

文章编号:1006-9941(2020)08-0740-09

PEG/N-100 中增塑剂扩散性能的微观与介观模拟

陈思彤¹,董可海²,王鑫²,裴立冠²,孔令泽²,夏成²

(1. 海军工程大学兵器工程学院, 湖北 武汉 430033; 2. 海军航空大学岸防兵学院, 山东 烟台 264001)

摘要: 为探究含能钝感增塑剂三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)在硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂黏合剂中的扩散性能,采用分子模拟(MD)法比较了硝化甘油(NG)、1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)及 TMETN 在聚乙二醇/固化剂(PEG/N-100)中的扩散系数、分析了扩散机理,并讨论了温度及增塑比对 TMETN 扩散性能的影响。结果表明:增塑剂扩散系数的大小顺序为 NG>BTTN>TMETN,这说明 TMETN 的扩散能力较弱;从微观角度分析扩散的机理为:增塑剂与预聚体的分子间相互作用越强、体系的自由体积分数越小、增塑剂分子尺寸越大,则增塑剂越难发生扩散;在三种增塑体系中, TMETN 与 PEG/N-100 的结合能力最强、原子间氢键作用最强、该体系中 PEG/N-100 的自聚集能力最弱,且 TMETN 分子尺寸最大,故而 TMETN 最难发生扩散;随着温度升高, TMETN 扩散系数的增加先缓慢后剧烈,这与高温加速老化的规律保持一致,分析温度对扩散机理的影响为:高温使原子间氢键作用峰值减小、位置后移,即增塑剂与黏合剂的相互作用减弱,并且体系的自由体积分数也变大;随着增塑比的增加(2.5、2.8、3), TMETN 扩散系数减小,介观研究表明体系的相容性变好是其中的原因之一。

关键词: 硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂;增塑剂;三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN);扩散系数;分子模拟

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2019221

1 引言

硝酸酯增塑聚醚(NEPE)固体推进剂的危险品等级为 1.1 级,当受到冲击波和撞击刺激时可能发生爆轰^[1],其中增塑剂硝化甘油(NG)的敏感性较高、并且存在一定程度的迁移^[2];增塑剂的大量迁移会引起“推进剂-衬层”界面的脱粘、影响导弹的弹道性能、增加发动机点火后爆炸的可能性等^[3]。

目前,关于组分迁移的研究方法主要有实验法^[4]和分子模拟法^[5]。实验法主要是采用联合试件、利用色谱分析或者 X 射线光电子能谱(XPS)分析等手段^[6-7],虽然能够得到最接近于真实条件的迁移量,但存在操作复杂、XPS 对于硝酸酯的检测不准确等不

足^[8];近年来分子模拟法快速发展^[9],成为预测扩散性能、研究扩散微观机理的有效手段,具有耗时短、花费低等优点^[10-11]。

对于新型含能钝感增塑剂三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)^[12-13],法国、日本对其应用于双基推进剂^[14]、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)推进剂中的性能进行了研究^[15],而将 TMETN 应用于 NEPE 推进剂的研究还比较少。为此,本研究采用分子模拟法比较三种增塑剂 TMETN、NG、1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)在 NEPE 推进剂黏合剂预聚体 PEG/N-100 中的扩散性能及机理,并讨论温度和增塑比对 TMETN 扩散性能的影响,为钝感高能推进剂的发展提供理论依据。

2 模型构建与模拟方法

2.1 分子动力学建模及模拟细节

真实推进剂的成分和结构都较为复杂,鉴于分子模拟(MD)时间和空间尺度的限制,考虑到固化过程是 N-100 中异氰酸酯基与 PEG 中羟基发生反应,所以构建了高分子预聚体网络的一部分(PEG 分子量为 6002^[16]),如图 1 所示。

收稿日期:2019-08-13;修回日期:2019-09-02

网络出版日期:2020-04-21

基金项目:武器装备预先研究项目基金(51328050101)

作者简介:陈思彤(1995-),女,博士研究生,研究方向:军事化学与烟火技术。e-mail:1053296196@qq.com

通信联系人:董可海(1973-),男,副教授,研究方向:固体火箭发动机使用工程。e-mail:1053296196@qq.com

引用本文:陈思彤,董可海,王鑫,等. PEG/N-100 中增塑剂扩散性能的微观与介观模拟[J]. 含能材料,2020,28(8):740-748.

CHEN Si-tong, DONG Ke-hai, WANG Xin, et al. Micro and Mesoscopic Simulations on Diffusion Behaviors of Plasticizers in PEG/N-100[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8):740-748.

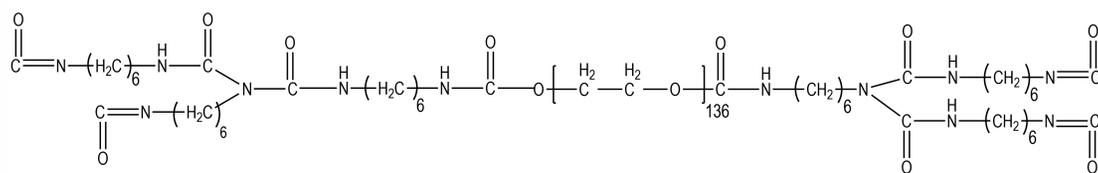


图1 PEG/N-100 聚合物链片段

Fig.1 Fragments of PEG/N-100 polymer chains

图2为优化前和优化后的高分子链构型,可见优化过程使高分子链从直链结构变得缠绕卷曲,同时能量也从 $8188.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降低到 $-9202.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,因为真实物质的能量总是最低的,所以优化作用明显使得分子构型更接近于实际^[17]。

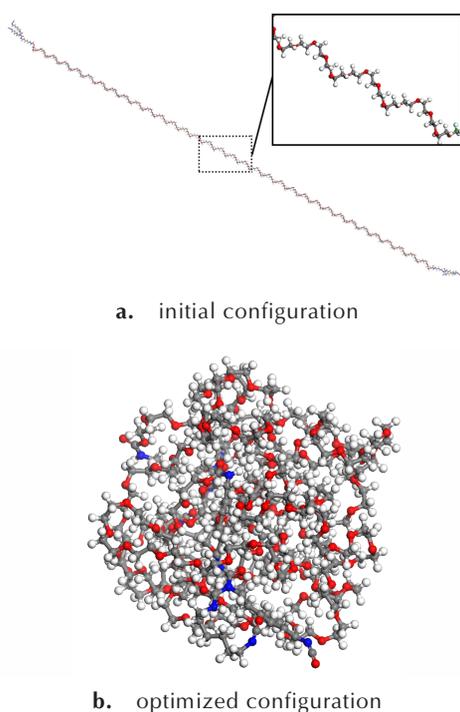


图2 优化前和优化后的预聚物构型

Fig.2 The configuration of prepolymer before and after optimization

PEG与增塑剂的质量比(增塑比)约为2.5,为减小链端效应^[18],将1条PEG/N-100高分子链与相应数量的硝酸酯构成周期箱,NG、BTTN、TMETN的分子数量分别为:65、61、58个,初始密度按照三种物质的体积平均值进行设定;对周期箱进行smart方法的几何优化,再进行10次NPT系综的退火处理,退火的初始温度为298 K、中间温度为598 K、最终温度为298 K^[17],每次退火后再进行几何优化,并选取能量较低的构型进行1 ns NPT系综的密度优化,时间步长均为1 fs,然后进行625 ps NVT系综动力学计算、其中后400 ps

用于采集均方位移随时间变化曲线,模拟控温器和控压器均采用Bederson,有文献证实Bederson控温器对均方位移产生的影响较小^[19]。

2.2 介观建模及模拟细节

在进行介观动力学模拟之前,首先要确定各分子所包含的高斯链段数量、各高斯链段间的相互作用参数。高分子预聚物的高斯链段数量有如下公式^[20]:

$$N_{\text{meso}} = \frac{n}{C_{\infty}} \quad (1)$$

式中, N_{meso} 为高斯链段数量; n 为预聚物的聚合度,此处为136(PEG分子量为6002); C_{∞} 为全原子高分子链的特征比。

由Synthia模块得到PEG的 C_{∞} 是4.98,故PEG高斯链段的质量为219.12(特征比乘以单体的相对分子质量),所以1条PEG分子链等于27个高斯链段、1个增塑剂分子等于1个高斯链段。

在MesoDyn中,两种高斯链段的相互作用 $\nu^{-1}\epsilon_{ij}$ 表示为:

$$\nu^{-1}\epsilon_{ij} = \chi_{ij}RT \quad (2)$$

式中, $\nu^{-1}\epsilon_{ij}$ 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为温度, K; χ_{ij} 为Flory-Huggins参数:

$$\chi = \frac{\Delta\delta^2 \cdot V_r}{RT} \quad (3)$$

式中, $\Delta\delta$ 是两物质的溶度参数差值, $(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$; V_r 取两种高斯链段摩尔体积的平均值, cm^3 。

根据文献^[21]中MD计算的各物质溶度参数,计算得到两种高斯链段间相互作用参数 $\nu^{-1}\epsilon_{ij}$, 并列于表1。在Meso Dyn模块中根据增塑比设置珠子的混合比例,三维周期箱尺寸为 $32.0 \text{ nm}\times 32.0 \text{ nm}\times 32.0 \text{ nm}$, 温度为298 K, 步长为20 ns, 总时间为1000 μs 。

3 结果与讨论

3.1 三种增塑剂的扩散性能

首先,应阐述“扩散”与“迁移”存在的联系与区别,扩散是发生在推进剂内部,而迁移是指推进剂内部的

表1 增塑剂、PEG的溶度参数及高斯链段间的相互作用参数
Table 1 Solubility parameters of plasticizers and PEG, as well as the interaction parameters among the Gauss chains

species	δ / (J·cm ⁻³) ^{1/2}	$\Delta\delta$ / (J·cm ⁻³) ^{1/2}	Flory-Huggins	$\nu^{-1}\epsilon_{ij}$ / kJ·mol ⁻¹
PEG	20.941	/	/	0
TMETN	24.081	3.140	0.6569	1.628
BTTN	25.570	4.629	1.4065	3.485
NG	26.634	5.693	2.0825	5.159

组分扩散至界面处、并进一步扩散到其它层次中(比如衬层),扩散是迁移的前提、可以在一定程度上预测迁移性能,但迁移较扩散更为复杂、还涉及到迁移组分与衬层材料的相互作用等,本节仅比较 TMETN、NG、BTTN 三种增塑剂在预聚体内部的扩散性能、不考虑衬层种类对增塑剂扩散的影响。

采用 MD 计算扩散系数的常用方法是 Einstein 关系式^[22]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (4)$$

式中, $r(t)$ 代表 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:

$$MSD = s(t) = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (5)$$

$$D = s(t)/6t = m/6 \quad (6)$$

通过 MD 计算出均方位移-时间斜率 m , 即可得到扩散系数 D 。

采集后 400 ps 增塑剂的均方位移, 统计长度采用 200 ps, 原点间隔采用 1 帧(0.01 ps), 得到 MSD 随时间的变化曲线, 如图 3 所示。

由表 2 可见, NG、BTTN 在 PEG/N-100 中扩散系数的数量级为 10^{-11} 、TMETN 扩散系数的数量级为 10^{-12} , 将本次模拟的结果与类似的文献模拟结果进行

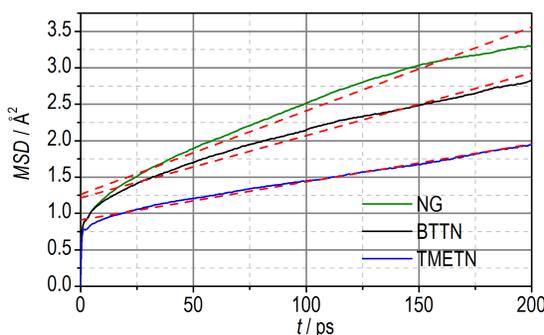


图3 三种增塑剂的均方位移随时间变化曲线
Fig.3 Mean-square displacement (MSD)-t curves of plasticizers

表2 三种增塑剂均方位移-时间曲线的斜率及其对应的扩散系数

Table 2 Slope of MSD-t curves and the diffusion coefficient of three plasticizers

plasticizers	slope	diffusion coefficient/ m ² ·s ⁻¹
NG	0.01149	1.915×10 ⁻¹¹
BTTN	0.00859	1.432×10 ⁻¹¹
TMETN	0.00523	8.717×10 ⁻¹²

比较:李红霞^[23]采用 MD 计算了 DOS 在 HTPB 中的扩散系数为 2×10^{-11} , 王晓^[14]采用 MD 计算 NG 在 PET/MDI、TDI、IPDI 中的扩散系数分别为 6.5×10^{-13} 、 1.25×10^{-12} 、 1.11×10^{-11} ; 本文研究的预聚体、固化剂与文献中的稍所不同, 但模拟结果的数量级在同一范围内, 说明本模拟与文献结果的吻合性较好。由表 2 可见, 三种增塑剂在预聚体 PEG/N-100 中扩散系数的大小顺序为: NG>BTTN>TMETN, 结果表明 NG 最容易在黏合剂基体中发生扩散, BTTN 次之, TMETN 最难发生扩散。

3.2 三种增塑剂的扩散机理

据文献[14, 24-25], 影响增塑剂扩散的微观因素主要有: 增塑剂与预聚体的分子间相互作用、体系的自由体积分数和增塑剂分子的尺寸, 下面从这三个角度分析增塑剂在 PEG/N-100 预聚体中的微观扩散机理。

3.2.1 增塑剂与预聚体的分子间相互作用

径向分布函数 $g(r)$ 可以反映体系的相互作用类型(峰值位置)及大小(曲线高低)^[26], 在混合物的径向分布函数曲线中, 异类分子间的相互作用曲线高于同类分子间的相互作用曲线, 则体系相容性较好^[27, 29]。

由图 4 可见: TMETN/PEG/N-100 体系的相容性较好, 而在另外两种体系中, 增塑剂与增塑剂分子间的相互作用大于增塑剂与 PEG/N-100 分子间的相互作用(NG 所在的体系更为明显), 所以, BTTN 与 PEG/N-100 的相容性较差、NG 与 PEG/N-100 的相容性最差; 体系相容性的顺序与扩散系数的顺序在逻辑上保持一致, 即体系的相容性越好, 增塑剂越难发生扩散。

相容性就是复杂的分子间相互作用, 为了进一步比较分析各体系内分子间相互作用的差异, 将混合物中分子间径向分布函数按照增塑剂-PEG、PEG-PEG、增塑剂-增塑剂的作用类型进行处理, 结果如图 5 所示。

在三个体系中, PEG 的分子数量相同, NG、BTTN、TMETN 的分子数量依次递减, 由图 5a 可见, 虽然体系中 TMETN 的分子数量最少, 但该体系中 PEG 分子附近出现 TMETN 的概率却最大, 故 PEG 与

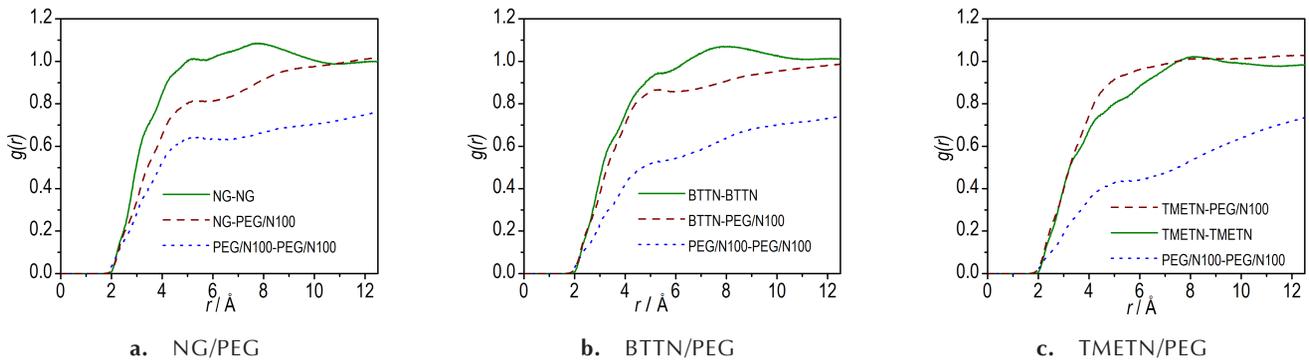


图4 NG/PEG、BTTN/PEG、TMETN/PEG混合物的分子间径向分布函数
Fig.4 Intermolecular radial distribution functions for NG/PEG, BTTN/PEG and TMETN/PEG

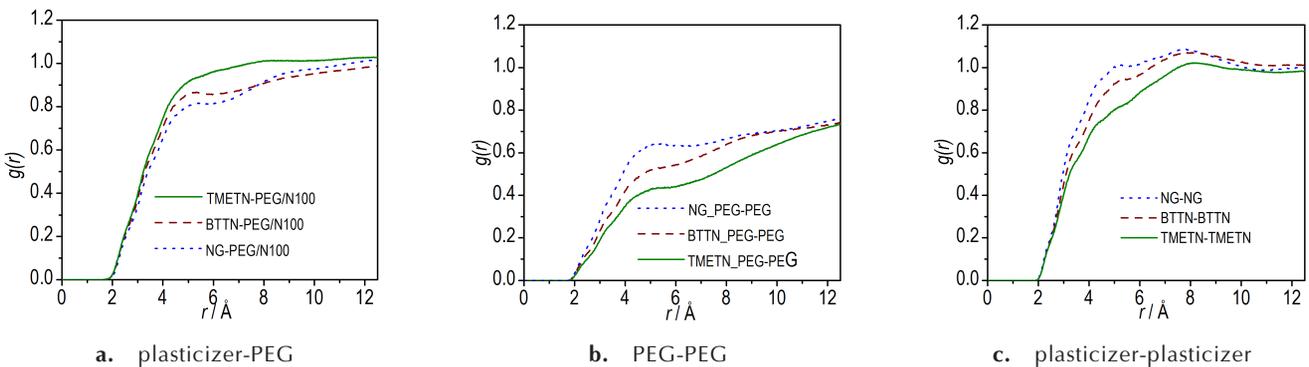


图5 三个体系中增塑剂-PEG、PEG-PEG、增塑剂-增塑剂的分子间径向分布函数
Fig.5 Intermolecular radial distribution functions of plasticizer-PEG, PEG-PEG and plasticizer-plasticizer in three systems

TMETN的结合能力最强,同理可发现,BTTN与PEG的结合能力居中、NG与PEG的结合能力最弱;由图5b可见,NG/PEG体系中PEG的自聚集能力最强,BTTN/PEG体系中次之、TMETN/PEG体系中最弱;由图5c可见,因三个体系中增塑剂分子数量的大小顺序与该径向分布函数曲线的高低一致,故无法判定“NG附近出现NG概率最大”是由NG的自聚集能力强引起的、还是由NG分子数量多引起的。综上,PEG与TMETN的结合能力最强、该体系中PEG的自聚集能力最弱,这也是TMETN不易发生扩散的微观原因。

由于分子间径向分布函数曲线是对各原子间相互作用进行平均而得到的,所以可能抹平原子间的氢键作用,氢键作用的范围为2.6~3.1 nm,3.1 nm以后为范德华作用的范围,针对于此,对可能存在氢键的增塑剂与PEG/N-100原子对进行径向分布函数分析,最终发现PEG中的H原子与增塑剂中的硝基O原子存在氢键作用。

三个体系中氢键作用的结果见图6和表3。由图6和表3可见,三个体系均存在氢键作用,且TMETN_O与PEG/N100_H的氢键作用最强,峰值比BTTN体系中

的高0.096、比NG体系中的高0.1456,说明原子间氢键作用越强、增塑剂越难发生扩散。

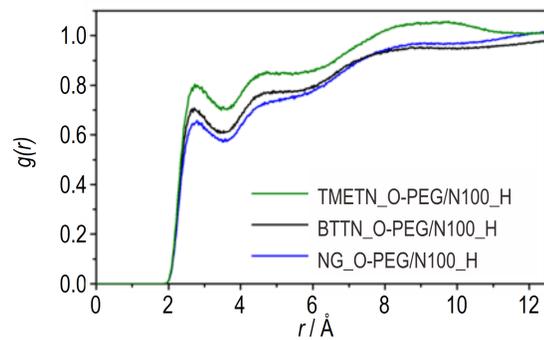


图6 增塑剂与PEG间O—H原子的径向分布函数
Fig.6 Radial distribution functions between the oxygen atom of plasticizer and hydrogen atom of PEG

表3 氢键作用的位置及峰值

Table 3 Location and peak of hydrogen bond interaction

hydrogen bond	location/Å	peak
NG_O-PEG/N100_H	2.79	0.6580
BTTN_O-PEG/N100_H	2.71	0.7076
TMETN_O-PEG/N100_H	2.73	0.8036

增塑剂的扩散会导致体系的混乱程度增加、引起相分离,这将对装药的性能产生较大威胁,而相分离的时间和特征区尺寸都超出了MD的范围、需借助介观动力学模拟(Meso Dyn)来研究。根据体系的增塑比为2.5,参数设置如表1,最终得到三个体系的密度分布如图7所示,显示颜色的地方代表着密度高于该物

质平均密度的位置和水平。

从图7可见,TMETN/PEG体系中的两相分布较均匀,而BTTN/PEG和NG/PEG体系发生了相聚集,且后者更为严重,这也说明TMETN在PEG相中发生扩散的能力最弱,而BTTN和NG发生扩散近而聚集的能力更强;此外还发现,PEG易向周期箱四周聚集、增塑剂则是向中间聚集。

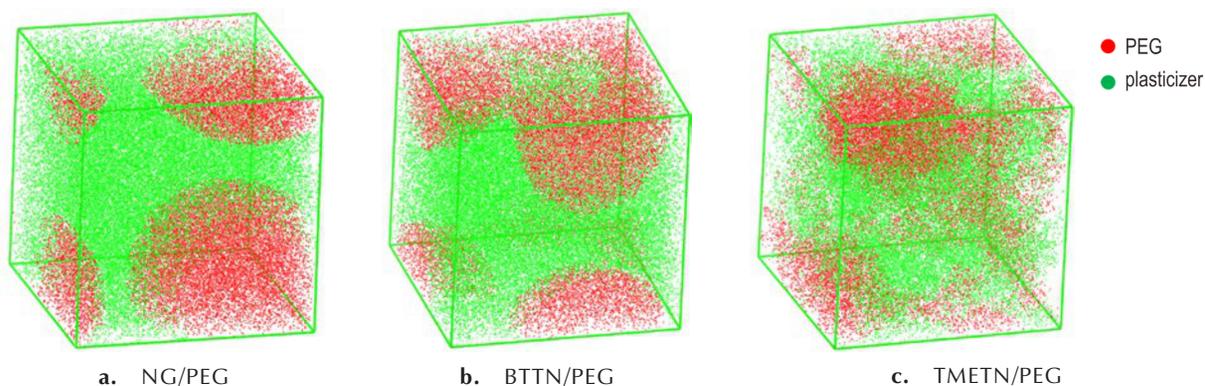


图7 三个体系中的浓度分布

Fig.7 Concentration distribution in three systems

3.2.2 体系的自由体积分数

体系内的自由体积为高分子链的运动和小分子的扩散提供空间,MD中自由体积表示为:

$$V_f = V_{sp} - 1.3V_w \quad (7)$$

其中, V_f 是自由体积, V_{sp} 是周期箱体积, V_w 是范德华表面占有体积,单位均为 \AA^3 。

自由体积是指除去PEG/N-100分子和增塑剂分子共同占有体积后的剩余体积,采用Atom Volumes & Surfaces工具对三种增塑体系的自由体积进行计算,探针半径为 1.4\AA ,因为各体系的总体积大小不一样,为了能够比较三种增塑剂的相对运动空间,定义自由体积分数 $FFV_{Sim.}$ 为自由体积与各周期箱体积的比值:

$$FFV_{Sim.} = \frac{V_f}{V_{sp}} \quad (8)$$

体系的自由体积分数越大,提供给增塑剂分子运动的相对空间就越大,扩散也就越容易发生。由表4可见,体系内自由体积分数的大小顺序为TMETN/

PEG/N-100>NG/PEG/N-100>BTTN/PEG/N-100,可见TMETN具有最大的相对运动空间,但在“自由体积分数”和“TMETN与PEG/N-100的强分子间作用”的综合影响下,TMETN的扩散系数还是最小的;此外,NG/PEG/N-100体系中的自由体积分数居中、BTTN/PEG/N-100体系的最小,这说明NG的相对运动空间较BTTN的大,又由3.2.1节知“NG与PEG/N-100的相容性也较差”,这两种因素的综合作用导致了NG的扩散系数最大,BTTN次之。

3.2.3 增塑剂分子的尺寸

增塑剂分子的大小也会影响扩散性能,分子越小,越容易在聚合物孔洞中跳跃;由增塑剂分子结构可知,三种增塑剂分子的大小顺序为:TMETN>BTTN>NG,这与扩散系数的顺序在逻辑上是一致的,即NG分子最小、最容易在聚合物大分子孔洞中发生跳跃,BTTN次之,TMETN最难。

综上,从“分子间相互作用”、“体系的自由体积分数”、“增塑剂分子的尺寸”三个方面讨论了增塑剂扩散

表4 体系的自由体积分数

Table 4 Fractional free volume of systems

systems	free volume/ \AA^3	cell volume/ \AA^3	fractional free volume
NG/PEG/N-100	3616.10824	25499.04724	0.14181
BTTN/PEG/N-100	3631.12538	26031.71138	0.13949
TMETN/PEG/N-100	3905.54280	26907.49580	0.14515

性能的微观机理,在 TMETN/PEG/N-100 体系中,体系相容性最好、TMETN 分子尺寸最大,这两方面都加大了扩散的难度,但同时该体系的自由体积分数也最大,这方面会促进扩散的发生,最终在三种因素的综合作用下, TMETN 的扩散系数还是最小的;在 NG/PEG/N-100 体系中,体系的相容性最差、NG 的分子尺寸最小、体系的自由体积分数较 BTTN/PEG/N-100 的大,这三种因素均导致 NG 的扩散系数比 BTTN 的大。

3.3 温度对 TMETN 扩散性能的影响

3.3.1 温度对体系相容性的影响

根据推进剂储存、使用及固化等条件,比如北方冬天低温可达 0 °C,常温是 25 °C,固化温度大约为 50 °C,所以选取 0、25、40、50 °C,分析 TMETN/PEG/N-100 体系中 TMETN 的扩散系数,采集的 MSD 随时间变化曲线如图 8,并以图 8 为根据、经过拟合得到扩散系数,将扩散系数列于表 5。不同温度下扩散系数的变化如图 9 所示。

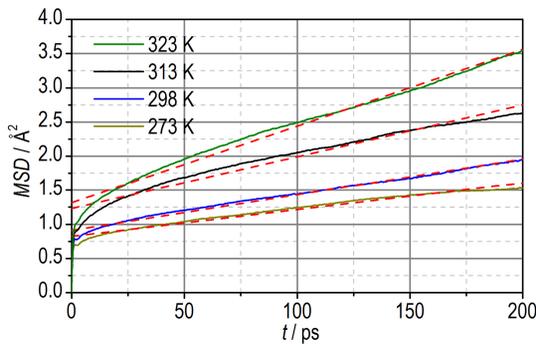


图 8 不同温度下 TMETN 均方位移随时间的变化曲线
Fig.8 Mean-square displacement (MSD)-t curves of plasticizers at various temperatures

表 5 不同温度下增塑剂 TMETN 的均方位移-时间曲线的斜率及对应的扩散系数

Table 5 The slopes of MSD-t curves and the diffusion coefficient of TMETN at various temperatures

T/K	slope	diffusion coefficient/ $m^2 \cdot s^{-1}$
273	0.00433	7.2167×10^{-12}
298	0.00523	8.7167×10^{-12}
313	0.00759	12.6500×10^{-12}
323	0.01123	18.7167×10^{-12}

由表 5 和图 9 可见,随着温度升高,扩散系数先缓慢增加、后剧烈增加,即温度越高、扩散系数增加的速率越大,这与文献[23]中的规律一致、也与高温加速老化的规律一致;常温 298 K 时扩散系数为低温 273 K 的 1.2 倍左右;固化温度 323 K 时的扩散系数大约为常

温 298 K 时扩散系数的 2 倍,这解释了为何增塑剂在固化过程中已发生较大的迁移^[30]。

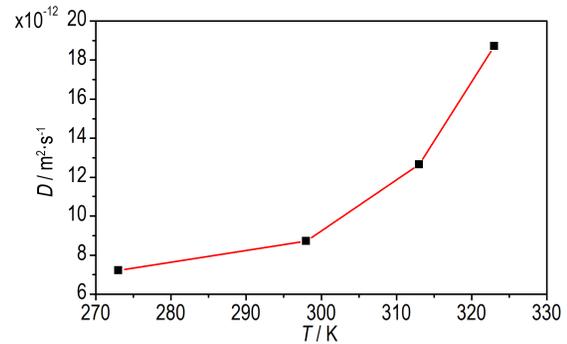


图 9 不同温度下扩散系数的变化
Fig.9 The diffusion coefficient at various temperatures

进一步分析不同温度下 TMETN 中硝基 O 原子与 PEG 中 H 原子间的氢键作用,为了便于比较各温度下氢键的峰值和位置,将 273, 298, 313, 323 K 条件下的径向分布函数曲线均置于图 10 中。不同温度下氢键作用的位置及峰值见表 6。

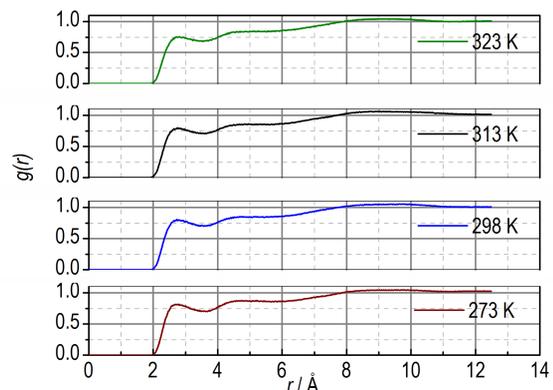


图 10 不同温度下 TMETN 与 PEG 间 H—O 原子的径向分布函数曲线
Fig.10 Curves for radial distribution functions between plasticizer(O) and PEG(H) at various temperatures

表 6 不同温度下氢键作用的位置及峰值

Table 6 Location and peak of hydrogen bond interaction at various temperatures

T/K	location/Å	peak
273	2.69	0.81810
298	2.73	0.80356
313	2.75	0.79890
323	2.81	0.75830

由图 10 和表 6 可见,随着温度升高, TMETN 与 PEG 原子间氢键作用峰的位置后移、峰值变低,这说明高温使增塑剂与黏合剂间的相互作用变弱,这导致了

TMETN 更容易发生扩散。

3.3.2 温度对体系自由体积分数的影响

由表 7 可见,随着温度升高, TMETN/PEG/N-100 体系的自由体积分数变大,说明高温使聚合物的活动性增强、分子间距离增加,这给增塑剂提供了更大的活动空间,在宏观上表现为聚合物的溶胀度提高^[23];并且温度的升高也会增加小分子的动能,即小分子的跳跃能力变强,这均使增塑剂更易发生扩散。

表 7 不同温度下体系的自由体积分数

Table 7 Fractional free volume for systems at various temperatures

T / K	free volume/ \AA^3	cell volume/ \AA^3	fractional free volume
273	3510.4250	26507.8410	0.13243
298	3905.5428	26907.4958	0.14515
313	3934.9522	26918.0032	0.14618
323	4401.1372	27421.2252	0.16050

3.4 增塑比对 TMETN 扩散性能的影响

根据 NEPE 推进剂中增塑剂的含量,研究了在常温 298 K 条件下,增塑比为 2.5、2.8、3 时 TMETN 的扩散性能^[31],得到 $MSD-t$ 曲线拟合斜率及扩散系数(表 8)。

表 8 增塑剂 TMETN 的均方位移-时间曲线斜率及对应的扩散系数

Table 8 Slopes of $MSD-t$ curves and the diffusion coefficients of TMETN

plasticization ratio	slope	diffusion coefficient/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
2.5	0.00523	8.717×10^{-11}
2.8	0.00441	7.350×10^{-11}
3.0	0.00368	6.133×10^{-11}

由表 8 可见,随着增塑比的增加, TMETN 扩散系数在减小,为了观察增塑比对体系形态分布的影响,采用 MesoDyn 进行了 1000 μs 的介观动力学模拟,得到 TMETN 等密度图及有序度参数。由图 11 可见,随着增塑比的增加,组分发生同相归并的程度变小。由图 12 可见, TMETN 的有序度参数减小、体系的熵增减小,所以体系相容性变好,这是 TMETN 的扩散系数减小的一个原因;此外有研究表明^[23],随着增塑剂含量的增加,大量的增塑剂会导致高分子网络收缩、使得增塑剂在孔隙中发生有效跳跃的难度变大、从而使扩散系数减小,这一点在达到其共容增塑极限后更为明显。

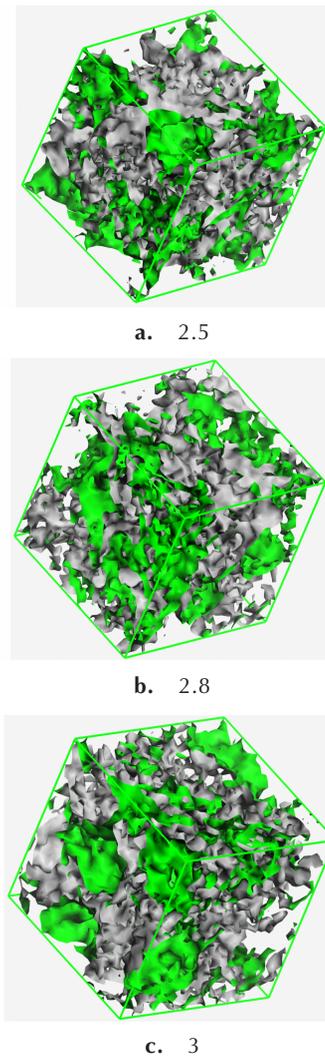


图 11 不同增塑比条件下 TMETN 的等密度图

Fig.11 The isosurface of the density fields for TMETN at various plasticization ratios

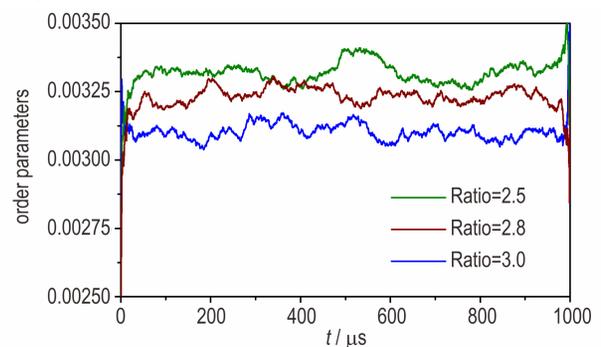


图 12 不同增塑比条件下 TMETN 的有序度参数

Fig.12 The order parameters for TMETN at various plasticization ratios

4 结论

(1) 增塑剂在 PEG/N-100 中的扩散系数大小顺

序为: NG>BTTN>TMETN, 这说明含能钝感增塑剂 TMETN 具有较强地抗扩散能力, 可以进一步研究将其代替或部分代替 NG、应用于 NEPE 推进剂中。

(2) 从增塑剂与黏合剂的分子间相互作用、体系的自由体积分数和增塑剂分子的尺寸三个方面分析了增塑剂扩散性能的微观机理, 在三个增塑体系中, TMETN 与 PEG/N-100 的分子间相互作用最强、体系的自由体积分数最大、TMETN 分子的尺寸最大, 各因素综合作用导致了 TMETN 的扩散系数最小。

(3) 随着温度升高, TMETN 扩散系数先缓慢增加、后剧烈增加, 这与高温加速老化的规律一致; 固化温度 323 K 时的扩散系数为常温 298 K 时的 2 倍左右, 这在一定程度上解释了“增塑剂在固化过程中已发生较大迁移”的现象; 从微观角度来解释扩散系数增大的原因为: 高温导致 TMETN 与 PEG 的原子间氢键作用减弱、体系的自由体积分数变大。

(4) 随着增塑比增加, TMETN 扩散系数减小, 介观动力学研究表明“体系的有序度参数减小、体系相容性变好”是其中的原因之一。

参考文献:

- [1] 张兴高. HTPB 推进剂贮存老化特性及寿命预估研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.
ZHANG Xing-gao. Study on the aging properties and storage life prediction of HTPB propellant[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009.
- [2] 杜芳. 端面燃烧推进剂中增塑剂迁移的影响因素研究[C]//第六届含能材料与钝感弹药技术学术研讨会论文集. 成都, 2014.
DU Fang. Study on the influencing factors of migration of plasticizer in end-burning propellant[C]//Proceedings of the 6th Symposium on energetic materials and insensitive ammunition technology, Chengdu, 2014.
- [3] 杨钊飞, 赵凤起, 李鑫. 含能材料相容性评定方法研究进展[J]. 四川兵工学报, 2015, 36(3): 141-146.
YANG Zhao-fei, ZHAO Feng-qi, LI Xin. Research progress on methods of evaluating of energetic materials compatibility[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2015, 36(3): 141-146.
- [4] 刘戎, 干效东, 何德伟, 等. BDNPF/A 增塑剂向衬层和绝热层中的迁移[J]. 火炸药学报, 2012, 35(5): 65-69, 78.
LIU Rong, GAN Xiao-dong, HE De-wei, et al. Migration of BDNPF/A plasticizer in liner and insulation[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 65-69, 78.
- [5] 张崇民, 赵小锋, 付小龙, 等. 分子动力学模拟在推进剂组份物理化学性能研究中的应用进展[J]. 火炸药学报, 2018, 41(6): 531-542.
ZHANG Chong-min, ZHAO Xiao-feng, FU Xiao-long, et al. Progress in the application of molecular dynamics simulation in the study of physical and chemical properties of propellant components[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(6): 531-542.
- [6] 黄志萍, 谭利敏, 曹庆玮, 等. NEPE 推进剂/衬层/绝热层界面迁移组分定量分析[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 330-334.
HUANG Zhi-ping, TAN Li-min, CAO Qing-wei, et al. Quantitative analysis of migrating components in interface of NEPE propellant/liner/insulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 330-334.
- [7] 吴丰军, 彭松, 池旭辉, 等. NEPE 推进剂/衬层粘接界面 XPS 表征[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(2): 192-196.
WU Feng-jun, PENG Song, CHI Xu-hui, et al. XPS characterization of NEPE propellant/line bondline[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(2): 192-196.
- [8] 郭翔, 张清杰, 翟鹏程, 等. NEPE 推进剂/衬层界面化学组成的 XPS 分析[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(1): 45-51.
GUO Xiang, ZHANG Qing-jie, ZHAI Peng-cheng, et al. XPS analysis of the chemical compositions of NEPE propellant / liner interface[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(1): 45-51.
- [9] 王欢, 孙治丹, 张常山, 等. 固体推进剂组分相容性的分子动力学模拟[J]. 火炸药学报, 2016, 39(5): 69-73.
WANG Huan, SUN Zhi-dan, ZHANG Chang-shan, et al. Molecular dynamics simulation on compatibility of components in solid propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives&Propellants*, 2016, 39(5): 69-73.
- [10] 王晓, 姚大虎, 白森虎, 等. NG 在聚氨酯中扩散性能的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 594-598.
WANG Xiao, YAO Da-hu, BAI Sen-hu, et al. Molecular dynamics simulation of the diffusion behaviors of NG in polyurethane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 594-598.
- [11] 朱伟, 刘冬梅, 肖继军, 等. NEPE 推进剂/衬层结构-性能 MD 模拟(II)——复杂体系组分分子迁移和配方设计示例[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(5): 678-683.
ZHU Wei, LIU Dong-mei, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation of the structures and properties of NEPE propellant / liner (II) — Demonstrating component molecule migrating and formulation for complex system[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(5): 678-683.
- [12] Ingvar Wallace, Duane Blue. Insensitive munitions aluminized propellant for tactical boosters [C]//NDIA IM Symposiums, 2000: 286-294.
- [13] 付小龙, 樊学忠. 钝感推进剂配方研究及发展趋势[J]. 火炸药学报, 2014, 37(5): 1-8.
FU Xiao-long, FAN Xue-zhong. Research and development trends of insensitive solid propellant formulation[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(5): 1-8.
- [14] Thomas J R. Coupled radiation conduction heat transference ramic liners diesel engines[J]. *Numerical Heat Transfer, Part A*, 1992, 21: 109-122.
- [15] Kimura E, Oyumi Y. Insensitive munitions and combustion characteristics of GAP/AN composition propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 121(5): 271.
- [16] 虞振飞. 高能固体推进剂相关组份物理相容性的分子模拟研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
YU Zhen-fei. Investigation of physical compatibility of related components in novel high energy solid propellant by molecular simulation[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [17] 黄锐, 姚维尚, 谭惠民. 叠氮纤维素结构和溶度参数的分子模拟[J]. 含能材料, 2008(4): 446-449.
HUANG Rui, YAO Wei-shang, TAN Hui-min. Molecular dynamics simulation of solubility parameter of azide binders and nitrate ester[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Han-*

- neng Cailiao), 2008(4): 446-449.
- [18] Esra Kucukpinar, Pemra Doruker. Molecular simulations of small gas diffusion and solubility in copolymers of styrene [J]. *Polymer*, 2003, 44(12): 3607-3620.
- [19] Basconi J E, Shirts M R. Effects of temperature control algorithms on transport properties and kinetics in molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(7): 2887-2899.
- [20] 赵贵哲, 冯益柏, 付一政, 等. 端羟基聚丁二烯/增塑剂混合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]. *Journal of Chemistry*, 2009, 67(19): 2233-2238.
- [21] 陈思彤, 董可海, 唐岩辉, 等. PEG/增塑剂混合物相容性的分子动力学模拟和介观模拟 [J]. 含能材料, 2020, 28(4): 308-316.
CHEN Si-tong, DONG Ke-hai, TANG Yan-hui, et al. Molecular dynamic simulations and mesoscopic dynamic Simulations on the compatibility of PEG/plasticizer blends [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(4): 308-316.
- [22] Rachid H, Lussier L S, Ringuette S. On the correlation between miscibility and solubility properties of energetic plasticizers / polymerblends: Modeling and simulation studies [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(4).
- [23] 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.
- [24] 李红霞, 强洪夫, 李新其, 等. HTPB推进剂中增塑剂扩散系数计算 [J]. 固体火箭技术, 2012, 35(3): 387-390, 404.
LI Hong-xia, QIANG Hong-fu, LI Xin-qi, et al. Measurement of diffusion coefficient of plasticizer in HTPB propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(3): 387-390, 404.
- [25] Lv H L, Wang B G, Yang J C. A group contribution-based model to predict organic solvent diffusivities in amorphous rubbery polymers [J]. *Polymers Journal*, 2007, 39: 1167-1171.
- [26] 于艳春, 朱伟, 肖继军, 等. 四组分高能体系结合能和力学性能分子动力学模拟 [J]. 化学学报, 2010, 68(12): 1181-1187.
YU Yan-chun, ZHU Wei, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation of binding energies and mechanical properties of energetic systems with four components [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(12): 1181-1187.
- [27] Clancy T C, Putz M. Mixing of isotactic and syndiotactic polypropylenes in the melt [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(25): 9452-9463.
- [28] Akten E D, Mattice W L. Monte carlo simulation of head-to-head, tail-to tail polypropylene and its mixing with polyethylene in the melt [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(10): 3389-3395.
- [29] Gestoso P, Brisson J. Towards the simulation of poly(vinyl-phe-nol)/poly(vinyl methylether) blends by atomistic molecular modelling [J]. *Polymer*, 2003, 44(8): 2321-2329.
- [30] 尹华丽, 李东峰, 张纲要, 等. 丁羟推进剂粘接体系中的组分迁移 [J]. 固体火箭技术, 2007(5): 416-419.
YIN Hua-li, LI Dong-feng, ZHANG Gang-yao, et al. Ingredient migration in the bond system of HTPB propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007(5): 416-419.
- [31] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015: 11, 62, 218.
TAN Hui-min. The chemistry and technology of solid rocket propellant [M]. Beijing: Beijing institute of technology press, 2015: 11, 62, 218.

Micro and Mesoscopic Simulations on Diffusion Behaviors of Plasticizers in PEG/N-100

CHEN Si-tong¹, DONG Ke-hai², WANG Xin², PEI Li-guan², KONG Ling-ze², XIA Cheng²

(1. College of Weaponry Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China; 2. College of Coast Defense Arm, Naval Aviation University, Yantai 264001, China)

Abstract: The diffusion coefficients and mechanisms of NG (nitroglycerin), BTTN (1, 2, 4-butanetriol trinitrate) and TMETN (trimethylolethane trinitrate) in PEG/N-100 (polyethylene glycol/curing agent) were studied by molecular simulations. The order of diffusion coefficients is NG > BTTN > TMETN. By comparing the three systems, the weakest diffusion of TMETN was attributed to the following two aspects: firstly, the strongest binding force between TMETN and PEG/N-100 as well as the weakest self aggregation ability of PEG/N-100 in the system; secondly, the largest size of TMETN among the three plasticizer systems. The effects of temperature and plasticization ratio on the diffusion properties of TMETN were investigated. With the increasing temperature, the diffusion coefficient of TMETN increased slowly at first and then sharply, which was consistent with the law of accelerated aging at high temperature; the position of hydrogen bond moved backward and the peak value decreased owing to the high temperature, suggesting the weakened interaction between plasticizer and binder; meanwhile, the fractional free volume of system increased. With the increase of plasticization ratio (2.5, 2.8, 3), the diffusion coefficient of TMETN decreased. Mesoscopic studies showed that the improvement of compatibility was one of the reasons.

Key words: nitrate plasticized polyether (NEPE) propellant; plasticizer; trimethylol ethane trinitrate (TMETN); diffusion coefficient; molecular simulations

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019221

(责编: 王艳秀)