

文章编号: 1006-9941(2010)04-0453-07

计算机模拟固体推进剂贮存老化的研究进展

李倩, 强洪夫, 武文明

(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

摘要: 分析了微观和介观层面常用计算机模拟方法的特点及局限性, 重点介绍了这些方法在构建固体推进剂微结构、判断组分相容性、研究交联降解机理及界面相行为等方面的应用, 并展望了计算机模拟方法在固体推进剂老化研究中的发展前景, 认为贯穿微观、介观和宏观的多尺度模拟研究将是今后老化研究的重点。

关键词: 物理化学; 计算机模拟; 固体推进剂; 老化

中图分类号: TJ55; O631.3

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.022

1 引言

固体推进剂贮存老化性能是固体推进剂的重要性能之一, 深入开展固体推进剂贮存老化性能研究, 可以为准确预测推进剂的贮存寿命和改善推进剂配方的老化性能提供依据。目前, 国内外普遍采用先进的分析测试仪器以及多种表征手段联合运用方法、在推进剂中埋入微型传感器等无损监测方法^[1-10], 在影响推进剂老化的主要因素、界面老化、老化机理、贮存寿命预估等方面作了大量的研究。但这些研究主要集中在实验方面, 需耗费大量人力、物力、财力, 且周期较长, 存在某些局限性。近年来, 随着理论和计算化学以及计算机技术的飞速发展, 越来越多的人开始应用计算机模拟方法进行推进剂细观、微观层面的研究, 以期解释其宏观老化行为, 为老化研究提供预言和指导。本研究总结了计算机模拟这一近年来持续升温的数值模拟方法的特点和局限性, 着重论述了它在固体推进剂贮存老化研究中的具体应用。

2 计算机模拟^[11-13]

计算机模拟既不是纯粹的实验方法, 也不是纯粹

的理论方法, 它是在实验基础上, 运用基本原理, 以计算机为工具, 构筑起一套模型与算法, 来模拟材料的结构与行为, 进而模拟材料体系的各种物理化学性质。计算机模拟根据模拟对象的尺度范围可分为微观层次和介观层次的模拟。选择哪一个层次上的模拟方法主要由体系的最小时间单位决定。

2.1 微观层次模拟方法

微观层次的常用模拟方法包括量子力学(QM)、分子力学(MM)、蒙特卡洛(MC)和分子动力学(MD)。

QM方法可以给出分子结构中各微观参数(如电荷密度、键序、轨道、能级等)可靠信息, 原则上QM的计算结果可以从本质上阐明分子的有关立体构型以及分子间的相互作用。但是用它进行结构优化时, 往往只是局部优化, 得到的优化结构与起始构象有关, 如果对起始构象考虑不够, 往往不能达到能量的最低点。量化计算的上限最多为上百个原子, 且计算的环境是在真空条件下, 不能体现温度的影响, 更重要的是它只能分析静态结果, 无法将随时间的变化引入其中。

MM法的基本思想是用经典牛顿力学描述分子平衡构型和能量, 它在计算中不考虑电子运动状态, 系统的势能仅仅与体系中原子核的空间坐标相关, 分子可以看作是通过具有不同弹性(力常数)的弹簧将各个球(原子)连接起来的球及弹簧体系。其优点是概念简单、计算速度快, 可以处理较大的体系, 对处理分子构象、分子热力学性质等的计算已取得了成功, 但MM不能提供和电子分布相关的性质, 且对分子力场依赖性过强, 所以关键是如何准确表达分子力场这一核心概念。分子力场是原子分子尺度上的一种势能场, 它

收稿日期: 2010-02-10; 修回日期: 2010-04-20

基金项目: 国家教育部 NCET 资助项目; 国家 973 资助项目(973-61338); 第二炮兵工程学院创新性探索研究资助项目(KX2008172)

作者简介: 李倩(1981-), 女, 博士, 从事推进剂失效老化模拟研究。e-mail: lonelystar201@126.com

通讯联系人: 强洪夫(1965-), 男, 教授, 博导, 主要从事材料与结构的失效行为与高性能数值模拟研究。e-mail: qiang@263.net

的描述决定着分子中原子的拓扑结构与运动行为。

MC 是一种随机抽样方法, 利用 Metropolis 随机取样方法对模型系统进行模拟以产生数值形式的 Boltzmann 概率分布。其优点是取样的构型比较恰当, 对于低能量的构象取样概率大, 能比较简单地解决多维或因素复杂的问题。但由于 MC 模拟的粒子位移是虚拟的, 不代表粒子的真正运动历程, 所以该法不能用于传递性质的模拟。

基于经典力学的 MD 法能够模拟上限为几千个原子的体系, 时间上限约为数百纳秒。该方法既可计算体系的平衡性质, 也可计算体系的各种动力学性质, 它能跨过较大的能垒, 在温度 T 时, 每一个自由度可以跨越 kT 的能垒 (温度越高, 跨越的能垒越高), 因此可以通过升温搜索更大的构象空间, 尽可能真正找到最低能量构象。但它不适用于分子过大的体系, 即使是很小的能垒, 跨越的时间也要超过模拟时间, 得不到真实的结果。

总之, 以上四种方法各有特色: QM 方法能得到有关立体构型和构象的可靠信息, 可以描述电子结构的变化; MM 法研究的是体系的静态性质, 描述基态原子结构的变化, 得到比分子动力学更精确的值; MC 法的误差容易确定, 计算量没有 MD 那样大, 费时少, 就获取某种状态的统计平均结构这一点而言, MC 方法往往比 MD 更有效; MD 能研究体系中与时间和温度有关的性质, 可以很好的反映系统动态变化过程, 既克服了 MC 法仅能够描述不同温度下分子结构特征, 却不能描述不同温度下体系从一种热力学状态向另一种热力学状态演变过程的缺点, 也克服了 QM 法仅能计算绝对温度零度的真空中的孤立分子和 MM 只能计算绝对温度零度的分子体系等问题, 能计算任何温度下分子体系的结构与性质。但 MD 不能用于模拟带有键的生成与断裂的化学反应, 由于模拟时间的限制, 它又很难直接应用于模拟那些要在微秒甚至是毫秒级上才会发生的现象。

2.2 介观层次模拟方法

介观层次上的计算机模拟方法是最近才蓬勃发展起来的, 其长度标度在 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 时间标度往往超过 100 ns 。比较常用的有动态密度泛函理论 (DDFT)、耗散颗粒动力学 (DPD) 和元胞自动机 (CA)。

DDFT 在快速分子尺度的动力学和慢速宏观尺度的热力学之间架起联系的桥梁。在微观领域, 体系的性质可以通过建立基于分子细节的模型进行模拟, 具体方法类似于 MD 和 MC 模拟; 在宏观领域, 体系的性质可以通过对体系的状态方程和相图的分析进行研

究。和其它平衡理论模拟方法 (如 MC 方法) 相比, DDFT 模拟可以给出体系直观的动力学过程, 而并非单纯给出稳定态。由于现在的实验手段尚不能给出体系不稳定过程中的有关信息, 所以 DDFT 的模拟结果将无疑加深我们对这些溶液体系的有关机理的理解。

DPD 方法综合了 MD 和宏观流体力学理论, 考虑的是一系列相互作用的粒子, 既避免了 MD 模拟中对系统模拟细节描述过多, 使得模拟可以在较大的时间和空间尺度上得以进行, 又反映了体系间的微观相互作用, 能够体现物质团簇的流体力学行为, 表达高分子体系大规模团簇之间的相互作用。但由于它选择了一个较软的、理想化的势能模型, 如何得到它与具体分子系统间的映射关系就成了 DPD 模拟的核心问题。

CA 法具有利用简单的、局部规则的、离散的方法描述复杂的、全局的、连续系统的能力, 灵活性和针对性强。它不存在物理特征线度或时间刻度的内禀标度问题, 因此模拟对象涉及宏观-纳观整个尺度空间。然而在一定程度上, CA 模型的概化程度 (简单性) 与真实性是矛盾的, 如何在模型简单性和考察对象复杂性之间寻求一个平衡点, 状态转变规则的定义是关键。此外, 在现有的 CA 方法中, 一个元胞只有一个状态变量, 难以描述多组分宏观系统中粒子间的复杂且随机的局部相互作用, 这点也已引起了许多学者的重视。

与要求详细描述原子的微观模拟相比, 介观模拟使用比原子尺度大的基本单元来描述固体材料、流体和气体, 通过动力学模拟来确定这些模型的结构、性质和动力学演变过程。与微观模拟相比, 介观模拟则可提供更大的时间尺度和聚集体尺度范围内的相关信息。

总之, 计算机模拟不仅可以模拟分子的静态结构, 也可以模拟分子体系的动态行为 (如氢键的缔合与解缔、吸附、扩散等)。尤其在复杂系统中, 计算机模拟的结果往往是在现实实验中所不能获得的信息的重要来源。此外, 计算机模拟对于理论的发展也有重要的意义, 为在现实模型和实验室中无法实现的探索模型作详细的预测提供了方法。

3 计算机模拟在固体推进剂贮存老化研究中的应用

大量的研究^[14-17]指出, 复合固体推进剂的贮存老化主要由粘合剂网络结构的氧化交联与降解、组分如增塑剂的迁移与挥发、氧化剂与粘合剂界面的“脱湿”等原因造成。目前国内的南京理工大学、北京理

工大学、第二炮兵工程学院、中北大学等几所院校的科研团队利用分子模拟方法研究这些推进剂老化问题,取得了一定的进展。

3.1 用模拟方法构建微结构

莱顿等人指出:一般说来只有进行了化学结构老化研究后,才能确定推进剂老化所遵循的规律、确定老化数学模型^[18]。因为分子体系基态的所有性质取决于其核骨架结构,固体推进剂在老化过程中微观结构变化到一定程度之后一定会反映到宏观性能上来,所以微观结构的构建是推进剂老化模拟的首要工作。

美国伊利诺伊大学先进火箭发动机仿真中心(CSAR)自1997年开始就在美国能源部ASCI计划的资助下进行固体火箭发动机全系统仿真^[19-20],其中对固体推进剂也开展了较为具体的研究工作。Greg^[21]等给出了多组分推进剂的随机堆积模型,为推进剂微结构模型的建立打下了基础。Thomas^[22-23]等采用随机堆积算法,提出了多组分推进剂三维多尺度结构模型,由该算法得到的填充分数(AP的体积百分数)与双峰堆积得到的实验数据相吻合,为下一步的过程仿真奠定了良好的基础。Gee和Fried等^[24-26]在美国能源部的赞助下,提出“Mesochem Project”,用耗散粒子动力学方法构建了高能钝感炸药TATB分子三重微晶分布的介观模型,并研究了TATB的微结构变化和几何堆积问题。

史良伟等^[27]根据最大熵原理,构建了HTPB预聚物的最可几结构,考察了HTPB与TDI全混合及半混合的两种固化建模方式,用分子动力学动态模拟对固化网络进行弹性力学性质的计算,发现半混模式比全混模式更易于得到均匀的固化网络结构。赵贵哲等^[28]用QSPR方法求得HTPB高分子链的极限特征比和不同珠子间相互作用参数,给出含55个反式丁二烯重复单元的HTPB长链的粗粒化模型,并据此构建HTPB/DOS共混体系模型。

目前,推进剂精确模型的建立是进行模拟工作的最大障碍,组分的多样性和微结构的可变性导致了建模的困难,结构模型参数的优劣则决定着模拟结果的可靠性。一般人们在研究复杂体系结构模型时,也只是针对某一方面或几方面属性,根据需要使用简化的理想模型,然后通过比较模拟计算结果和实验结果,来不断修正模型参数。只要构建的模型能够针对某一特定的、局部的宏观属性做出合理的微观描述或提出合理的微观内在原因,这个结构模型就是合理的、科学的。

3.2 计算机模拟研究组分相容性

相容性是评价推进剂贮存安定性与使用可靠性的一项重要指标。如果固体推进剂组分间相容性不太好,一方面组分间会发生一系列反应,当这些反应放出的热量不能及时散发出去时,就会在固体推进剂内部聚集,达到一定程度就会引燃固体推进剂,甚至发生爆炸;另一方面组分间不相容,必然会在固体推进剂中形成不同的组分区,破坏固体推进剂的力学性能和药柱结构完整性,使之承受外界机械刺激的能力下降。

目前对多组分体系相容性的预测和评价无论是在理论还是在实验手段上发展都很快,常用实验方法^[29-30]有真空安定性实验(VST)、热分析法、化学发光法、布氏计实验、微分扫描量热法(DSC)、电子显微镜、红外线谱法等。而理论方法则是基于量子化学原理对分子间相互作用能的精确计算,即通常用结合能来进行表征;或者通过计算玻璃化转变温度(T_g)、溶解度参数(δ)及Flory-Huggins相互作用参数(χ)等来判断体系的相容性。

1993年,Cumming^[31]介绍了HMX和PNMO相互作用的MM和MD模拟工作,这是把近代计算化学方法用于含炸药混合体系分子间相互作用研究的首个报导。孙小巧^[32]运用MO与MM方法研究推进剂中典型高能氧化剂(HMX,RDX,CL-20)与高分子粘合剂(PEG,PET,HTPB,GAP,AMMO,BAMO)模型物的分子间相互作用,讨论了上述超分子体系的结构与结合能,以及相互作用能随高分子聚合度的增加而呈现出的变化,给出不同计算方法所得结合能之间的关系。

Hakima等^[33]采用无定形动力学(amorphous cell)和分子动力学方法计算了HTPB/DOA和HTPB/DEGDN两个体系的密度、溶度参数和汽化焓,分析了两混合体系的相容性,得到的模拟结果与实验观测结果相符。李倩等^[34]采用分子动力学模拟方法对不同软段、硬段组成的叠氮聚醚热塑性弹性体以及硝酸酯的内聚能密度和溶度参数进行了模拟计算,以预测叠氮粘合剂与硝酸酯的混溶性。杨月诚等^[35]采用无定形动力学(amorphous cell dynamics)方法、Synthia方法和Blend方法,对HTPB粘合剂及其常用增塑剂、固化剂组分的溶度参数进行了计算,分析了组分间的相容性。黄锐^[36]运用MD法模拟计算了叠氮纤维素AC、ACN、NCAGE的溶度参数 δ ,并以分子蒙特卡洛(MC)法计算了它们与增塑剂的相互作用参数 χ 。分析MD和MC的模拟结果发现,由于计算软件无法直接模拟得到极性和非极性部分的溶度参数,仅依据

MD 计算得到的溶度参数差值来判断混溶性似欠妥当; 而由 MC 模拟得到的结果仅可作定性分析、趋势预测。因此, 结合这两种方法的模拟结果综合作出混溶性判断较为合理。付一政等^[37]用分子动力学模拟方法计算了推进剂中粘合剂与增塑剂 HTPB/DOS, HTPB/NG 共混体系的密度、溶度参数, 预测 HTPB/DOS 属于相容体系, 该结果与实验结果一致, 证明了模拟方法的可行性。

总之, 判断体系相容性的模拟方法已日趋成熟, 它不仅可以作为预测推进剂多组分相容性的有利工具, 而且可以为固体推进剂及其它含能材料的配方设计提供理论指导。

3.3 计算机模拟研究老化降解行为

推进剂降解(包括氧化剂分解、粘合剂网络体系水解、热氧化降解、光老化降解等)是重要的化学老化因素之一。降解断链可发生在粘合剂网络交联点处, 也可能发生在高分子链某些薄弱基团(如 C=C 双键)处。常用 DSC、质谱-红外联用、热重分析等实验方法^[38-40]测定推进剂的降解性能。

氧化剂 AP 的低温分解是推进剂贮存老化过程的控制步骤, 是推进剂老化过程中粘合剂产生氧化降解反应所需氧的主要来源。White^[41]根据实验参数构建了 NH_4ClO_4 的晶体结构, 用 Gaussian98 软件包中的 B3LYP 方法研究了在气态下 NH_4^+ 和 ClO_4^- 质子传递过程的作用机理, 尽管模拟数据与实验结果并不完全一致, 但这种模拟方法给出 AP 分解的可能路径却可供参考。Rongs hun Zhu 等^[42]运用密度泛函理论平面波赝势方法研究了 NH_4ClO_4 分解成 NH_3 和 HClO_4 的反应机理, 比较了 NH_4ClO_4 分解和铵盐升华的速率, 模拟结果与理论分析过程一致, 充分证明了密度泛函理论的可行性。

刘志勇等^[43]根据量子化学方法理论, 结合半经验算法, 对推进剂燃料硝酸异丙酯在气相状态下的热分解和碱性条件下的水解反应机理、路径进行了计算, 并与实验值进行对比, 结果显示, 量化方法能够比较准确地预测和计算分解路径, 但对活化能的准确计算有待进一步研究。许晓娟等^[44]运用非限制性 Hartree-Fock 自洽场 PM3 分子轨道方法, 研究 ϵ -六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW 或 CL-20)的最稳定晶型化合物的气相热解引发反应, 求得可能的四种不同热解反应通道的过渡态、活化能和位能曲线, 发现其热解引发步骤为五元环上侧链 N—NO₂ 键的均裂。彭敏等^[45]用 MC 模拟了不同 pH 值下聚乙烯亚胺(PEI)交联网络上酯基的随机水解

过程, 并结合¹H NMR 光谱分析了降解机理。

计算机模拟使人们尝试从微观角度来解释推进剂在贮存过程中的老化反应机理, 在宏观化学反应与微观现象之间建立起联系。化学老化的中间反应过程非常复杂, 很多反应无法由实验测知, 利用量子化学计算可根据已有实验及理论知识设计并建立微观反应路径, 尽可能对多通道反应路径进行研究分析, 从而验证已有实验结果, 预测未知反应。

3.4 计算机模拟在界面相行为中的应用

推进剂在贮存过程中, 小分子添加剂(增塑剂、防老剂、燃速调节剂等)会缓慢地迁移到衬层(绝热层)中, 从而导致在推进剂与衬层(绝热层)界面结合处产生较高的局部应力和应变, 破坏界面粘接。目前, 国内外对迁移特性的评价仍主要采用加速老化试验和长期贮存试验^[46-48]。但这些方法多为热力学特性的表征, 缺少与迁移动力学相关的参数表征方法, 且花费时间长, 结果准确性不高。

由于添加剂在推进剂与衬层间传输的过程可以用 Fick 扩散定律来描述, 而基于 Fick 扩散方程的迁移模型的关键参数——扩散系数很难由实验测得, 所以一些研究人员开始采用分子动力学(MD)模拟等方法计算小分子在无定型聚合物中的扩散系数。二炮工程学院的李红霞等^[49-50]运用 MD 方法, 模拟了由 DOS、IPDI 和 HTPB 组成的丁羟推进剂粘接体系的运动过程, 计算得出增塑剂 DOS 在粘合剂体系(HTPB + IPDI)中的扩散系数。研究发现扩散系数随环境温度的升高而增大, 随增塑剂含量的增大而减小, 模拟结果与实验在趋势上符合的很好, 只是扩散系数的验证工作有待进一步深入。

早在 20 世纪 80 年代, 贾裕民等^[51]利用 TG-DTG 热重分析法所测得的 SQ-5 推进剂中硝化甘油在包覆层中迁移时的若干组浓度分布数据, 对硝化甘油在包覆层中的迁移过程进行了计算机模拟, 获得了较为满意的初步结果。随着对界面行为认识的深入, 人们发现界面迁移、相分离涉及的空间尺寸较大, 目前常采用介观模拟方法进行研究。徐辉等^[52]用 DDFT 法研究了共聚物链长 $N = 12$ 时组分 A、B 不同配比的 11 种两嵌段共聚物和 10 种三嵌段共聚物熔体微相分离后的三维介观结构, 通过比较发现当两组分链节数之比 NA/NB 和模拟参数均相同时, 两嵌段比三嵌段共聚物熔体容易发生微相分离, 而三嵌段共聚物越不对称, 微相分离越容易。夏建峰^[53]把 DDFT 拓展到三嵌段共聚高分子体系, 并在 Fraaije 的高斯算子算法基础上加以改进, 把连续的自洽场算法引入到动态密度泛函

中,研究了线型和星型 ABC 三嵌段共聚高分子的相分离机理。刘伟等^[54]用 DPD 法模拟了环形二嵌段共聚物在受到剪切力作用时体系的微观相行为,给出了环形共聚物微观相分离的相图。

人们用微观模拟方法计算扩散系数,建立迁移模型,并在介观层面上模拟微观迁移现象,从多尺度分析高聚物的界面相行为,为机理分析提供了理论依据。但目前扩散系数的计算尚不成熟,有待于进一步验证。而且介观模型的建立并没有统一的标准,随意性较大,这就需要对模拟结果仔细考察,认真分析,以确保得到正确的结论。

4 结论与展望

计算机模拟凭借越来越合理的理论模型和越来越强大的计算功能,逐渐与理论研究及实验测定,形成了三足鼎立之势,在多个领域的研究中扮演着越来越重要的角色。将这种“在计算机上进行的模拟研究”与传统的“仪器实验监测检测”相结合,可以解释一些在目前实验手段下无法验证、难以说明的老化力学性能,揭示推进剂老化过程中化学反应分子机制,判断推进剂的老化程度,演示推进剂老化的动态过程。因此计算机模拟方法必将成为研究推进剂老化的重要技术手段之一,为推进剂使用寿命预估提供有用的信息。

固体推进剂的复杂结构使其物理性质在时间和空间尺度上都表现为多尺度性,尽管人们已在微观、介观、乃至宏观方面使用比较成熟的模拟方法研究推进剂,但没有一种单一的模拟方法可以跨越如此大的时间及空间尺度。因此,建立一种多尺度模拟方法,全面研究推进剂在各个尺度上的性质将是今后一个阶段固体推进剂老化模拟研究的重点。目前,人们对高分子领域的多尺度模拟已进行了一些卓有成效的研究^[55-58],为老化模拟研究提供了重要的参考价值。当然,计算机模拟并不是万能的,它必须以理论研究为基础,与实验测定结果相辅相成,相互映证,才能显示出其价值,没有实验作为依托的模拟结果是难以令人信服的。

参考文献:

- [1] 侯林法,杨仲雄,陈继周,等. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社,2001.
- [2] Edward M Kober, Douglas M Hemphill. Polymer aging [R]. LAUR003977: 2002. 10.
- [3] Ellison D S, Weemes C L. The assessment of the performance of medium caliber munitions during aging as a function of thermal stability, molecular weight and chamber pressure [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany:

2006. 6.

- [4] Lussier L S, Bergeron E, Gagnon H. A method to characterize gun powder stabilizers [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany: 2006. 6.
- [5] Hsssheider J, Barski T. Ballistic behaviour and chemical composition of small arms ammunition [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany: 2006. 6.
- [6] Little R R, Chelner H, Buswell H J. Development, testing and application of embedded sensors for solid rocket motor health monitoring [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany: 2006. 6.
- [7] Johnson J L. Data collection requirements for quality evaluation (aging analysis) of energetic materials and methods [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany: 2006. 6.
- [8] Jimmy D C, Seema S, Darryl Y S, et al. Autonomous optical sensor system for the monitoring of nitrogen dioxide from aging rocket propellant [R]. SAND 2001-2953: 2001.
- [9] 张兴高,张炜,朱慧,等. 固体推进剂贮存老化研究进展[J]. 含能材料,2008,16(2): 233-237.
ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Review on aging of solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 233-237.
- [10] 赵永俊,张兴高,张炜,等. 固体推进剂及其粘结界面的老化研究进展[J]. 火箭推进,2008,34(3): 35-38.
ZHAO Yong-jun, ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, et al. Review on aging of property of solid propellant and bonding interface abroad [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2008, 34(3): 35-38.
- [11] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 北京: 科学出版社,2001.
YANG Xiao-zhen. *Molecular simulation and polymer materials* [M]. Beijing: Science press, 2001.
- [12] [荷] Frenkel & Smit 著. 分子模拟——从算法到应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2004.
Frenkel & Smit. *Understanding molecular simulation——From algorithms to applications* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [13] Andrew R leach. *Molecular Modeling Principles and Applications (Second Edition)* [M]. Prentice Hall, 2001.
- [14] Layton L H. Chemical structural aging studies on HTPB propellant [R]. ADA010731: 1975.
- [15] Kishore K, Pal Verneker V, Prasad G. Mechanism of aging of composite solid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 1979, 36(9): 79-85.
- [16] Stephens W D, Schwarz W W, Kruse R B, et al. Application of Fourier transform spectroscopy to propellant service life prediction [R]. AIAA76748: 1976.
- [17] Cunliffe A V, Tod Qinetiq D A, Sevenoaks G B. Sol fraction measurements: A tool to study cross-linking and ageing in composite propellants and PBXs [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany: 2006. 6.
- [18] Layton L H. Chemical structure aging effects [R]. AD759564: 1972.
- [19] CSAR workgroup. 2004-5 Annual Report [R]. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2005.
- [20] William A Dick, Robert A Fiedler, Michael T Heath. Integrated simulation of solid propellant rockets [J]. *Space Solid Propulsion*, 2000, 11: 21-24.
- [21] Greg Knott, Jackson T L, Buckmaster J. The random packing of heterogeneous propellants [R]. CSAR Noon Seminar, 2240 DCL:

- 2000,2.
- [22] Thomas Jackson. Multiscale modeling of heterogeneous propellants: A three-dimensional multiphysics framework [R]. AE Seminar, Talbot Lab: 2006. 5.
- [23] M Quinn Brewster, Herman Krier. Combustion and energetic materials [R]. AR2005-8: 2005.
- [24] Gee R H, Roszak S M, Fried L E. Theoretical studies of interaction between TATB molecules and the origins of anisotropic thermal expansion and growth [R]. UCRL-JC-146807: 2002.
- [25] Fried L E, Calef D F, Wu C J. Mesochem: Chemical dynamics on a mesoscopic scale [R]. UCRL-TR-202751: 2004.
- [26] Gee R H, Fried L E. FY04-Q4 report: LX-17 modeling [R]. UCRL-TR-208369: 2004.
- [27] 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 Liang-wei, WU Wen-ming, QIANG Hong-fu, 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.
- [28] 赵贵哲, 冯益柏, 付一政, 等. 端羟基聚丁二烯/增塑剂共混物相容性的分子动力学模拟和介观模拟 [J]. 化学学报, 2009, 67(19): 2233-2238.
ZHAO Gui-zhe, FENG Yi-bai, FU Yi-zheng, et al. Molecular dynamic simulations and mesoscopic dynamic simulations on the compatibility of HTPB/plasticizer blends [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(19): 2233-2238.
- [29] 孙小巧, 范晓薇, 居学海, 等. 推进剂组分相容性研究方法 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(4): 30-36.
SUN Xiao-qiao, FAN Xiao-wei, JU Xue-hai, et al. Research methods on component compatibility of propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2007, 5(4): 30-36.
- [30] 岳璞, 衡淑云, 韩芳, 等. 三种方法研究 AND 与几种粘合剂的相容性 [J]. 含能材料, 2008, 16(1): 66-69.
YUE Pu, HENG Shu-yun, HAN Fang, et al. Compatibilities of AND with five kinds of binders [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 66-69.
- [31] Cumming A S. Molecular modeling as a tool to aid the design of polymer bonded explosives [C] // 24th International Annual Conference of ICT, Germany: 1993.
- [32] 孙小巧. 高能氧化剂与粘合剂的分子间相互作用 [D]. 南京: 南京理工大学, 2007. 6.
SUN Xiao-qiao. Intermolecular interactions between the polymer binders and oxidant [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007, 6.
- [33] Hakima Abou-Rachid, Louis-Simon Lussier, Sophie Ringuette, et al. On the correlation between miscibility and solubility properties of energetic plasticizers/polymer blends: Modeling and simulation studies [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(4): 301-310.
- [34] 李倩, 姚维尚, 谭惠民. 叠氮粘合剂与硝酸酯溶度参数的分子动力学模拟 [J]. 含能材料, 2007, 15(4): 370-373.
LI Qian, YAO Wei-shang, TAN Hui-min. Molecular dynamics simulation of solubility parameter of azide binder and nitrate ester [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 370-373.
- [35] 杨月诚, 焦东明, 强洪夫, 等. HTPB 推进剂组分溶度参数的分子模拟研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(4): 191-195.
YANG Yue-cheng, JIAO Dong-ming, QIANG Hong-fu, et al. Molecular simulation of solubility parameter for HTPB solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 191-195.
- [36] 黄锐. 叠氮纤维素的分子模拟研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2008. 6.
HUANG Rui. The molecular simulation of azide cellulose [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2008, 6.
- [37] 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 Yi-zheng, LIU Ya-qing, LAN Yan-hua. Molecular dynamics simulation on compatibility of hydroxyl-terminated polybutadiene/plasticizer blends [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(7): 1267-1272.
- [38] 赵风起, 李上文, 汪渊, 等. NEPE 推进剂的热分解 (I) 粘合剂的热分解 [J]. 推进技术, 2002, 23(3): 249-251.
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, WANG Yuan, et al. Study on the thermal decomposition of NEPE propellant (I) Thermal decomposition of binder [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(3): 249-251.
- [39] J A F F Rocco, J E S Lima, A G Frutuoso, et al. Thermal degradation of a composite solid propellant examined by DSC [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 75(2): 551-557.
- [40] 谢明召, 衡淑云, 刘子如, 等. TG-DSC-IR-MS 联用研究 RDX-CMDB 推进剂催化热分解 [J]. 固体火箭技术, 2009, 5: 539-542.
XIE Ming-zhao, HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, et al. Research on the catalytic thermal decomposition of RDX-CMDB propellants by TG-DSC-IR-MS [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(5): 539-542.
- [41] A White. Ab initio computational chemical studies of molecular processes and decomposition in ammonium perchlorate [R]. Australian, DSTO-TR-1552, 2004. 2.
- [42] Rongshun Zhu, M C Lin. Mechanism and kinetics for ammonium perchlorate sublimation: A first-principles study [J]. *Journal of physical chemistry*, 2008, 112(37): 14481-14485.
- [43] 刘志勇, 闫华, 刘海峰, 等. 一种推进剂分解机理的量子化学方法分析 [J]. 火工品, 2007(2): 17-21.
LIU Zhi-yong, YAN Hua, LIU Hai-feng, et al. Analysis on the decomposition mechanism of a kind of propellant by quantum chemistry method [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007(2): 17-21.
- [44] 许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 等. -六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 热解机理的理论研究 [J]. 有机化学, 2005, 25(5): 536-539.
XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical study on pyrolysis mechanism for -hexani-trohexaazaisowurtzitanane [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2005, 25(5): 536-539.
- [45] Min Peng, Wei Liu, Guang Yang, et al. Investigation of the degradation mechanism of crosslinked polyethyl enimine by NMR spectroscopy [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(2): 476-482.
- [46] 刘甫. 粘弹性界面断裂与固体火箭发动机界面脱粘研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2005.
LIU Pu. Viscoelastic interface fracture and interface debond of solid rocket motor [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2005.
- [47] 王卫国, 朱觅. 空空导弹固体火箭发动机贮存寿命探讨 [J]. 四川兵工学报, 2007(6): 17-19.

- WANG Wei-guo, ZHU Mi. Discussion on the storage life of air-to-air missile solid rocket motor [J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2007(6): 17-19.
- [48] Wang X, Jackson T L. Numerical simulation of the 3-dimensional combustion of aluminized heterogeneous propellants [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31: 2055-2062.
- [49] 李红霞, 强洪夫, 武文明. 丁羟推进剂黏结体系中增塑剂迁移的分子模拟[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(5): 74-78.
LI Hong-xia, QIANG Hong-fu, WU Wen-ming. Molecular simulation on plasticizer migration in the bond system of HTPB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(5): 74-78.
- [50] 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.
LI Hong-xia, QIANG Hong-fu, WANG Guang, et al. Molecular dynamics simulation of plasticizer diffusion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 36-41.
- [51] 贾裕民, 刘子如, 孔扬辉. 固体推进剂之增塑剂在包覆层中迁移过程的计算机模拟[J]. *兵工自动化*, 1989(2): 28-31.
JIA Yu-min, LIU Zi-ru, KONG Yang-hui. Computer simulation of migration of plasticizer in solid propellant inhibitor [J]. *Ordnance Industry Automation*, 1989(2): 28-31.
- [52] 徐辉, 刘洪来, 胡英. 动态密度泛函理论在嵌段共聚物介观结构模拟中的应用[J]. *功能高分子学报*, 2005, 18(6): 173-179.
XU Hui, LIU Hong-lai, HU Ying. Application of dynamic density functional theory for the simulation of mesoscopic structure of block copolymer [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2005, 18(6): 173-179.
- [53] 夏建峰. 多组分聚合物体系相分离动力学研究[D]. 上海: 复旦大学, 2006.
XIA Jian-feng. The kinetics of multi-component's polymers phase separation [D]. Shanghai: FUDAN University, 2006.
- [54] 刘伟, 钱虎军, 吕中元, 等. 剪切作用下环形二嵌段共聚物微相形态变化的耗散例子动力学研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(3): 548-553.
LIU Wei, QIAN Hu-jun, Lü Zhong-yuan, et al. Dissipative particle dynamics study on morphology changes of cyclic diblock copolymer microphase under shear [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2007, 28(3): 548-553.
- [55] Gary S Ayton, Gregory A Voth. Simulation of biomolecular systems at multiple length and times scale [J]. *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, 2004(2): 291-311.
- [56] 葛蔚, 麻景森, 张家元, 等. 复杂流动多尺度模拟中的粒子算法[J]. *科学通报*, 2005, 50(9): 841-853.
GE Wei, MA Jing-sen, ZHANG Jia-yuan, et al. Particle method in the multi-scale simulation of complex flow [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(9): 841-853.
- [57] 陈梨俊. 以耗散粒子动力学为纽带的多尺度贯通模拟方法[D]. 吉林: 吉林大学, 2007. 4.
CHEN Li-jun. Multi-scale simulation method based on the dissipative particle dynamics [D]. Jilin: Jilin University, 2007. 4.
- [58] 李学进. 聚合物微观和介观及多尺度贯通的粒子模拟研究[D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2009.
LI Xue-jin. Study on microscopic, mesoscopic and multi-scale particle simulation of polymer [D]. Anhui: University of Science and Technology of China, 2009.

Review on Computer Simulation of Solid Propellant Aging

LI Qian, QIANG Hong-fu, WU Wen-ming

(The Secondary Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China)

Abstract: The characteristics and limitations of microcosmic and mesoscopic molecular simulation have been introduced. Applications of these simulation methods, such as propellant microstructure construction, estimation of component consistency, research of micro-mechanism on binder's cross linkage, degradation and phase change were detailedly mentioned. The future development of the application of computer simulation on propellant aging research is multi-scale simulation including bridging the gap between the micro-, the meso- and the macro-scale simulation techniques.

Key words: physical chemistry; computer simulation; solid propellant; aging

CLC number: TJ55; O631.3

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.022