

文章编号:1006-9941(2021)11-1089-10

三种胺类防老剂对丁羟聚氨酯老化防护机理的分子模拟

赖帅光¹,董可海¹,孔令泽¹,夏成¹,陈思彤²,肖云东¹

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

摘要: 为探究三种不同防老剂 *N*-(1,3-二甲基)丁基-*N'*-苯基对苯二胺(4020)、*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺(4010NA)、*N*-苯基-2-萘胺(D)在丁羟聚氨酯(HTPB-TDI)体系中的防老机理与防老性能优劣,采用量子力学(QM)模拟、分子动力学(MD)模拟、蒙特卡洛(MC)模拟分别对HTPB-TDI体系与各组分的解离自由能、扩散系数、溶度参数与渗透系数进行了计算。结果表明:三种防老剂的解离自由能大小顺序为 $\Delta G_D > \Delta G_{4010NA} > \Delta G_{4020}$,并且均小于HTPB-TDI的最小解离自由能 $345.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明三种防老剂均能优先与HTPB-TDI中的活性自由基反应并且减缓HTPB-TDI中自由基连锁反应的进行;防老剂4020的扩散系数及其与HTPB-TDI的溶度参数差值最小,说明防老剂4020迁移能力差且与HTPB-TDI相容性好,从而能在HTPB-TDI中稳定均匀存在;氧气在三种丁羟聚氨酯-防老剂体系中的渗透系数大小顺序为 $P_{\text{HTPB-TDI/D}} > P_{\text{HTPB-TDI/4010NA}} > P_{\text{HTPB-TDI/4020}}$,表明防老剂D的阻氧能力最差。综合三种防老剂的化学反应难易程度、迁移性大小、相容性优劣以及氧气的渗透性好坏,可得三种防老剂的防老性能优劣为 $4020 > 4010NA > D$ 。

关键词: 分子模拟;丁羟聚氨酯(HTPB-TDI);防老剂;解离自由能;迁移性;相容性;渗透性

中图分类号:TJ55;O63

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021036

1 引言

丁羟聚氨酯(HTPB-TDI)主要由高分子预聚物端羟基聚丁二烯(HTPB)和固化剂二异氰酸酯(TDI)固化反应交联而成,常用作复合固体火箭推进剂的粘合剂^[1]。与其它高分子材料一样,丁羟聚氨酯材料在使用与贮存过程中受热、氧等因素的作用会发生一系列物理化学老化,从而导致推进剂使用性能下降,进而影响固体火箭发动机的可靠性与安全性,因此研究如何延缓丁羟聚氨酯材料的老化对延长固体火箭发动机的寿命尤为重要^[2]。

提高丁羟聚氨酯贮存性能、延缓其老化的方法有很多,选用优质的防老剂便是当前改善丁羟聚氨酯贮存老化性能的重要技术途径之一^[3]。李旭昌等^[4-6]通

过加速老化试验研究了丁羟聚氨酯的老化机理与老化性能,分析发现其老化主要是由氧化交联与降解断链引起的,并且防老剂能够减缓丁羟聚氨酯粘结体系的老化。虽然利用试验法可以从宏观性质去反推老化作用机理,但反应过程中分子水平上的结构变化和微观性质却很难用实验手段得到,因此,采用计算机模拟研究很有必要。近年来,分子模拟作为一种有价值的理论工具,已经被用来预测不同材料在不同尺度上的动力学和量子力学性质。杜仕国等^[7-8]利用分子模拟方法对HTPB-TDI的老化机理及增塑剂在HTPB-TDI粘结体系中的迁移等问题进行了研究。郑玮等^[9-11]也以实验为基础,结合分子模拟多尺度分析方法,对橡胶的热氧老化、防老剂的选取及防老机理进行了探究。但是目前尚未见防老剂在HTPB-TDI体系中的选取及防老机理的相关分子模拟研究。

为进一步探索HTPB-TDI体系中防老剂的防老机理,研究不同防老剂的防老性能优劣,以为固体推进剂的防老剂选择提供依据。本研究利用分子动力学(MD)与量子力学(QM)等模拟方法^[12-14],在COMPASS II力场^[15]下,首先对三种胺类防老剂 *N*-(1,3-二甲基)丁基-*N'*-苯基对苯二胺(4020)、*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯

收稿日期:2021-02-09;修回日期:2021-04-21

网络出版日期:2021-07-07

基金项目:武器装备预先研究项目基金(51328050101)

作者简介:赖帅光(1996-),男,硕士研究生,主要从事固体火箭发动机使用工程研究。e-mail:949433990@qq.com

通信联系人:董可海(1973-),男,教授,主要从事固体火箭发动机使用工程研究。e-mail:dkh1973@sina.com

引用本文:赖帅光,董可海,孔令泽,等.三种胺类防老剂对丁羟聚氨酯老化防护机理的分子模拟[J].含能材料,2021,29(11):1089-1098.

LAI Shuai-guang, DONG Ke-hai, KONG Ling-ze, et al. Molecular Simulation of Three Kinds of Amine Antioxidants on the Aging Protection Mechanism of Hydroxyl-terminated Polybutadiene Polyurethane[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(11):1089-1098.

二胺(4010NA)、*N*-苯基-2-萘胺(D)与HTPB-TDI的解离自由能进行计算,比较三种防老剂与HTPB-TDI之间的解离能力强弱,然后对三种防老剂在HTPB-TDI中的均方位移、扩散系数、溶解度参数之差等进行计算,进一步比较三种防老剂的迁移性与相容性优劣,接着计算了氧气在不同丁羟聚氨酯-防老剂体系中的渗透系数,判断不同防老剂的阻氧能力强弱,最后综合几种影响因素判断防老剂防护性能优劣。

2 模型构建与模拟细节

2.1 模型构建与分子动力学(MD)模拟

利用Materials Studio中Visualizer模块分别构建HTPB-TDI、4020、4010NA、D与O₂分子模型。针对分子模拟研究对象及获取参数的不同,需要构建10种不同的模拟体系,模拟体系内各组分比例如表1所示。

为使模拟体系能够尽可能的代表真实材料,将HTPB-TDI分子链段的聚合度设置为50,其中重复单元由1,4顺式丁二烯、1,2乙炔基、1,4反式丁二烯构成,重复单元数量之比 $x:y:z=10:10:30$ ^[16]。HTPB-TDI链段与三种防老剂分子的结构式如图1所示。

参照真实配方中HTPB-TDI与防老剂比例100:1,设置放入的防老剂个数与HTPB-TDI链条数。同时为保证相同质量的HTPB-TDI接触的O₂量相近,按照 $N_{O_2}:N_{repeat\ unit}=0.04:1$ 设置不同模拟体系中 N_{O_2} 的值^[17]。

根据表1所示模拟体系内分子与分子链的种类及数量,通过Amorphous Cell模块构建指定密度、HTPB-TDI分子链数、防老剂与O₂分子个数的三种周期性单元格,因三种防老剂参与模型构建步骤相同,此处仅展示防老剂4020参与的模型构造过程,具体模型构造过程如图2所示。

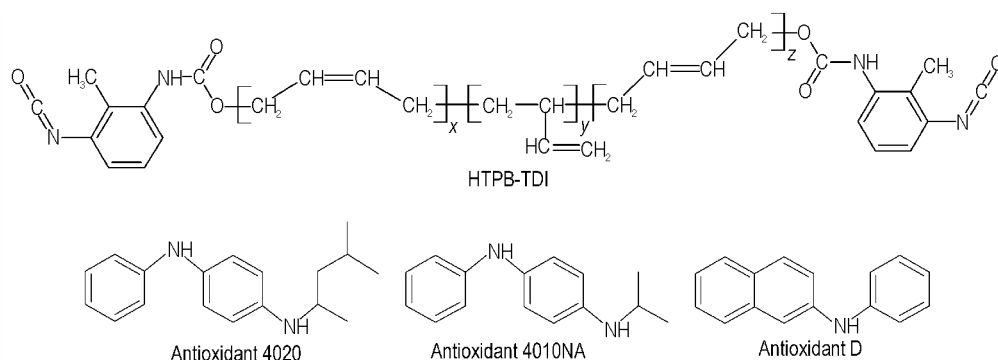


图1 HTPB-TDI与三种防老剂(4020、4010NA、D)的结构式

Fig.1 Structural formula of HTPB-TDI and three antioxidants (4020, 4010NA, D)

表1 模拟体系内分子与分子链的种类及数量

Table 1 The species and number of molecules and molecular chains in the simulated system

model system	$N_{repeat\ unit}$	$N_{antioxidant}$	N_{O_2}	$\frac{m_{HTPB-TDI}}{m_{antioxidant}}$	$\frac{N_{O_2}}{N_{repeat\ unit}}$
HTPB-TDI	50×5				
4020		50			
4010NA		50			
D		50			
HTPB-TDI/4020	50×9	1		100:0.97	
HTPB-TDI/4010NA	50×7	1		100:1.05	
HTPB-TDI/D	50×7	1		100:1.02	
HTPB-TDI/4020/O ₂	50×9	1	18		0.04:1
HTPB-TDI/4010NA/O ₂	50×7	1	14		0.04:1
HTPB-TDI/D/O ₂	50×7	1	14		0.04:1

Note: $N_{repeat\ unit}$ is the total number of butadiene repeating units. $N_{antioxidant}$ is the total number of antioxidant molecules. N_{O_2} is the total number of O₂ molecules. $\frac{m_{HTPB-TDI}}{m_{antioxidant}}$ is the mass ratio of HTPB-TDI and antioxidant in the simulation system.

利用Forcite模块进行结构优化,获得能量最低的局部最优构型,然后进行10次NPT系综晶胞退火处理,退火初始温度为298 K,中间温度为598 K,最后再返回到298 K,其中每次退火循环时间为1000 fs,在结果中选取并输出能量最低构型。整个优化过程都在COMPASS II力场下完成,计算精度采用Ultra-fine标准。分子动力学模拟首先利用NVT系综进行500 ps的动力学松弛,然后利用NPT系综进行动力学计算,该动力学平衡过程运行持续1 ns,前0.4 ns用来稳定,后0.6 ns每1 ps收集一次数据,以预测相应的性质。在动力学模拟整个过程中,分别采用Ewald^[18]与Atom-based^[19]方法计算静电力与范德华力,温度和压力分别由Andersen方法^[20]与Berendsen方法^[21]来控制,利用Verlet速度时间积分法对牛顿运动方程进行积分,时间步长为1 fs。

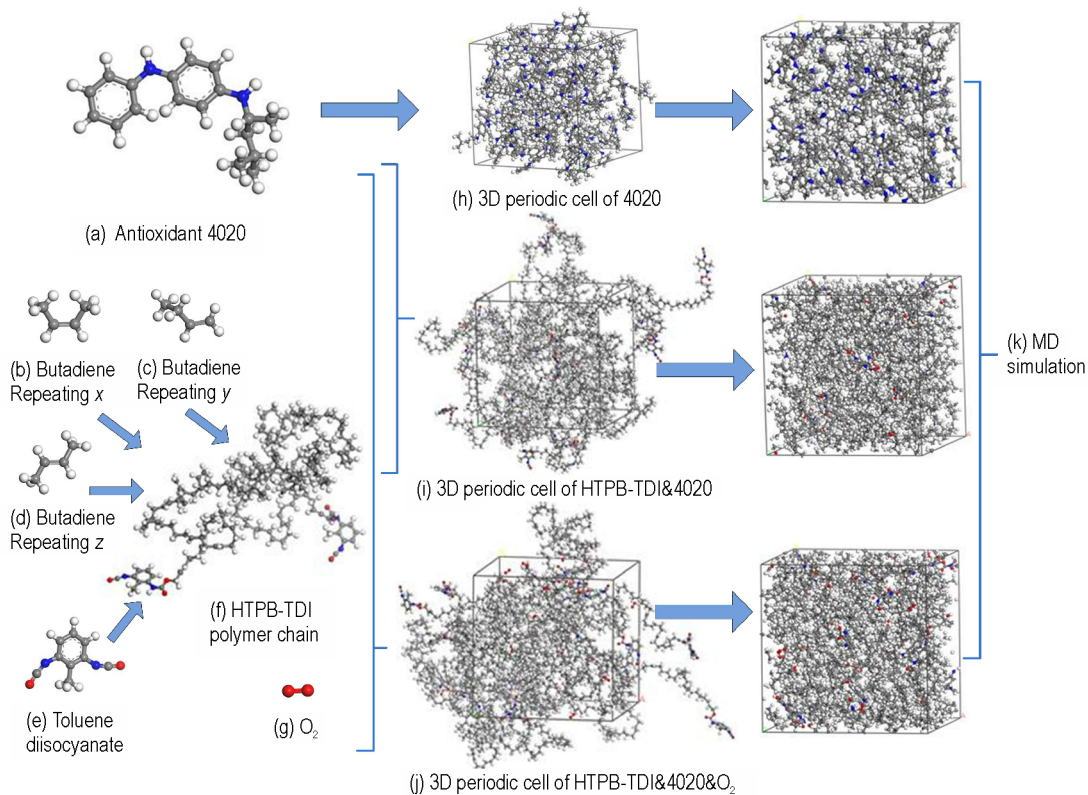


图2 构建三种晶胞计算模型的全过程

Fig.2 The whole process of constructing three kinds of unit cell calculation models

2.2 量子力学(QM)模拟

在MD结构优化弛豫的基础上,利用DMol3模块完成QM模拟。QM模拟基于密度泛函理论(DFT),该理论表明多粒子系统的所有基态特性都是其电荷密度的函数^[22]。在DFT中,首先要解基本方程Kohn-Sham(KS),选取广义梯度近似(GGA)^[23]下的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函来近似处理KS方程中的交换相互势。采用All Electron核处理法,对核心不作特殊处理,仅对KS方程中的外势进行近似处理,该方法适用于原子序数在36(Kr)以下的原子。同时,采用附加偏振函数(TNP)增广的三重数值原子轨道作为基集,自由基的多重性设为双重态。为了确保所有的结构都得到充分的优化,自洽场(SCF)程序的收敛质量设置为 10^{-6} au,将其他收敛质量都设置为fine。

2.3 蒙特卡洛(MC)模拟

在MD结构优化弛豫的基础上,利用Sorption模块进行氧气分子吸附等温线计算,使用Metropolis方法计算在聚合物网络中随机添加、删除和移动氧气分子概率。在Sorbates中添加氧气分子,设置吸附的起始与终止压力分别为0.1 kPa和200 kPa,收敛质量为 1×10^6 。统计氧气分子被接受的总概率并选择计算得

到的氧气分子吸附平衡浓度,通过Peng-Robinson方程^[24]将横坐标分子逸度转化为对应压力,便可得到设定温度下的氧气分子吸附等温线。

3 结果与讨论

3.1 防老剂的化学防护机制

研究发现,HTPB-TDI材料在老化过程中发生的性能变化,主要是两种微观化学反应引起的:一是氧在热的作用下攻击HTPB-TDI网链中的叔碳原子,形成自由基从而产生断链;二是HTPB-TDI网链之间的交联反应,包括自由基连锁反应中产生的活性自由基如过氧自由基与烷氧自由基等之间的交联以及C=C双键被氧化形成的活性自由基之间的交联^[7,25-26]。HTPB-TDI发生降解断链与氧化交联的一系列过程^[3,7]如图3所示。

链引发阶段,HTPB-TDI链RH直接裂解产生新的自由基R·与·H,或被氧化形成氢的过氧化物从而分解为自由基RO·与·OH。起始自由基形成后,后续链增长与转移等一系列连锁反应就会快速进行,最终自由基间的相互结合即为链的终止阶段,至此HTPB-TDI便完成了通过自由基的反应导致的降解与交联老化,同

表2 分子与自由基在0 K下的E与298 K下的 $G_{corr}^{298 K}$ 、 $G^{298 K}$

Table 2 E at 0 K, $G_{corr}^{298 K}$ and $G^{298 K}$ at 298 K for molecules and free radicals

structure	E/kJ·mol ⁻¹	$G_{corr}^{298 K}$ /kJ·mol ⁻¹	$G^{298 K}$ /kJ·mol ⁻¹
H·	-1303.246	0	-1303.246
HTPB-TDI(1,4 cis)	-412357.081	203.309	-412153.772
HTPB-TDI·(1,4 cis-a)	-410671.039	166.138	-410504.901
HTPB-TDI·(1,4 cis-b)	-410584.268	169.502	-410414.766
HTPB-TDI(1,2)	-412345.851	204.313	-412141.538
HTPB-TDI·(1,2-c)	-410588.545	164.607	-410423.938
HTPB-TDI·(1,2-d)	-410674.207	300.365	-410373.842
HTPB-TDI·(1,2-e)	-410573.831	165.511	-410408.321
HTPB-TDI·(1,2-f)	-410552.674	167.661	-410385.013
HTPB-TDI(1,4 trans)	-412361.787	203.874	-412157.914
HTPB-TDI·(1,4 trans-g)	-410674.205	170.456	-410503.749
HTPB-TDI·(1,4 trans-h)	-410587.582	167.670	-410419.913
4020	-2124425.430	856.444	-2123568.986
4020·(i)	-2122771.229	818.641	-2121952.587
4020·(j)	-2122751.265	818.344	-2121932.920
4010NA	-1815091.342	653.976	-1814437.366
4010NA·(k)	-1813435.275	615.257	-1812820.018
4010NA·(l)	-1813418.340	617.609	-1812800.731
D	-1763565.073	522.151	-1763042.922
D·(m)	-1761889.512	485.938	-1761403.574

Note: E is the total electron energy at 0 K; $G_{corr}^{298 K}$ is the energy correction value at 298 K; and $G^{298 K}$ is the Gibbs free energy at 298 K.

表3 298 K条件下HTPB-TDI与三种防老剂的 $\Delta G^{298 K}$

Table 3 $\Delta G^{298 K}$ of HTPB-TDI with three kinds of antioxidants under the condition of 298K

dissociation position	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
$\Delta G^{298 K}$ (kJ·mol ⁻¹)	345.63	435.76	414.35	464.45	429.97	453.28	350.92
dissociation position	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)	
$\Delta G^{298 K}$ (kJ·mol ⁻¹)	434.76	313.15	332.82	314.10	333.39	336.10	

Note: $\Delta G^{298 K}$ is the free energy of dissociation reaction at 298 K.

由表3可知,HTPB-TDI在(a)与(g)键位断裂所需自由能都小于(a)-(h)中其他键位,表明在(a)与(g)键位更易发生解离,同时三种防老剂在(i)-(m)键位的断键所需自由能都小于(a)与(g)键位,说明防老剂可先于HTPB-TDI发生解离,由此可得,防老剂解离所得活泼氢自由基可与R·等竞争优先同HTPB-TDI中的活性自由基反应,并且减缓自由基连锁反应的进行,从而发挥防护作用。4020与4010NA均含有两个可解离N-H键且4020的解离自由能稍低一些,两者在(i)与(k)键位断键所需自由能更低,表明4020解离能力略强于4010NA且两种防老剂更易在(i)与(k)键位解离生成活泼氢自由基,发挥防护作用。每个D分子仅含有一个可解离N-H键,且解离所需自由能大于(i)-(l)键位,表明其解离能力弱于前两种防老剂。从

结构差异角度分析,不同的取代基会因为空间位阻大小及给电子能力的不同对胺类防老剂的防护效果产生影响^[30],4020与4010NA分子结构十分接近,在(l)键位和(j)键位的取代基也同为异丁基,但是(l)键位所连取代基团稍大于(j)键位导致位阻效应增加同时给电子能力较大,因而4020的防护效果应该稍强一些。同时4020与4010NA取代基团中的异丁基及甲基的给电子能力比D中的苯基大,导致氨基上的活泼氢更易解离,因而防护性能也要明显优于D。综上所述,三种防老剂的防护能力应为,4020稍强于4010NA且两者效果都明显优于D,与沈云初等^[31-32]实验结论相对应。

考虑到导弹舰载值班环境南北海域温度差别与复合固体推进剂性能实验需要,我们扩展了 $\Delta G^{certain K}$ 的模拟温度为250~350 K,温度间隔25 K,HTPB-TDI与

三种防老剂的键解离自由能随温度变化情况如图6所示。

如图6所示,在250~350 K范围内,随着温度的升高HTPB-TDI与三种防老剂的键解离自由能大小均未发生明显变化,在HTPB-TDI的(a)-(h)键位中(a)的解离能最小,同时三种防老剂在(i)-(m)键位的解离自由能均小于(a),由此可得,三种防老剂均可与HTPB-TDI解离所得R·等竞争优先与活性自由基反应并且减缓HTPB-TDI自由基连锁反应的进行,从而发挥防护作用。三种防老剂中4020的解离自由能最小,D的解离自由能最大,因而防护能力4020最强,D最弱,与在298 K下所得模拟结果一致。

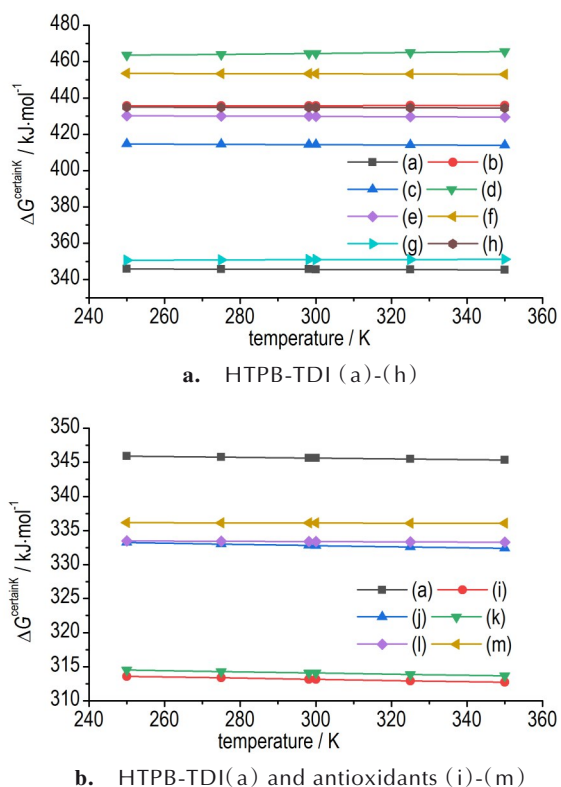


图6 250~350 K下 HTPB-TDI (a)-(h) 键位、三种防老剂 (i)-(m) 键位的解离自由能

Fig.6 $\Delta G^{\text{certainK}}$ for bonds in HTPB-TDI at positions (a) to (h) and three kinds of antioxidant at positions (i) to (m) at 250 K to 350 K

3.2 防老剂在 HTPB-TDI 中的迁移性

防老剂的迁移性也是影响其作用效果的一个重要因素,防老剂的迁移性越大,其越不容易在机体内稳定存在,防老剂大量迁移到机体表面可导致喷霜现象,从而造成防老剂的损失。均方位移(MSD)可以用来研究分子的迁移率^[33],MSD定义为:

$$MSD = \left\langle \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad (3)$$

式中, $r_i(0)$ 为*i*原子在*r*体系中的初始位置, $r_i(t)$ 为*i*原子经过时间*t*后在*r*体系中的位置。

通过MD模拟分析防老剂分子运动轨迹,得出MSD随时间变化曲线如图7所示。

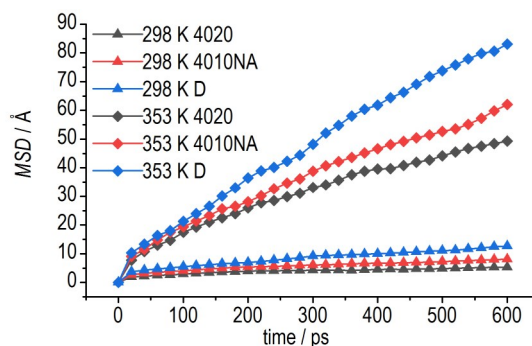


图7 298 K与353 K条件下4020、4010NA和D在HTPB-TDI体系的均方位移

Fig.7 MSD for 4020, 4010NA, and D in HTPB-TDI at 298 K and 353 K

由图7可知,同一温度下,防老剂的均方位移随着时间的增加而增大,且三种防老剂的均方位移大小顺序有 $MSD_D > MSD_{4010NA} > MSD_{4020}$ 。同时防老剂在353 K下的均方位移要比298 K条件下大。由此可知,三种防老剂中D的迁移性最大,4020的迁移性最小,且防老剂分子在高温下迁移性更强。

为了定量描述三种防老剂在HTPB-TDI整个温度使用范围内的迁移率,引入爱因斯坦方程计算防老剂分子的扩散系数(D)^[34]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2 \right\rangle = \frac{MSD}{6t} = \frac{s}{6} \quad (4)$$

式中, s 是MSD作为时间函数的斜率, $m \cdot s^{-1}$ 。

扩大三种防老剂的MSD的模拟温度范围为250~350 K后,计算其扩散系数 D ,如图8所示。

由图8可知,随着温度的升高三种防老剂的扩散系数也都随之增大,且同一温度下防老剂扩散系数大小始终有 $D_D > D_{4010NA} > D_{4020}$,相比之下分子体积越大越不容易在机体中发生迁移,与利用Multiwfn^[35]计算得出的防老剂4020的分子半径大于4010NA与D的结果相对应,同时三种防老剂相对分子质量大小有 $M_{4020} > M_{4010NA} > M_D$,一般情况下防老剂分子量越大其在聚合物中的扩散系数越小^[36]。已知扩散系数越小则防老剂越容易在HTPB-TDI体系中稳定存在,从而能更好的发挥防护作用。由此可得,三种防老剂发挥防护作用的能力应该是 $4020 > 4010NA > D$ 。

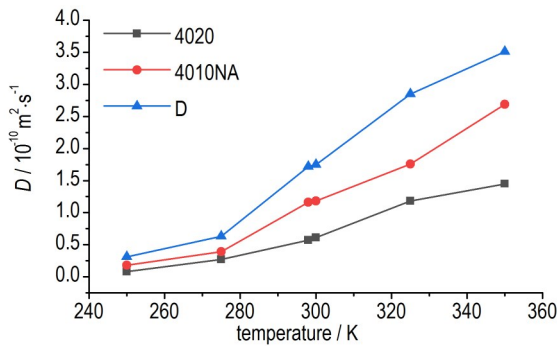


图8 4020、4010NA与D在HTPB-TDI中的扩散系数

Fig.8 Diffusion coefficients for 4020, 4010NA, and D in HTPB-TDI

3.3 防老剂与HTPB-TDI的相容性

防老剂与HTPB-TDI的相容性将会直接影响到防老剂在HTPB-TDI中的含量与均匀性,从而影响到防老剂的防护效果。溶解度参数绝对差值 $\Delta\delta$ 可用来表征防老剂与HTPB-TDI的相容性优劣,因此我们引入溶解度参数 δ ,定义为内聚能密度(CED)的平方根^[37]如式(5)所示,这里 CED 代表单位体积内1 mol凝聚体为克服分子间作用力(范德华力与静电力)汽化时所需

要的能量。

$$\delta = \sqrt{CED} = \frac{E_{coh}}{V} = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V}} \quad (5)$$

式中, ΔH_{vap} 是蒸发焓, $J \cdot mol^{-1}$; R 是气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 是绝对温度, K ; V 是摩尔体积, $m^3 \cdot mol^{-1}$ 。

298 K下HTPB-TDI与三种防老剂的溶解度参数及范德华分量、静电分量的值如表4所示。

由表4可知,溶解度参数的实验值与模拟值误差在5%内,表示模拟体系接近真实情况。文献表明^[39],A、B两种物质的溶解度参数绝对差值($\Delta\delta = |\delta_A - \delta_B|$) $\leq 2.05 (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$ 时,A与B完全相容;当 $2.05 (J \cdot cm^{-3})^{0.5} < \Delta\delta \leq 6.95 (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$ 时,A与B部分相容;当 $\Delta\delta > 6.95 (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$ 时,A与B不相容。可以看出三种防老剂与HTPB-TDI的 $\Delta\delta$ 均小于 $6.95 (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$,表明三种防老剂在HTPB-TDI中都是相容的。三种防老剂与HTPB-TDI的 $\Delta\delta$ 大小有 $\Delta\delta_D > \Delta\delta_{4010NA} > \Delta\delta_{4020}$,由此可以得出三种防老剂与HTPB-TDI的相容性优劣排序为 $4020 > 4010NA > D$ 。

表4 HTPB-TDI与三种防老剂的溶解度参数及范德华分量、静电分量

Table 4 Solubility parameters, van der Waals component and electrostatic component of HTPB-TDI and three kinds of antioxidants

materials	$\delta_a / (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$	$\delta_v / (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$	$\delta_e / (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$	$\delta_b^{[38]} / (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$	$(\delta_a - \delta_b) / \delta_b$	$\Delta\delta / (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$
HTPB-TDI	17.91	17.59	2.53	-	-	-
4020	20.15	18.68	7.28	19.73	2.13%	2.24
4010NA	21.32	19.55	8.21	20.66	3.19%	3.41
D	22.44	20.76	8.14	21.73	3.27%	4.53

Note: δ_a is the simulated value of the solubility parameter; δ_v is the van der Waals component; δ_e is the electrostatic component; δ_b is the experimental value of the solubility parameter; $\Delta\delta$ represents the absolute difference of solubility parameters between the two substances.

将三种防老剂与HTPB-TDI的溶度参数从范德华作用与静电作用角度分析,发现每种物质的 δ_v 总是大于 δ_e ,说明范德华作用均大于静电作用、占据主要地位,特别是对于HTPB-TDI而言;由于非极性分子之间只有范德华作用,因此范德华力代表着非极性作用、而静电力代表着极性作用^[40],防老剂4020与HTPB-TDI的极性与非极性作用都最为接近,两者之间的相容性也表现为最好,遵循相容性的极性相近原则^[41]。相容性越好则防老剂越容易在体系内部大量均匀存在,从而更好的发挥防护作用,可以得出,防老剂4020更易发挥防护作用。Weerachanchai等^[42]曾在研究中发现随着温度的升高 δ 的值变化很小,从《橡胶配合剂的溶解度参数》^[38]中也可发现文献给出的 δ 值仅考虑常

温情况,本节不再对不同温度下的 δ 值进行计算。

3.4 防老剂阻隔氧分子渗透的能力

渗透系数 P 可以用来表征 O_2 进入HTPB-TDI的渗透速率大小,通过计算不同防老剂作用下 O_2 进入HTPB-TDI的 P 的大小来判断防老剂的防护能力强弱。在数值上 $P = D \times S$,使用分子动力学方法计算 O_2 的扩散系数 D ,并利用蒙特卡洛方法^[14]计算溶解度系数 S , S 定义为渗透剂浓度与压力的比值:

$$S = \frac{C}{p} \quad (6)$$

式中, C 表示聚合物中渗透分子的浓度, $m^3(STP) \cdot m^{-3}$; p 表示压强,kPa。

引入dual-mode吸附模型来计算 O_2 的渗透分子浓度 C ,该模型可表述为:

$$C = K_D p + \frac{C_H b o}{1 + b p} \quad (7)$$

式中, K_D 表示亨利常数, kPa^{-1} ; C_H 表示 Langmuir 吸附参数, 无量纲; b 表示 Langmuir 亲和力参数, kPa^{-1} 。

在分子模拟中, S 是利用吸附模块通过吸附等温线计算出来的。 S 为压力接近 0 千帕极限时的曲线斜率。

$$S = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{C}{p} = K_D + C_H b \quad (8)$$

通过 MD 模拟、MC 模拟以及乘积计算得出的 O_2 在三种丁羟聚氨酯-防老剂混合体系中的 D 、 S 与 P 随温度变化情况如图 9 所示。

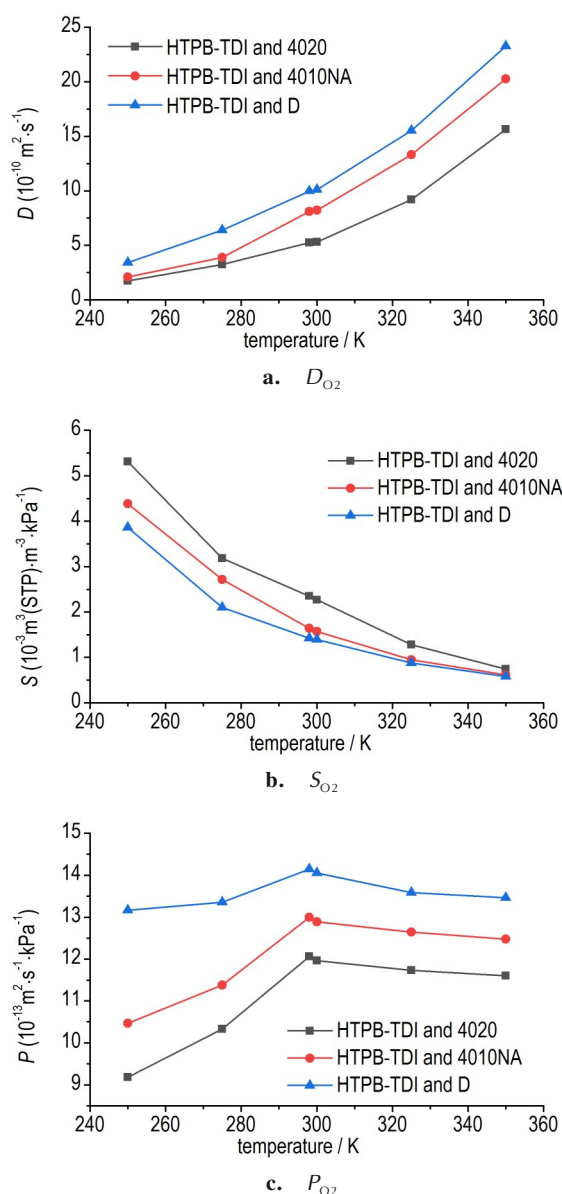


图 9 O_2 在三种丁羟聚氨酯-防老剂混合体系中的 D 、 S 与 P
Fig.9 D , S , and P of O_2 in three mixtures of butyl hydroxyl polyurethane and antioxidant

由图 9 可知, 在 250~350 K 下, 随着温度的升高, O_2 在三种丁羟聚氨酯-防老剂混合体系中的扩散系数 D 都呈增大趋势, 且在同一温度下 O_2 的扩散系数大小顺序有 $D_{\text{HTPB-TDI/D}} > D_{\text{HTPB-TDI/4010NA}} > D_{\text{HTPB-TDI/4020}}$ 。反之, 在 250~350 K 下随着温度的升高, O_2 在三种丁羟聚氨酯-防老剂混合体系中的溶解度系数 S 都呈下降趋势, 且在同一温度下 O_2 的溶解度系数大小顺序有 $S_{\text{HTPB-TDI/4020}} > S_{\text{HTPB-TDI/4010NA}} > S_{\text{HTPB-TDI/D}}$ 。系数 D 与 S 的变化导致了渗透系数 P 的波动, 在温度低于 300 K 时 P 随着温度的上升而逐渐增大, 在温度高于 300 K 时 P 略有下降但总体趋于平衡, 表明低温更不利于 O_2 在 HTPB-TDI 中的渗透。在同一温度下 O_2 渗透系数大小 $P_{\text{HTPB-TDI/D}} > P_{\text{HTPB-TDI/4010NA}} > P_{\text{HTPB-TDI/4020}}$, 渗透系数越小则 O_2 在 HTPB-TDI 体系中渗透性越差, 从而能够更好的起到阻氧作用。查看三种丁羟聚氨酯-防老剂混合体系模型的自由体积, 发现含有 4020、4010NA、D 分子的体系自由体积大小分别为 6585.54 \AA^3 、 7023.15 \AA^3 、 7983.29 \AA^3 , 分析 O_2 的渗透系数大小应该与体系的自由体积不同有关, 自由体积越小 O_2 越不易渗透进入机体内部。以此来看三种防老剂的防护能力强弱应该为 $4020 > 4010\text{NA} > \text{D}$ 。

4 结论

(1) 量子力学模拟结果表明, 随着温度的升高, HTPB-TDI 与三种防老剂的解离自由能大小均无明显变化, 在同一温度下三种防老剂的解离自由能大小为 $\Delta G_{\text{D}} > \Delta G_{4010\text{NA}} > \Delta G_{4020}$, 且都小于 HTPB-TDI 的解离自由能, 表明防老剂可优先与 HTPB-TDI 中的活性自由基发生反应, 并减缓自由基链锁反应的进行从而发挥防护作用, 可得防护效果 4020 最强, D 最弱, 与取代基结构差异角度分析结果相对应。

(2) 通过分子动力学计算得出, 随着温度的升高三种防老剂在 HTPB-TDI 中的扩散系数均逐渐增大, 表明温度越高防老剂越容易发生迁移; 由于防老剂的分子质量及分子半径越大其越不易发生迁移, 在同一温度下有 $D_{\text{D}} > D_{4010\text{NA}} > D_{4020}$; 同时三种防老剂与 HTPB-TDI 的溶度参数绝对差值大小有 $\Delta \delta_{\text{D}} > \Delta \delta_{4010\text{NA}} > \Delta \delta_{4020}$ 。表明防老剂 4020 最难发生迁移且与 HTPB-TDI 的相容性最好。

(3) 通过蒙特卡洛模拟结合分子动力学模拟可得, 同一温度下 O_2 在不同丁羟聚氨酯-防老剂体系中的渗透系数大小顺序为 $P_{\text{HTPB-TDI/D}} > P_{\text{HTPB-TDI/4010NA}} > P_{\text{HTPB-TDI/4020}}$, 并且随着温度的升高渗透系数先升高后趋于稳定, 表明

4020的阻氧能力最强且低温可以有效降低O₂的渗透性。

综上所述,三种防老剂的防护能力为4020>4010NA>D,且高温会在一定程度上影响防老剂的防护效果。

参考文献:

- [1] 康静宜. 聚氨酯材料老化机理及老化结构性能关系的研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
KANG Jing-yi. Study on aging mechanism of polyurethane material and its relationship between structure and properties in aging process[D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [2] Celina M C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2013, 98(12): 2419-2429.
- [3] 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.
- [4] 李旭昌, 焦剑, 姚军燕, 等. 丁羟聚氨酯弹性体的老化规律研究[J]. 西安工业大学学报, 2010, 30(3): 258-262.
LI Xu-chang, JIAO Jian, YAO Jun-yan, et al. Study on aging law of HTPB polyurethane elastomer[J]. *Journal of Xi'an University*, 2010, 30(3): 258-262.
- [5] 张兴高, 张炜, 王春华, 等. HTPB聚氨酯材料的老化机理研究[J]. 合成材料老化与应用, 2009, 38(3): 1-3+61.
ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, WANG Chun-hua, et al. The aging mechanism of the HTPB polyurethane material[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2009, 38(3): 1-3+61.
- [6] 白玉明. 利用防老剂H提高HTPB聚氨酯复合材料综合性能[J]. 聚氨酯工业, 2005(3): 36-38.
BAI Yu-ming. Improve comprehensive properties of HTPB/TDI composite material by active group of antioxidant H[J]. *Polyurethane Industry*, 2005(3): 36-38.
- [7] 杜仕国, 秦浩, 闫军, 等. HTPB推进剂老化机理的分子模拟[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 291-294.
DU Shi-guo, QIN Hao, YAN Jun, et al. Molecular simulation of aging mechanism for HTPB propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 291-294.
- [8] 李红霞, 强洪夫, 武文明, 等. 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, et al. Molecular simulation on plasticizer migration in the binding system of HTPB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(5): 74-78.
- [9] Zheng W, Wu Y, Yang W, et al. A combined experimental and molecular simulation study of factors influencing the selection of antioxidants in butadiene rubber [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121(6): 1413.
- [10] 刘丽园. 两种胺类防老剂对天然橡胶热氧化老化防护机理的实验及分子模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
LIU Li-yuan. Study on the anti-oxidative mechanisms of two amine antioxidants in natural rubber by experiments and molecular simulations [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [11] 李光娟. 对苯二胺类防老剂对天然橡胶防老化效果影响因素的实验及分子模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
LI Guang-juan. The factors influencing the anti-aging behavior of p-phenylenediamines in natural rubber composites: a combined experimental and molecular simulation study [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [12] Perilla J R, Goh B C, Cassidy C K, et al. Molecular dynamics simulations of large macromolecular complexes [J]. *Curr Opin Struct Biol*, 2015, 31: 64-74.
- [13] Lande A. *New Foundations of Quantum Mechanics* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2015.
- [14] Sun D, Zhou J. Molecular simulation of oxygen sorption and diffusion in the poly (lactic acid) [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2013, 21(3): 301-309.
- [15] Sun H J. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [16] 焦东明, 杨月诚, 强洪夫, 等. HTPB固体推进剂增塑剂选取分子模拟研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(6): 805-809.
JIAO Dong-ming, YANG Yue-cheng, QIANG Hong-fu, et al. Research of selecting plasticizer for HTPB solid propellant by molecular dynamics simulation [J]. *Chemical Research and Application*, 2009, 21(6): 805-809.
- [17] Hofmann D, Fritz L, Ulbrich J, et al. Detailed-atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials [J]. *Macromolecular Theory & Simulations*, 2000, 9(6): 293-327.
- [18] Rahmati M, Modarress H, Gooya R. Molecular simulation study of polyurethane membranes [J]. *Polymer*, 2012, 53(9): 1939-1950.
- [19] Karasawa N, Goddard W A I. Force fields, structures, and properties of poly (vinylidene fluoride) crystals [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(26): 7268-7281.
- [20] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [21] Berendsen H J, Postma J P, van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1984, 81, 3684-3690.
- [22] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Physical Review*. 1964, 136(3B), B864-B871.
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [24] Bae Y S, Mulfort K L, Frost H, et al. Separation of CO₂ from CH₄ using mixed-ligand metal-organic frameworks [J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2008, 24(16): 8592-8598.
- [25] 贺南昌. 复合固体推进剂的化学老化[J]. 固体火箭技术, 1991(3): 71-77.
HE Nan-chang. Chemical aging of composite solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1991(3): 71-77.
- [26] 张景春, 陈少杰, 景全斌. 丁羟胶片的老化研究[J]. 固体火箭技术, 1994(1): 63-67.
ZHANG Jing-chun, CHEN Shao-jie, JING Quan-bin. Study on aging of butyl hydroxyl film [J]. *Solid Rocket Technology*, 1994(1): 63-67.
- [27] Ferradino, Anthony G. Antioxidant selection for peroxide cure elastomer applications [J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 2003, 76(3): 694-718.
- [28] Harris D J, Assink R A, Celina M. NMR Analysis of oxidatively aged HTPB/IPDI polyurethane rubber: degradation products, dynamics, and heterogeneity [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(19): 6695-6700.

- [29] Ho J. Are thermodynamic cycles necessary for continuum solvent calculation of pKas and reduction potentials[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2014, 17(4), 2859–2868.
- [30] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997, 175–184.
YANG Zhi-qing. Modern rubber technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1997, 175–184.
- [31] 沈云初. 对苯二胺类拜耳防老剂(4010、4010NA、4020和4030)相互之间的比较[J]. 橡胶参考资料, 1974(9): 40–52.
SHEN Yun-chu. Comparison of p-phenylenediamine Bayer antiaging agents (4010, 4010NA, 4020 and 4030) with each other[J]. *Rubber Reference Materials*, 1974(9): 40–52.
- [32] 李强国, 陈新, 张卓, 等. 实验与分子模拟法结合探究防老剂对天然橡胶热氧老化的防护机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1): 106–111.
LI Qiang-guo, CHEN Xin, ZHANG Zhuo, et al. Protection mechanism of antioxidant for thermo-oxidative ageing of natural rubber with combination of experimental and molecular dynamics simulation[J]. *Polymer materials science and engineering*, 2018, 34(1): 106–111.
- [33] Bařov, Petra, Hawke L G D, Read D J, et al. Dynamics of branched polymers: A combined study by molecular dynamics simulations and tube theory[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(11): 4633–4650.
- [34] Amani M, Amjad-Iranagh S, Golzar K, et al. Study of nanostructure characterizations and gas separation properties of poly(urethane-urea)s membranes by molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 462: 28–41.
- [35] Tian L, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [36] 山本隆造, 吕世光. 防老剂对橡胶性能的影响及其选用[J]. 合成橡胶工业, 1988, 11(4): 329–336.
Ryuzo Yamamoto, LV Shi-guang. The effece of antioxidants on the properties of rubbers and their applications[J]. *Synthetic rubber industry*, 1988, 11(4): 329–336.
- [37] Hildebrand J H. Motions of molecules in liquids: viscosity and diffusivity[J]. *Science*, 1971, 174(4008): 490–493.
- [38] 李俊山, 孙军, 张大龙. 橡胶配合剂的溶解度参数[J]. 橡胶参考资料, 2007, 37(5): 28–45.
LI Jun-shan, SUN Jun, ZHANG Da-long. The solubility parameters of rubber compound [J]. *Rubber Reference Material*, 2007, 37(5): 28–45.
- [39] Song M, Zhao X, Li Y, et al. Effect of acrylonitrile content on compatibility and damping properties of hindered phenol AO-60/nitrile-butadiene rubber composites: molecular dynamics simulation [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(89): 48472–48479.
- [40] 虞振飞. 高能固体推进剂相关组分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.
- [41] 李佑斌. 脱漆剂的设计[J]. 上海涂料, 2007(1): 26–30.
LI You-bin. Design of paint remover [J]. *Shanghai Coatings*, 2007(1): 26–30.
- [42] Weerachanchai P, Chen Z, Leong S S, et al. Hildebrand solubility parameters of ionic liquids: Effects of ionic liquid type, temperature and DMA fraction in ionic liquid[J]. *Chemical Engineering Journal Lausanne*, 2012, 213(1): 356–362.

Molecular Simulation of Three Kinds of Amine Antioxidants on the Aging Protection Mechanism of Hydroxyl-terminated Polybutadiene Polyurethane

LAI Shuai-guang¹, DONG Ke-hai¹, KONG Ling-ze¹, XIA Cheng¹, CHEN Si-tong², XIAO Yun-dong¹

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

Abstract: To explore the aging mechanism and performance of antioxidants *N*-(1,3-dimethyl)butyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine (4020), *N*-isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine (4010NA), *N*-phenyl-2-naphthylamine (D) in hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane (HTPB-TDI) system, quantum mechanics (QM) simulation, molecular dynamics (MD) simulation, monte carlo (MC) simulation were used to calculate the dissociation free energy, diffusion coefficient, solubility parameter and permeability coefficient of the HTPB-TDI system and each component. Results show that the order of the bond dissociation free energy of the three antioxidants is $\Delta G_D > \Delta G_{4010NA} > \Delta G_{4020}$, and they are all less than the minimum free energy of dissociation of HTPB-TDI (345.63 kJ·mol⁻¹), indicating that the three antioxidants can preferentially react with the active free radicals in HTPB-TDI and slow down the progress of the free radical chain reaction in HTPB-TDI. The difference of diffusion coefficient and solubility parameter between antioxidant 4020 and HTPB-TDI is the smallest, which shows that antioxidant 4020 has poor diffusion ability and good compatibility with HTPB-TDI, so it can exist in HTPB-TDI stably and uniformly. The order of the permeability coefficient of oxygen in the three kinds of hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane antioxidant systems is $P_{HTPB-TDI/D} > P_{HTPB-TDI/4010NA} > P_{HTPB-TDI/4020}$, which manifests that D has the worst oxygen barrier ability. According to the chemical reaction difficulty, mobility, compatibility and oxygen permeability of the three kinds of antioxidants, the order of antiaging properties of the three kinds of antioxidants is 4020>4010NA>D.

Key words: molecular simulation; hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane (HTPB-TDI); antioxidant; unbinding free energy; diffusivity; compatibility; permeability

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021036

(责编:姜梅)