

· 研究论文 ·

氧化石墨烯改性绝热层的制备及其抗增塑剂迁移性能

鲁哲宏¹ 余生泉¹ 刘晨露¹ 贺霖哲¹ 孙露^{2*} 胡玉冰³ 姜炜^{3*}

(河南大学¹化学与分子科学学院²纳米科学与工程研究院 开封 475004)

(³南京理工大学化学与化工学院 国家特种超细粉体工程技术研究中心 南京 210094)

摘要: 针对推进剂贮存过程中增塑剂向绝热层迁移的问题, 选取具有层状结构的氧化石墨烯(GO)作为纳米填料, 系统探究其在提升绝热层抗增塑剂迁移性能中的应用效果及作用机制。采用改性 Hummer 法制备了 GO, 并将 GO 作为纳米填料引入三元乙丙橡胶(EPDM)基体中, 通过机械复合法制备了 GO/EPDM 绝热层。GO/EPDM-3(GO 添加量为 3 phr)对癸二酸二辛酯(DOS)的迁移抑制效果最为显著, 与未改性 EPDM 相比, DOS 的平衡迁移量降低了约 18.47%, 显示出最佳的抗迁移性能。此外, 为深入理解 GO 对增塑剂迁移行为的调控机制, 结合分子动力学模拟方法, 对 DOS 在绝热层中的迁移行为进行了模拟研究。模拟结果显示, 与未改性 EPDM 相比, GO/EPDM 体系中 DOS 的迁移系数和结合能明显降低, 表明 GO 的引入有效抑制了 DOS 的迁移。实验数据和模拟结果均表明 GO 的引入能够有效增强 EPDM 绝热层的抗迁移性能。

关键词: 氧化石墨烯; 绝热层; 三元乙丙橡胶; 增塑剂; 迁移

Preparation of Graphene Oxide-modified Thermal Insulation Layer and Its Anti-plasticizer Migration Performance

LU Zhe-hong¹, YU Sheng-quan¹, LIU Chen-lu¹, HE Lin-zhe¹, SUN Lu^{2*}, HU Yu-bing³, JIANG Wei^{3*}

(¹College of Chemistry and Molecular Sciences, ²Institute of Nanoscience and Engineering, Henan University, Kaifeng 475004)

(³College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, National Engineering Research Center for Special Ultrafine Powder Technology, Nanjing 210094)

Abstract: Regarding the issue of plasticizer migrating to the insulation layer during propellant storage, this report has selected layered graphene oxide (GO) as a nanofiller and systematically investigated its effectiveness and underlying mechanisms in enhancing the anti-plasticizer migration performance of the insulation layer. GO was prepared according to a modified Hummer's method, and introduced into an ethylene propylene diene monomer (EPDM) matrix as a nanofiller. The GO/EPDM insulation layer was then fabricated via mechanical compounding. Among the samples, GO/EPDM-3 (with 3 phr GO) have exhibited the most significant inhibition effect on the migration of dioctyl sebacate (DOS), demonstrating an approximately 18.47% reduction in the equilibrium migration mass of DOS compared to unmodified EPDM. To further elucidate the regulatory mechanism of GO on plasticizer migration behavior, molecular dynamics (MD) simulations were integrated in this study to model the migration behavior of DOS within the thermal insulation layer. The simulation results revealed that, compared to unmodified EPDM, the migration coefficient and binding energy of DOS in the GO/EPDM system were significantly decreased,

河南大学高分子研究专辑; 2026-01-15 收稿, 2026-02-12 录用

基金项目: 开封市科技发展计划项目(项目号 2501031)

* 通信联系人: 孙露, E-mail: lusun@henu.edu.cn; 姜炜, E-mail: superfine_jw@126.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.021

indicating that the introduction of GO effectively suppressed DOS migration. Both experimental and simulation results confirmed that the incorporation of GO can effectively enhance the anti-migration performance of the EPDM insulation layer.

Keywords: Graphene oxide; Thermal insulation layer; Ethylene propylene diene monomer; Plasticizer; Migration

引用: 鲁哲宏, 余生泉, 刘晨露, 贺霖哲, 孙露, 胡玉冰, 姜炜. 氧化石墨烯改性绝热层的制备及其抗增塑剂迁移性能. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.021

Citation: Lu, Z. H.; Yu, S. Q.; Liu, C. L.; He, L. Z.; Sun, L.; Hu, Y. B.; Jiang, W. Preparation of graphene oxide-modified thermal insulation layer and its anti-plasticizer migration performance. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.021

绝热层广泛应用于化学推进系统,它在控制推进剂装药的燃烧面积、保护发动机壳体免受推进剂燃烧过程中产生的高温和气流的侵蚀方面起着重要作用^[1]。三元乙丙橡胶(EPDM)作为一种广泛应用的合成橡胶材料,因其主链结构高度饱和,展现出卓越的热稳定性、抗氧化性和耐候性^[2,3]。与其他常用的绝热层材料相比,EPDM密度较低,生产成本较低,并且具有良好的加工适应性^[4]。因此,EPDM已成为理想的绝热层材料^[5]。在固体火箭发动机装药贮存过程中,增塑剂等小分子会迁移到绝热层中,破坏固体火箭发动机的结构,影响其性能^[6]。因此,提高绝热层的抗迁移性能十分必要。许多研究尝试防止增塑剂的迁移,如选择抗迁移能力强的材料作为绝热层^[7]、设置衬层^[8]、添加无机填料^[9]等。

石墨烯是一种二维碳纳米材料,对小分子的渗透表现出优异的抵抗力^[10]。作为与石墨烯结构相似的衍生物,GO因与聚合物相容性好、比表面积大、易改性等特点而受到广泛关注^[11]。Zheng等^[12]制备了GO负载型硫磺复合粒子,并将其用于增强丁苯橡胶的气体阻隔性能。在较低含量下,丁苯橡胶的气体阻隔性能得到显著提升。Wang等^[13]研究了GO/丁腈橡胶的阻气性能,发现GO的体积分数为1.39%时,透气性降低了56%。这些研究都表明GO对小分子具有良好的阻隔作用。

通过传统的实验方法可以了解固体推进剂中增塑剂的迁移情况^[14],但该类方法往往周期较长,存在一定的安全风险,同时也难以从微观层面深入探讨迁移过程中的关键影响因素^[15,16]。近几十年来,计算机模拟技术已被证明是理解实验现象的强大工具,尤其是分子动力学模拟^[17]。分子动力学模拟可以在分子水平上描述复杂系统的动

力学行为、能量和结构特征^[18,19]。Wang等^[20]使用分子动力学方法模拟了1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)在推进剂与绝热层之间的迁移。Yu等^[21]使用COMPASS力场模拟了NG和BTTN在各种衬层中的迁移过程。以上方法表明,通过微观尺度上的分子动力学模拟计算,可以对固体推进剂中增塑剂的迁移和扩散现象进行深入了解。

鉴于此,本研究将GO用作纳米填料来增强EPDM绝热层的抗迁移性能。采用机械复合法制备了GO/EPDM绝热层,使用液体浸渍吸收法测试了GO/EPDM绝热层的抗迁移性能。同时以分子动力学模拟研究绝热层中DOS的迁移问题,通过结合能和迁移系数从分子水平阐述了GO增强绝热层抗迁移性能的机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

本实验所用EPDM为Keltan8550(乙烯质量分数55%、5-乙叉基-2-降冰片烯(ENB)质量分数5.5%),购自德国朗盛公司。GO(JCGIO-1.5-25)购自南京吉仓纳米科技有限公司,其片层横向尺寸约为5~50 μm。硫磺(S)、氧化锌(ZnO)、硬脂酸(Sta)均为分析纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司。交联助剂异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、促进剂N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)以及防老剂N-异丙基-N'-苯基对苯二胺(4010-NA)均为分析纯,购自上海凌峰化学试剂有限公司。上述原料和试剂均未经过进一步纯化,直接用于实验。

1.2 EPDM/GO绝热层的制备

通过开炼机对EPDM/GO绝热层进行制备,具体步骤如下:首先,将EPDM置于双辊开炼机上进行初步混炼,以确保其充分柔化并具备良好

的可加工性。在混炼过程中, 逐步加入 1~3 phr 氧化石墨烯、氧化锌、硬脂酸、促进剂、防老剂、三烯丙基异氰脲酸酯以及硫磺等添加剂。各组分需按照配方比例逐一加入, 确保材料均匀分散于 EPDM 基体中。混炼均匀后, 将混合胶料在压力

为 15 MPa、温度为 160 °C 的平板硫化机上进行硫化。该过程通过交联反应增强材料的机械性能和热稳定性, 形成结构致密的 EPDM/GO 绝热层。EPDM/GO 绝热层的实验配方见表 1, 其中用量均为份数 (phr)。

表 1 EPDM/GO 的实验配方

Table 1 Experimental formula of EPDM/GO

Sample	Formula weight percentage (phr)								Crosslink density (mol/cm ³)
	EPDM	GO	TAIC	S	ZnO	Sta	CZ	4010 NA	
GO/EPDM-0	100	0	2	1	5	1	2.2	2	2.19×10 ⁻⁵
GO/EPDM-1	100	1	2	1	5	1	2.2	2	2.75×10 ⁻⁵
GO/EPDM-3	100	3	2	1	5	1	2.2	2	2.92×10 ⁻⁵
GO/EPDM-5	100	5	2	1	5	1	2.2	2	3.01×10 ⁻⁵

1.3 测试和表征

采用浸渍吸收法对增塑剂的迁移行为进行实验研究^[22]。该方法是将试样浸泡于特定溶液中, 并在设定时间间隔内取出样品, 测定其质量变化, 直至质量不再增加或试样发生破坏。材料质量的增量可用于定量评估组分的迁移程度。该方法操作简便、结果直观, 能够有效比较不同含量填料对材料抗迁移性能的影响, 是一种快速且可靠的迁移性能测试手段^[23,24]。交联密度通过平衡溶胀试验测定^[8]。

1.4 分子模拟部分

本节所用的模拟计算软件为 Materials Studio, 版本为 2019。在 Materials Studio 2019 软件的 Visualizer 模块中, 通过 Materials Visualizer 分别构建 EPDM、DOS、GO 的几何模型。EPDM 的构建方法如下: 选择 Build-Build polymers-Random Copolymer 按钮, 分别添加乙烯、丙烯和 5-亚乙基-2-降冰片烯单体, 控制 3 种物质出现的概率为 5:4:1。EPDM 分子链的聚合度由链长参数表征, 链长设定为 50, 对应聚合度为 50, 以兼顾结构代表性及计算效率。为了减少尺寸效应并避免过量的计算, 将构建的 GO 分子量控制在 5000 以内, 其中, 每 10 个碳原子上面包含一个 0.5 个羧基、2 个羟基、2 个环氧基^[25,26]。

模拟体系组分数量设置如下: GO/DOS/EPDM, 15 条 EPDM 链, 1 个 GO 片层, 8 个 DOS 分子。DOS/EPDM, 16 条 EPDM 链和 9 个 DOS 分子。该设置保证体系密度与对比合理性, 用于研究 GO 引入对迁移行为的影响趋势。由于分子动力学尺度限制, 模型不追求实验配比的绝对一致, 而侧重比

较不同体系间的相对扩散与相互作用的差异。

使用 Forcite 模块中的 Geometry optimization 任务多次优化 3 种 EPDM、DOS、GO 的几何模型, 勾选 Optimize cell 选项, 收敛的能量值和收敛的作用力值分别设定 4.18×10^{-4} kJ/mol 和 0.209 kJ/(mol/nm), 压力设定为 0.005 GPa, 计算力场选择 Compass 力场, Quality 设置为 Fine, Charge 选择为 Forcefield assigned, 静电作用力和范德华作用力的统计方法均选择 Atom based 统计, Cutoff distance 设置为 1.55 nm。得到结构最为稳定的 3 种 EPDM、DOS、GO, 其几何模型如图 1 所示。

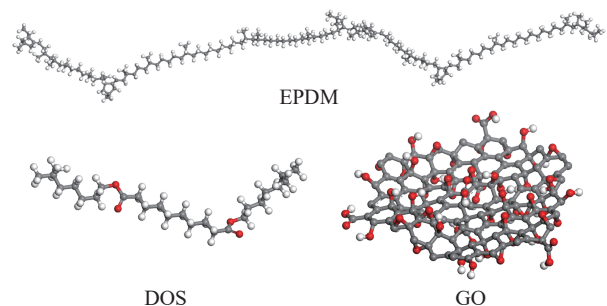


图 1 EPDM、DOS 和 GO 模型的分子结构式

Figure 1 Molecular structural formulas of EPDM, DOS, and GO models

为了探究 GO 对 DOS/EPDM 的共混物性能的影响, 采用 Amorphous Cell 模块的 Construction 任务分别构建 DOS/EPDM 和 GO/DOS/EPDM 的无定形晶胞。在构建好 DOS/EPDM、GO/DOS/EPDM 的无定形晶胞后, 对其采用 Forcite 模块中的 Geometry optimization 任务进行结构优化, 最终得到在热力学上最为稳定的 DOS/EPDM、GO/DOS/EPDM 的无定形晶胞, 如图 2 所示。

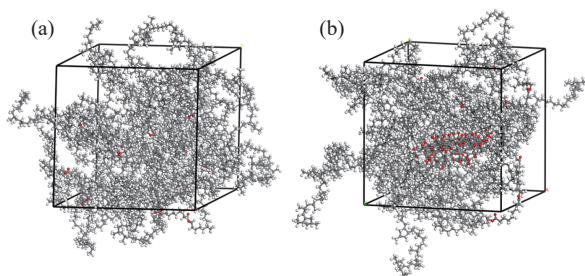


图2 (a) DOS/EPDM共混物和(b) GO/DOS/EPDM共混物的分子模型

Figure 2 Molecular models of (a) DOS/EPDM blend and (b) GO/DOS/EPDM blend

2 结果与讨论

2.1 抗迁移性能

如图3所示,在30℃条件下对EPDM绝热层中DOS迁移量随浸泡时间的变化趋势进行了研究。实验结果显示,在初始阶段(0~2天),所有样品中DOS的迁移量均迅速上升,主要原因是初期较大的浓度梯度驱动DOS分子快速向绝热层内部迁移。随着时间延长,溶液与绝热层之间的浓度差逐渐减小,DOS的迁移速率明显减缓,迁移量变化曲线趋于平稳,表明系统逐步达到迁移平衡状态。此时,迁移进入绝热层的DOS总量被定义为平衡迁移量。从不同样品的对比结果来看,GO含量对EPDM绝热层的抗迁移性能具有显著影响。未添加GO的纯EPDM绝热层中,DOS的平衡迁移量最高,达到45.88%,表现出最差的阻隔效果。相比之下,随着GO含量的逐步增加,EPDM绝热层对DOS的迁移抑制能力明显增强。例如,在GO添加量为1 phr的GO/EPDM-1中,DOS的平衡迁移量降低至41.32%;而在GO/

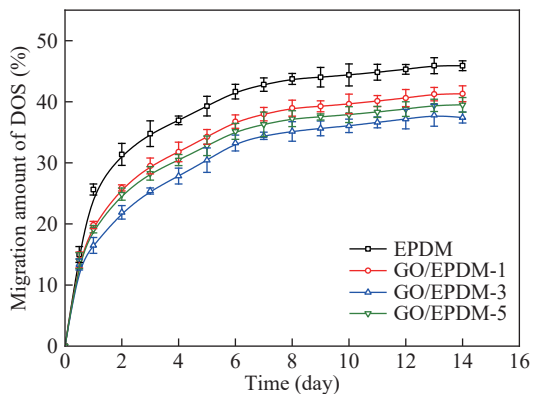


图3 EPDM绝热层内DOS迁移量随时间的变化曲线

Figure 3 Curve of DOS migration amount over time within the EPDM thermal insulation layer

EPDM-3中,DOS的平衡迁移量进一步下降至37.41%。与纯EPDM相比,GO/EPDM-3的DOS平衡迁移量降低了约18.47%,展现出最佳的抗迁移性能。这一趋势表明,GO的引入在材料内部构建了有效的物理屏障,限制了DOS分子的迁移通道,从而在提高绝热层抗迁移能力方面发挥了关键作用。

图4为GO增强EPDM抗迁移性能的示意图,EPDM抗迁移性能的提升主要归因于GO的屏障效应及其对交联网络的潜在增强作用。GO的层状结构在EPDM基体中形成了物理障碍,显著延长了DOS分子的迁移路径,从而有效减缓迁移速率。如表1中的交联密度所示,当引入GO后,交联密度都有所提升,这反映了GO对交联网络的促进作用。抗迁移性能在GO添加量为3 phr时达到最佳,其变化趋势与交联密度一致。这表明适量的GO可能促进硫化反应,使EPDM形成更加致密的交联网络,提高其耐热性和耐老化性能,进一步减少了可用的扩散通道,从而增强抗迁移能力。然而,当GO含量达到5 phr时,抗迁移性能出现轻微下降,主要原因是GO在基体中发生团聚,导致部分屏障效应减弱。类似的聚集诱导阻隔性能下降现象在高GO负载量下已被广泛报道。Zhang等^[27]和Bernard等^[28]证明,过量的GO会导致纳米片聚集,破坏连续曲折的扩散路径,从而降低气体或小分子阻隔效率。

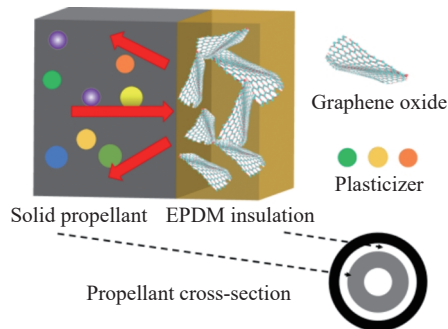


图4 GO增强EPDM抗迁移性能示意图

Figure 4 Schematic illustration of anti-migration mechanism in GO-reinforced EPDM

综上所述,适量添加GO可显著提升EPDM材料的抗迁移性能,其中GO/EPDM-3的表现最为优异,为增强绝热层的抗迁移性能提供了新的思路。

2.2 增塑剂迁移的分子动力学模拟

在分子动力学模拟中,当体系的温度和能量

参数(包括总能量、势能、动能和非键作用能)在随时间变化过程中趋于稳定,或仅出现5%~10%的轻微波动时,通常可认为该体系已达到热力学平衡状态。图5(a)和5(b)分别展示了DOS/EPDM混合模型与GO/DOS/EPDM混合模型中温度随时间的演化曲线;图6(a)和6(b)则分别显示了这2种体系在模拟过程中总能量、动能、势能以及非键作用能的变化趋势。从模拟结果可以看出,在50 ps之后,2个体系的温度以及各类能量参数均趋于稳定,波动范围较小,未见显著变化,说明DOS/EPDM与GO/DOS/EPDM混合体系均已达到热力学平衡。

2.2.1 结合能

从微观层面来说,不同材料之间的相容性的实质是分子间的相互作用,当不同材料的分子间作用较强时,材料和材料之间的结合也就越紧密,相容性也就越好。一般使用结合能(E_{binding})来评估共混物中2种组分的相容性^[29]。它以分子间

相互作用能(E_{inter})的负值来确定: $E_{\text{binding}} = -E_{\text{inter}}$ 。分子间相互作用能是根据共混物的总能量和平衡条件下各个组分的能量计算得出的。 E_{binding} 按照以下公式计算:

$$E_{\text{binding}} = -E_{\text{inter}} = -(E_{\text{total}} - E_{\text{EPDM}} - E_{\text{DOS}}) \quad (1)$$

式中, E_{total} 为混合物的总能量; E_{EPDM} 和 E_{DOS} 分别为EPDM和DOS的总能量。

图7和图8为不同混合物的混合模型,为了进行比较,表2和表3列出了不同混合物的结合能。由表中数据可得,DOS/EPDM混合物的结合能大于DOS/GO/EPDM混合物的结合能,表明DOS和EPDM的相容性强于DOS和GO/EPDM的相容性。这一结果进一步表明GO的引入削弱了DOS与EPDM之间的相容性。GO在EPDM基体中的相互作用更强,可能形成了更紧密的交联结构。这一现象支持了GO的“屏障效应”理论,即GO的引入在基体中构建了更为稳定的结构,减少了

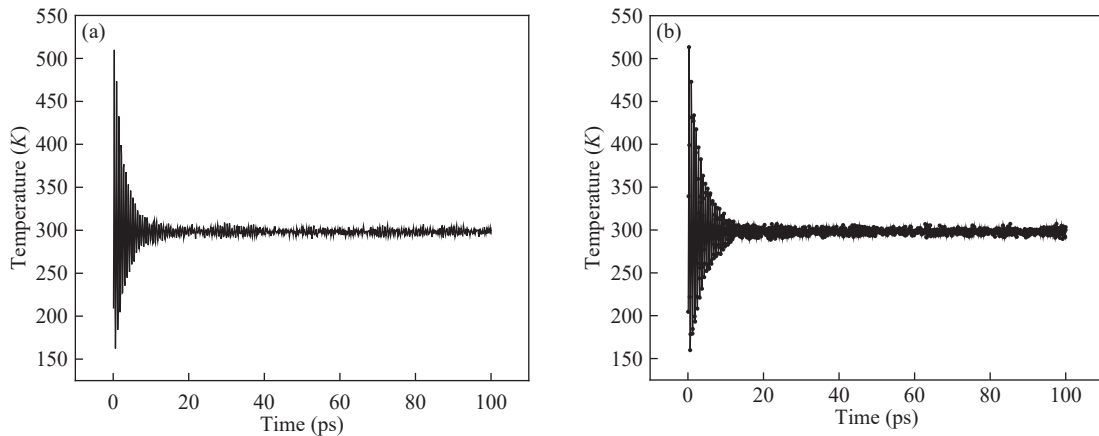


图5 (a) DOS/EPDM和(b) GO/DOS/EPDM混合模型温度随时间变化曲线

Figure 5 Time-dependent temperature variation of (a) DOS/EPDM and (b) GO/DOS/EPDM blend model

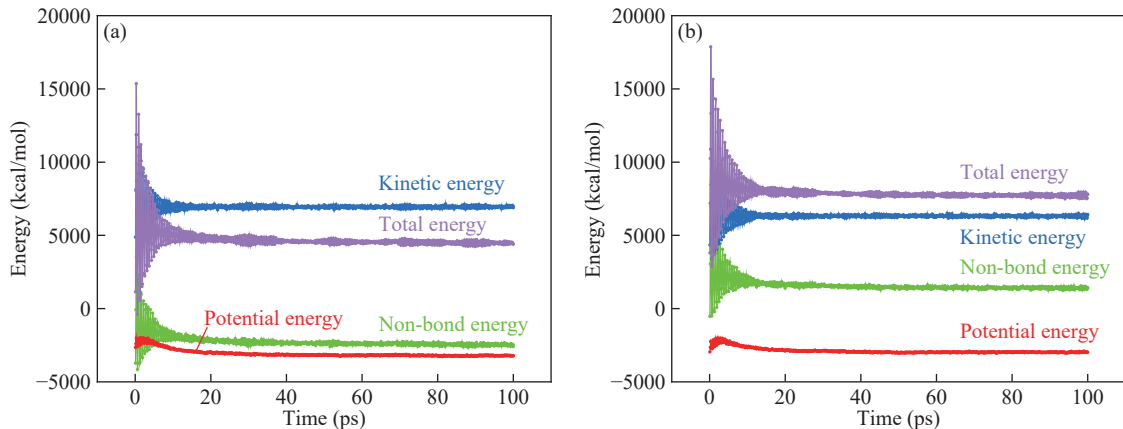


图6 (a) DOS/EPDM和(b) GO/DOS/EPDM混合模型的总能量、动能、势能以及非键作用能随时间的变化曲线

Figure 6 Time-dependent variations of total energy, kinetic energy, potential energy, and non-bonded interaction energy for (a) DOS/EPDM and (b) GO/DOS/EPDM blend models

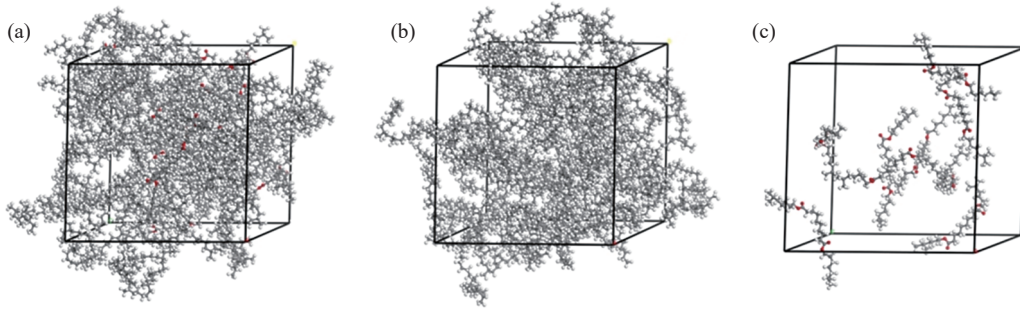


图7 (a) DOS/EPDM、(b) EPDM和(c) DOS的模型

Figure 7 Models of (a) DOS/EPDM, (b) EPDM, and (c) DOS

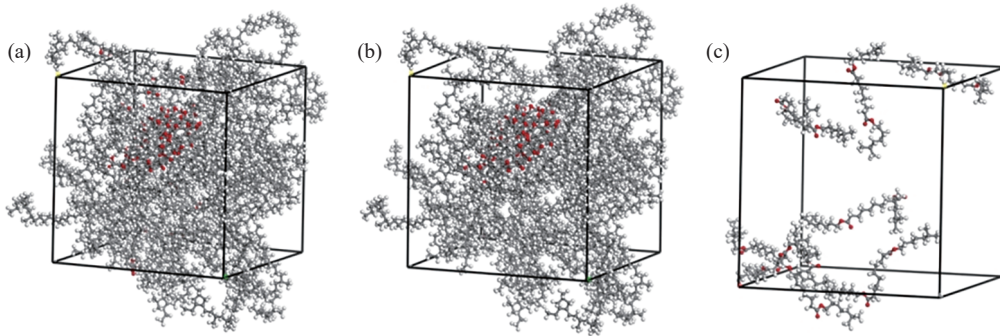


图8 (a) DOS/GO/EPDM、(b) GO/EPDM和(c) DOS的模型

Figure 8 Models of (a) DOS/GO/EPDM, (b) GO/EPDM, and (c) DOS

表2 DOS与EPDM之间的结合能

Table 2 Binding energy between DOS and EPDM

E_{total} (kJ/mol)	E_{DOS} (kJ/mol)	E_{EPDM} (kJ/mol)	E_{bind} (kJ/mol)
-32896.49	-2146.43	-28411.33	2338.73

表3 DOS与GO/EPDM之间的结合能

Table 3 Binding energy between DOS and GO/EPDM

E_{total} (kJ/mol)	E_{DOS} (kJ/mol)	$E_{\text{GO/EPDM}}$ (kJ/mol)	E_{bind} (kJ/mol)
5780.41	125.31	7554.97	1899.87

DOS的迁移通道,从而增强了抗迁移性能。综上所述, DOS/EPDM较强的相容性导致了更高的迁移速率,而GO的加入显著降低了DOS的扩散能力,证明GO改性后的EPDM绝热层具有更优越的抗迁移性能。这一分析为高性能抗迁移复合材料的优化设计提供了有力的理论依据。

2.2.2 迁移系数

在无宏观流动的条件下,一个具有初始浓度差异的体系,其内部组分通过自发迁移实现浓度均一化的过程被定义为迁移现象^[29]。迁移本质上是由粒子的热运动(布朗运动)驱动的,是微观分子运动在宏观尺度上的表现。在均质介质中,迁移过程遵循经典的Fick定律,该定律揭示了物质迁移速率与其浓度梯度之间的关系。迁移系数 D

的具体定义为在单位浓度梯度的作用下,每秒钟内通过单位面积的质量^[30]:

$$D = \left(\frac{dm}{dt} \right) / A \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

式中, D 为迁移系数, m^2/s ; m 为质量, kg ; t 为时间, s ; A 为面积, m^2 ; dc/dx 即浓度梯度, c 为质量浓度, kg/m^3 ; x 为距离, m 。

通过分子动力学计算可以获取迁移系数,其最常用的途径为Einstein关系式^[31]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (3)$$

式中, $r(t)$ 为 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

$$\text{MSD} = s(t) = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (4)$$

由式(3)和式(4)可知:

$$D = \frac{s(t)}{6t} = \frac{k}{6} \quad (5)$$

式中, k 为均方位移-时间曲线的斜率。

退火循环结束后,采用分子力学方法对体系的无定形结构进行能量优化。在体系趋于平衡后,开展NVT系综下的分子动力学模拟。利用Materials Studio软件中的Forcite模块对模拟所

得的三维原子轨迹文件进行分析,可获得增塑剂 DOS 在 EPDM 绝热层中的均方位移随时间变化的关系曲线,如图 9 所示。

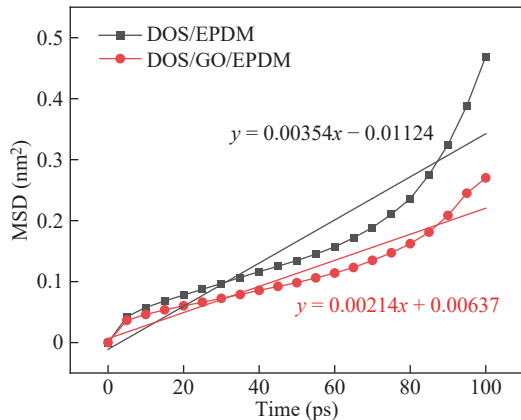


图 9 DOS/EPDM与DOS/GO/EPDM混合模型的均方位移和时间的曲线

Figure 9 Mean square displacement (MSD) versus time curves for the DOS/EPDM and DOS/GO/EPDM blend models

进一步借助 Materials Studio 内置的数学分析工具,对图 9 中曲线进行线性回归拟合,并由拟合直线的斜率计算出不同绝热层中 DOS 的迁移系数^[32],从而定量评估其迁移行为。从图 9 中可以看出,DOS 在 EPDM 和 GO/EPDM 基体中的迁移行为存在显著差异。DOS/EPDM 的均方位移曲线斜率较大,对应拟合方程为 $y = 0.00354x - 0.01124$,100 ps 内 MSD 值达到约 0.50 nm^2 ,表明 DOS 在纯 EPDM 中的迁移速率较快。

相比之下,在 DOS/GO/EPDM 模型中,拟合曲线斜率显著降低,拟合方程为 $y = 0.00214x + 0.00637$,100 ps 内 MSD 值仅为约 0.25 nm^2 ,迁移速率降低了约 32%。该变化归因于 GO 的层状结构在基体中形成了有效的物理屏障,延长了 DOS 分子的扩散路径;同时,GO 可能促进硫化反应,使 EPDM 形成更加致密的交联网络,从而进一步限制 DOS 的迁移。综上所述,分子动力学模拟结果与实验数据相吻合,表明 GO 的引入显著提升了 EPDM 绝热层的抗迁移性能,为高性能抗迁移材料的设计提供了理论支持与实践指导。

3 结论

结合实验数据和分子动力学模拟,系统探讨了 GO 的引入对 EPDM 绝热层抗增塑剂迁移性能的影响。迁移实验结果表明,GO 的引入显著提

升了 EPDM 的抗迁移能力。与纯 EPDM 相比,当 GO 添加量为 3 phr 时,GO/EPDM-3 中 DOS 的平衡迁移量降低了约 18.47%,表现出最优的抗迁移性能。分子动力学模拟结果进一步验证了 GO 的“屏障效应”。在 DOS/EPDM 与 DOS/GO/EPDM 混合模型中,GO 的引入使 DOS 的迁移系数显著降低,均方位移曲线显示 DOS 在 GO 改性体系中的迁移速率下降了约 32%。该结果充分说明 GO 能有效延缓小分子的迁移进程。结合能分析表明,DOS/GO/EPDM 体系中 DOS 分子与基体的结合能低于 DOS/EPDM 体系,说明 GO 的引入降低了 DOS 与 EPDM 分子之间的相容性,进一步抑制了增塑剂的迁移。GO 的层状结构在 EPDM 基体中形成了有效的物理屏障,延长了 DOS 分子的迁移路径,从而显著提升了绝热层的抗迁移性能。

参考文献

- 1 Kumari, D.; Balakshe, R.; Banerjee, S.; Singh, H. Energetic plasticizers for gun & rocket propellants. *Ref. J. Chem.*, **2012**, 2(3), 240–262.
- 2 Yang, P.; He, M.; Ren, X. C.; Zhou, K. Effect of carbon nanotube on space charge suppression in PP/EPDM/CNT nanocomposites. *J. Polym. Res.*, **2020**, 27(5), 132.
- 3 武卫莉, 丛松岩. 改性硅藻土/橡胶复合材料的结构与性能. *高分子通报*, **2019**, (8), 35–40.
- 4 Rezaei-Vahidian, H.; Farajpour, T.; Abdollahi, M. Using an inhibitor to prevent plasticizer migration from polyurethane matrix to EPDM based substrate. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37(7), 681–686.
- 5 Darko, C. The link between swelling ratios and physical properties of EPDM rubber compound having different oil amounts. *J. Polym. Res.*, **2022**, 29(8), 325.
- 6 Libardi, J.; Ravagnani, S. P.; Morais, A. M. F.; Cardoso, A. R. Study of plasticizer diffusion in a solid rocket motor's bondline. *J. Aerosp. Technol. Manag.*, **2009**, 1(2), 223–229.
- 7 Zhang, P. G.; Yuan, J. M.; Pang, A. M.; Tang, G.; Deng, J. R. A novel UV-curing liner for NEPE propellant: Insight from molecular simulations. *Compos. Part B Eng.*, **2020**, 195, 108087.
- 8 Li, H.; Wei, J.; Zhang, Y. N.; Hu, Y. B.; Jiang, W.; Zhang, T. Y. GO/HTPB composite liner for anti-migration of small molecules. *Def. Technol.*, **2023**, 22, 156–165.
- 9 Ho, D. W. K.; Koo, J. H.; Ezekoye, O. A. Kinetics and thermophysical properties of polymer nanocomposites for solid rocket motor insulation. *J. Spacecr. Rockets*, **2009**, 46(3), 526–544.

- 10 Zhu, Y. W.; Murali, S.; Cai, W. W.; Li, X. S.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.*, **2010**, 22(35), 3906–3924.
- 11 Li, X. L.; Nie, W. Y.; Xu, Y.; Zhou, Y. F.; Chen, P. P.; Zhang, C. Functionalized GO/polysulfide rubber composites with excellent comprehensive properties based interfacial optimum design. *Compos. Part B Eng.*, **2020**, 198, 108234.
- 12 Zheng, L.; Jerrams, S.; Xu, Z. C.; Zhang, L. Q.; Liu, L.; Wen, S. P. Enhanced gas barrier properties of graphene oxide/rubber composites with strong interfaces constructed by graphene oxide and sulfur. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 383, 123100.
- 13 Wang, L. Y.; Zhang, J. T.; Sun, Y. Y.; Zhang, T.; Wang, L.; Wang, J.; Liang, Y. R.; Hao, M. Z.; Fu, Q. Green preparation and enhanced gas barrier property of rubber nanocomposite film based on graphene oxide-induced chemical crosslinking. *Polymer*, **2021**, 225, 123756.
- 14 Kumar, A.; Chavan, P. V.; Bhatkhande, D. S.; Sadavarte, V. S.; Santosh Mada, S. S. N. M.; Pande, S. M. Migration of energetic plasticizer in advanced energetic composite propellant grains. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2023**, 48(2), e202200185.
- 15 Zhang, B. W.; Yuan, S.; Ren, R.; Zhang, Z. B.; Luo, Y. J. Influence of the binder structure on the interfacial adhesion and antimigration properties of the propellant charge. *ACS Omega*, **2022**, 7(7), 6335–6344.
- 16 Gao, H. T.; Chen, F. Y.; Cai, R. L.; Ye, S. J.; Tan, F.; Xiong, W. J.; Yi, Y. Y.; Hu, W. The diffusion of components from propellant and liner at the interfaces of EPDM insulation. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2021**, 46(3), 460–467.
- 17 Zhang, P. G.; Pang, A. M.; Tang, G.; Deng, J. R. Molecular dynamics simulation study on the mechanism of NPBA enhancing interface strength of NEPE propellant. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 493, 131–138.
- 18 Fu, J. B.; Wang, B. G.; Chen, Y. F.; Li, Y. C.; Tan, X.; Wang, B. Y.; Ye, B. Y. Computational analysis the relationships of energy and mechanical properties with sensitivity for FOX-7 based PBXs via MD simulation. *R. Soc. Open Sci.*, **2021**, 8(2), 200345.
- 19 齐勇, 舒政, 罗平亚, 朱诗杰, 刘万发. 疏水缔合聚合物与阴离子表面活性剂在砂岩表面的吸附分子模拟研究. *高分子通报*, **2025**, 38(3), 472–479.
- 20 Wang, K.; Liu, N.; Li, J. Q.; Wang, H.; Fu, X. L.; Li, H.; Fan, X. Z.; Pang, W. Q. Migrating simulation of novel high-energy SMX-based propellants based on molecular dynamics. *Struct. Chem.*, **2019**, 30(4), 1233–1241.
- 21 Yu, Z. F.; Wang, W. Z.; Yao, W. S.; Zhang, W.; Xie, W. X.; Liu, Y. F.; Zhao, Y.; Tan, H. M.; Chen, Y. Simulation for the migration of nitrate ester plasticizers in different liners contacting with propellant by molecular dynamics. *J. Energ. Mater.*, **2021**, 39(1), 74–84.
- 22 陈思彤, 董可海, 裴立冠, 唐岩辉, 王鑫, 伍鹏. 固体推进剂组分迁移研究方法. *兵工自动化*, **2019**, 38(12), 90–96.
- 23 林励云, 桑丽鹏, 赵霞, 孙新军, 李毅恒, 汪慧思, 晏嘉伟, 杜芳, 李磊, 顾健, 陶博文, 郭翔. 负载型石墨烯防迁移层的构筑及其在衬层中的应用研究. *固体火箭技术*, **2023**, 46(6), 938–946.
- 24 屈蓓, 潘清, 唐秋凡, 齐晓飞, 蔚红建, 李吉祯. NEPE推进剂中硝酸酯扩散的分子动力学模拟及实验研究. *火炸药学报*, **2018**, 41(3), 278–284.
- 25 Hernández Rosas, J. J.; Ramírez Gutiérrez, R. E.; Escobedo-Morales, A.; Chigo Anota, E. First principles calculations of the electronic and chemical properties of graphene, graphane, and graphene oxide. *J. Mol. Model.*, **2011**, 17(5), 1133–1139.
- 26 Brisebois, P. P.; Siaj, M. Harvesting graphene oxide—years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8(5), 1517–1547.
- 27 Zhang, Y. N.; Tian, Y.; Zhang, Y. L.; Fu, X. L.; Li, H.; Lu, Z. H.; Zhang, T. Y.; Hu, Y. B. Improvement in migration resistance of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) liners by using graphene barriers. *Polymers*, **2022**, 14(23), 5213.
- 28 Bernard, C.; Goodwin, D. G.; Gu, X.; Celina, M.; Nyden, M.; Jacobs, D.; Sung, L.; Nguyen, T. Graphene oxide/waterborne polyurethane nanocoatings: effects of graphene oxide content on performance properties. *J. Coat. Technol. Res.*, **2020**, 17(1), 255–269.
- 29 Lu, Z. H.; Zhou, Q.; Zhang, Y. L.; Atya, A.; Zhang, T. Y.; Zhang, G. P.; Zhang, Y. N.; Liu, G. G.; Jiang, W.; Hu, Y. B. Enhanced gas and plasticizer barrier HTPB composite liner implanted with parallel orientation Fe₃O₄//RGO nanosheets by an ultrasound/magnet-coassisted method. *Ultrason. Sonochem.*, **2024**, 104, 106827.
- 30 Lu, Z. H.; Hu, Y. B.; Zhang, B. H.; Zhang, G. P.; Guo, F.; Jiang, W. Anti-migration performance of EPDM composite improved by octadecylamine-functionalized graphene oxide. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(31), e52713.
- 31 Hofmann, D.; Fritz, L.; Ulbrich, J.; Paul, D. Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides. *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **2000**, 10(5), 419–436.
- 32 Yang, L. L.; Wu, X. G.; Li, J. Q.; Chen, T.; Liu, M.; He, Q. W. Structure and property of propellant based on nitroglycerine/glycerol triacetate mixed plasticizers: molecular dynamics simulation and experimental study. *R. Soc. Open Sci.*, **2021**, 8(10), 211033.