

HTPB 推进剂固化体系结构和性质的 分子动力学模拟

程明贤¹, 刘 博¹, 慕晓刚¹, 卜晓宇², 王煊军¹

(1. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025;

2. 96863 部队, 河南 洛阳 471000)

摘 要: 为了研究端羟基聚丁二烯 (Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, HTPB) 固体推进剂内 HTPB、甲苯二异氰酸酯 (Toluene Diisocyanate, TDI) 和氧化膦 (Tris-1-(2-methylaziridiny) phosphine oxide, MAPO) 的不同组分含量对固化体系结构和性质的影响, 理论推导了固化体系的模型参数, 采用分子动力学方法建立了 3 种不同固化参数组成的固化体系分子模型, 计算了固化体系的结合能、力学性质、径向分布函数、玻璃化转变温度和溶度参数等特征参数, 分析了组分含量与这些特征参数的关系。结果表明: TDI 和 MAPO 含量的变化会对固化体系的性质产生较大影响, 二者含量增加时可有效提高固化体系的结合能和玻璃化转变温度; 二者含量减少时可使得溶度参数、剪切模量 G 和杨氏模量随之减小, 而体积模量 B 、Cauchy 压力和 B/G 增大; 随着温度的升高, 3 种固化体系的溶度参数均呈现明显的下降趋势。

关键词: HTPB 推进剂; 固化体系; 分子动力学; 力学性能; 玻璃化转变温度

中图分类号: V512

文献标志码: A

文章编号: 2097-2741(2024)04-078-008

Molecular Dynamics Simulations of the Structure and Properties of Curing System in HTPB Propellant

CHENG Mingxian¹, LIU Bo¹, MU Xiaogang¹,

BU Xiaoyu², WANG Xuanjun¹

(1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, Shaanxi;

2. Troops No. 96863, Luoyang 471000, Henan)

ABSTRACT: To study the influence of various component proportions of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB), toluene diisocyanate (TDI), and tris-1-(2-methylaziridiny) phosphine oxide (MAPO) on the structure and properties of HTPB propellant curing system, three curing systems based on molecular models formed by different parameters, which were obtained by the theoretical derivation, were established by molecular dynamics method. Accordingly, the binding energy, the mechanical property, the radial distribution function, the glass transition temperature, and solubility parameters were comprehensively calculated. Furthermore, the relation-

收稿日期: 2024-04-06

第一作者: 程明贤 (2000—), 男, 硕士研究生, 主要从事固体推进剂损伤失效机制研究。E-mail: chengmingxian2000@163.com

通信作者: 刘博 (1989—), 男, 博士, 副教授, 主要从事含能材料理论计算研究。E-mail: liubo603@163.com

引用格式: 程明贤, 刘博, 慕晓刚, 等. HTPB 推进剂固化体系结构和性质的分子动力学模拟[J]. 火箭军工程大学学报, 2024, 38 (4): 78-85.

ship between component proportions and these feature parameters were analyzed. Results showed that variations of contents of TDI and MAPO result in significant changes in the property of the curing system. An increase of TDI and MAPO contents could effectively improve binding energy and glass transition temperature. With the reduction of TDI and MAPO contents, the solubility parameter, shear modulus and Young's modulus decrease, while the bulk modulus, the Cauchy pressure and B/G values increase. With increasing temperature, there is a significant decline in the solubility parameter of the three curing systems.

KEYWORDS: HTPB propellant; curing system; molecular dynamics; mechanical property; glass transition temperature

端羟基聚丁二烯 (Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, HTPB) 推进剂是固体火箭和导弹发动机中应用广泛的固体燃料, 主要由氧化剂、金属燃料、固化剂和增塑剂组成, 其中黏合剂、固化剂和交联剂共同组成了 HTPB 推进剂的固化体系^[1], 三者之间通过化学扩链和交联反应构成三维网状结构, 是构成固体推进剂的主要框架, 对推进剂的力学性能有着重要影响。

随着计算化学的发展, 国内外众多学者采用分子模拟的方法对固体推进剂固化体系进行了大量计算研究。Fu 等^[2]采用分子动力学方法研究了黏合剂端羟基聚醚 (Hydroxyl-Terminated Polyether, HTPE) 与增塑剂硝化甘油 (Nitroglycerin, NG)、丁三醇三硝酸酯 (1, 2, 4-Butanetriol Trinitrate, BTTN)、双 (2, 2-二硝基丙醇) 缩乙醛等的作用机制。Yang 等^[3]采用分子动力学和耗散动力学方法研究了黏合剂聚叠氮缩水甘油醚 (Glycidyl Azide Polymer, GAP) 与增塑剂叠氮硝胺 (DIANP) 的相容性和力学性能, 并通过改变模拟链的长度, 对共混物的力学性能进行调控。Sarangapani 等^[4]采用分子动力学计算了 HTPE 黏合剂的能量、玻璃化转变温度和力学性质, 建立了聚合物结构和性能的关系。付一政等^[5-6]在 COMPASS 力场条件下采用分子动力学模拟方法对相容体系 (HTPB-DOS (癸二酸二异辛酯, Diisooctyl Sebacate)) 和不相容体系 (HTPB-NG) 进行了研究, 预测了 HTPB 与增塑剂 DOS、NG 的相容性及 HTPB/增塑剂共混物的玻璃化转变温度和力学性能。上述研究主要是采用分子动力学方法研究了固体推进剂中黏合剂和增塑剂的相容性, 缺少对 HTPB 固化体系整体性质计算的研究。

Lan 等^[7]采用分子动力学方法, 计算了固化剂和黏合剂的模拟交联过程, 并分析了密度和力学

性能的变化。史良伟等^[8]采用分子动力学方法并应用最大熵模型, 构建了 HTPB 预聚物的最可几结构, 并采用分子动力学方法计算了 HTPB-TDI (Toluene Diisocyanate, 甲苯二异氰酸酯) 固化网络的拉伸模量。李红霞等^[9]采用分子动力学模拟计算了 HTPB 玻璃化转变温度, 研究了 HTPB 与 TDI 的固化反应, 分析了固化反应前后混合体系的微观结构和力学性质, 并计算 HTPB 推进剂黏结体系中增塑剂迁移情况。武文明等^[10]运用分子动力学方法, 动态分析了 HTPB-TDI 黏合剂网络老化前后的结构变化情况, 以及对力学性质的影响。上述研究主要针对 HTPB 固体推进剂固化反应过程进行了大量计算, 但主要集中于 HTPB 与 TDI 两组分间的固化模拟, 而缺少对固化体系内 HTPB、TDI 和 MAPO 的组分含量变化时固化体系性质影响的研究。而且在模拟体系构建中, HTPB 分子链数量较少, 计算结果受“尺寸效应”影响较大。

采用分子动力学方法对 HTPB 推进剂固化体系进行计算, 可为 HTPB 推进剂的合成、应用以及后期报废处理提供理论预测, 可有效提高实验的针对性和有效性。分子动力学方法虽然无法实现 HTPB 与 TDI 和 MAPO 固化反应的计算模拟, 但仍可在宏观角度反映出固化体系的整体性质, 相关文献中仍采用分子动力学方法计算其力学性能。本文通过理论推导固化体系的模型参数, 建立固化体系分子模型, 采用分子动力学方法对不同固化参数组成体系的结构和性质进行研究。

1 模型构建与模拟方法

1.1 固化参数的选择

根据固化体系各组分的性质可知, TDI 和 MAPO 只能与 HTPB 中的羟基反应, 而互相之间

不发生反应, 因此, 最佳固化条件应是使 HTPB 中的羟基恰好完全反应。根据凝胶理论^[1, 11], 凝胶出现的临界条件可由式 (1) 确定:

$$P_{H-T}(f_T - 1)P_T(f_{OH} - 1) + P_{H-M}(f_M - 1)P_M(f_{OH} - 1) = 1 \quad (1)$$

式中: P_H 、 P_T 和 P_M 分别为 HTPB、TDI 和 MAPO 的反应程度; P_{H-T} 、 P_{H-M} 为 HTPB 分别与 TDI 和 MAPO 的反应程度; f_{OH} 、 f_T 和 f_M 分别为 HTPB、TDI 和 MAPO 的官能度。

定义 R_T 和 R_M 分别为 TDI、MAPO 与 HTPB 对应基团的物质的量之比, 即

$$R_T = \frac{\text{异氰酸酯基物质的量}}{\text{总羟基物质的量}} = \frac{N_T}{N_H} \quad (2)$$

$$R_M = \frac{\text{氮丙啶基物质的量}}{\text{总羟基物质的量}} = \frac{N_M}{N_H} \quad (2)$$

HTPB 的反应程度可由 HTPB/TDI 的反应程度及 HTPB/MAPO 的反应程度相加得到, 即

$$P_H = P_{H-T} + P_{H-M} \quad (3)$$

根据公式 (1) ~ (3) 可得

$$R_T = \frac{(f_{OH} - 1)(f_T - 1)R_T^2P_T^2}{1 - (f_{OH} - 1)(f_M - 1)R_MP_M^2} \quad (4)$$

假设在等当量反应条件下, 有 $N_H = N_T + N_M$, 即

$$1 = \frac{N_T}{N_H} + \frac{N_M}{N_H} = R_T + R_M \quad (5)$$

$$R_T = \frac{(f_{OH} - 1)(f_T - 1)(1 - R_M)^2P_T^2}{1 - (f_{OH} - 1)(f_M - 1)R_MP_M^2} \quad (5)$$

由于 $P_T \leq 1$, $P_M \leq 1$, 因此, 式 (4)、(5) 可由下式表示:

$$\frac{1 - (f_{OH} - 1)(f_M - 1)R_M}{1 - (f_{OH} - 1)(f_T - 1)} \leq R_T \leq \frac{(f_{OH} - 1)(f_T - 1)(1 - R_M)^2}{1 - (f_{OH} - 1)(f_M - 1)R_M} \quad (6)$$

HTPB、TDI 和 MAPO 的官能度分别为 $f_{OH} = 2$, $f_T = 2$, $f_M = 3$, 上式可简化为公式 (7)。由于 R_T 和 R_M 均大于 0, 因此, R_M 应大于 0 小于 0.5。根据

R_M 的值可确定 R_T 的范围。

$$1 - 2R_M \leq R_T \leq \frac{(1 - R_M)^2}{1 - 2R_M} \quad (7)$$

1.2 模型构建

HTPB、TDI 和 MAPO 的分子结构如图 1 所示, 分别构建 3 种物质的单分子模型。其中: HTPB 分子模型按照国产 83-190 型 HTPB 配方构建^[1], 模型中 3 种不同构型丁二烯单体 a 、 b 、 c 的比例为 1 : 1 : 3, 分子聚合度为 55, 以羟基封端, 平均摩尔质量为 2 796 kg/mol。

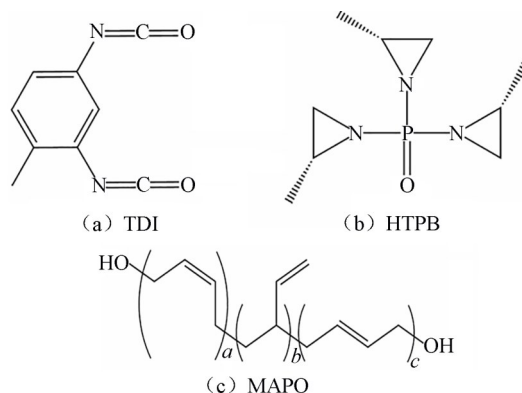


图 1 HTPB、TDI 和 MAPO 的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of HTPB, TDI and MAPO

按照 1.1 节固化参数计算方法, 为了考察 TDI 和 MAPO 对固化体系性能的影响, 选取 3 种不同组成比例的 HTPB 固化体系配方, 如表 1 所示。

为了确保计算的精度高和计算量小, 减小模型的“尺寸效应”, 配方以 HTPB 分子数为参照, 均统一选取 10 个 HTPB 分子链进行模型构建, 模拟体系中最大原子数为 5 326。构建的分子模型如图 2 所示。

1.3 计算方法

文中所有计算均采用 Materials Studio 软件完成。为了减少分子模型内存在的不合理构型, 首先对 3 种分子模型进行退火处理, 即体系温度从 300 K 升到 600 K 再降到 300 K, 共计 5 个循环, 每

表 1 3 种不同 HTPB 推进剂固化体系组成

Tab. 1 Compositions of three different HTPB propellant curing systems

固化体系	R_T	R_M	HTPB		TDI		MAPO		原子数
			分子数	质量分数/%	分子数	质量分数/%	分子数	质量分数/%	
模型 1	1.0	0.45	10	92.13	10	5.74	3	2.13	5 326
模型 2	1.0	0.15	10	93.46	10	5.82	1	0.72	5 262
模型 3	0.4	0.45	10	95.42	4	2.37	3	2.20	5 212

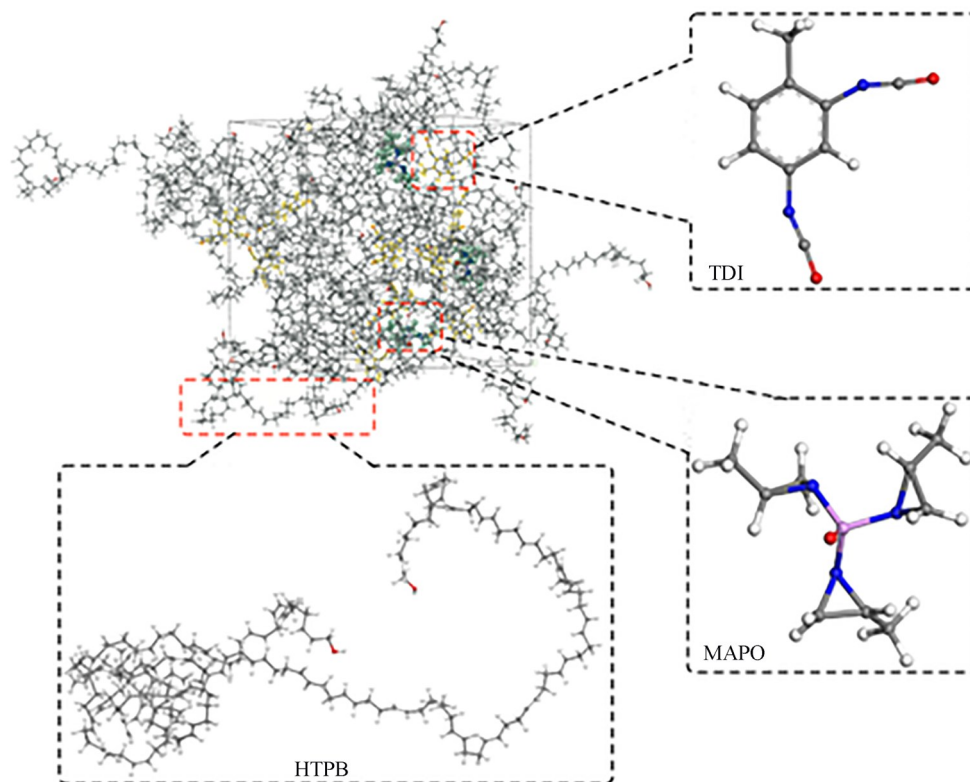


图2 HTPB、TDI、MAPO及共混物的分子模型

Fig. 2 Molecular models of HTPB, TDI, MAPO and their blends

间隔 60 K 进行一次等温等压 (NPT) 系综的分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 模拟, 为下一步的分子动力学模拟提供合理的平衡几何构象; 然后进行 150 ps 的等温等容 (NVT) 系综的分子动力学模拟, 温度为 298 K, 使体系尽快达到平衡; 最后进行 200 ps 的 NPT 系综分子动力学模拟, 温度为 298 K, 压强为 1.01×10^5 Pa, 其中: 100 ps 用于结构优化, 100 ps 用于结果分析。在整个模拟过程中均选择 COMPASS 力场, 各分子起始速度按 Maxwell-Boltzmann 随机分布取样, 采用 Velocity Verlet 算法进行求解, 静电作用和范德华力分别选择 Ewald 和 Atom based 方法, 采用 Berendsen 控压方法和 Andersen 控温方法, 积分时间步长为 1 fs, 非键截取半径为 0.95 nm, 样条宽度为 0.1 nm, 缓冲宽度为 0.05 nm。通过对分子动力学模拟轨迹的分析和计算, 进而得到力学性能、溶度参数 δ 和径向分布函数 $g(r)$ 等性质。

2 结果与讨论

2.1 体系平衡的判定

模拟体系是否达到平衡, 可以通过体系温度

和能量的变化进行判定, 即当温度和能量随时间变化波动较小, 总体偏差小于 5% 时, 认为系统达到平衡。以模型 1 体系为例, 针对 200 ps 的 NPT 系综分子动力学平衡中最后 100 ps 温度和能量变化进行分析, 如图 3 所示为 100 ps 的温度和能量变化曲线。

从图 3 可看出, 在平衡模拟过程中的后 100 ps, 模型 1 体系温度和能量的变化均小于 5%, 说明该体系已经达到平衡标准, 模拟结果可以用于性能分析。类似地, 采用此方法判定其他体系也均达到了平衡标准。

2.2 结合能

结合能是表征推进剂各组分间相互作用力强弱的重要指标^[5]。针对文中所选 HTPB 推进剂固化体系, 结合能可定义为固定温度下 HTPB 固化体系的总能量与 3 种单组分在对应体系中的能量之差, 计算式为

$$E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}} = -(E_{\text{Total}} - E_{\text{HTPB}} - E_{\text{TDI}} - E_{\text{MAPO}}) \quad (8)$$

式中: E_{Total} 为固化体系总能量; E_{inter} 为相互作用能; E_{HTPB} 、 E_{TDI} 和 E_{MAPO} 分别为 HTPB、TDI 和 MAPO 在固化体系的能量。

如表 2 所示为 3 种不同参数的固化体系中的能

量组成。可看出：(1) TDI 和 MAPO 含量的改变均可使固化体系的总能发生明显变化；(2) 固化体系的结合能主要源于非键能中的 Van der Waals 能和静电作用能，模型 1 的结合能最高，其中 TDI 和 MAPO 含量的增加可有效提高固化体系的结合能，提高了分子间的作用力，造成了 Van der Waals 能量显著增加，降低了静电作用，相较而言，TDI 含量对能量变化的影响较为明显。

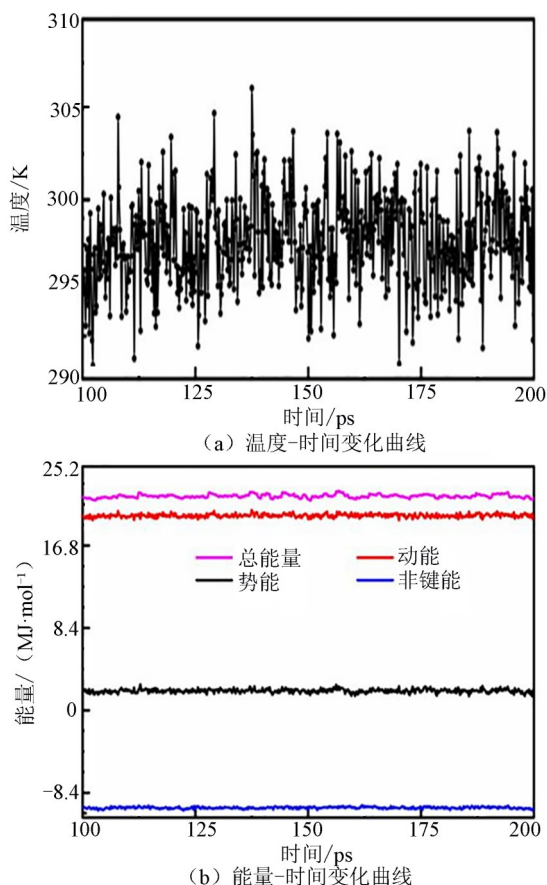


图 3 体系分子动力学模拟 100 ps 的温度和能量变化曲线

Fig. 3 Temperature and energy curves of 100 ps simulated by molecular dynamics

2.3 径向分布函数

径向分布函数 $g(r)$ 是反映材料微观结构的特

征物理量，它表示在一个分子周围距离为 r 的地方出现另一个分子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值，其表达式为 $g(r) = 4\pi r^2 \rho dr$ ，式中 ρ 为原子数量密度。径向分布函数 $g(r)$ 可直观反映出体系内各组分的相互作用，其中： $g(r)$ 在其值 0.26~0.32 nm 时为氢键作用，在 0.32~0.50 nm 时为强的 Van der Waals 作用，大于 0.50 nm 则为弱的 Van der Waals 作用。如图 4 所示为 3 种不同参数的固化体系分子间的径向分布函数曲线。

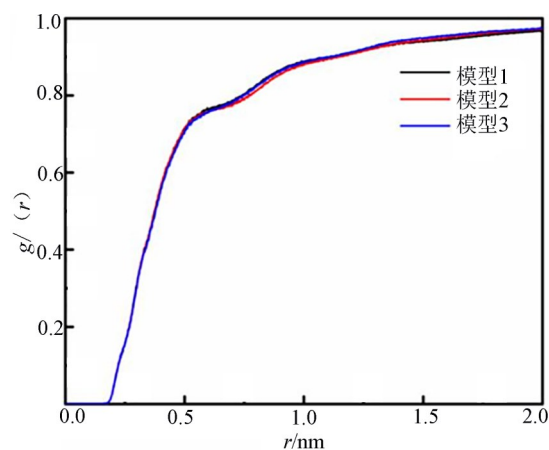


图 4 3 种固化体系的分子间径向分布函数

Fig. 4 Intermolecular radial distribution functions of three curing systems

从图 4 可明显看出，3 种固化体系的 $g(r)$ 基本重合，并且主要峰值均出现在大于 0.3 nm 的区域，说明 3 种固化体系分子间均是通过强的 Van der Waals 相互作用，与结合能得到的结论相符。

为了进一步分析固化体系内 3 种组分的相互作用，以模型 1 为例，计算得到了 3 种组分的分子间径向分布函数，如图 5 所示。

从图 5 可明显看出，HTPB 与 TDI、MAPO 的峰值主要集中在 0.30 nm 附近，说明 HTPB 与 TDI、MAPO 的相互作用主要为强的 van der Waals 作用，且 HTPB 与 TDI 的作用要强于 HT-

表 2 3 种固化体系的能量组成

Tab. 2 Energy compositions of three different curing systems

kJ/mol

组分模型	E_{Total}	E_{HTPB}	E_{TDI}	E_{MAPO}	E_{bind}	$E_{\text{Non-bond}}$	
						E_{vdW}	E_{Elec}
模型 1	1 817.49	405.72	-787.68	4 552.99	2 353.58	1 775.31	128.62
模型 2	-878.81	656.38	-768.22	1 502.26	2 269.23	1 429.13	150.58
模型 3	2 467.1	136.90	-306.52	4 508.51	1 871.71	1 115.83	187.19

注： $E_{\text{Non-bond}}$ 为非键能； E_{vdW} 为 van der Waals 能； E_{Elec} 为静电作用能。

PB与MAPO。TDI和MAPO的作用峰值主要集中在1.5 nm附近,说明二者主要通过弱的van der Waals相互作用。

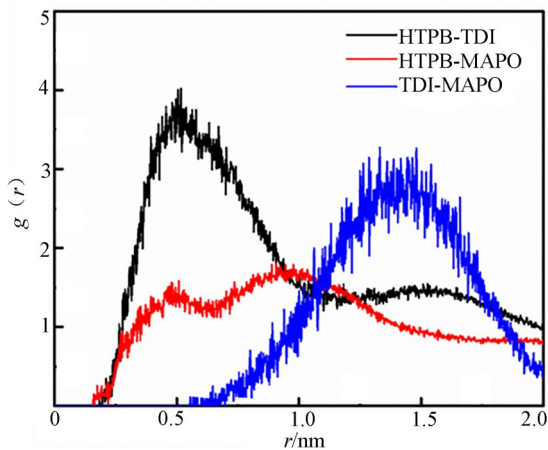


图5 模型1中3种组分分子间的径向分布函数

Fig. 5 Radial distribution functions respectively between two of the three components in Model 1

2.4 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度 T_g 是决定非结晶聚合物应用的重要参数^[12-13],是聚合物大分子链本体柔性的重要表征参数,可直接反映在环境温度下推进剂的力学性能和材料属性。根据自由体积理论^[12],随着温度降低,聚合物冷却发生体积收缩,在 T_g 温度之上时非晶聚合物体积收缩呈线性变化,当冷却收缩至 T_g 时,在相对窄的温度范围内体积发

生明显突变,再继续降温体积收缩仍将是线性变化,但收缩速率明显变慢,根据变化前后的直线斜率不同可得到其交点对应的温度,即为 T_g 。

按照上述理论,在100~400 K温度变化范围内,每间隔25 K对3种固化体系模型进行NPT分子动力学模拟,平衡后得到不同温度下比容的变化关系,再对其进行线性拟合得到2条不同斜率的直线,交点对应的横坐标即为 T_g ,计算结果如图6所示。

从图6可得到以下结论:(1)3种固化体系的比容—温度变化关系符合自由体积理论:不同区域的变化关系均为线性,当温度高于 T_g 时体积变化较快,温度低于 T_g 时体积变化减缓;(2)3种固化体系的 T_g 分别为263.4、254.1和249.8 K,虽然3者较为接近,但存在明显差异,说明3种组分不同配比对 T_g 的变化有明显影响,TDI和MAPO含量的升高显著提高固化体系的 T_g ,相较而言,TDI含量的变化对固化体系 T_g 的影响更大,主要是由于TDI的柔顺性差、极性高且分子间作用力强;(3)TDI和MAPO含量的降低造成 T_g 的降低,说明固化体系内分子链柔顺度增高,伸长率减小,与文献实验结论^[12-13]相符。

2.5 溶度参数

溶度参数可表征分子间的相互作用^[14]。3种固化体系溶度参数与温度的关系如图7所示。

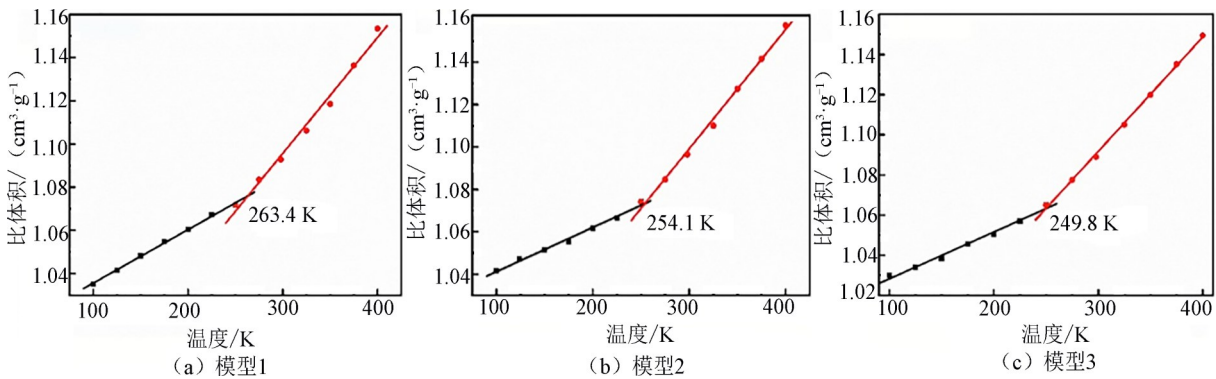


图6 3种固化体系比体积与温度的关系

Fig. 6 Relationships between specific volumes and temperatures of three curing systems

表3 3种固化体系的弹性常数 C_{ij}									
Tab. 3 Elastic constants C_{ij} of three curing systems									
GPa									
固化体系	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
模型1	2.822 4	3.243 3	4.383 7	1.312 4	1.196 7	1.253 0	1.663 9	1.685 6	1.527 3
模型2	3.408 4	4.770 0	3.429 0	1.119 0	0.880 8	1.374 3	1.962 7	1.622 4	1.869 1
模型3	4.645 1	4.094 2	3.844 6	1.028 0	1.354 3	0.969 3	2.066 9	2.414 4	2.046 7

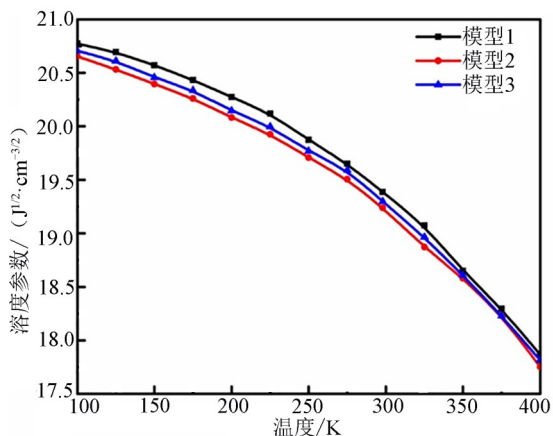


图 7 3 种固化体系溶度参数与温度的关系

Fig. 7 Relationships between solubility parameters and temperatures of three curing systems

从图 7 可看出: (1) 随着温度的增加, 3 种固化体系的溶度参数均呈现明显的下降趋势, 当温度高于 350 K 时, 3 种固化体系的溶度参数趋于一致; (2) 固化体系中 3 种组分不同配比对溶度参数有着明显影响, 在相同的温度下, 3 种固化体系的溶度参数从大到小为模型 1、模型 3、模型 2, 说明 TDI 或 MAPO 含量的降低将造成固化体系溶度参数的下降, 同时 MAPO 含量的变化对固化体系溶度参数的影响更明显, 但二者含量的变化对溶度参数的整体影响较小, 3 种模型中溶度参数的差值均小于 $0.3 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ 。

2.6 力学性能

力学性能是固体推进剂制备和使用过程中的重要指标, 黏合剂 HTPB 的结构和性质是决定推进剂力学性能的重要因素, 同时 TDI 和 MAPO 的配方变量 (R_T , R_M) 对推进剂的力学性能有着较大的影响^[1,15]。

采用恒定应力方法计算得到了 298 K 温度下 3 种固化体系的弹性常数 C_{ij} , 结果如表 3 所示。通过弹性常数 C_{ij} 可进一步推导出 3 种固化体系的体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、Cauchy 压力和 B/G 的值, 结果如表 4 所示。不同力学模量可表征固化体系的不同属性, 体积模量 B 变大说明固化体系断裂强度的增强, 剪切模量 G 变大说明固化体系硬度增高, 杨氏模量 E 增加说明固化体系抗拉强度增加^[16-17], Cauchy 压力和 B/G 可表明固化体系的延展性^[10]。

由表 4 可知, 3 种组分不同比例对固化体系的力学性能存在较大影响: 随着 TDI 和 MAPO 含量的减少, 体积模量 B 、Cauchy 压力和 B/G 均出

现增加的趋势, 说明固化体系的断裂强度增加, 延展性增加; 剪切模量 G 和杨氏模量 E 减小说明固化体系硬度的增高, 抗拉强度减小。上述计算结论与文献实验结论^[1]相符。

表 4 3 种固化体系的体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、Cauchy 压力和 B/G 计算值

Tab. 4 Computed values of bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , Cauchy pressure and B/G of three curing systems

固化体系	B/GPa	G/GPa	E/GPa	$(C_{12} - C_{44}) / \text{GPa}$	B/G
模型 1	1.930 1	1.103 2	2.937 6	0.351 5	1.75
模型 2	2.315 2	1.035 7	2.408 4	0.843 7	2.23
模型 3	2.724 7	1.020 5	2.002 3	1.038 9	2.67

3 结论

本文通过理论推导了 HTPB/TDI/MAPO 组成固化体系的模型参数, 采用分子动力学方法建立了不同固化参数组成的体系分子模型, 计算了固化体系的结合能、力学性质、径向分布函数、玻璃化转变温度和溶度参数等性质。主要结论如下。

(1) TDI 或 MAPO 含量的增加均可有效提高固化体系的结合能和玻璃化转变温度, 提高分子间的作用力, 造成 van der Waals 能量显著增加, 降低静电作用。相较而言, TDI 的含量变化对体系能量变化影响更大。

(2) 随着温度的增加, 3 种固化体系的溶度参数均呈现明显的下降趋势。TDI 和 MAPO 含量的降低将造成固化体系溶度参数的下降, 但二者含量的变化对溶度参数的整体影响较小。

(3) 随着 TDI 和 MAPO 含量的减少, 体积模量、Cauchy 压力和 B/G 均出现增加的趋势, 剪切模量和杨氏模量减小。二者含量的变化对固化体系的性质产生较大影响, 说明二者是影响推进剂力学性能的重要因素, 可作为调节和控制力学性能的重要手段。

参考文献:

- [1] 张伟, 鲍桐, 周星. 火箭推进剂[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014: 273-285.
- [2] FU X L, FAN X Z, JU X H, et al. Molecular dynamic simulations on the interaction between an HTPE polymer and energetic plasticizers in a solid

- propellant[J]. RSC Advances, 2015, 5(65): 52844–52851.
- [3] YANG J Q, ZHANG X L, GAO P, et al. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations of the miscibility and mechanical properties of GAP/DIANP blending systems[J]. RSC Advances, 2014, 4(79): 41934–41941.
- [4] SARANGAPANI R, REDDY S T, SIKDER A K. Molecular dynamics simulations to calculate glass transition temperature and elastic constants of novel polyethers[J]. Journal of Molecular Graphics & Modelling, 2015, 57: 114–121.
- [5] 付一政. 固体推进剂和高分子共混物的微观、介观和宏观多尺度模拟研究[D]. 太原: 中北大学, 2012: 43–68.
- FU Y Z. Multiscale modeling of solid propellants and polymer blends: From the atomistic to the mesoscopic and macroscopic scales[D]. Taiyuan: North University of China, 2012: 43–68.
- [6] 付一政, 刘亚青, 兰艳花. 端羟基聚丁二烯/增塑剂共混物相容性的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2009, 25(7): 1267–1272.
- FU Y Z, LIU Y Q, LAN Y H. Molecular dynamics simulation on compatibility of hydroxyl-terminated polybutadiene / plasticizer blends[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(7): 1267–1272.
- [7] LAN Y H, LI D H, ZHAI J X, et al. Molecular dynamics simulation on the binder of ethylene oxide tetrahydrofuran copolyether cross-linked with N100[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(14): 3563–3569.
- [8] 史良伟, 武文明, 强洪夫, 等. 端羟基聚丁二烯与 2, 6-甲苯二异氰酸酯固化网络弹性力学性质的分子模拟[J]. 化学学报, 2008, 66(23): 2579–2584.
- SHI L W, WU W M, QIANG H F, et al. Molecular simulation of elastic property for solidified system of hydroxyl terminated polybutadiene and 2, 6-toluenediisocyanate[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(23): 2579–2584.
- [9] 李红霞, 强洪夫, 武文明. HTPB 与 TDI 固化的分子模拟研究[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(6): 602–606.
- LI H X, QIANG H F, WU W M. Molecular simulation of curing process of HTPB and TDI[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(6): 602–606.
- [10] 武文明, 张炜, 陈敏伯, 等. 理论研究丁羟粘合剂化学键解离及其对力学性能的影响[J]. 化学学报, 2012, 70(10): 1145–1152.
- WU W M, ZHANG W, CHEN M B, et al. Theoretical investigation of the bond dissociation of hydroxyl terminated polybutadiene binder and effect on mechanical properties[J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(10): 1145–1152.
- [11] 徐纪琳, 陈建发, 翟峰, 等. 凝胶含量法测试 HTPB 推进剂固化反应速度研究[C]//上海市宇航学会. 第十七届上海航天科技论坛暨上海市宇航学会 2022 学术年会论文集. 上海: 上海航天技术研究院, 2023: 145–152.
- [12] GUPTA J, NUNES C, JONNALAGADDA S. A molecular dynamics approach for predicting the glass transition temperature and plasticization effect in amorphous pharmaceuticals[J]. Molecular Pharmaceutics, 2013, 10(11): 4136–4145.
- [13] DONTI E J. The glass transition: Relaxation dynamics in liquids and disordered materials[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013: 327–335.
- [14] 李慧, 罗国勤, 桑丽鹏, 等. 高能固体推进剂粘合剂固化催化机理的密度泛函理论研究[J]. 固体火箭技术, 2023, 46(1): 96–101.
- LI H, LUO G Q, SANG L P, et al. Density functional theory studies on the curing catalytic mechanisms of high energy solid propellant binder systems[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2023, 46(1): 96–101.
- [15] 王瑞民. 高能固体推进剂固化过程数值模拟研究[D]. 太原: 中北大学, 2023: 31–39.
- WANG R M. Numerical simulation of solidification process of high energy solid propellant[D]. Taiyuan: North University of China, 2023: 31–39.
- [16] 田德余, 洪伟良, 刘剑洪, 等. 丁羟固体推进剂力学性能模拟计算[J]. 推进技术, 2008, 29(1): 114–118.
- TIAN D Y, HONG W L, LIU J H, et al. Modeling for mechanical properties of HTPB solid propellants[J]. Journal of Propulsion Technology, 2008, 29(1): 114–118.
- [17] MATOU K, INGLIS H M, GU X, et al. Multiscale modeling of solid propellants: From particle packing to failure[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(7–8): 1694–1708.