

doi: 10.7690/bgzd.2019.12.021

固体推进剂组分迁移研究方法

陈思彤¹, 董可海¹, 裴立冠¹, 唐岩辉², 王鑫¹, 伍鹏¹

(1. 海军航空大学岸防兵学院 307 教研室, 山东 烟台 264001; 2. 海军航空大学航空基础学院, 山东 烟台 264001)

摘要: 为解决固体火箭发动机装药组分迁移的问题, 对迁移实验及分子模拟的研究进展进行分析。以增塑剂为例探究迁移原理, 对推进剂组分迁移的假说进行解释, 详细说明影响迁移过程的主要因素, 比较分析液体浸渍吸收法和联合试件法的优缺点, 对固体推进剂迁移规律的实验和计算机模拟研究情况进行阐述。分析结果表明: 分子模拟法可为实验提供微观解释及依据, 为导弹固体发动机推进剂及其粘接体系的抗迁移研究提供参考。

关键词: 固体推进剂; 组分迁移; 迁移动力学; 相容性

中图分类号: TJ760.6⁺22 **文献标志码:** A

Methods of Researching Component Migration in Solid Propellant

Chen Sitong¹, Dong Kehai¹, Pei Liguan¹, Tang Yanhui², Wang Xin¹, Wu Peng¹

(1. Staff Room of No. 307, College of Naval Coast Defense Army, Navy Aviation University, Yantai 264001, China;

2. College of Basic, Navy Aviation University, Yantai 264001, China)

Abstract: In order to solve the migration problem of the components in solid rocket motor, the research progress of migration experiment and molecular simulation are analyzed. Taking plasticizer as an example, explore the migration principle. Explain the hypothesis on component migration of propellant and describe the main influence factors in more detail. Compare and analyze the advantage and disadvantage of immersion method and joint debugging method, describe the test and computer simulation research situation of solid propellant migration. The analysis results show that molecular simulation can predict the properties of anti-migration materials for providing microcosmic explanation and basis for experiments.

Keywords: solid propellant; component migration; migration kinetics; compatibility

0 引言

部分固体推进剂内的硝化甘油等小分子会缓慢迁移到包覆层或绝热层中, 而后者中的组分也会迁移到前者中, 这样从一层迁移到另一层的现象就是“推进剂的组分迁移现象”。以增塑剂迁移为代表, 会导致界面脱粘、发动机点火后燃烧室压力骤增、引起爆炸, 还会使推进剂、衬层和绝热层的力学性能达不到指标要求, 绝热层不耐冲刷烧蚀, 导弹弹道性能变差^[1]。

组分迁移是导致装药失效的主要原因之一, 研究迁移规律、抗迁移材料和方法十分重要。笔者综述了组分迁移原理、固体推进剂迁移规律的实验和计算机模拟研究情况, 为导弹固体发动机推进剂及其粘接体系的抗迁移研究提供参考依据。

1 组分迁移原理

首先, 以增塑剂为例探究迁移原理: 将硝化甘油溶解于推进剂中, 一段时间后迁移到包覆层, 并溶解于其中, 绝热层中类似。迁移现象包括“溶解”

和“扩散”2个方面, 有各自的影响因素, 前者主要是分子间相互作用, 后者主要是2层面的浓度梯度。解释推进剂组分迁移的假说也主要分为相容性的“极性作用假说”和扩散的“扩散作用假说”“化学位梯度假说”2个部分^[2]。

1.1 组分迁移假说

1) 极性作用假说^[3]: 组分间的相互作用引起迁移, 此假说认为物质的极性越相近, 相互作用越强、相容性越好, 则相互向对方迁移越容易。

2) 扩散作用假说^[4]: 浓度梯度引起迁移, 迁移量由扩散系数 D 和迁移组分在两界面间的起始浓度决定, 扩散系数与材料的属性、温度有关。

这2种假说都是从单一角度去解释迁移, 存在各自的不足: “极性作用假说”仅从“组分间相互作用”说明迁移的原因, 对于跨越层面的扩散因素并未解释, 所以有研究表明^[5], NG在某些材料中的迁移趋势和材料的电负性高低顺序并不完全一致; 而“扩散作用假说”将浓度梯度以外的其他因素(温

收稿日期: 2019-09-11; 修回日期: 2019-10-27

作者简介: 陈思彤(1995—), 女, 辽宁人, 硕士, 从事固体火箭发动机使用工程研究。E-mail: 1053296196@qq.com。

度、材料属性等)都包括在扩散系数 D 内,既不能从微观层面解释分子结构和分子间相互作用对迁移的影响^[5],又不能说明“为何增塑剂不透过包覆材料跑到空气中去^[6]”,也不够完善。

此外,化学位梯度也可以引发扩散,即由物质热运动引发质点的定向迁移。

3) 化学位梯度假说^[7]: 纯物质经混合后,从热力学平衡体系变成非平衡体系,界面两侧的化学位差异引发迁移,其结果调节了浓度分布,使体系又成为热力学平衡状态。

综上所述,迁移原理主要分为“相容性原理”和“扩散原理”,影响因素主要有: 组分间极性差、浓度梯度、迁移分子大小、被迁移向体系的交联密度、环境温度等。

1.2 相容性理论

两组分分子间相互作用越大、相容性越好,则相互向对方所在层次迁移的能力越强。

根据高分子溶液理论^[8], 恒温 and 恒压下溶解过程自发进行的条件为: Gibbs 自由能的变化小于零。两组分的溶度参数越接近,越容易满足此条件,相容性越好,这就是物质的“相似相溶”原理,也可以通过几种物质的极性相近、分子间作用力类型和大小相近、各自的径向分布函数曲线相近,来评价相容性的相对优劣。

此外,还有定性判断两组分“相容与否”的判断: 当分子间不存在强极性基团或氢键时,组分相容的条件为 $|\Delta\delta| < 1.3 \sim 2.1(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$; 否,则为不相容。还可以根据物质的玻璃化转变温度、Flory-Huggins 相互作用参数(χ_{ij})来判断相容性优劣。

1.3 扩散作用理论

常用扩散系数 D 和扩散活化能 E_a 来表示迁移中扩散作用的速率和难易程度。

描述扩散的动力学方程有: Fick 第一定律和 Fick 第二定律,前者适用于稳定扩散,后者适用于不稳定扩散。如果扩散系数与浓度无关, Fick 第二定律可写成:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

基于以上相容性和迁移理论,研究组分迁移的方法主要有实验法和计算机模拟法。前者更接近于真实情况,但操作复杂、原料消耗大;后者对复杂体系、复杂条件的模拟有一定难度,但比一般体系

成本低、时间短,可作为预测材料抗迁移能力的主要手段之一,为实验提供依据。

2 实验方法

迁移实验主要有:“液体浸渍吸收法”“叠片法”和“联合试件法”。基于 Fick 第二定律,建立相应的动力学模型,求解扩散系数,从而分析迁移规律。

2.1 液体浸渍吸收法

浸渍吸收法是将材料试片浸泡于被吸收组分的液体中,定期取出试片进行称量,计算溶胀平衡时的增重率和扩散系数(迁移的极限情况),可以反映增塑剂在材料间迁移的难易程度、筛选抗迁移的包覆材料。

采用浸渍吸收法研究推进剂组分向衬层的迁移,可以看作是组分向“一维平板”的扩散过程,假设迁移组分在衬层中的初始浓度为 C_0 , 表面浓度始终保持为 C_1 , 迁移量与扩散系数存在关系^[9]如下:

$$\frac{M_t}{M_{ca}} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2)$$

式中: L 是试样的厚度; M_t 和 M_{ca} 为 t 时刻和平衡时刻的迁移量; M_t 对 $t^{1/2}$ 作图的斜率可求得 D 。

也有研究采用“半无限大平板”模型,扩散系数^[10]可以写成:

$$D = \pi \left(\frac{m_t}{m_0} - 1 \right)^2 \left(\frac{\rho_i d_i}{2\rho} \right)^2 \frac{1}{t} \quad (3)$$

式中: m_t 、 m_0 是 t 时刻和初始时刻试片与迁移组分的质量和; ρ_i 和 ρ 为试片和迁移组分的密度; d_i 为试片的厚度。

浸渍吸收法研究迁移的极限状态,只能比较迁移能力强弱,无法得到实际装药中的迁移量,相比之下,“联合试件法”更接近真实情况。

2.2 联合试件法

“联合试件法”是将推进剂、衬层、绝热层逐层粘接制得联合试件,用以模拟实际的发动机装药。“叠片法”与该法类似,不同之处在于:前者是用重块使层间连接紧密,实验过程中可以反复测量,而后者(也称“粘片法”)是通过层间粘合剂实现良好连接,实验过程为破坏式测量、试件消耗量大,但更接近真实装药。

采用联合试件法研究界面间组分迁移,可以看作是物质向“半无限大平板”中的扩散,靠近衬层

的推进剂组分浓度保持为 C_0 ；迁移量 M_i 与扩散系数存在的关系^[10]如下：

$$M_i = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (4)$$

联合试件的组分迁移复杂，通常可运用“傅里叶红外光谱”检测迁移成分；对于小分子的迁移，可采用气相色谱法 (GC) 和高效液相色谱法 (HPLC)^[11] 提取迁移组分，得到迁移量，进一步利用下式计算扩散系数^[12]：

$$D = \frac{\pi \left(\frac{m_i}{m_0} - 1 \right)^2 \left(\frac{\rho_i d_i}{\rho} \right)^2}{t} \quad (5)$$

其中各量的含义与式(3)相同，因联合试件法的迁移面是 1 个，而浸渍吸收法是 2 个，所以采用“半无限大平板”模型计算扩散系数时，两者公式的系数差为 2 倍^[2]。

综上所述：浸渍吸收实验能够很快达到平衡，但无法得到真实试件的迁移量；联合试件法更接近真实装药，但实验时间长、迁移组分复杂。2 种方法都可以得到组分的扩散系数、评价材料的抗迁移性能。

2.3 实验法研究进展

尹华丽等^[13]采用浸渍吸收法研究了不同衬层、不同绝热层(丁腈、EPDM)对增塑剂(癸二酸二异辛酯 DOS)和燃速催化剂(辛基二茂铁 T27)的吸收能力。结果表明：大极性的衬层或绝热层(丁腈)对小极性 DOS 的吸收能力小，但与 HTPB 推进剂的相容性差、对界面粘接性能不利；提高衬层的交联密度可降低对 DOS、T27 的吸收能力。通过气相色谱研究得到：在共容增塑极限内，DOS、T27 或 GFP 的迁移平衡浓度为粘合剂相的平衡浓度。

黄志萍等^[14]研究了 NEPE 推进剂/HTPB 衬层/EPDM 绝热层联合试件中硝酸酯和安定剂的迁移，对于高温下易于分解的 NG、BTTN、AD，采用 HPLC 及紫外检测器定量，此方法难以检测到性能较为稳定的 DOS，可用 GC 程序升温法及内标法测定；进行了 HPLC 检测条件的选择并得出结论：推进剂中的 NG、BTTN、AD 迁移到衬层中的含量较高，且 AD 易在衬层富聚；衬层中的 DOS 只向绝热层迁移，不向推进剂迁移，但未进行微观解释，可利用分子模拟从极性和结合能角度进行分析。黄志萍等^[15]还发现：迁移发生在边界处 1 mm 附近；表观扩散

活化能越小，迁移速率越快、扩散系数越大、迁移量越小；迁移速度受分子大小的影响；迁移量与“迁移组分和接触材料的极性差”有关。

李东林等^[16]构造出极性小、反应活性低、交联密度高的 PEG 衬层，DSC 实验证实此衬层与 NEPE 推进剂有好的相容性，拉伸实验发现其与绝热层具有良好的粘结性；浸渍吸收实验发现其抗硝酸酯迁移能力强；此外，作者提出采用 200-120 目的“硝化棉”球药嵌入到推进剂和衬层中，从而加强界面粘结强度，并经拉伸实验验证。

吴丰军等^[17]运用 XPS 表征 NEPE 推进剂/衬层粘接界面的化学组成，通过“线分析”研究老化后元素各化学态含量与 x 轴(取垂直于界面一部分)的关系，发现从推进剂界面到衬层界面上，AP、HMX 和硝酸酯的含量逐渐升高，活性基团在界面上较富集；通过“点分析”研究了界面各元素含量随老化时间的变化，发现衬层面上的烃基会向推进剂面迁移，推进剂面上的硝酸酯、AP 会向衬层面上迁移；从微观分析界面失效的原因为：结合能为 286~287 eV 的羟基和 401~402 eV 的 N 活性基团含量下降、硝基分解成亚硝基，但 XPS 具有浅表层敏感、需要高真空测试环境的特点。郭翔等^[18]证实了 XPS 对硝酸酯、固体填料的检测结果不准，在对 C、N 元素各化学态的特征峰进行合理归属后，分析测试结果发现：NEPE 推进剂/衬层界面存在 NPBA 富集；AD1 和 AD2 向衬层迁移较深，且呈明显的梯度分布。

尹华丽等^[19]对联合试件进行液相色谱分析和拉伸实验，研究了 NEPE 推进剂中硝酸酯、功能助剂的迁移对粘接性能的影响。结果表明：大极性的 PET、HTBN 衬层和丁腈类绝热层不宜与 NEPE 推进剂一起使用；固化过程中硝酸酯的迁移量已达迁移总量的 50% 以上；相比 NG 和 AD1，BTTN 和 AD2 更易向 HTPB 衬层(极性小)迁移；并提出在衬层中引入适量的功能助剂 AD1、AD2，可提高粘接贮存性能。杨秋秋等^[20]利用 HPLC 和外标法，研究了缩水甘油叠氮聚醚(GAP)推进剂/HTPB 衬层/EPDM 绝热层联合试件中的增塑剂和安定剂迁移，结果表明：NG 和 BTTN 向衬层迁移量较大，向绝热层迁移量较小；AD1、AD2 在固化过程中发生迁移，在老化过程中以消耗为主，并且 AD1 含量降至 40% 左右，力学性能开始骤降；表观扩散活化能和扩散系数表明 NG 比 BTTN 更易发生迁移，原因是 NG

的分子体积小、在推进剂中含量高(浓度梯度大)。

综上所述, NEPE 和 GAP 推进剂中 NG 和 BTTN 的迁移难易程度不同。在 NEPE 推进剂中, NG 更易向 HTPB 衬层迁移; 在 GAP 推进剂中, BTTN 更易向 HTPB 衬层迁移, 这有待于进行实验比较, 并可以从粘合剂和增塑剂的相容性去分析。

武威^[21]采用“TG-DTG-DSC-QMS”联用仪, 利用只有 NG 在 150~225 °C 内会分解的特点, 研究了聚氨酯包覆层、硅橡胶中 NG 迁移规律, 结果表明: NG 的迁入加快了聚氨酯分解的第一阶段, 但基本未影响硅橡胶的分解; 对比 3 种衬层, 发现衬层 3(酚醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛和 3-氨基三乙氧基硅烷制成)的抗迁移能力最好, 因为其 3 种组分可相互交联, 并且与推进剂相容性良好; 此外, 硅橡胶的抗 NG 迁移效果也不错, 还可应用衬层 3 增加硅橡胶与推进剂的粘结性能。

HTPB/IPDI 推进剂和衬层的粘结作用是通过衬层中固化后剩余的-NCO 与推进剂中的-OH 键合作用, 然而绝热层中的活性物质迁移到衬层中, 会消耗衬层中的-NCO, 从而削弱粘结强度。詹国柱等^[22]在三元乙丙绝热层表面涂布含-NCO 的物质, 用红外光谱检测到衬层中的-NCO 消耗速度确实变慢; 通过查看界面的破坏情况和凝胶含量, 发现涂布法能有效抑制近界面推进剂弱强度层的形成, 提高界面粘接性能, 并从“扯离和剥离强度”分析了较佳涂布量。

综上所述: 实验法对迁移现象及抗迁移方法已有一定研究, 虽然最接近真实情况, 但有操作复杂、XPS 法对某些物质的检测不准确、得到的是溶解与扩散的综合作用结果、无法从微观角度解释迁移原理的缺点, 而计算机模拟技术发展迅速, 耗时短、花费低, 可以为实验提供微观解释和依据。

3 分子模拟法

分子模拟是在实验的基础上, 建立一定的模型和算法, 得到合理的分子结构和行为, 进而研究物质的理化性质^[23]。分子模拟研究危险物或未存在物质的性能, 并提供原子尺度信息, 为实验和研究提供指导。

根据时间和空间尺度, 用于研究扩散现象的方法分为“分子动力学模拟”和“介观模拟”。分子动力学模拟(MD)运用 Material Studio 软件包^[24], 通过计算扩散系数、分子间相互作用类型及大小(通过结合能、径向分布函数、内聚能密度、表面张力等

来反映), 从微观角度分析了物质迁移的原因; 介观模拟(DPD、MesoDyn)还可以得到体系的等密度图, 观察到体系介观形态分布及变化。

3.1 分子间相互作用

3.1.1 径向分布函数 $g(r)$

分子间径向分布函数可以反映非键原子间的相互作用方式及本质, 原子间距为 2.60~3.10 Å 的相互作用为氢键, 3.10~5.00 Å 的相互作用为强范德华力, 超过 5.00 Å 的相互作用为弱范德华力。

3.1.2 介观模拟相互作用参数

χ_{ij} 参数反映了组分形成混合体系后相互作用能的变化情况, 若 $\chi_{ij} < 0.5$, 则混合过程自发进行, 相容性良好; 若 $\chi_{ij} > 0.5$, 则组分相容性不好^[25]。

3.2 扩散系数

用 MD 计算扩散系数的常用方法是 Einstein 关系式^[26]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (6)$$

式中: $r(t)$ 代表 t 时刻分子的坐标; $r(0)$ 为初始坐标。均方位移(MSD)与时间的关系为:

$$\text{MSD} = s(t) = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle; \quad (7)$$

$$D = s(t)/6t = m/6 \quad (8)$$

通过 MD 计算出均方位移-时间斜率 m , 即可得到扩散系数 D 。

3.3 模拟法研究进展

3.3.1 分子动力学模拟进展

当温度升高时, 聚合物/聚合物的相容性变小, 易发生相分离^[27]。李红霞等^[28]利用 MD 研究了 DOS 在丁羟推进剂内部的扩散行为, 结果表明: 随着温度升高, 扩散系数增加, 随着增塑剂含量增加, 迁移量增加、扩散系数减小。王晓等^[29]模拟了 NG 在 MDI、TDI、IPDI 固化的端羟基聚醚(PET)中的扩散情况, 结果表明: 随着聚氨酯链柔顺性的增加, NG 的扩散系数增加; 温度升高到 35 °C 以后, 扩散系数急剧增加, 与高温加速老化的现象一致; 随着 NG 含量的增加, 扩散系数减小; 还从“聚合物分子链运动和扩散小分子跳跃方面”解释了以上结果。

朱伟等^[30]构建了(PEG/NG/BTTN)/NPBA/HMX/AP/PEG/N-100/HTPB/TDI 复杂推进剂-衬

层模型,研究了 HMX、NPBA、AP 浓度随 z (垂直界面)方向的变化,结果表明: HMX 和 NPBA 有向界面迁移,而 AP 的迁移不明显;用 RDX 取代 HMX 后,体系的力学性能、感度(引发键键长)和与推进剂的相容性(结合能)均变差;还构建了复杂模型,直观查看分子浓度分布和迁移情况,但对于硝酸酯的迁移还有待研究。

屈蓓等^[31]利用 MD 和液相色谱仪实验,研究了 NG/BTTN 在 NEPE 推进剂内的扩散情况,得到结论: NG 因体积小、与 PEG 作用力小(分子间径向分布函数),所以扩散系数比 BTTN 大,与实验结论一致;实验得到推进剂表面的硝酸酯浓度比药柱内部略低;实验计算扩散系数采用 Fick 第二定律的误差函数解,分别对不同老化时间点的硝酸酯浓度分布数据进行曲线拟合。

合适的界面张力可使聚合物具有足够小的相尺寸,并形成宏观相容体系。粘附功表示固液界面的结合能力,粘附功越大,液-固界面结合越牢。虞振飞^[32]利用 MD 计算结果表明:衬层预聚物的内聚能密度、溶度参数、表面张力(范德华力分量和静电力分量)大小顺序与本身极性的顺序一致,此外,预聚物与硝酸酯的界面张力、接触角的大小与预聚物极性大小在逻辑上也是一致的,即可以通过数值来表征极性的大小;根据“相似相溶”的原则,得到预聚物 PDMS 的抗迁移性能最好,其次为 HTPB 和 PEG;利用 ENSTIN 方程求出硝酸酯在 3 种衬层中的扩散系数,得到与上述一致的抗迁移结论。

ZENG J P^[33]研究了 PbNO_2 在 3 种离子液体中的扩散,径向分布函数分析结果表明:静电作用和范德华作用促进了 PbNO_2 的扩散,并且后者的作用更强。Xiaojuan Yu 等^[34]研究了硅氧烷在聚二甲基硅氧烷(PDMS)中的扩散,均方位移分析结果表明:短分子链(低分子量)更容易向界面区域聚集、扩散速率更大。Srihakulung, Ornin^[35]针对燃速催化剂二茂铁容易迁移到推进剂表面和绝热层中,综述了“从头算量子蒙特卡罗法”是研究其分子结构及迁移性的有效方法。LIU Qingzhi 等^[36]计算了 4 种气体(氧气、甲烷、氨和二氧化碳)在水中的扩散系数,并用聚类法对扩散系数进行了分析,与传统的 Einstein 求解法相比较,该法可以有效剔除异常数据,结果与实验值更接近。

3.3.2 介观模拟进展

分子动力学模拟因原子数量、计算尺度等限制,

难以全面反映实际的问题;耗散粒子动力 DPD 属于介观模拟方法,模拟体系最多可以包含 10^6 个原子,能研究微秒范围内聚合物-溶剂体系的相行为^[37]。

聚合物相对分子质量越高,其相容的临界相互作用参数越小、组分的相容越困难。虞振飞等^[38]利用 DPD 计算得到:NG 在 PEG 中的扩散系数大于 BTTN,因为 NG 与 PEG 的溶度参数差值大、混溶性差、更易迁移;随着 PEG 的分子量增大,与增塑剂的溶度参数差值增大、混溶性变差,增塑剂的扩散系数也增大。

张艳丽等^[39]利用 DPD 计算了几种高聚物粘合剂与炸药 TATB 混合的介观演变过程,结果表明:高聚物形成网状结构,炸药分散其中;随着温度增加, $\chi_{\text{PCTFE/TATB}}$ 和 $\chi_{\text{PVDF/PCTFE}}$ 单调递减, $\chi_{\text{PVDF/TATB}}$ 在 350 K 时存在极大值,当温度趋于无限大时,三者都趋于零,这表明,当温度足够高时,三者可以互溶。聚合物的分布情况为:偏氟乙烯单元(PVDF)因亲 TATB 而分布在外侧,三氟氯乙烯(PCTFE)单元因不喜 TATB 而分布在内侧,随着 PCTFE 含量的增加,聚合物与 TATB 的相互作用减小、相容性变差、扩散性能变好,易产生脱湿。

分子模拟方法可以计算出体系的分子间相互作用类型和大小、扩散系数、介观形态分布。从微观角度分析:体系内组分的相互作用越强、相容性越好、扩散系数越小、迁移越难进行。模拟法可作为预测物质扩散能力、筛选抗迁移材料的有效手段之一,为实验提供参考意见。

4 结束语

组分迁移包括溶解和扩散 2 个方面,影响因素主要有组分间极性差、浓度梯度、迁移分子大小、被迁向体系的交联密度、环境温度等。基于 Fick 定律(迁移动力学方程),采用“浸渍吸收法”或“联合试件法”,利用 XPS 表征或气相色谱仪、高效液相色谱仪等,可以得到迁移物的扩散量、扩散系数,并筛选抗迁移能力强的包覆层、绝热层材料。与实验法相比,分子模拟方法不但可以省时省力地求得扩散性能,而且可以从分子间相互作用、分子结构等微观或介观角度解释迁移机理、预测材料抗迁移性能,为实验提供参考意见。

导弹固体发动机装药成分复杂,对于多组分和跨越多界面的迁移现象还有待进一步研究。模拟法由于计算机水平等的限制,多数研究是直接计算“迁移组分在单一体系(迁向体系)中的扩散系数”,少有

建立复杂的推进剂/衬层/绝热层结构、将溶解和扩散两过程结合起来分析, 进而模拟“溶解、扩散、再溶解”的过程; 并且含能钝感增塑剂向衬层的迁移性能还有待研究, 具有一定的研究前景。

参考文献:

- [1] 杨钊飞, 赵凤起, 李鑫. 含能材料相容性评定方法研究进展[J]. 四川兵工学报, 2015, 6(3): 141-146.
- [2] 杨秋秋, 聂海英, 黄志萍. 固体推进剂组分迁移动力学研究进展[J]. 战术导弹技术, 2017(5): 92-98.
- [3] CRACK J, PARK G S. Diffusion in polylners[M]. Academic Press, New York, 1968: 115-121.
- [4] AGRAWAL J P. Migration of nitroglycerine through felled unsaturated Polyester and ehloro Polyester blend [J]. Technology, 1990, 28(2): 538.
- [5] 李伟生, 张子青. 关于双基火箭装药中硝化甘油迁移研究的评述[J]. 现代兵器, 1986(12): 50-56.
- [6] 宋晓岚. 无机材料科学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 12-15.
- [7] HIRSEHFELDER J O, CURTISS C F, BIRD R B. Molecular theory of gases and liquids[M]. Wiley, New York, 1964: 125-130 .
- [8] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社. 2007: 51-56.
- [9] CRANK J. The Mathematics of Diffusion[M]. Oxford City: Oxford University Press, 1975: 35-41.
- [10] GRYPHE K F, HANSEN F K. Diffusion rates and the role of diffusion in solid propellant rocket motor adhesion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(3): 1529-1538.
- [11] 黄志萍, 刘娟吉, 徐胜良, 等. NEPE 推进剂粘接界面迁移组分定性分析[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(5): 541-544.
- [12] HUANG Z P, NIE H Y, ZHANG Y Y, et al. Migration kinetics and mechanisms of plasticizers, stabilizers at interfaces of NEPE propellant/HTPB liner/EDPM insulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 229(5): 251-257.
- [13] 尹华丽, 李东峰, 张纲要, 等. 丁羟推进剂粘接体系中的组分迁移[J]. 固体火箭技术, 2007(5): 416-419.
- [14] 黄志萍, 谭利敏, 曹庆玮, 等. NEPE 推进剂/衬层/绝热层界面迁移组分定量分析[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 330-334.
- [15] HUANG Z P, NIE H Y, ZHANG Y Y, et al. Migration kinetics and mechanisms of plasticizers, stabilizers at interfaces of NEPE propellant/HTPB liner/EDPM insulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 230(5): 251-257.
- [16] 李东林, 王吉贵, 牛西江. 具有双重作用的聚氨酯衬层研究[J]. 火炸药学报, 2000(2): 37-39.
- [17] 吴丰军, 彭松, 池旭辉, 等. NEPE 推进剂/衬层粘接界面 XPS 表征[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(2): 192-196.
- [18] 郭翔, 张清杰, 翟鹏程, 等. NEPE 推进剂/衬层界面化学组成的 XPS 分析[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(1): 45-51.
- [19] 尹华丽, 李东峰, 王玉, 等. 组分迁移对 NEPE 推进剂界面粘接性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2005(2): 126-129.
- [20] 杨秋秋, 聂海英, 黄志萍. GAP 推进剂粘接体系组分迁移动力学研究[J]. 含能材料, 2017, 25(8): 639-645.
- [21] 武威. 粘性强、抗硝化甘油迁移的双基推进剂包覆层设计与研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [22] 詹国柱, 楼阳, 左海丽, 等. HTPB/IPDI 推进剂装药界面弱粘接增强技术[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(1): 60-64.
- [23] JAIDANN M, ABOU-RACHID H, LAFLEUR-LAMBERT X, et al. Modeling and measurement of glass transition temperatures of energetic and insert systems [J]. Polymer Engineering & Science, 2008, 48(6): 1141-1150.
- [24] Accelrys Inc, Materials Studio, V[M]. San Diego: Accelrys Inc, CA, 2010: 80-89.
- [25] HOFMAN D, FRITZ L, ULBRICH J, et al. Molecular simulation of small molecules diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides [J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 2000, 10(5): 419-436.
- [26] RACHID H, LUSSIER L S, RINGUETTE S. On the correlation between miscibility and solubility properties of energetic plasticizers/ polymerblends: Modeling and Simulation studies[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2008, 33(4): 301-310.
- [27] 耿奎士. 多相高分子材料的相分离程度及其判断方法 [J]. 材料科学与工程学报, 1990(3): 29-33.
- [28] 李红霞, 强洪夫, 王广, 等. 基于 MD 方法的增塑剂扩散行为的模拟研究[J]. 含能材料, 2009, 17(1): 36-41.
- [29] 王晓, 姚大虎, 白森虎, 等. NG 在聚氨酯中扩散性能分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 594-598.
- [30] 朱伟, 刘冬梅, 肖继军, 等. NEPE 推进剂/衬层结构-性能 MD 模拟(II): 复杂体系组分分子迁移和配方设计示例[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(5): 678-683.
- [31] 屈蓓, 潘清, 唐秋凡, 等. NEPE 推进剂中硝酸酯扩散的分子动力学模拟及实验研究[J]. 火炸药学报, 2018, 41(3): 278-284.
- [32] 虞振飞. 高能固体推进剂相关组分物理相容性的分子模拟研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [33] ZENG J P. Molecular dynamics simulation of diffusion of nitrobenzene in 3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids[C]. 中国化学会第十二届全国量子化学会议论文摘要集, 北京: 中国化学会, 2014: 1.
- [34] YU X J. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of

Low-molecular-weight Siloxanes in Polydimethyl-siloxane[C]. 中国化学会第十二届全国量子化学会议论文摘要集, 北京: 中国化学会, 2014: 1.

- [35] SRIHAKULUNG, Or. The Study of Com-putational Chemistry Simulation of Ferrocene for Solid Propellant [C]//Asian Conference on Defence Technology, 2015: 143-146.
- [36] LIU Q Z. Application of the Clustering Method in Molecular Dynamics Simulation of the Diffusion Coefficient[J]. Journal of Ocean University of China, 2008(1): 43-47.

- [37] GROOT, ROBERT D, WARREN, et al. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation[J]. The Journal of Chemical Physics, 1997, 107(11): 4423-4435.
- [38] 虞振飞, 付小龙, 蔚红建, 等. 聚氨酯弹性体中 NG 和 BTTN 迁移的介观模拟[J]. 含能材料, 2015, 23(9): 858-864.
- [39] 张艳丽, 姬广富, 龚自正, 等. TATB 基 PBX 介观结构的耗散粒子动力学模拟[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 659-662.

(上接第 76 页)

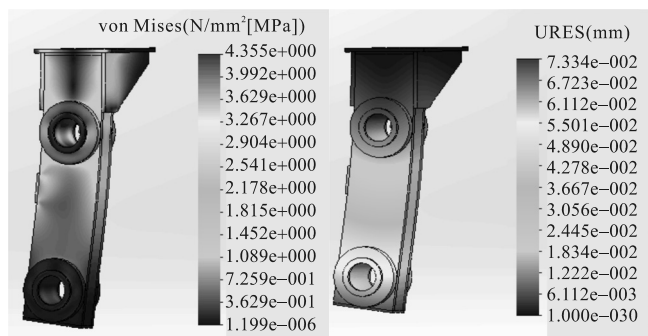


图 7 纤维导向装置静力学云图

通过应力云图可以看出: 最大应力发生在上 U 轴上端, 最大应力为 4.355 MPa, 在允许范围内。根据位移云图可知: 纤维在芯模极孔位置时, 纤维导向装置的最大变形位置为 U 轴的下端, 最大变形量为 0.073 mm, 在允许范围内, 即整体结构在横向最大力作用下的使用符合设计要求^[9-11]。

3 缠绕实验

利用研发的纤维缠绕设备进行气瓶缠绕实验, 纤维缠绕之后, 气瓶上的纤维紧密排列不松散, 纤维缠绕均匀, 符合预期精度要求, 缠绕设备的稳定性和一致性高, 证明了纤维导向装置结构设计是合理可行的。缠绕后的气瓶成品如图 8 所示。

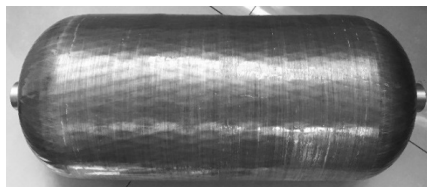


图 8 气瓶纤维缠绕成品

4 结束语

笔者根据纤维复合材料气瓶缠绕的特点, 对缠绕导向装置的结构进行了设计方案说明及受力分析, 研制出纤维复合材料气瓶缠绕的导向装置, 并

应用该装置进行了气瓶缠绕实验, 得到满足要求的复合材料气瓶。实验结果表明: 纤维导向装置结构合理, 能够保证导向装置与各伺服轴的相对运动精度, 对使用纤维缠绕设备进行高精度气瓶的缠绕实验研究及工程化应用具有重要意义。

参考文献:

- [1] 郑津洋, 李静媛, 黄强华, 等. 车用高压燃料气瓶技术发展现状和我国面临的挑战[J]. 压力容器, 2014, 31(2): 43-51.
- [2] 徐君臣, 银建中. 纤维缠绕复合材料气瓶研究进展[J]. 应用科技, 2012, 39(4): 64-71.
- [3] 邓京兰. 汽车用全复合材料天然气(CNG)气瓶[C]//中国硅酸盐学会玻璃钢分会. 第十四届玻璃钢/复合材料学术年会. 中国硅酸盐学会玻璃钢分会, 2001: 4.
- [4] 何亚飞, 矫维成, 杨帆, 等. 树脂基复合材料成型工艺的发展[J]. 纤维复合材料, 2011, 28(2): 7-13.
- [5] 蔡金刚, 于柏峰, 杨志忠, 等. 我国纤维缠绕技术及产业发展历程与现状[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(9): 42-51, 18.
- [6] ABDALLA F H, MUSTASHER S A, KHALID Y A, et al. Design and fabrication of low cost filament winding machine[J]. Mater Des, 2007, 28(1): 234.
- [7] 王瑛琪, 盖登宇, 宋以国. 纤维缠绕技术的现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2011, 25(5): 110-113.
- [8] 谢霞, 邱冠雄, 姜亚明. 纤维缠绕技术的发展及研究现状[J]. 天津工业大学学报, 2004(6): 19-22, 29.
- [9] 王春香, 王永章, 路华, 等. 精密张力控制系统及其控制精度的研究[J]. 仪器仪表学报, 2000(4): 407-408, 415.
- [10] COSTA V A F, SOUSA A C M. Modeling of flow and thermo-kinetics during the cure of thick laminated composites[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2003, 2(4): 15-22.
- [11] 王世寰, 蔡志刚, 张克国. 数控缠绕机床嵌入式纤维张力控制系统研究[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2008(12): 52-54.