合, 并将实验数据与本构模型拟合曲线绘制于图 6 中, 本构参数如表 2 所示。经低场核磁实验测定该样品的交联链密度  $n_{cl}$  约为  $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 由  $G_c = n_{cl} kT$  可计算得实验值  $G_c^{\text{exp}}$  为 0.039 MPa。一方面, 本研究提出的本构模型能够给出更符合实验曲线的拟合结果, 另一方面, 本研究提出的本构参数中  $G_c$  相对实验值的误差仅为 5%, 相较于八链模型参数  $G_c$  相对实验值的误差大幅缩小。这主要是由于本研究提出的本构模型引入了自由链对变形自由能的贡献项,

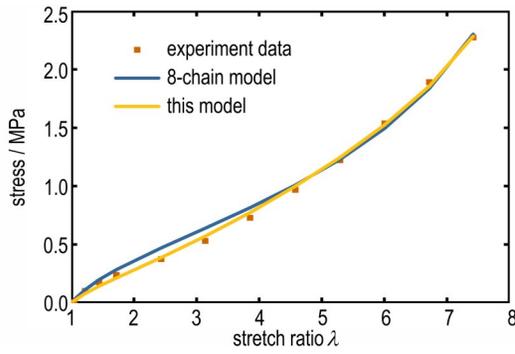


图6 以PEG为黏合剂的推进剂基体单轴拉伸实验数据与2种本构模型预测曲线

Fig. 6 Experiment data and predict curves for uniaxial tension of NEPE propellant matrix with PEG as binder

表2 2种本构模型拟合参数对比

Table 2 Comparison of the fitting parameters of the two models

models	$G_c$ / MPa	$G_e$ / MPa	$N$	$\alpha$	$E_{r1}$
8-chain model	0.200	-	37.7	-	413%
This model	0.037	0.087	27.1	0.95	5%

Note:  $G_c$  is the modulus of cross-linked network.  $G_e$  is the modulus of free chains.  $N$  is the number of Kuhn monomers of cross-linked chains.  $\alpha$  is the slope of the line fitted by the evolution of free chains' normalized end-to-end distance and  $E_{r1}$  is the relative error calculated by  $|G_c - G_c^{exp}|/G_c^{exp} \times 100\%$ .

而八链模型仅考虑了交联链对变形自由能的贡献项,自由链对变形自由能的贡献在拟合过程中被等效为交联链项的一部分,最终导致八链模型中的参数会偏离物化实验结果。

为进一步验证本研究提出的本构模型的有效性,采用一系列固化参数  $R$  不同的以PET为黏合剂的NEPE推进剂基体胶片单轴拉伸实验数据<sup>[23]</sup>对本研究提出的本构模型进行参数拟合,并将实验数据和本构模型拟合曲线绘制于图7中,本构参数如表3所示。如图7所示,对于固化参数为0.9~1.5的推进剂基体材料,本研究提出的本构模型均可以给出与实验曲线相符的拟合结果。此外,考虑到溶胀法所测得的交联密度是等效交联密度,同时计入了材料中的物理交联点和化学交联点,本研究认为溶胀法所测得的值  $n_{swell}$  可以近似为交联链和自由链密度的和,即  $n_{swell} = n_{cl} + n_{eg}$ 。由于  $G_c = n_{cl}kT$ ,  $G_e = n_{eg}kT$ , 可以计算  $G_{swell} = n_{swell} = G_{cl} + G_{eg}$ 。本研究采用对应胶片的溶胀法测试结果  $n_{swell}$ , 计算  $G_{swell}$ , 并将  $G_{swell}$  与本构参数中  $G_c$  与  $G_e$  的和对比, 计算相对误差  $E_{r2}$ , 如表3所示。经过计算,不同固化参数  $R$  下上述相对误差均不超过2%。本研究提出的本构模型中的参数能够充分反

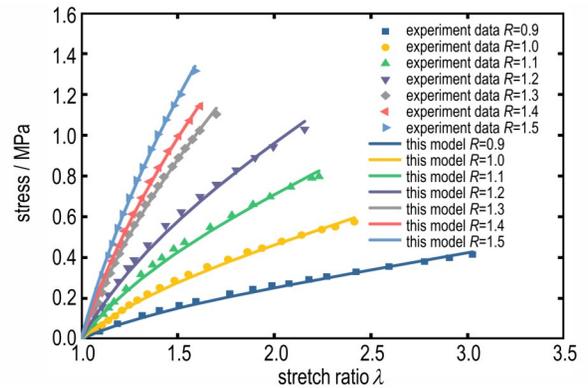


图7 固化参数不同的以PET为黏合剂的推进剂基体单轴拉伸实验数据与本构模型预测曲线

Fig. 7 Experiment data and predict curves for uniaxial tension of NEPE propellant matrix with PET as binder and different  $R$

表3 本构模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of constitutive model

$R$	$G_c$ / MPa	$G_e$ / MPa	$N$	$\alpha$	$G_c + G_e$ / MPa	$E_{r2}$
0.9	0.055	0.187	19.8	0.42	0.242	1.7%
1.0	0.181	0.16	23.5	0.388	0.341	1.7%
1.1	0.348	0.124	24.25	0.389	0.472	1.5%
1.2	0.492	0.096	20.7	0.4	0.588	0.2%
1.3	0.819	0.033	29.3	0.379	0.852	1.0%
1.4	0.848	0.13	20	0.51	0.978	1.0%
1.5	1.055	0.13	20.1	0.4	1.185	1.4%

Note:  $G_c$  is the modulus of cross-linked network.  $G_e$  is the modulus of free chains.  $N$  is the number of Kuhn monomers of cross-linked chains.  $\alpha$  is the slope of the line fitted by the evolution of free chains' normalized end-to-end distance.  $E_{r2}$  is the relative error calculated by  $|G_c + G_e - G_{swell}|/G_{swell} \times 100\%$ .

应实际材料内链密度的分布状态且与物化实验的测试结果吻合。另外,由于样品的链长等组分化学参数保持稳定,本构模型的其他参数在一定平台附近波动,  $N$  的值在20~30间波动,  $\alpha$  的值在0.38~0.5间波动。结合物化实验测试结果与本构参数波动情况,本研究提出的本构模型可为推进剂基体材料的组分配比优化和力学性能预测提供支持。

经过上述对天然橡胶及推进剂基体材料的力学实验数据和物化实验数据对比,本研究提出的本构模型被证实能够在仅应用单轴拉伸试验数据的情况下相对准确地预测复杂变形状态下天然橡胶的力学行为,同时本构模型中的参数具有实际的物理意义,部分参数可以直接采用物化实验的测试结果,其他参数依赖于材料组分的化学特性,具有可预测性。对复杂应力状态的适用性和本构参数的可测试性,

使本研究提出的本构模型在工程实践中具有潜在的应用前景,为推进剂基体力学性能的预测和优化奠定基础。

## 4 结论

本研究基于 NEPE 推进剂基体的分子动力学模拟,发展了描述高分子交联链与自由链均方末端距的演化模型,并结合统计力学理论建立了考虑交联、缠结效应的超弹本构模型,得到的主要结论如下:

(1)推进剂基体内交联链及自由链的构形演化都会对材料超弹性力学行为产生重要影响,对于分子链较长的推进剂基体,其交联链构形的演化符合  $(R_{cl}/R_{cl}^0)^2=I_1/3$ ,且随着分子链节数的增加,自由链导致的缠结效应影响越显著;

(2)本研究提出的考虑高分子链交联、缠结效应的超弹本构模型能描述复杂变形状态下推进剂基体的力学行为,同时其本构参数具有真实的物理意义,可以通过 NMR、平衡溶胀法等物化实验直接标定。

### 参考文献:

- [1] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M], 2014.  
PANG Ai-min. Theory and engineering of solid rocket propellant [M], 2014.
- [2] 姚维尚, 李倩, 谭惠民. NEPE 推进剂粘合剂性能分子模拟研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 650-655.  
YAO Wei-shang, LI Qian, TAN Hui-min. Molecular simulation of properties of NEPE propellant binder[J]. *Chinese journal of energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 650-655.
- [3] 陈思彤, 董可海, 唐岩辉, 等. PEG/增塑剂共混物相容性的分子动力学模拟和介观模拟[J]. 含能材料, 2020, 28(4): 308-316.  
CHEN Si-tong, DONG Ke-hai, TANG Yan-hui, et al. Molecular dynamics and mesoscopic simulation of the compatibility of PEG/ plasticizer blends[J]. *Chinese journal of energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(4): 308-316.
- [4] MOONEY M. A Theory of large elastic deformation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 11(9): 582-592.
- [5] OGDEN R W. Large deformation isotropic elasticity - on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids[J]. *Proceedings of the Royal Society A Mathematical*, 1972, 328: 567-583.
- [6] GENT A N. A new constitutive relation for rubber[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, 69: 59-61.
- [7] TRELOAR L R G. The elasticity of a network of long-chain molecules—II[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1943, 39: 241-246.
- [8] ARRUDA E M, BOYCE M C. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1993, 41(2): 389-412.
- [9] 孙政伟, 许进升, 周长省, 等. NEPE 推进剂低高应变率下改进的黏-超弹本构模型[J]. 爆炸与冲击, 2021, 41(3): 11.  
SUN Zheng-wei, XU Jin-sheng, ZHOU Chang-sheng, et al. An improved viscosity-hyperelastic constitutive model for NEPE propellants at low and high strain rates [J]. *Explosion and shock waves*, 2021, 41(3): 11.
- [10] WUBULIAISAN M, WU Y, HOU X, et al. Multiscale viscoelastic constitutive modeling of solid propellants subjected to large deformation[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2023, 262-263: 112084.
- [11] 常武军, 鞠玉涛, 胡少青. HTPB 固化胶片的超弹性本构模型[J]. 推进技术, 2012, 33(5): 4.  
CHEN Wu-jun, JU Yu-tao, HU Shao-qing. Research on hyperelastic constitutive model for HTPB crosslinked specimen [J]. *Journal of propulsion technology*, 2012, 33(5): 4.
- [12] LEI M, WANG J, CHENG J, et al. A constitutive model of the solid propellants considering the interface strength and dewetting[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 185(Jan. 5): 107891-107893.
- [13] LIU Y, QIAN W, WANG L, et al. In situ X-ray tomography study on internal damage evolution of solid propellant for carrier rockets [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 882: 145451.
- [14] BOYCE M C, ARRUDA E M. Constitutive models of rubber elasticity: A review [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, 73(3): 504-523.
- [15] HEINRICH G, STRAUBE E, HELMIS G. Rubber elasticity of polymer networks: Theories[C]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988: 33-87.
- [16] WANG Z, QIANG H, WANG T, et al. A thermovisco-hyperelastic constitutive model of HTPB propellant with damage at intermediate strain rates[J]. *Springer Netherlands*, 2018, 22: 291-314.
- [17] 王小英, 赵敏, 张峰涛, 等. 高能黏合剂交联密度测试方法对比研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2023, 21(1): 65-68.  
WANG Xiao-ying, ZHAO Min, ZHAO Feng-tao, et al. Comparative study of crosslinking density test methods for high energy binder[J]. *Chemical propellants and polymeric materials*, 2023, 21(1): 65-68.
- [18] PUSO M. Mechanistic constitutive models for rubber elasticity and viscoelasticity[Z]. United States, 2003.
- [19] TRELOAR L R G. The elasticity of a network of long-chain molecules. I[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1943, 39: 36-41.
- [20] DES CLOIZEAUX J. Lagrangian theory for a self-avoiding random chain[J]. *Physical Review A*, 1974, 10(5): 1665-1669.
- [21] GENNES P G D. Scaling Concepts in Polymer Physics [C], 1979.
- [22] TRELOAR L R G. Stress-strain data for vulcanized rubber under various types of deformation [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1944, 17(4): 813-825.
- [23] 毛科铸, 马松, 罗运军. PET/N-100 黏合剂体系的交联网络结构完整性分析[J]. 含能材料, 2015, 23(10): 941-946.  
MAO Ke-zhu, MA Song, LUO Yun-jun. Crosslinking Network Structure Integrity of PET/N-100 Binder System [J]. *Chinese journal of energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(10): 941-946.

## Study on the Hyperelastic Constitutive Model of NEPE Propellant Matrix Based on Molecular Chain Evolution

LIU Jun<sup>1</sup>, LIANG Shuang<sup>1</sup>, LIU Xiang-yang<sup>2</sup>, GAO Jie<sup>3</sup>

(1. School of Aerospace Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Aerospace Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. The 41st Institute of the Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** To reveal the relationship between the evolutions of polymer chains within the NEPE propellant matrix and the hyperelastic mechanical behavior, a multiscale approach was adopted to investigate the evolution behavior and characterization model of polymer chains under different deformation states. Firstly, based on the microscopic models of components such as matrix adhesives, curing agents, and plasticizers, a dynamic model describing the evolution of cross-linked and free chain configurations under complex deformation states was developed through molecular dynamics simulation of the matrix system. Subsequently, the free energy contributed by crosslinked and free chains was quantitatively characterized based on statistical mechanics, and a hyperelastic constitutive model considering the cross-linking and entanglement effects was established. Finally, the developed constitutive model was validated by using the quasi-static tensile experimental data of NEPE propellant matrix samples. Compared with the classical Arruda-Boyce model, the constitutive parameters in the present model have real physical significances and can be obtained by experimental methods, which enables the present model to better predict the hyperelastic behavior of the propellant matrix under different deformation states, and thus provide model for the regulation of mechanical properties and component optimization of propellant matrix.

**Key words:** propellant matrix; hyperelasticity; constitutive model; physical mechanism; molecular dynamics; chain density

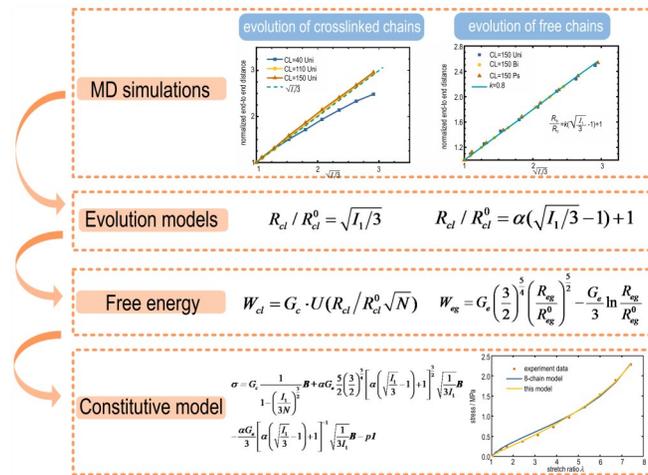
**CLC number:** TJ5;V512+.3

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023236

(责编: 王馨逸)

图文摘要:



Molecular dynamics simulations were performed to capture the evolution of crosslinked and free chains. A hyperelastic constitutive model guided by the evolution models was proposed to reveal the correlation between the motion of molecular chains and mechanical behaviours. The proposed model can be able to depict hyperelastic behaviour of NEPE propellant matrix under various deformation states. The parameters in the proposed model have precise physical meanings and can be validated by physical and chemical experiments.