

文章编号:1006-9941(2022)11-1106-12

不饱和聚酯包覆层流动及浇注的仿真模拟

张豫鲁¹,刘奔奔²,陈国辉³,曹贝贝⁴,何吉宇¹,李向梅¹,杨荣杰¹

(1.北京理工大学材料学院,北京 100081; 2.北京航空航天大学前沿科学技术创新研究院,北京 100191; 3.西安近代化学研究所,陕西 西安 710065; 4.北京理工大学化学与化工学院,北京 100081)

摘要: 固体火箭发动机技术的发展对现有的包覆层生产技术提出了新的挑战,采用热固性树脂作为基体,结合连续自动化包覆技术,可快速得到成型完整、性能优异的包覆层,是近年来较为热门的包覆层生产方法。本研究分析了不饱和聚酯(UPR)包覆层的流动性和浇注条件,通过在 Fontana-Kiuna 模型基础上引入指数函数,得到匹配的化学流变模型,建立了 UPR 固化时粘度与时间、温度的函数关系,得到了适合包覆层浇注操作的温度;以 Bird-Carreau 幂律方程建立 UPR 流体的本构方程,使用 Polyflow 软件在前述温度下对恒速模式和恒压模式下 UPR 包覆层的浇注过程进行模拟,分析了浇注速率、浇注压力对充填完整性的影响,预测了包覆层的填充体积分数分布、流动速率分布和熔接线位置。结果表明,为了保证 UPR 包覆层浇注完整,浇注温度应该在 35 °C 以下,浇注压力应大于 1 MPa,入口流速应大于 150 mm³·s⁻¹且小于 175 mm³·s⁻¹。

关键词: 不饱和聚酯(UPR);包覆层;流变;仿真模拟

中图分类号: Tj71; Tj760.4

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022045

0 引言

包覆层用于对固体火箭推进剂的药柱进行包覆,可起到耐烧蚀、限燃、保证固体火箭推进剂正常工作的作用。近年来,随着固体火箭推进剂技术的发展,对装药包覆层的要求也越来越高,为了改善和提高包覆层的各项性能,较多文献报道了改性环氧树脂、硅橡胶、三元乙丙橡胶(EPDM)、聚磷腈包覆层的制备及性能研究^[1-5],不饱和聚酯(UPR)由于其良好的力学性能、优异的加工性能和良好的抗迁移性而在包覆层应用中备受青睐。目前对 UPR 包覆层的研究主要集中在 UPR 包覆层的性能和应用方面^[6-8],而关于 UPR 包覆工艺的研究较少,实际浇注包覆过程中工艺参数的选择关系到固体推进剂包覆过程的工艺安全性和包覆质量。具体而言,包覆浇注过程中树脂的粘度、流动性、

温度、压力、浇注速度等都会影响包覆层的质量控制,从而影响到推进剂的质量和工艺安全性,因此有必要对 UPR 包覆层浇注过程进行深入研究。

对浇注过程进行模拟仿真,可以大大减少重复试验的次数、优化包覆工艺、提高包覆效率和质量。Mitani 等^[9]建立模型模拟环氧树脂的流动,使用有限元方法模拟了环氧树脂在重力下的非等温和反应流动行为,且该模型不仅可以用于环氧树脂的流动模拟,也可以用于模拟其他热固性树脂的成型过程;王庆涛等^[10]通过 PAM-RTM 软件模拟比较了树脂转移模塑成型(RTM)和真空辅助树脂转移模塑成型(VARTM)2种工艺,研究了不饱和聚酯树脂粘度、压力对成型灌注过程的影响;杨进水等^[11]对 UPR 固化过程中的流变特性进行研究,在修正双 Arrhenius 模型和工程粘度模型的基础上建立了流变模型,并预测了低粘度工艺操作窗口;Kiehl 等^[12]研究了碳酸钙填料含量不同时的 UPR 的流变性能,得到了不同碳酸钙含量 UPR 的粘度-静置时间关系;Aktas 等^[13]模拟了 UPR 在真空浇注过程中的粘度变化,将实验在不同温度条件下重复,得到了粘度-时间-温度曲线;张曼曼等^[14]研究了 UPR 在动态升温及恒温条件下的粘度

收稿日期:2022-03-05;修回日期:2022-05-16

网络出版日期:2022-09-19

作者简介:张豫鲁(1998-),男,硕士研究生,主要从事阻燃材料研究。e-mail:leafleave@live.com

通信联系人:李向梅(1974-),女,教授,主要从事阻燃高分子材料的加工与应用、耐高温烧蚀材料等方面研究。e-mail:bjlgxm@bit.edu.cn

引用本文:张豫鲁,刘奔奔,陈国辉,等. 不饱和聚酯包覆层流动及浇注的仿真模拟[J]. 含能材料,2022,30(11):1106-1117.

ZHANG Yu-lu, LIU Ben-ben, CHEN Guo-hui, et al. Flow and Casting Process Simulation of Unsaturated Polyester Coating Layer[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(11):1106-1117.

变化,建立了工程粘度模型,并使用建立的模型预测了适用于真空辅助成型工艺的低粘度工艺窗口;刘奔奔等^[15]采用 Carreau 模型建立 EPDM 的流变特性方程,并使用 Moldflow 软件模拟 EPDM 包覆层的注射成型过程。已有的研究表明,热固性树脂的流动过程是较为复杂的过程^[16-17],而目前的粘度模型各有局限性,如双 Arrhenius 模型未考虑实际反应的级数^[11,18],Castro-Macosko 模型忽略了凝胶点附近较为明显的热效应^[19-21],工程粘度模型不适用于凝胶速度慢的树脂^[11,19,22]等问题。此外,目前的浇注工艺研究多以环氧树脂为研究对象,对 UPR 体系的浇注工艺研究研究较少。

为此,本研究以 Fontana-Kiuna 模型为基础建立化学流变模型,得到 UPR 固化时的温度-时间-粘度关系,依据工艺要求得到了浇注工艺适合的温度,并在此温度下采用有限元法模拟了 UPR 包覆层的浇注过程,为 UPR 包覆层的生产工艺提供参考。

1 模型建立

1.1 UPR 流变模型建立

UPR 在固化过程中存在多种化学反应,经历自由基引发、微粒凝胶、过度凝胶和大凝胶等阶段^[23]。由于 UPR 的粘度和固化反应相关,而固化反应又和温度相关,因此粘度本质上是热历史的函数。Fontana-Kiuna 模型是由 Fontana 首先提出^[24]、经由 Kiuna 修正^[25]的一种流变模型,该模型可以在树脂的固化动力学未知的情况下,在低固化度区域预测树脂体系粘度。该模型不能精确预测某时刻的粘度,但能较好模拟整个固化过程,与工程粘度模型、双 Arrhenius 模型相比,Fontana-Kiuna 模型更适合描述 UPR 包覆层的流动规律^[25-26]。Fontana-Kiuna 模型的基本形式为^[25]:

$$\frac{d\eta}{dt} = \eta \left[\frac{k(T)}{g'(\ln(\eta/\eta_0))} + \frac{1}{\eta_0} \frac{d\eta_0}{dT} \frac{dT}{dt} \right] \quad (1)$$

式中, t 为时间, s ; T 为温度, K ; η_0 为零剪切速率时的粘度, $mPa \cdot s$; η 为 t 时刻的粘度, $mPa \cdot s$ 。

Fontana-Kiuna 模型适用微分方程的形式描述热固性树脂固化,因此根据 Kiuna 修正模型可将实验曲线进行处理^[27]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k(T)}{g'(\alpha)} \quad (2)$$

式中, α 和 $k(T)$ 是无量纲参数,令 $\alpha = \ln\left(\frac{\eta(T, t)}{\eta_0}\right)$; $\tau =$

$k(T) \times t$; $k(T) = \frac{1}{t_1}$; t_1 为 $\alpha=1$ 时, $\eta(T, t) = e \times \eta_0$ 的时间。

将式(2)变换得到:

$$g'(\alpha) d\alpha = k(T) dt = \tau \quad (3)$$

两边积分得到:

$$g(\alpha) = k(T) \times t = \tau \quad (4)$$

$$\alpha = f(\tau) \quad (5)$$

根据 α 与 $\eta(T, t)$ 的关系,使用 $e \times \eta_0$ 的值求出 t_1 ,即可求出 $k(T)$,由 $\tau = k(T) \times t$ 可求出对应的 τ 值。

将 α 和 τ 代入还原,得到式(6)和式(7),整理得到 UPR 流变方程为式(8),式中 A, B, C 均为待定系数。

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = a + b \times \exp(c \times \tau) \quad (6)$$

$$\eta(t) = \eta_0 \times \exp(a + b \times \exp(c \times k(T) \times t)) \quad (7)$$

$$\ln(\eta(t)) = A + B \times \exp(C \times t) \quad (8)$$

需要说明的是,由 $\alpha = \ln\left(\frac{\eta(T, t)}{\eta_0}\right)$ 可知,当 $t=0$

时, $\eta/\eta_0=1$,可得出 $\alpha=0$ 。而 $t=0$ 时,由 α 的实际意义可知 α 显然不等于 0,说明该模型没有捕捉到小时间段内粘度的确切变化,但是该模型却提供了贯穿固化曲线更近似的表达式,因此仍具有一定的应用价值。

1.2 包覆层几何模型建立

图 1 为浇注包覆层所使用的模具,模具中流体的流域包括圆孔入口部分、底部顶部不规则部分以及药柱包覆层。模具整体高 214 mm,其中药柱外层的包覆层高 174 mm,厚度为 1.5 mm。使用 Pro/Engineer 软件建立整体包覆层的几何模型,使用 Hyper Mesh 软件进行网格划分^[28],共 49916 个网格,除入口部分采用四面体网格外,其余部位均为六面体网格,几何模型如图 1 所示。

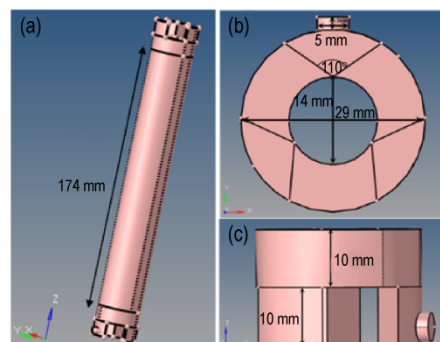


图 1 模具的几何模型:(a)整体结构,(b)不规则部分 XY 平面,(c)不规则部分 ZY 平面

Fig.1 Geometric model of mould: (a) General structure, (b) XY plane of irregular part, (c) ZY plane of irregular part

计算边界条件设置: 流体入口采用体积流率设定; 流体出口不受阻力, 可自由流出; 其余边界为壁面边界。流体浇注过程的模拟计算选用有限元瞬态体积分数 VOF 模型, 流体分数传输任务由系统自动生成^[29]。流体入口温度为 298.15 K, 模具外表面设定为绝热边界。

1.3 本构方程建立

根据粘度的定义, 粘度的通用格式可表示为^[30]:

$$\eta(\gamma, T) = F(\gamma) \times H(T) \quad (9)$$

式中, γ 为剪切速率, s^{-1} , $F(\gamma)$ 和 $H(T)$ 分别表示粘度的剪切速率依赖性和温度依赖性的函数。

未固化的包覆层为假塑性流体, 为了拟合假塑性流体的粘度-剪切速率依赖关系, 常用的模型包括幂律模型、Herschel-Bukely 模型、Bird-Carreau 幂律方程等^[27]。幂律模型仅在有限的剪切速率范围内才成立, 而实际浇注中, 开始时的剪切速率很大, 最后趋近于零, 幂律模型无法满足要求^[31]。Bird-Carreau 幂律方程适用于整个充填过程中的剪切速率分析, 仅考虑物理流变(剪切速率-粘度)。热固性树脂流变包含化学(时间-粘度)和物理(剪切速率-粘度)2种流变过程, 但 UPR 在未固化时粘度变化很小, 物理流变对粘度贡献远远大于化学流变, 因此可简化为仅考虑物理流变。Bird-Carreau 幂律方程^[32]可以表示为:

$$F(\gamma) = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) (1 + \lambda^2 \gamma^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (10)$$

式中, η_{∞} 为极限剪切速率时的粘度, $mPa \cdot s$; η_0 为零剪切速率时的粘度, $mPa \cdot s$; λ 为材料的时间因子; n 为幂律指数。

为了拟合粘度-温度依赖关系, 选用近似 Arrhenius 幂律方程:

$$H(T) = \exp[-\alpha(T - T_{\alpha})] \quad (11)$$

式中, α 为泰勒一级指数, T_{α} 为参考温度, K。

因此, 本构方程为:

$$\eta(\gamma, T) = \left[\eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) (1 + \lambda^2 \gamma^2)^{\frac{n-1}{2}} \right] \times \exp[-\alpha(T - T_{\alpha})] \quad (12)$$

2 实验部分

原材料: 不饱和聚酯(西安 204 所提供), 密度: $1064.11 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 导热率: $0.30 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 比热容: $1.60 \text{ J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$; 环烷酸钴(北京市通广精细化工公司, 钴含量 7.8%~8.2%, 溶剂为 40%~80% 的石脑油); 过

氧化甲乙酮(上海迈瑞尔化学技术有限公司, 浓度 50%, 溶剂为邻苯二甲酸二辛酯);

流变性能测试: HAAKE MARS 40 应力流变仪(德国 Haake 公司)。为了不破坏不饱和聚酯的固化过程, 流变测试采用振荡模式, 振荡频率 1 Hz。取决于不同温度下的固化快慢, 测量持续时间为 1300~4600 s。

3 结果与讨论

3.1 粘度-温度-时间关系的研究

不饱和聚酯包覆层的配方为 UPR(100 phr), 过氧化环己酮(3 phr), 环烷酸钴(0.3 phr), 常温下混合均匀后, 使用应力流变仪测试其粘度。测得的不同温度下, 粘度随时间变化的曲线见图 2, 由图 2 可知, 随着时间增加, 粘度增大; 且温度越高, 初始粘度越小, 但是粘度增加更快。

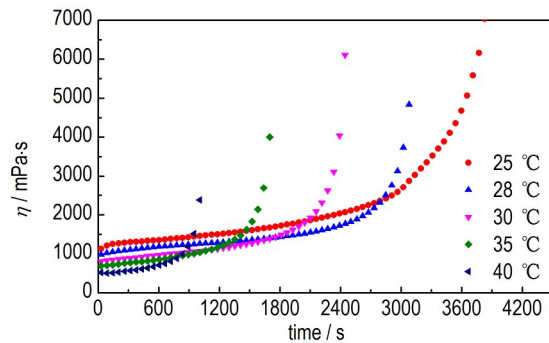


图 2 在不同温度下, UPR 包覆层粘度随时间变化的曲线

Fig.2 Viscosity vs. time curves of UPR coating layer at different temperatures

将不同温度下不同时间的粘度值代入式(2)~式(5), 计算出相应的 α 和 τ , 绘制出 α - τ 的函数曲线。如图 3 所示, 不同温度下 α - τ 的曲线均呈指数曲线形式, 说明在不同温度下该体系固化规律没有改变。

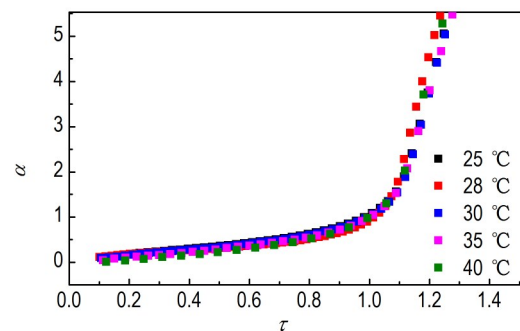


图 3 不同温度下 UPR 包覆层 α - τ 的曲线

Fig.3 α vs. τ curves of UPR coating layer at different temperatures

将式(8)输入 MATLAB 软件,使用不同温度下不同时间的粘度值进行待定系数拟合,得到 A,B,C 分别见表 1。

表 1 不饱和聚酯包覆层体系参数表

Table 1 Parameters of UPR coating layer system

$T / ^\circ\text{C}$	$\eta_0 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	t_1 / s	A	B	C
25	1131	3085	7.238	2.5×10^{-3}	1.73×10^{-3}
28	985	2840	7.026	4.1×10^{-3}	2.04×10^{-3}
30	836	2160	6.876	5.36×10^{-3}	2.43×10^{-3}
35	694	1533	6.577	7.78×10^{-3}	3.45×10^{-3}
40	501	926	6.238	10.2×10^{-3}	5.2×10^{-3}

Note: A, B, C are undetermined coefficients, respectively.

再将表 1 中的 A、B、C 代入式(8),通过 Origin 进行拟合,可分别得到式(13)~式(15),即 A、B、C 与温度 T 的关系式。将 A、B、C 带入式(8)得到式(16):粘度、温度和时间 的关系式。不同温度下,粘度随时间变化的曲线, $\ln(\eta)$ -t 曲线见图 4,由图 4 可以看出,拟合

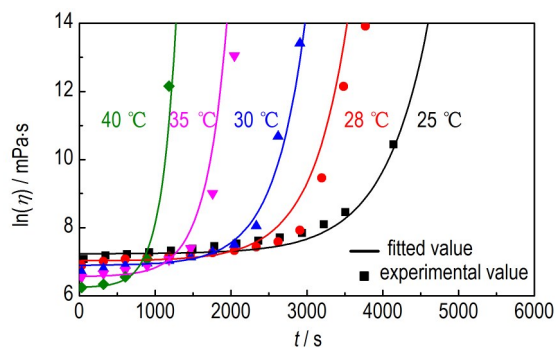


图 4 不同温度下包覆层的 $\ln(\eta)$ -t 曲线

Fig.4 $\ln(\eta)$ vs. t curve of coating layer at different temperatures

结果与实验结果吻合性较好,说明式(8)可以在 25~40 °C 内拟合 UPR 包覆层的流变性。

$$A = -13.4022 + \frac{6149}{T} \tag{13}$$

$$B = 0.16495 - \frac{48.41}{T} \tag{14}$$

$$C = 5.72 \times 10^{-4} + 5.226 \times 10^9 \times \exp\left(-\frac{8686}{T}\right) \tag{15}$$

$$\ln(\eta(t)) = -13.4022 + \frac{6149}{T} + \left(0.16495 - \frac{48.41}{T}\right) \times \exp\left(\left(5.72 \times 10^{-4} + 5.226 \times 10^9 \times \exp\left(-\frac{8686}{T}\right)\right) \times t\right) \tag{16}$$

在实际生产过程中,温度会随着摩擦生热、固化反应放热等有所变化。为了得到 25~40 °C 下任意温度时的粘度-时间关系,使用 MATLAB 软件绘制了粘度-温度-时间三维曲线(图 5),从而得到一定范围内任意温度下的 UPR 包覆层粘度特性。如图 5 所示,其中粘度低于 1000 mPa·s 可认为是低粘度区,粘度在 1000 mPa·s 和 3000 mPa·s 之间可认为是中粘度区,粘度大于 3000 mPa·s 可认为是高粘度区。UPR 体系在凝胶点之前粘度变化很小,在达到凝胶点后急剧增大。随温度升高,粘度维持在 1000 mPa·s 以下的时间先增大后减小,主要原因是低温下体系初始粘度较大,随着温度升高,初始粘度逐渐减小,而继续升高温度,固化反应加速造成粘度升高。根据包覆工艺要求,UPR 体系粘度低于 3000 mPa·s 的时间至少为 30 min,而 35 °C 时,UPR 体系在低粘度区保持时间为 18 min,粘度低于 2000 mPa·s 的时间为 30 min。因此,包覆层浇注仿真模拟时设定的温度应在 35 °C 以下,以防提前凝胶化。

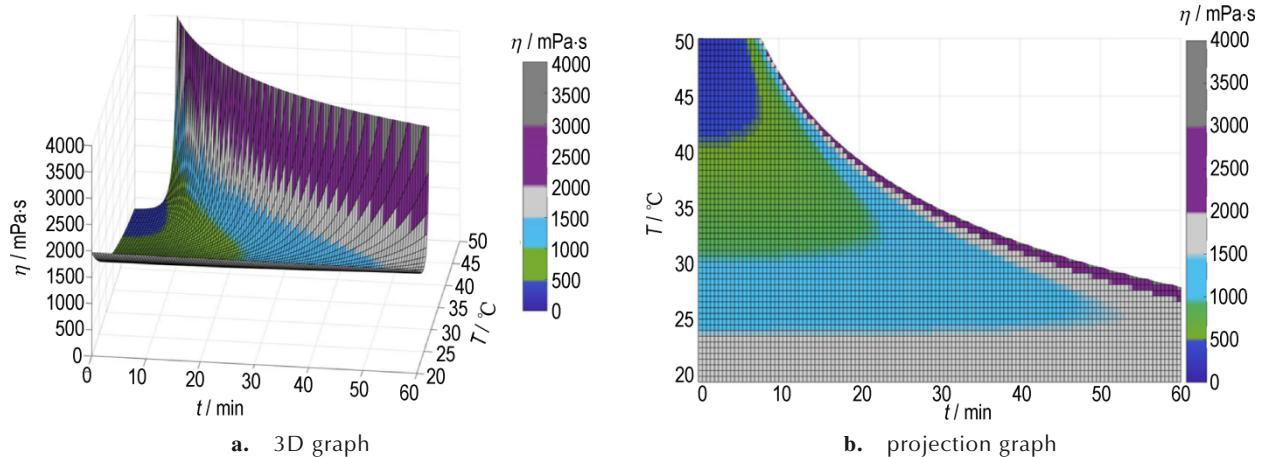


图 5 UPR 包覆层温度-时间-粘度曲线

Fig.5 Temperature-time-viscosity curves of UPR coating layer

3.2 包覆层浇注模拟仿真

根据本构方程(式12),使用所测得的不同温度下不同时间的粘度值进行拟合,得到:

$$F(\gamma) = 615.11 + (10494.3 - 615.11) \times [1 + (461.6\gamma)^2]^{-0.1266} \quad (17)$$

$$H(T) = \exp[-0.0526(T - 298)] \quad (18)$$

因此,本次浇注模拟所使用的本构方程为:

$$\eta(\gamma, T) = \{615.11 + (10494.3 - 615.11) \times [1 + (461.6\gamma)^2]^{-0.1266}\} \times e^{-0.0526 \times (T - 298)} \quad (19)$$

将式(19)导入Polyflow软件进行浇注模拟,同时假设如下:流体为不可压缩纯粘性非牛顿流体;流体与壁面之间无滑移;根据Polyflow软件VOF计算任务设置,计算时考虑惯性力和重力;浇注过程视为等温过程^[33]。

由图5可知,浇注模拟时的温度应在35℃以下,因此,选择浇注温度为室温25℃,在此温度下分别分析UPR包覆层的浇注速率、浇注压力对建立的几何模型充填完整性的影响,以及UPR充填过程的动态模拟和充填完成时熔接线的位置等。

3.2.1 浇注速率的影响

受到设备最大压力限制,浇注速率不能过快,根据

经验,一般最大速率在 $200 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,浇注速率过慢则会降低生产效率,一般不低于 $50 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。因此,设定浇注体系温度为25℃,浇注速率分别恒定为 $50 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $100 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $150 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $175 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $200 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,研究不同浇注速率下的包覆层的充填完整性和整体压力分布。

1) 浇注速率对充填完整性影响

不同恒定浇注速率条件下浇注完成后包覆层的体积分数分布见图6,红色部分表示浇注完整部分,非红色部分表示浇注不完整(流体体积分数小于1)。由图6a可见,在浇注速率为 $50 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 时,顶部扇形区域的边角处有未浇注完全的地方。而图6b~6e中流体均填满模具型腔,没有孔洞生成,因此,入口处的流率 $\geq 100 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 才能保证充填完整。

不同浇注速率时流体浇注完成所需的时间见图6,由图6可见,浇注速率为 $100 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 时,浇注时间为400 s;增加速率到 $150 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 时,浇注时间缩短了133.9 s,仅为266.9 s;而进一步加大速率到 $175 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,浇注时间变化不大,仅减少了37 s,再增加浇注速率,浇注时间几乎不变。考虑加工效率,浇注速率应在 $150 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以上比较合适。

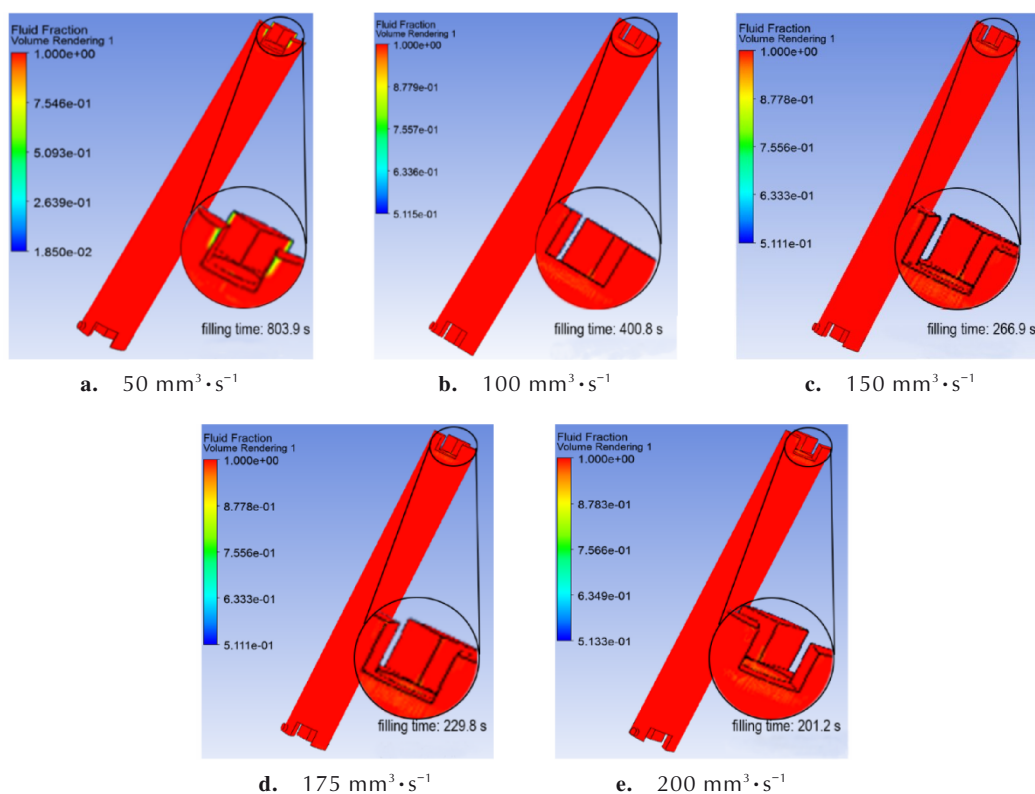


图6 不同浇注速率时的浇注时间及包覆层体积分数分布图

Fig.6 Casting time and volume fraction distribution images of coating layer at different casting rates

2) 浇注速率对压力分布影响

不同浇注速率条件下形成的包覆层最大压力及压力分布见图7,包覆层底部压力较大,顶部压力较小,且随着浇注速率的增大,压力明显增加。包覆层压力的最大点位于浇注入口,当浇注速率为 $200 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 时,入口处最大压力为 $3.52 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。

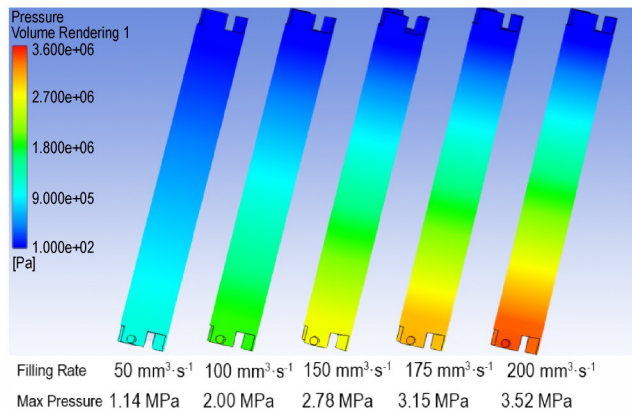


图7 不同流速时包覆层最大压力及压力分布

Fig.7 The max pressure and pressure distribution of coating layer at different flow rates

不同流速下的流体流动阻力不同,因而导致入口处的压力有一定差异,且达到相同填充程度时所需的入口最大压力不同。图8为恒定入口浇注速率时,入口最大压力与填充程度之间的关系。随着浇注速率的增加,流体流动速度变快,流动阻力相应增大,达到同样填充程度时所需的入口最大压力也随之增加。由图8可见,在充填达到20%之前,入口处最大压力变化相对较小。填充程度在20%~80%之间时,入口处最大压力随填充程度的增加呈线性增大趋势。填充程度达到80%以后,入口处最大压力的变化相对来说也比较小。

在填充过程中,入口处的压力主要来源于重力和

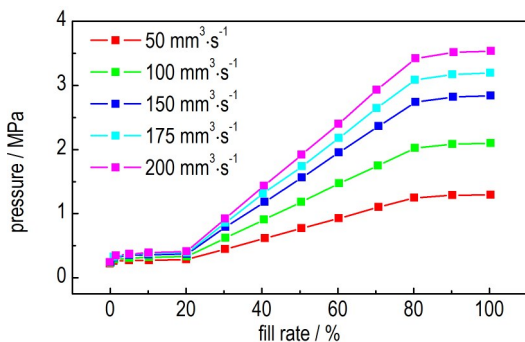


图8 不同浇注速率下入口最大压力随填充程度变化

Fig.8 The Inlet maximum pressure vs. filling degree at different casting rates

流体的粘性,因此入口处压力在填充后期比初期大很多。根据实际操作工艺的要求,设备可以提供的最大压力为3 MPa。当浇注速率为 $150 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $175 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 时,入口处最大压力为2.78 MPa和3.15 MPa。因此,对于这种恒速浇注模式,浇注的入口流速应小于 $175 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3.2.2 浇注压力对充填完整性影响

设定浇注体系温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,浇注压力分别恒定为0.5、1、2 MPa和3 MPa,研究浇注过程中压力对充填完整性、入口速率分布等影响。

1) 浇注压力对充填完整性影响

不同浇注压力条件下,流体填充的体积分数分布如图9所示。浇注压力为0.5 MPa时,浇注11 min后包覆层仍没有填充完全。浇注压力为1 MPa时,浇注时间达到500 s后,除顶部不规则区域的扇形区域有小部分未填充完全外,其余部分均能较好填充;当浇注压力为2 MPa和3 MPa时填充完全,没有空隙产生。因此,当入口处采用压力控制条件时压力应该在1 MPa以上。由图9可见,在浇注压力为3 MPa时,受到重力和压力的双重影响,药柱底部和顶部的压力差较大,在固化后可能引起内应力不均匀,影响药柱的性能。

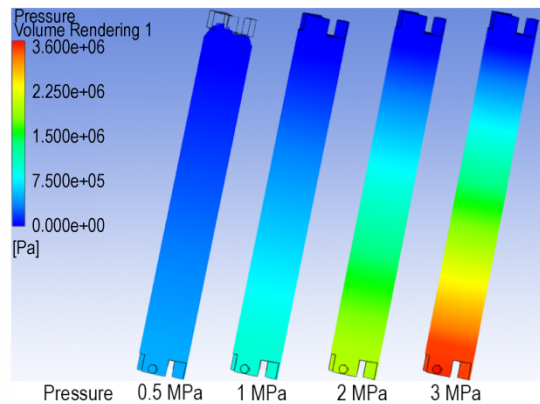


图9 不同浇注压力对体积分数分布影响

Fig.9 Effect of different casting pressure on volume fraction distribution

2) 浇注压力对入口流速分布影响

图10为恒压条件下浇注开始时,不同浇注压力条件下的入口流速分布。入口处流速呈现中心大边缘小的特点。随着浇注压力的增加,流体在入口处流速明显增大,中心位置流动速度最快。当压力为0.5 MPa时,横截面整体的流速都很低,中心的流速仅为 $0.001877 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;当压力达到1 MPa时,中心区域的流速达到 $1.211 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,基本满足浇注的需求。浇注压力也不宜过大,若压力过大,在包覆层的同一高度上,横

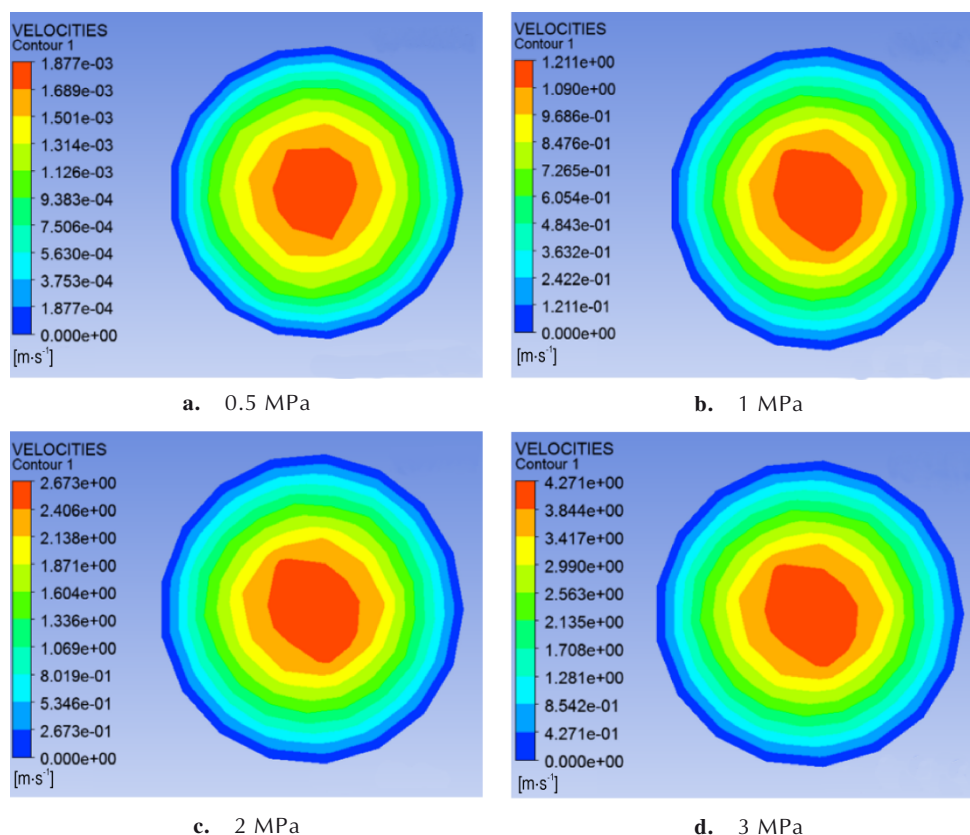


图10 不同浇注压力下初始时入口流速分布图

Fig.10 The distribution images of inlet flow rate at different casting pressures

截面各部分速度差异大,可能引起内应力不均匀,进而导致固化后收缩不均匀,产生质量问题。

3.2.3 浇注各阶段模拟仿真

将包覆层按结构分为三部分,分别为底部流体入口部分、中间圆柱部分和顶部流体出口部分。以浇注速率为 $150 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 的计算结果为例,分析流体的浇注过程。

1) 底部流体入口的浇注模拟

图11为底部浇注过程的示意图和矢量图,矢量图根据速度方向分析流体浇注的轨迹,能够更加详细地分析流体浇注过程中的流动情况。由图11可知,随着流体不断流入型腔,入口部分的流速最大,在浇注入口底部时,包覆层中间圆柱部分已有部分流体流入(图11a和图11d)。在浇注底部流体入口部分时,会形成两股流体相向汇流的情况(图11b和图11e)。流体在向另外2个凹槽处流动时,底部还未填满,颈部已经开始汇流,从而导致另两个凹槽底部还存在部分空隙(图11c和图11f),由于上方流体已汇流,导致此处空气无法排出,形成缺陷。

2) 中间圆柱部分的浇注过程模拟

包覆层中间部分是规则的圆柱,流动过程较为简单。由图12a~12c可知,流体刚开始浇注到中间部分时会分为两股,并在对侧融合,随后开始向上均匀浇注。由于体系粘度小,这部分会很快融合均一,再加上尺寸比较规整,所以流动较为稳定,不会出现缺陷。

3) 顶部流体出口的浇注过程模拟

流体充满中部圆柱后,继续向顶部凹槽部分流动。顶部凹槽部分的流体流动情况相对来说比较复杂,如图13所示。先从中部圆柱部位向颈部区域填充(图13a和图13d),由于流体在中部的包覆层流动时较为平稳,没有明显的高度落差,流体的上升也呈现出整体均匀稳定的特点。在经过颈部位置后,再次继续向上流动逐渐填充凹槽顶部位置,流动状态如图13c和图13f。

为了进一步观察中间薄层部分和顶部凹槽部分交界处的流动状态,每隔2 mm建立顶部凹槽包覆层的截面。图14为所取各截面有流体流入时的体积分数分布图,以及流体开始流入各截面对应的时间,图中194~204 mm依次表示包覆层顶部凹槽的底面到顶面的位置。由图14可知,流体首先填充包覆层的外围部分,之后向内侧流动,再从内侧向上流动。这种情况

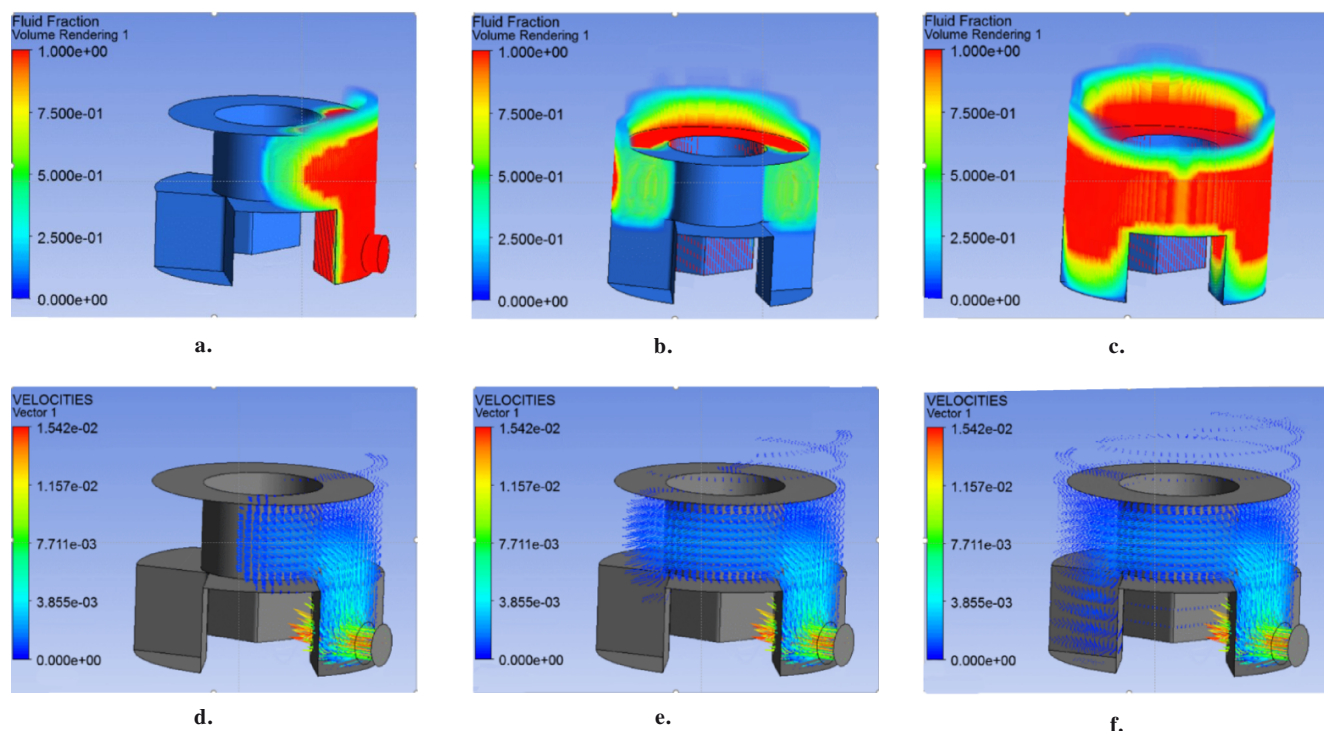


图 11 包覆层底部浇注过程(a~c:示意图;d~f:矢量图)

Fig.11 Casting process at the bottom of coating layer (a~c: schematic diagram; d~f: vector diagram)

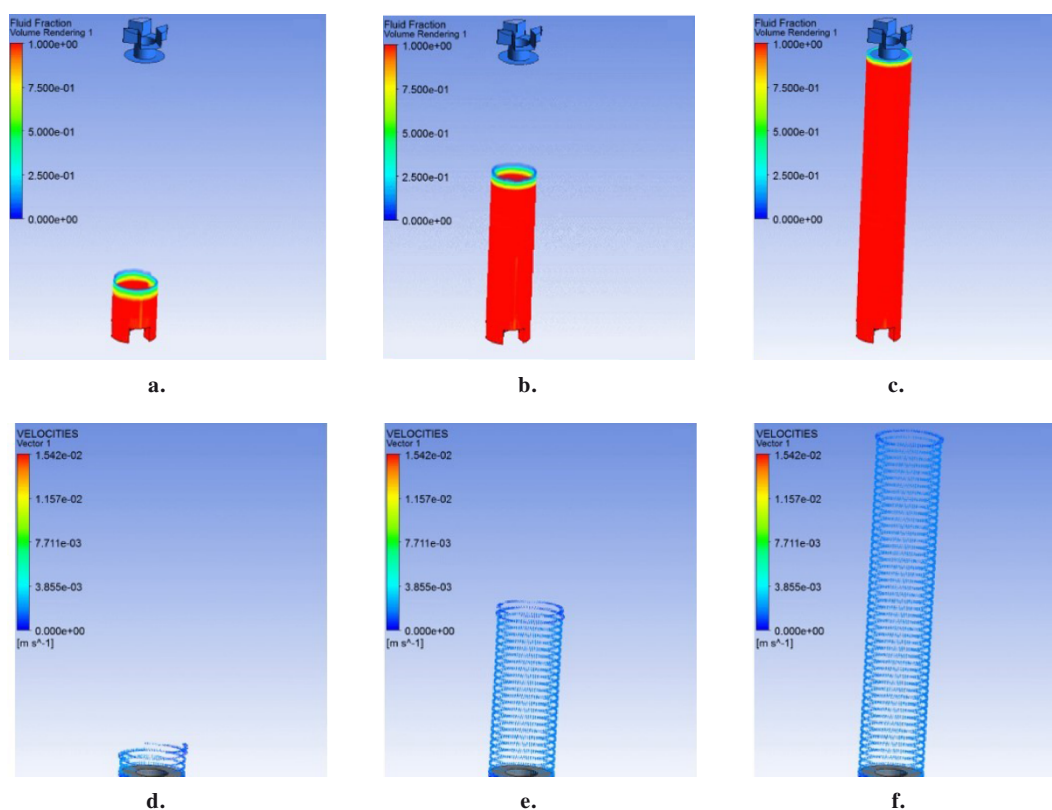


图 12 包覆层中部浇注过程(a~c:示意图;d~f:矢量图)

Fig. 12 Casting process at the middle of coating layer (a~c: schematic diagram; d~f: vector diagram)

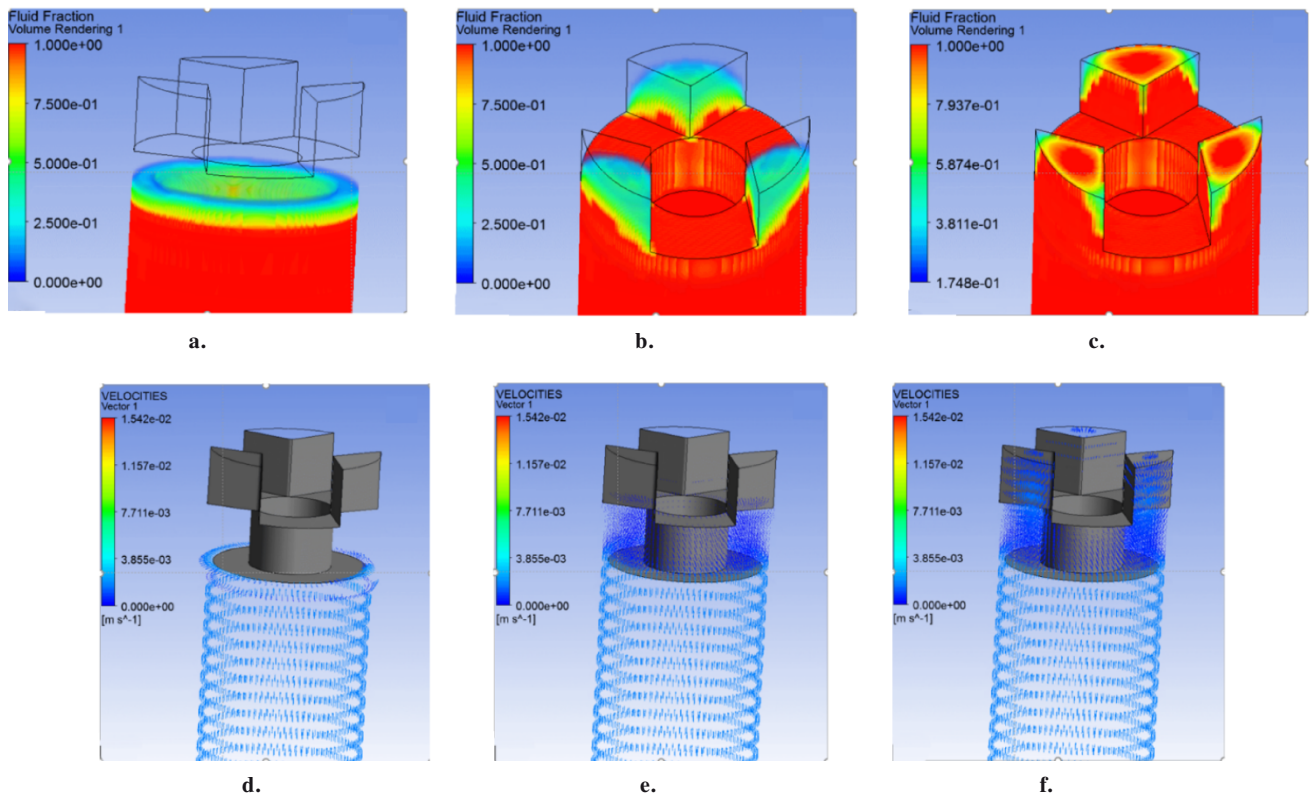


图 13 包覆层顶部浇注过程(a~c:示意图;d~f:矢量图)

Fig.13 Casting process at the top of coating layer (a~c: schematic diagram; d~f: vector diagram)

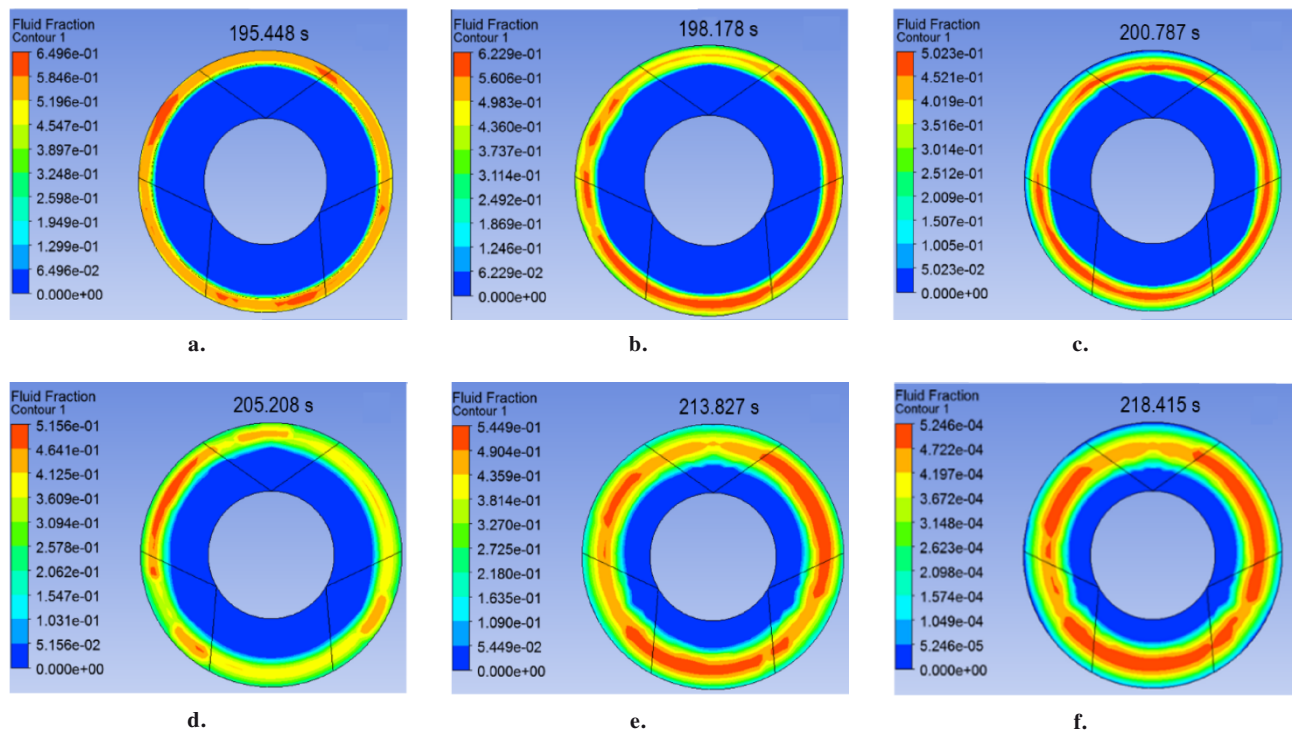


图 14 包覆层顶部各截面填充体积分数分布(a~f: 194、196、198、200、202、204 mm 处截面)

Fig.14 Distribution of filling volume fraction of the top section of coating layer (a~f: 194, 196, 198, 200, 202, and 204 mm section)

下就会出现多股流体融合的情况,尤其在 204 mm 的顶部截面处进行填充时,包覆部分的边界处会出现明显的多股流体交融情况(图 14f 中红色与橙色交接部分),这时可能会出现熔接痕。

3.2.4 熔接线模拟预测

根据上面对包覆层浇注过程中的体积分数、流速、压力分布等情况的模拟分析,推测可能会出现缺陷的部位在顶部和底部凹槽部分(图 15)。底部凹槽包覆部分在浇注时有两股流体相融的情况,在两股流体相汇部位有可能会产生熔接线。顶部凹槽包覆部分浇注过程中流体流动情况更复杂,会出现多股流体相融合的情况,亦有可能产生熔接线。因此,在受到外力作用时这些部位产生缺陷的可能性较大。

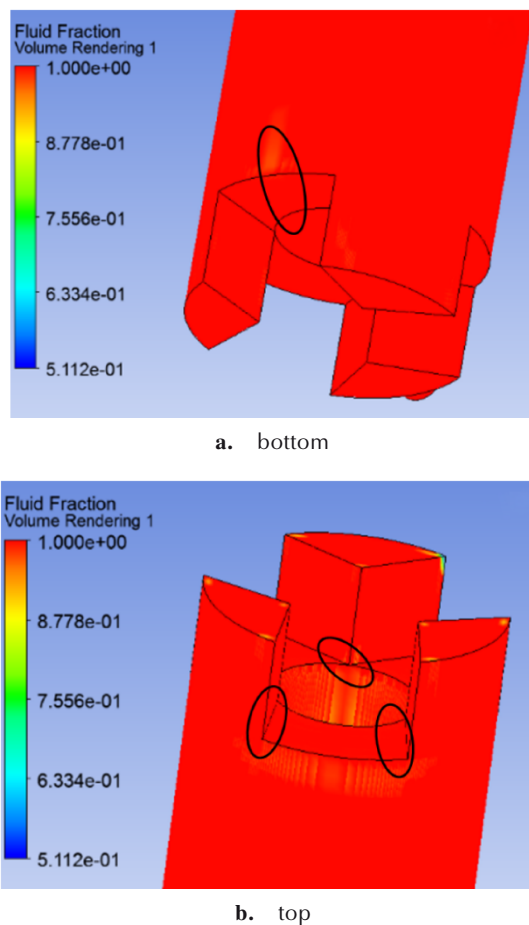


图 15 包覆层的缺陷位置

Fig.15 Location of defects of the coating layer

4 结论

本研究以 UPR 为基体研究其浇注包覆时的生产工艺,可对包覆层连续自动化生产起到指导作用。

(1)研究了 UPR 热固性包覆层的化学流变性,得到了粘度-温度-时间方程,预测了 UPR 包覆层的操作工艺窗口,模型结果与实验能够很好的吻合。满足操作工艺要求时,浇注体系的最佳温度在 35 °C 以下,为浇筑过程的模拟提供了合适的温度参考。

(2)通过 Bird-Carreau 幂律方程建立了 UPR 包覆层基体的本构方程,将其引入到 Polyflow 仿真软件中模拟包覆层浇注过程中的流动规律。得到了浇注温度 25 °C 时,恒定不同流率和压力模式下包覆层浇注的完整性及压力、速率分布,预测了浇筑完成时熔接线的形成位置。

(3)通过仿真模拟得到了 UPR 包覆层浇注工艺参数为压力大于 1 MPa,入口流速大于 150 mm³·s⁻¹且小于 175 mm³·s⁻¹。同时包覆层浇注过程中可能出现缺陷的部位在其顶部和底部凹槽部分,但可通过浇注前期降低浇注速率来避免。

参考文献:

- [1] 肖然,丛日敏,丁政茂,等. 环氧丁羟/蒙脱土增韧改性环氧树脂包覆层的制备及性能研究[J]. 火炸药学报, 2021, 44(3): 349-355.
XIAO Ran, CONG Ri-min, DING Zheng-mao, et al. Preparation and properties of epoxy resin coating layer modified by hydroxyl-terminated epoxidized polybutadiene/montmorillonite[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(3): 349-355.
- [2] 陈国辉,刘晨,田军,等. 纳米填料对硅橡胶包覆层性能的影响[J]. 化工新型材料, 2014, 42(8): 222-224.
CHEN Guo-hui, LIU Chen, TIAN Jun, et al. Nano-filler's effect on silicone rubber inhibitors[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(8): 222-224.
- [3] 乔羽,李向梅,汪书苹,等. 阻燃剂及加工助剂对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(12): 60-68.
QIAO Yu, LI Xiang-mei, WANG Shu-ping, et al. Effect of flame retardant and processing aid on properties of ethylene propylene diene monomer[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(12): 60-68.
- [4] 曹继平,肖啸,魏乐,等. 自由装填推进剂用含醛基/烯丙基芳氧基聚磷腈包覆材料研究(II):耐热、耐烧蚀性能及应用[J]. 火炸药学报, 2019, 42(6): 577-582.
CAO Ji-ping, XIAO Xiao, WEI Le, et al. Study of Aldehyde/Allyl-aryloxyphosphazene-based inhibition materials for loading solid propellant(II): Heat-and ablation-resistant properties and application[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(6): 577-582.
- [5] 王建中,王志锋,曹继平. 芳氧基聚磷腈绝热包覆材料的性能表征[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(2): 278-280.
WANG Jian-zhong, WANG Zhi-feng, CAO Ji-ping, et al. Performance characterization of polyaryloxyphosphazene insulation coating material[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,

- 2015, 38(2): 278-280.
- [6] 吴淑新, 刘剑侠, 邵重斌, 等. 复合填料对不饱和聚酯包覆层烧蚀性能的影响[J]. 现代化工, 2020, 40(9): 172-175.
WU Shu-xin, LIU Jian-xia, SHAO Chong-bin, et al. Impact of composite filler on ablation performance of unsaturated polyester coating layer [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(9): 172-175.
- [7] 陈国辉, 周立生, 李冬, 等. 磷腈阻燃剂对不饱和聚酯树脂包覆层性能影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4): 129-133.
CHEN Guo-hui, ZHOU Li-sheng, LI Dong, et al. Influences of polyphosphazene flame retardant on properties of UP coating layers[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(4): 129-133.
- [8] 吴淑新, 刘剑侠, 邵重斌, 等. 不饱和聚酯树脂包覆层在固体推进剂中的应用[J]. 化工新型材料, 2020, 48(3): 6-8.
Wu Shu-xin, Liu Jian-xia, Shao Chong-bin, et al. Application of UPR in solid propellant inhibitor[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(3): 6-8.
- [9] MITANI T, HAMADA H. A flow simulation for the epoxy casting process using a 3d finite-element method[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45(3): 364-374.
- [10] 王庆涛, 朱家强, 李炜. VARTM和RTM工艺模拟仿真比较[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(Z2): 12-15.
WANG Qing-tao, ZHU Jia-qiang, LI Wei, et al. Comparison of VARTM and RTM process by simulation [J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2013(Z2): 12-15.
- [11] 杨金水, 肖加余, 江大志, 等. 真空导入模塑工艺树脂体系化学流变特性及流变模型[J]. 复合材料学报, 2009, 26(4): 1-7.
YANG Jin-shui, XIAO Jia-yu, JIANG Da-zhi, et al. Rheological model and behaviors of resin system for vacuum infusion molding process[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 26(4): 1-7.
- [12] KIEHL J, HUSER J, BISTAC S, et al. Influence of fillers content on the viscosity of unsaturated polyester resin/calcium carbonate blends[J]. *Journal of Composite Materials*, 2012, 46(16): 1937-1942.
- [13] AKTAS A, KRISHNAN L, KANDOLA B, et al. A cure modelling study of an unsaturated polyester resin system for the simulation of curing of fibre-reinforced composites during the vacuum infusion process [J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 49(20): 2529-2540.
- [14] 张曼曼, 李炜. 真空辅助成型用不饱和树脂的粘度模型和流变特性分析[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(7): 5-9.
ZHANG Man-man, LI Wei. Study on Viscosity Model and Rheological Properties of UPR Applied in VARI Process [J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2014(7): 5-9.
- [15] 刘奔奔, 张慧, 李军强, 等. EPDM 包覆层注射成型模拟及工艺参数研究[J]. 火炸药学报, 2022, 45(1): 6.
LIU Ben-ben, ZHANG Hui, LI Jun-qiang, et al. Research on injection molding simulation and process parameters of EPDM coating [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(1): 6.
- [16] HALLEY P, GEORGE G. Chemorheology of polymers: from fundamental principles to reactive processing[M]. Cambridge University Press, 2009:45-51.
- [17] R. S. 戴夫, A. C. 卢斯, 方征平. 高分子复合材料加工工程[M]. 第一版, 北京: 化学工业出版社, 2004: 37-41.
- DAVÉ R S, ALFRED C, Fang Zheng-ping. Processing of Composites[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:37-41.
- [18] DOMÍNGUEZ J C, ALONSO M, OLIET M, et al. Chemorheological study of the curing kinetics of a phenolic resol resin gelled [J]. *European Polymer Journal-EUR POLYM J*, 2010, 46: 50-57.
- [19] SPASOJEVIĆ P. Thermal and rheological properties of unsaturated polyester resins-based composites [J]. *Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications*, 2019: 367-406.
- [20] SUDHA J D, PRADHAN S, VISWANATH H, et al. Studies on the cure parameters of cyanate ester-epoxy blend system through rheological property measurements [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(1): 743-750.
- [21] CASTRO J M, MACOSKO C W. Studies of mold filling and curing in the reaction injection molding process [J]. *AICHE Journal*, 1982, 28(2): 250-260.
- [22] 石凤, 段跃新, 梁志勇, 等. RTM专用双马来酰亚胺树脂体系化学流变特性[J]. 复合材料学报, 2006(1): 56-62.
SHI Feng, DUAN Yue-xin, LIANG Zhi-yong, et al. Rheological behavior of a bismaleimide resin system for RTM process [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006(1): 56-62.
- [23] HSU C P, LEE L J. Free-radical crosslinking copolymerization of styrene/unsaturated polyester resins: 3. kinetics-gelation mechanism [J]. *Polymer*, 1993, 34(21): 4516-4523.
- [24] FONTANA Q P V. Viscosity: Thermal history treatment in resin transfer moulding process modelling [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1998, 29(1): 153-158.
- [25] KIUNA N, LAWRENCE C J, FONTANA Q P V, et al. A model for resin viscosity during cure in the resin transfer moulding process [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33(11): 1497-1503.
- [26] GEISSBERGER R, MALDONADO J, BAHAMONDE N, et al. Rheological modelling of thermoset composite processing [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 124: 182-189.
- [27] DOMÍNGUEZ J C, ALONSO M V, OLIET M, et al. Kinetic study of a phenolic-novolac resin curing process by rheological and DSC analysis [J]. *Thermochimica acta*, 2010, 498(1-2): 39-44.
- [28] MOISSIADIS A, PASCHALOU DIS D. Mesh creation using hypermesh for casting simulation [C]. *Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publications Ltd, 2013, 419: 376-380.
- [29] CLEARY P, HA J, ALGUINE V, et al. Flow modelling in casting processes [J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2002, 26(2): 171-190.
- [30] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
WU Qi-hua, WU Jing-an. Rheology of Polymer Materials[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002
- [31] KHAN W A, CULHAM J R, Yovanovich M M. Fluid flow and heat transfer in power-law fluids across circular cylinders: analytical study [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2006, 128(9): 870-878.
- [32] KIM J-T, MARTIN D, HALLEY P, et al. Chemorheological studies on a thermoset pu/clay nanocomposite system [J]. *Composite Interfaces*, 2007, 14(5-6): 449-465.

Flow and Casting Process Simulation of Unsaturated Polyester Coating Layer

ZHANG Yu-lu¹, LIU Ben-ben², CHEN Guo-hui³, CAO Bei-bei⁴, HE Ji-yu¹, LI Xiang-mei¹, YANG Rong-jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Research Institute for Frontier Science, Beihang University, Beijing 100191, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 4. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The new challenge to the existing coating layer process was put forward by the development of solid rocket motor technology. In recent years, thermosetting resin as the matrix was used, combined with continuous automatic coating technology, the popular coating production method of coating layer lies in whether complete molding and excellent performance can be obtained quickly. The flow properties and casting condition of unsaturated polyester (UPR) coating layer were studied. The chemical rheological model of the UPR coating layer during continuous automatic manufacturing is obtained by introducing exponential function based on Kinua-Fontana model. The functional relationship of viscosity versus time and temperature of cured UPR is established. The suitable temperature for casting operation was obtained. The filling volume fraction distribution, flow rate distribution and weld line position of coating layer were predicted by introducing of POLYFLOW simulation software, which the constitutive equations is established on the base of Bird-Carrea power-law equation. The casting process was simulated at the constant rate and pressure, respectively. The results show that the casting temperature is below 35 °C, the casting pressure is more than 1 MPa, and the inlet flow rate is more than 150 mm³·s⁻¹ and less than 175 mm³·s⁻¹ in the coating layer casting process.

Key words: unsaturated polyester resin (UPR); cladding; rheology; simulation

CLC number: Tj71; Tj760.4

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022045

(责编:姜梅)