

文章编号:1006-9941(2020)06-0552-05

新型含能增塑剂 A16 对 HTPB 的增塑性能

肖春¹,刘慧慧¹,郑保辉¹,刘长波²,苗成才²,罗观¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 黎明化工研究院, 河南 洛阳 471001)

摘要: 为了研究新型含能增塑剂(2,2-二硝基丙基)-2-己基癸酸酯(A16)对端羟基聚丁二烯(HTPB)的增塑性能,采用分子动力学方法对 HTPB 与 A16 进行了相容性模拟,对增塑比 2:1~1:1.5、温度 30~70 °C 条件下 HTPB/A16 和 HTPB/DOS 体系的表现黏度进行了研究,并测试了两种体系的力学性能。结果表明:HTPB、A16 各自分子间作用以范德华力为主,HTPB 与 A16 的溶度参数差值仅为 $0.004 (\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$,二者具有非常好的相容性;HTPB/A16 体系的表现黏度高于 HTPB/DOS 体系,但随着增塑剂质量比的提高或温度的提高,两种体系的表现黏度差异减小,当增塑比为 1:1,温度为 70 °C 时,HTPB/A16 与 HTPB/DOS 体系的黏度差仅为 60.5 cP,A16 与 DOS 的降黏效果相当;在相同增塑比条件下,HTPB/A16 固化胶的拉伸强度和延伸率均比 HTPB/DOS 固化胶大,HTPB/A16 固化胶的拉伸性能优于 HTPB/DOS;增塑比为 1:1 时,HTPB/A16 固化胶的断裂延伸率比 HTPB/DOS 提高 18.6%,模量降低 8.6%,A16 对 HTPB 的增塑效率高于 DOS。

关键词: 含能增塑剂;增塑性能;相容性;表现黏度;拉伸性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019218

1 引言

高新武器的迅速发展对炸药的能量和力学性能等提出了越来越高的要求。浇注-固化型聚合物粘结炸药(浇注 PBX)是以高能炸药为主体、由粘结剂和增塑剂为主要载体的混合炸药,具有较好的力学性能。液相载体的性质既对浇注 PBX 的各种性能(能量性能、力学性能、燃烧性能等)有重要的影响,又决定了 PBX 的成型工艺^[1-2]。目前使用最为成熟的黏结剂是端羟基聚丁二烯(HTPB),具有优异的安定性和工艺性能,但以 HTPB 为基的黏结体系多为惰性,大量使用会降低炸药的能量输出。在保证 HTPB 成熟工艺性能的前提下,为进一步提高浇注 PBX 的能量,开发与 HTPB 相容的含能增塑剂成为主要的途径之一。

增塑剂可以改善浇注 PBX 的加工性、柔韧性和低温力学性,在推进剂和发射药配方中占有较大比例。与传统的惰性增塑剂相比,含能增塑剂的密度较大,燃烧时能够释放大量的热量和生成低分子量的气体,因而可以提高炸药的能量水平^[3-5]。开发含能增塑剂最直接的方法是在增塑剂分子上引入含能基团,如硝酸酯基($-\text{ONO}_2$)^[6]、硝基($-\text{NO}_2$)^[7-8]、叠氨基($-\text{N}_3$)^[9]、硝胺基($-\text{NNO}_2$)^[10]等,这样不仅增加了能量,而且可以改善炸药的氧平衡。然而,目前常用的含能增塑剂感度偏高、与炸药的相容性不好、容易发生迁移等缺点,且极性较强,与 HTPB 相容性差,不能起到很好的增塑作用。因此,积极开发新型实用含能增塑剂,对现有 HTPB 基浇注 PBX 炸药性能进行改进或改性,是适应武器技术发展,满足新型武器使用需要的重要途径。

新型含能增塑剂(2,2-二硝基丙基)-2-己基癸酸酯(A16)是硝基类含能增塑剂的一种,分子结构中既有链节较长的烷基可提供良好的分子柔顺性和低的玻璃化转变温度,又有硝基赋予其适当的含能特性。本研究采用 A16 作为 HTPB 的含能增塑剂,用分子动力学模拟分析了 HTPB 与 A16 的相容性,通过表现黏度和力学性能研究了 A16 对 HTPB 的增塑效果,以期为

收稿日期: 2019-07-22; 修回日期: 2019-10-11

网络出版日期: 2019-12-27

基金项目: 化工材料研究所授权基金

作者简介: 肖春(1990-),男,助理研究员,主要从事炸药表面改性及精密装药技术研究。e-mail: xiaochun1990@caep.cn

通信联系人: 罗观(1972-),男,研究员,主要从事含能材料研究。e-mail: luoguan@caep.cn

引用本文: 肖春,刘慧慧,郑保辉,等. 新型含能增塑剂 A16 对 HTPB 的增塑性能[J]. 含能材料,2020,28(6):552-556.

XIAO Chun, LIU Hui-hui, ZHENG Bao-hui, et al. Plasticization of A16 Energetic Plasticizer to HTPB[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(6):552-556.

A16 在浇注 PBX 炸药中的应用提供一定的技术支撑。

2 HTPB 与 A16 的相容性模拟

2.1 无定型模型的构建

运用 Materials Studio (MS) 软件包中的 Visualizer 模块构建 HTPB 及 A16 分子模型, 具体结构见图 1。其中 HTPB 是以羟基封端的由 11 个顺式丁二烯、11 个 1,2-丁二烯和 33 个反式丁二烯重复单元组成聚合度为 55 的嵌段共聚物^[11]。采用 Smart Minimization 方法对所构建的分子模型进行结构优化, 力场采用 Compass 力场^[12]。根据 298 K, 1.01×10⁵ Pa 条件下, 相应材料的密度 (HTPB 为 0.908 g·cm⁻³, A16 为 1.012 g·cm⁻³), 利用 Amorphous cell 模块分别构建了 HTPB、A16 纯物质及 HTPB/A16 共混物 (质量比为 1:1) 无定形分子模型。为了使所构建的模型包含 1000 个以上原子, 纯 HTPB 无定形分子模型中包含 2 条 HTPB 分子链, 纯 A16 无定形分子模型包含 16 个分子, 共混物无定形分子模型中包含一条 HTPB 分子链和 8 个 A16 分子。

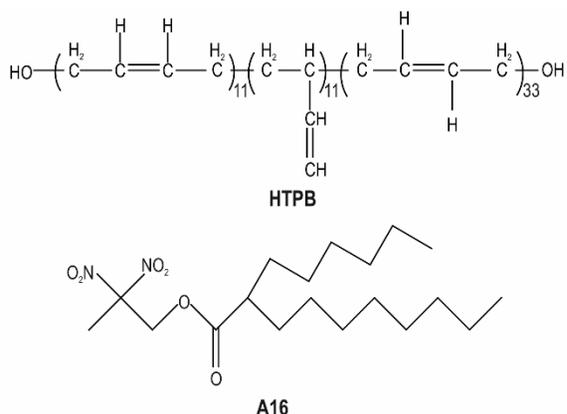


图 1 HTPB 和 A16 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of HTPB and A16

2.2 计算方法

首先利用 Smart Minimization 方法对所构建的无定形分子模型进行结构优化, 采用 Nose 控温方法^[13], Berendsen 控压方法^[14], Velocity Verlet 算法^[15]进行求解, 范德华和静电作用分别用 Atom based^[16] 和 Ewald^[17] 方法, 非键截断半径为 0.95 nm, 时间步长 1 fs。先对结构进行退火处理, 从 300 K 升温至 500 K, 再降温至 300 K, 进行 5 次循环, 取能量最低的结构进行 250 ps NPT (等温等压) 系综的 MD 模拟。后 50 ps 用于分析计算溶解度参数和径向分布函数。分子模拟计算前后的混合物构象如图 2 所示。

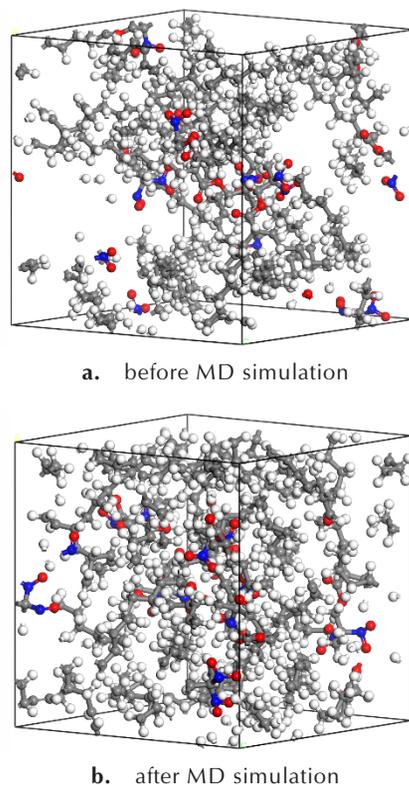


图 2 MD 模拟前后共混物构象变化

Fig.2 The conformation changes of blend before and after MD simulation

2.3 HTPB 与 A16 溶解度参数

溶解度参数 (δ) 是一种预测混合物之间相容性的指标之一。两种液态材料的溶解度参数愈接近, 两者的相容性愈好。一般而言, 两种材料的 $\Delta\delta$ 只要满足 $|\Delta\delta| < 1.3 \sim 2.1$ ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$)^{1/2}, 两者就相容^[18]。表 1 给出了 HTPB 和 A16 溶解度参数的 MD 计算结果, 其中 δ_{vdw} 、 δ_{Esp} 分别为由范德华力、静电力产生的溶解度参数。

表 1 HTPB 及 A16 的溶解度参数

Table 1 Solubility parameters of HTPB and A16

solubility parameters	δ /($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	δ_{vdw} /($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	δ_{Esp} /($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	$\delta_{\text{vdw}}/\delta_{\text{Esp}}$
HTPB	18.338	18.003	3.478	5.176
A16	18.342	18.070	3.139	5.757

由表 1 可知, HTPB 与 A16 的溶解度参数差值 $|\Delta\delta|$ 为 0.004 ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$)^{1/2}, 即两者的溶解度参数相差极小, 表明 HTPB 与 A16 有非常好的相容性。另外, 在 HTPB 与 A16 各自分子间, 由范德华力产生的溶解度参数 (δ_{vdw}) 均比由其静电力产生的溶解度参数 (δ_{Esp}) 大 5~6 倍, 说明尽管 HTPB 和 A16 分子中含有羟基和硝基极性基团, 但其主链烯烴

和烷烃的柔顺性及非极性对溶度参数的影响占主导地位,即HTPB、A16各自分子间作用以范德华力为主。

2.4 HTPB/A16混合物径向分布函数(RDF)

径向分布函数 $g(r)$ 表示在距一个粒子(分子或原子) r 处出现另一个粒子的概率密度与该粒子体系随机分布概率密度的比值,可用于表征HTPB与A16增塑剂分子间相互作用的本质^[19]。图3给出了平衡结构下HTPB/A16共混物中HTPB-HTPB、A16-A16和HTPB-A16的分子间径向分布函数。通常氢键作用范围为2.5~3.1,范德华作用范围为3.1~5.0,大于5.0的范德华作用很微弱。 $g(r)$ 图中的 r 值和峰高,可用于表征相互作用方式和强弱,若共混物的径向分布函数值比纯物质的径向分布函数值高,说明共混物中的一个分子周围出现不同分子的概率大于出现同一种分子的概率,即两种分子是相容的。由图3可见,HTPB/A16共混物的径向分布函数(HTPB-A16)高于纯物质自身的径向分布函数(HTPB-HTPB、A16-A16),说明HTPB与A16相容。因此,综合溶解参数和径向分布函数分析,HTPB与含能增塑剂A16的相容性较好。

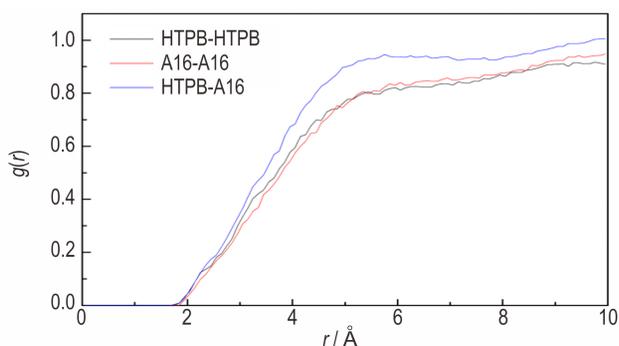


图3 共混物的分子间径向分布函数

Fig.3 The radial distribution function of HTPB/A16

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

HTPB,工业品,羟值0.75 mmol KOH/g,黎明化工研究院;A16增塑剂,纯度 $\geq 96\%$,黎明化工研究院;癸二酸二辛酯(DOS),2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI),西亚试剂有限公司。

DV-III+型可编程控制式旋转粘度计,美国BROOKFIELD公司;SC-100型水浴循环器,德国HAAKE公司;INSTRON 5982型万能材料试验机,美国INSTRON公司。

3.2 实验过程

在30℃下用旋转粘度计分别测试A16和DOS的

黏度。配制不同增塑比的HTPB/A16、HTPB/DOS体系,采用电动搅拌器在300 r·min⁻¹的转速下搅拌5 min,制成均匀药浆,用旋转粘度计测定药浆在30℃下的表观黏度;固定增塑比为1:1,用旋转粘度计测定药浆在不同温度下的表观黏度。利用水浴循环器控制测试温度,黏度数据显示稳定后读数,保证数据记录时药浆处于稳态剪切场中。

4 结果与讨论

4.1 增塑比对HTPB/A16、HTPB/DOS药浆表观黏度的影响

已有研究者采用分子动力学模拟计算HTPB与DOS的相容性^[11],结果表明该体系为相容体系。在不同增塑比下制备的HTPB/A16和HTPB/DOS药浆,均为均一状态,且静置后均不发生变化,说明两种体系中各组分的相容性好,进一步验证了计算结果的准确性。

在30℃下单独测试A16和DOS的黏度,结果分别为23.4 cP和11.6 cP,A16的黏度大于DOS。在不同增塑比下,测试HTPB/A16体系的黏度,并与HTPB/DOS体系对比,结果如图4所示。由图4可见,当增塑剂质量比小于50%(增塑比为1:1)时,随着增塑剂质量比的增加,体系黏度快速下降,当增塑剂质量比大于50%时,随着增塑剂质量比的增加,体系黏度下降的速率放缓,两种体系均是如此。在相同增塑比条件下,HTPB/A16的黏度大于HTPB/DOS,但随着增塑剂质量比的增加,A16对体系黏度降低的幅度大于DOS,两种体系的黏度变得更接近。

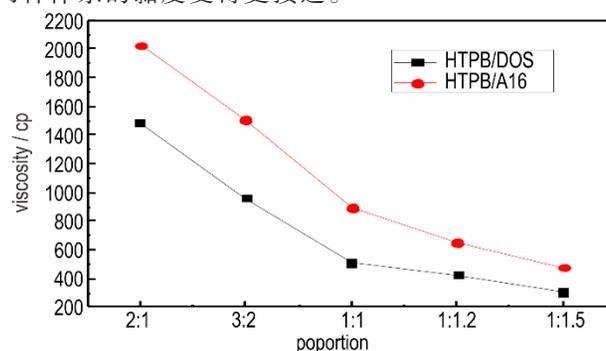


图4 增塑比对HTPB/A16和HTPB/DOS体系黏度的影响规律

Fig.4 The effect of plasticizing ratio on apparent viscosities of HTPB/A16 and HTPB/DOS systems

4.2 温度对HTPB/A16、HTPB/DOS药浆表观黏度的影响

固定增塑比为1:1,分别测试HTPB/DOS和HTPB/A16两种体系在不同温度下的黏度,结果见

图 5。由图 5 可知,在 30 ℃时,两种体系的黏度分别为 512, 898 cP, 相差 386 cP, 随着温度的升高, 两种体系的黏度逐渐降低, 但 HTPB/A16 体系的黏度降低幅度更大, 当温度升至 70 ℃时, 两种体系的黏度分别为 133.1, 193.6 cP, 差值仅为 60.5 cP。虽然在常温下 HTPB/A16 体系的表观黏度大于 HTPB/DOS 体系, 但温度升至 70 ℃时, 采用 A16 作增塑剂可取得与 DOS 相当的降黏效果。

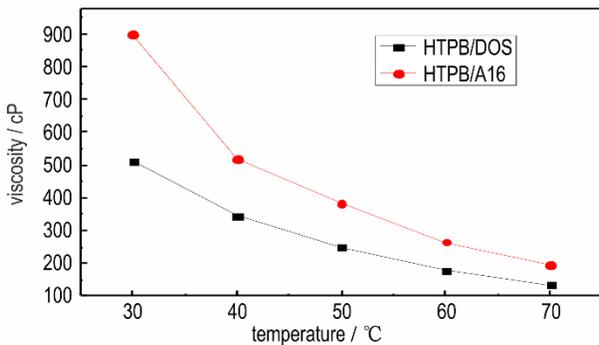


图 5 温度对 HTPB/A16 和 HTPB/DOS 体系黏度的影响规律
Fig. 5 The effect of temperature on apparent viscosities of HTPB/A16 and HTPB/DOS systems

4.3 HTPB/A16 固化胶拉伸力学性能

分别采用 A16 和 DOS 作为增塑剂, 以 TDI 为固化剂制备 HTPB 固化胶片, 为保证 HTPB 固化完全, 固化系数均设为 NCO/OH=1.1。在 20 ℃下对胶片进行拉伸力学性能测试, 结果见表 2。由表 2 可见, 加入增塑剂后, 固化胶的拉伸强度和模量均大幅度下降, 且增塑剂质量比越高, 拉伸强度下降越多; 固化胶的断裂延伸率在加入增塑剂后明显增大。增塑比为 2:1 时, HTPB/A16 固化胶的拉伸强度比 HTPB/DOS 提高 29.0%, 断裂延伸率提高 8.6%, 模量降低 4.7%; 增塑比为 1:1 时, HTPB/A16 固化胶的拉伸强度比 HTPB/DOS 提高 19.7%, 断裂延伸率提高 18.6%, 模量降低 8.6%, HTPB/A16 固化胶的拉伸性能优于 HTPB/

表 2 不同增塑比下 HTPB/A16 和 HTPB/DOS 体系固化胶的拉伸力学性能

Table 2 Tensile properties of cured adhesives of HTPB/A16 and HTPB/DOS systems at different plasticizing ratios

rubber composition	tensile strength /MPa	elongation /%	modulus /MPa
HTPB	0.909±0.052	185±40	1.056±0.009
HTPB/DOS=2:1	0.283±0.012	279±49	0.251±0.006
HTPB/DOS=1:1	0.137±0.015	318±69	0.103±0.008
HTPB/A16=2:1	0.365±0.027	303±48	0.239±0.005
HTPB/A16=1:1	0.164±0.014	377±52	0.095±0.006

DOS。增塑剂含量相等的条件下, 更高的断裂伸长率和更低的模量表明 A16 对 HTPB 的增塑效率高于 DOS, 原因可能是 A16 分子的一端具有两条非极性的烷基链, 容易插入 HTPB 分子链之间(图 3 的计算结果可作为佐证), 增加分子链之间的自由体积, 同时削弱 HTPB 分子链的相互作用, 增加 HTPB 分子链的移动性, 从而提高固化胶的柔韧性。

5 结论

(1) HTPB、A16 各自分子间作用以范德华力为主, HTPB 与 A16 的溶度参数相差仅 $0.004 (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$, 二者具有非常好的相容性。

(2) HTPB/A16 体系的表观黏度高于 HTPB/DOS 体系, 但随着增塑剂质量比的提高或温度的提高, 两种体系的表观黏度差异减小, 增塑比为 1:1, 温度为 70 ℃时, HTPB/A16 与 HTPB/DOS 体系的黏度差仅为 60.5 cP, A16 与 DOS 的降黏效果相当。

(3) 在相同增塑比条件下, HTPB/A16 固化胶的拉伸强度和延伸率均比 HTPB/DOS 固化胶大, HTPB/A16 固化胶的拉伸性能优于 HTPB/DOS; 增塑比为 1:1 时, HTPB/A16 固化胶的断裂延伸率比 HTPB/DOS 提高 18.6%, 模量降低 8.6%, A16 对 HTPB 的增塑效率高于 DOS。

参考文献:

- [1] 郑保辉, 殷明, 耿呈祯, 等. 壳体约束下浇注 PBX 的温度适应性[J]. 含能材料, 2017, 25(3): 232-239. ZHENG Bao-hui, YIN Ming, GENG Cheng-zhen, et al. Temperature adaptability of cast PBX under restriction of shell[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2017, 25(3): 232-239.
- [2] 郑保辉, 关立峰, 李玉斌, 等. DDI/IPDI 固化聚氨酯力学性能及其在 PBX 炸药中的应用[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 219-225. ZHENG Bao-hui, GUAN Li-feng, LI Yu-bin, et al. Mechanical properties of polyurethane cured by DDI/IPDI and its application in PBX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2016, 24(3): 219-225.
- [3] Badgular D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern-energetic materials: An overview [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151: 289-305.
- [4] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 47-51. Ji Yue-Ping, Li Pu-rui, Wang Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005, 28(4): 47-51.
- [5] 薛金强, 尚丙坤, 王连心, 等. 含能增塑剂的研究新进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(6): 7-13. XUE Jin-qiang, SHANG Bing-kun, WANG Lian-xin, et al.

- New advance in research of energetic plasticizers[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(6): 7-13.
- [6] Jeong K K, Jin S K, Keun D L, et al. A new energetic mixed formal plasticizer, using diformal as eutectic material[C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego: NDIA, 2000: 421-426.
- [7] Weitz A, Dekel, Hagit S. Optimizing the synthesis of mixed formal-An energetic plasticizer[C]//33th Int Ann Conf ICT. Karlsruhe: ICT, 2002.
- [8] 朱天兵, 刘长波, 张寿忠, 等. BDNPF/A 含能增塑剂在炸药中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(4): 29-32.
ZHU Tian-bing, LIU Chang-bo, ZHANG Shou-zhong, et al. Application of BDNPF/A energetic plasticizer in explosives[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(4): 29-32.
- [9] Ghosh K, Athar J, Pawar S, et al. Synthesis, characterization, and rheological evaluation of 1, 3-diazido-2-ethyl-2-nitropropane as an energetic plasticizer[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2012, 30: 107-123.
- [10] 王连心, 薛金强, 何伟国, 等. BuNENA 含能增塑剂的性能及应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(1): 1-22.
WANG Lian-xin, XUE Jin-qiang, HE Wei-guo et al. Performance and application of BuNENA energetic plasticizer[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(1): 1-22.
- [11] 兰艳花, 刘亚青, 付一致. HTPB 与增塑剂相容性评价的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 42-46.
LAN Yan-hua, LIU Ya-qing, FU Yi-zheng. Molecular dynamics simulation on compatible evaluation of HTPB and plasticizers blends[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 42-46.
- [12] Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [13] Nosé S. Constant temperature molecular dynamics methods[J]. *Prog Theor Phys Suppl*, 1991, 103: 1-46.
- [14] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *The Journal of Chemistry Physics*, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [15] Allen M P, Tildesley D J. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987: 78-82.
- [16] Karasawa N, Goddard W A. Forcefields, structures and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals[J]. *Macromolecules*, 1992, 25(26): 7268-7281.
- [17] Ewald P P. Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials[J]. *Ann Phys*, 1921, 64: 253-287.
- [18] Mason J A, Sperling L H. Polymer Blends and Composites[M]. New York: New York Plenum Press, 1976: 513-514.
- [19] Fu Y Z, Liao L Q, Lan Y H, et al. Molecular dynamics and mesoscopic dynamics simulations for prediction of miscibility in polypropylene/polyamide-11 blends[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2012, 1012: 113-118.

Plasticization of A16 Energetic Plasticizer to HTPB

XIAO Chun¹, LIU Hui-hui¹, ZHENG Bao-hui¹, LIU Chang-bo², MIAO Cheng-cai², LUO Guan¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Liming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471001, China)

Abstract: In order to study the plasticizing properties of new energetic plasticizer (2, 2-dinitropropyl)-2-hexyl decanoate (A16) with Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB), the compatibility of them was simulated by molecular dynamics method. The apparent viscosities and mechanical properties of HTPB/A16 and HTPB/DOS systems at different plasticizing ratios and temperatures were studied and compared. The interaction between HTPB and A16 was dominated by Van der Waals force. The difference between the solubility parameters of HTPB and A16 was only $0.004 (\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, indicating good compatibility. The apparent viscosity of HTPB/A16 system was higher than that of HTPB/DOS system. With the increasing plasticizer mass ratio or temperature, the difference between the two systems decreased. When the plasticizing ratio was 1:1 and the temperature was 70 °C, the viscosity of HTPB/A16 was only 60.5 cp higher than that of HTPB/DOS, suggesting equivalent reduction effect of A16 and DOS. Under the same plasticizing ratio, both the tensile strength and elongation of HTPB/A16 system were larger than that of HTPB/DOS system. When the plasticizing ratio was 1:1, the elongation at break of HTPB/A16 was 18.6% higher than that of HTPB/DOS, whereas the modulus was 8.6% lower.

Key words: energetic plasticizer; plasticization; compatibility; apparent viscosity; tensile property

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019218

(责编: 王艳秀)