

文章编号: 1006-9941(2018)06-0483-06

# TMETN/NG 混合增塑剂及 NC 共混体系的性能模拟

陈京<sup>1</sup>, 刘萌<sup>1</sup>, 何琦文<sup>1</sup>, 马义丁<sup>1</sup>, 徐抗震<sup>2</sup>, 樊学忠<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 为了探索高能钝感混合增塑剂与含能粘合剂相互作用对于体系性能的影响,以硝化棉(NC)为粘合剂,构建了含有三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)、硝化甘油(NG)以及三种不同质量比 TMETN/NG 混合增塑剂的五种共混模型。采用 Materials Studio<sup>®</sup> 软件,利用分子动力学(MD)方法模拟了各共混体系的相互作用、力学性能、径向分布函数、O—NO<sub>2</sub> 最大引发键长( $L_{\max}$ )等参数。结果表明,共混模型中 TMETN 含量增加时,共混体系的结合能降低。含有混合增塑剂的共混模型力学性能优于单组分增塑剂共混模型。NG 与 TMETN 质量比为 3:1 时,两种硝酸酯增塑剂可以同时与 NC 建立强的氢键作用,并为共混体系提供较高的模量与较低的最大引发键长。结果显示,调整混合增塑剂质量比可以增强体系各组分的相互作用,从而提升共混体系的力学性能及引发键的稳定性。

**关键词:** 分子动力学(MD); 混合增塑剂; 力学性能; 感度; 氢键; 三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)

中图分类号: TJ55; O631

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.004

## 1 引言

固体推进剂未来发展的重要趋势之一是兼具高能及钝感特性<sup>[1]</sup>,然而含能材料的能量与感度往往是一对矛盾的性质<sup>[2]</sup>。为开发高能钝感推进剂,除了引入新型钝感含能材料之外<sup>[3]</sup>,采用混合增塑剂并调节其高能组分和钝感组分的构成与比例,可有效平衡推进剂的能量与感度性能。大量研究显示,混合增塑剂有助于降低复合含能体系的感度并提升力学性能<sup>[4-6]</sup>,因而在推进剂中得到了广泛的应用<sup>[7]</sup>。

三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)自从被法国应用于钝感改性双基推进剂以来<sup>[8]</sup>,在推进剂领域得到了大量的研究和应用<sup>[9-11]</sup>。研究显示使用 TMETN 部分取代硝化甘油(NG)后,可有效降低推进剂的机械感度<sup>[12]</sup>,然而完全取代后摩擦感度又有所增加<sup>[1]</sup>。可见 TMETN/NG 混合增塑剂体系具有比单组分增塑剂更好的降感作用。

目前,混合增塑剂的降感原理仍不清楚,采用实验方法进行存在缺乏理论指导、效率低、安全性差等

问题,需结合理论计算手段开展研究。目前对于复合含能体系的模拟主要采用分子动力学(MD)方法<sup>[13]</sup>,然而尚无研究涉及混合增塑剂体系。为研究 TMETN/NG 混合增塑剂与硝化棉(NC)粘合剂体系的相容性、力学性能及感度机理,本工作采用 MD 模拟的方法,构建五种共混模型,用以分析不同比例 TMETN/NG 混合增塑剂与粘合剂的相互作用,探索共混体系的感度与力学性能的影响因素,为研究含有新型混合增塑剂的推进剂感度影响机理提供理论支撑。

## 2 计算方法

### 2.1 共混模型构建

首先使用 Materials Studio(MS)软件中的 Visualizer 模块构建各增塑剂与粘合剂的结构模型:依据固体推进剂常用粘合剂硝化棉(NC)的含氮量标准(N 质量分数 11%~12%),NC 分子纤维素母链中的三硝基取代重复单元与二硝基取代重复单元特征比约为 1:6(N 质量分数为 11.7%)。因此依照 1:6 的特征比进行随机聚合建模,参考常用分子动力学模型原子总数及 NC 高分子链长<sup>[14-15]</sup>,构建 2 条原子数为 610 的 NC 高分子单链模型。而后依次构建 NG 与 TMETN 的分子模型,并将所有组分的模型进行能量优化。

利用 Amorphous Cell 模块,在 200 Å×200 Å×200 Å 的周期箱中构建各组分的纯物质模型及粘合

收稿日期: 2017-10-21; 修回日期: 2017-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(21703167)

作者简介: 陈京(1988-),男,助理研究员,主要从事固体推进剂研究。e-mail: chenjing\_mcric@163.com

通信联系人: 樊学忠(1962-),男,研究员,主要从事固体推进剂配方及工艺技术研究。e-mail: xuezhongfan@126.com

剂-增塑剂共混模型。按照改性双基推进剂中的常用增塑剂-粘合剂质量比,将共混模型的增塑剂含量控制在 57%,NC 含量控制在 43%。共混模型中由 NG 或 TMETN 单一增塑剂与 NC 组成的双组分模型为两种,由 NG/TMETN 混合增塑剂与 NC 组成的三组分模型为三种,其增塑剂质量比分别为 NG:TMETN=3:1,1:1,1:3。各共混模型命名、组分分子数及原子总数见表 1。

表 1 共混模型分子数、增塑剂质量比及原子总数

Table 1 The molecular numbers, plasticizers mass ratios, and total atom numbers of blends

blend	number of NG molecules	number of TMETN molecules	mass ratio of NG : TMETN	total atom number
NC/NG	73	0	-	2680
NC/NG/TMETN-1	55	15	3 : 1	2736
NC/NG/TMETN-2	37	32	1 : 1	2818
NC/NG/TMETN-3	18	49	1 : 3	2854
NC/TMETN	0	65	-	2910

## 2.2 动力学平衡

将各纯物质模型与共混模型在 Forcite 模块中进行分子动力学平衡,选择等温等压系综(NPT),在 298 K 和 101.325 kPa 条件下进行 400 ps 平衡计算。分子起始速度:Maxwell-Boltzmann 随机分布给定,Velocity Verlet 算法进行求解,时间步长为 1 fs;模拟过程温度采用 Anderson 方法,范德华力和静电作用分别采用 Atom-based 和 Ewald 加和方法,非键截取半径为 0.95 nm 并进行截断尾部校正。动力学平衡的后 200 ps 能量接近平衡,统计分子运动轨迹及各参数用于共混体系的性能分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 组分间结合能分析

各组分分子结构与共混模型平衡结构见图 1。由图 1 可以看出,NG、TMETN、NG/TMETN 混合增塑剂与 NC 各组分分子混合均匀,显示出良好的混溶性。

结合能是共混体系各组分之间相互作用的重要特征参数,可以由体系的混合总能量和各组分的单点能来计算。NC 粘合剂和硝酸酯增塑剂的结合能  $E_b$  可以由式  $E_b = E_{NC} + E_p - E_{total}$  计算。式中,  $E_{total}$  为共混体系的总能量,  $E_{NC}$  为 NC 纯物质模型平衡状态的单点能,  $E_p$  为增塑剂纯物质模型平衡状态的单点能。本文构

建的 NC 与各增塑剂共混模型的能量数据见表 2。

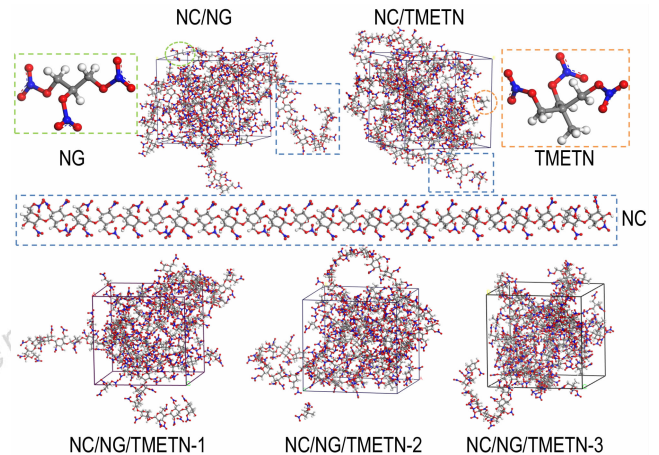


图 1 各组分分子结构及共混模型平衡结构

Fig. 1 The molecular structures of compositions and equilibrium structures of blends

表 2 NC 与各增塑剂体系之间的结合能

Table 2 The binding energy between plasticizers and NC

blends	kJ · mol <sup>-1</sup>			
	$E_{total}$	$E_{NC}$	$E_p$	$E_b$
NC/NG	-17644.89	1901.92	-12713.22	6833.60
NC/NG/TMETN-1	-17335.71	1738.44	-12648.99	6425.16
NC/NG/TMETN-2	-16639.66	1948.53	-12314.63	6273.55
NC/NG/TMETN-3	-16112.98	1573.08	-11940.68	5745.38
NC/TMETN	-15505.14	2044.21	-11365.70	6183.64

比较单组分增塑剂与 NC 的共混体系能量数据,NG 与 NC 的结合能要大于 TMETN 与 NC 的结合能,这是由于同质量的 NG 增塑剂含有比 TMETN 更高浓度的一NO<sub>2</sub> 基团,而一NO<sub>2</sub> 基团可以和 NC 的一OH 基团产生氢键作用<sup>[16-17]</sup>,并且可与 NC 中的一NO<sub>2</sub> 基团良好相容。对比三种混合增塑剂体系的结合能数据可以发现,随着 TMETN 的加入,NG 浓度的降低,增塑剂与 NC 的结合能逐渐减小。NC/NG/TMETN-1 在三种混合增塑剂共混模型中相互作用最强,通过表 1 中分子数计算可知模型 NC/NG/TMETN-1/2/3 中的一NO<sub>2</sub> 基团数分别为 210/207/201(每个硝酸酯分子含有 3 个一NO<sub>2</sub> 基团),因此这个现象同样归因于模型中一NO<sub>2</sub> 基团的浓度差异带来的相互作用差异。

### 3.2 力学性能模拟

弹性常数是反映粘合剂与增塑剂分子之间相互作用各向异性的表征参数。纯 NC 与 5 个共混体系的弹性常数和各向同性力学性能的计算值见表 3。

表 3 各共混模型的弹性常数和力学性能

Table 3 The elastic constants and mechanical properties of blends

constants	NC	NC/NG	NC/NG/TMETN-1	NC/NG/TMETN-2	NC/NG/TMETN-3	NC/TMETN
$C_{11}$	10.625	7.428	8.304	7.361	9.049	6.766
$C_{22}$	9.046	7.512	7.974	8.408	7.037	7.084
$C_{33}$	10.684	7.246	8.038	7.744	6.731	6.885
$C_{44}$	2.964	2.357	2.270	2.525	2.131	2.261
$C_{55}$	3.309	2.133	2.869	2.567	2.706	2.122
$C_{66}$	3.383	2.167	2.499	2.271	2.110	2.052
$C_{12}$	3.970	3.102	3.390	3.216	2.697	2.790
$C_{13}$	4.134	3.189	3.435	3.192	2.876	2.607
$C_{23}$	3.793	3.367	3.111	3.229	2.646	2.721
$E$	8.190	5.107	6.046	5.849	6.031	5.244
$K$	5.804	4.282	4.860	4.643	4.245	3.955
$G$	3.075	1.982	2.393	2.308	2.258	2.033
$\nu$	0.321	0.280	0.306	0.274	0.261	0.309
$C_{12}-C_{44}$	1.005	0.745	1.120	0.691	0.566	0.529

Note:  $C_{xx}$  is the elastic constants (GPa).  $E$  is the elastic modulus (GPa).  $K$  is the shear modulus (GPa).  $G$  is the bulk modulus (GPa).  $\nu$  is the Poisson ratio.  $C_{12}-C_{44}$  is the Cauchy pressure (GPa).

由表 3 可以看出,纯 NC 粘合剂具有较高的拉伸模量( $E$ )、剪切模量( $K$ )和体积模量( $G$ ),而与增塑剂混合形成共混体系后,各模量均有明显降低。这表明增塑剂可增加 NC 粘合剂的韧性,与 NC 塑化后变软的实验现象相符。在三种采用混合增塑剂的共混体系中,随着 TMETN 含量的增加,共混体系的模量呈下降趋势,NC/NG/TMETN-1 体系具有相对较高的模量。这是由于  $-\text{NO}_2$  基团浓度的差异,使得 TMETN 增塑剂与 NC 粘合剂之间的相互作用较 NG 弱,与表 2 的结合能模拟结果显示的规律一致。然而,相比于单组分增塑剂共混体系,混合增塑剂共混体系的模量依然有明显的提升,这是由于混合增塑剂与 NC 共混之后更好地减少了粘合剂各向异性<sup>[18]</sup>。此外,各共混模型的柯西压( $C_{12}-C_{44}$ )均为正值,表明共混体系均具有一定延展性,在推进剂配方中具有可加工性。值得注意的是,NC/NG/TMETN-1 体系的柯西压显著优于其他共混体系,可见添加少量的 TMETN 即可大幅改善 NC/NG 体系的延展性,添加过多却会导致延展性下降。

### 3.3 径向分布函数模拟

径向分布函数(RDF)为某一特定原子附近另外一种原子出现的几率,其表达式为

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho dr.$$

式中, $r$ 为原子间距, $\rho$ 为原子数量密度。从径向分布函数的峰值位置可以判断相互作用的类型,而相互作用力大小可以从峰的高度进行推断<sup>[19]</sup>。因此可通过径向分布函数对氢键作用进行统计,从而研究不同增塑剂与 NC 粘合剂之间的相互作用规律。

NC 分子链结构中的主要侧基为  $-\text{OH}$  与  $-\text{NO}_2$ ,其中  $-\text{OH}$  氧原子(力场为 o2h)可以同时与增塑剂的  $-\text{NO}_2$  氧原子(力场为 o12)及 NC 分子链中的  $-\text{NO}_2$  氧原子(力场为 o12)产生氢键作用。由于 NC 链的分子体积较大且具有一定刚性,自身之间氢键作用相对较弱,因此本文主要考察小分子增塑剂与 NC 之间的氢键作用。

首先对 NC/NG 和 NC/TMETN 的平衡共混模型进行径向分布函数分析。图 2 显示了 NC 的羟基氧原子(o2h)和两种增塑剂的硝基氧原子(o12)之间的径向分布函数曲线。由图 2 可知,两种体系均约在  $2.5 \text{ \AA}$  处存在尖锐的峰,表明 NG 与 TMETN 都在与 NC 混合的过程中形成了较强的氢键作用,位于约  $4.9 \text{ \AA}$  的峰显示增塑剂与 NC 之间也存在相对较弱的范德华力。

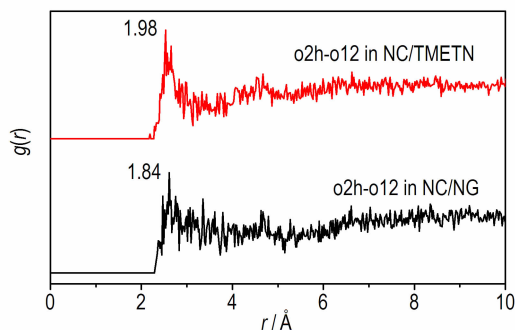


图 2 NC 羟基氧原子(o2h)与不同单组分增塑剂硝基氧原子(o12)之间的径向分布函数

Fig. 2 The radial distribution function between O atom from NC hydroxyl-group and O atom from single plasticizer nitro-group

为了研究混合增塑剂与 NC 之间相互作用的影响,通过径向分布函数曲线分别分析共混模型中两种增塑剂与 NC 之间的相互作用,结果见图 3。由图 3 可知,在共混体系 NC/NG/TMETN-1(NG : TMETN = 3 : 1)中,两种增塑剂的硝基氧原子(o12)与 NC 中的羟基氧原子(o2h)的径向分布函数曲线在  $\sim 2.5 \text{ \AA}$  处均出现尖锐的峰,这表明增塑剂各组分与粘合剂之间均存在较强的氢键作用。而在共混模型 NC/NG/TMETN-2 和 NC/NG/TMETN-3 中,仅有一种增塑剂能够与 NC 形成明显的氢键,另外一种增塑剂与 NC 之间仍以范德华力为主(图 3)。在 NG 与 TMETN 质

量比为 1 : 1 时, TMETN 的浓度相比于 NC/NG/TMETN-1 有所上升,然而无法与 NC 产生明显的氢键作用。当 NG 与 TMETN 质量比达到 1 : 3 时, NG 与 NC 的氢键作用变的不明显。

对比以上三种共混模型可以发现,混合增塑剂体系各组分与 NC 的氢键作用强弱并非简单随  $-\text{NO}_2$  基团浓度增加而增强,而与增塑剂相互比例有直接关系。这一规律表明,在特定比例下,混合增塑剂的  $-\text{NO}_2$  浓度可以与粘合剂的  $-\text{OH}$  基团达到匹配浓度,从而产生较强的相互作用。此结果与共混体系力学性能模拟结果保持一致。

### 3.4 最大引发键长模拟

含能材料的引发键是分子中最弱的化学键,在外界热、机械等刺激下将首先断裂,进而引发含能材料的热分解、燃烧或爆炸。最大引发键长( $L_{\max}$ )已经被用于各类含能材料感度性能的判据,并尤其适用于多组分体系的感度预估。因此本文统计了各共混体系中硝酸酯增塑剂引发键(O— $\text{NO}_2$  键)在达到动态平衡后(200~400 ps)的键长数据,用以表征不同共混体系的感度差异。

各共混体系中硝酸酯增塑剂的最大引发键长见表 4。由表 4 可见,NC/NG 体系的敏感组分 NG 最大键长  $1.576 \text{ \AA}$ ,明显大于 NC/TMETN 模型的  $1.563 \text{ \AA}$ 。可见使用低感度的 TMETN 替代 NG 与 NC 混合后,可使共混体系的感度下降,这与现有的研究结论一致<sup>[12]</sup>。随着 TMETN 在增塑剂中质量比的增加(25%~75%),NG 的最大引发键长逐渐下降,这可能是由于体系中 NG 浓度的降低,影响了 NG 与体系中其他分子的相互作用,同时减少了模型引发键的统计基数。基于同样的原因, TMETN 的最大引发键长随着其浓度的增加而逐渐增加。

表 4 各共混模型中 NG 与 TMETN 引发键的最大键长( $L_{\max}$ )  
Table 4 The maximum trigger bond lengths of NG and TMETN in blends

blends	$L_{\max}(\text{NG})$	$L_{\max}(\text{TMETN})$
NC/NG	1.576	—
NC/NG/TMETN-1	1.545	1.534
NC/NG/TMETN-2	1.542	1.549
NC/NG/TMETN-3	1.533	1.553
NC/TMETN	—	1.563

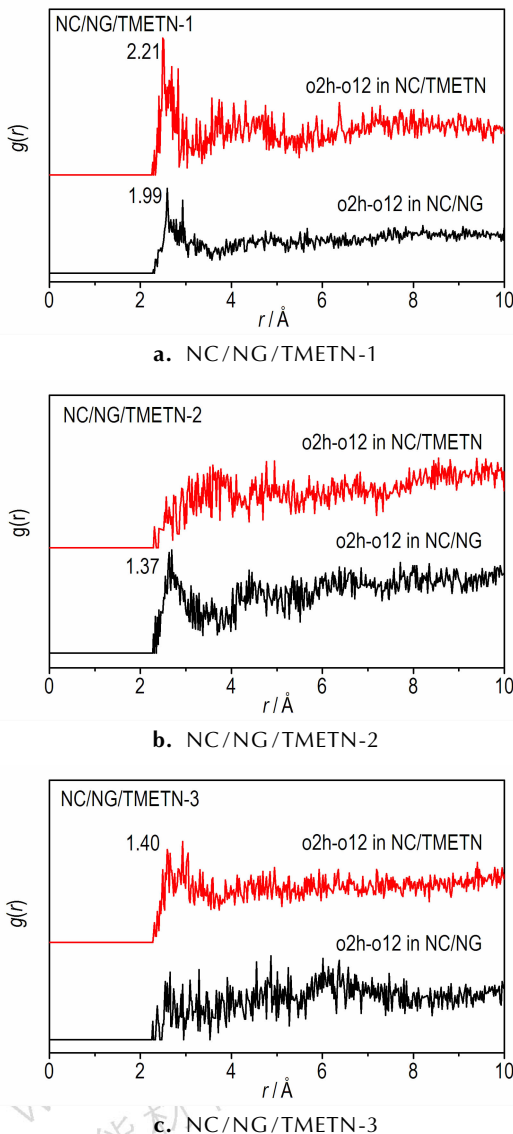


图 3 各共混模型中 NC 羟基氧原子(o2h)与不同增塑剂硝基氧原子(o12)之间的径向分布函数

Fig. 3 The radial distribution function between O atom from NC hydroxyl-group and O atom from mixed-plasticizer nitro-group in blends

在三种含有混合增塑剂的共混体系中, NG 与 TMETN 均有最大引发键长的统计结果,无法进行各体

系间的直接对比。因此选取共混体系中所有增塑剂最大引发键长的最大值,进行比较并分析共混体系的感度大小,可以看出使用 TMETN 部分替代 NG 与 NC 混合后,体系的最大引发键长明显降低,而随着 TMETN 含量增加至全部取代,共混体系的感度有所增加,这与文献[1]的研究结论一致。当 NG:TMETN=3:1 时,共混体系具有最低的最大引发键长,这意味着 NC/NG/TMETN-1 可能是本文设计的 5 种共混体系中感度最低的一个。

已有研究表明,强氢键作用可能使得炸药引发键键长变短,感度降低<sup>[20]</sup>。3.3 节径向分布函数的模拟结果显示,共混体系中 NC/NG/TMETN-1 的增塑剂与 NC 具有最强的氢键作用,而最大引发键长分析可知该体系也具有最低的感度。可见,在 NC/NG/TMETN 共混体系中,强的氢键可以对增塑剂的引发键产生稳定作用,从而降低共混体系模型的感度。

## 4 结 论

(1) 构建了含有 TMETN、NG 以及不同质量比 TMETN/NG 混合增塑剂的 5 种共混模型,均具有良好的混溶性。随着 TMETN 的逐步取代 NG,共混体系的硝基浓度下降,结合能呈降低趋势。径向分布函数结果表明当 NG:TMETN 质量比为 3:1 时,增塑剂的一NO<sub>2</sub> 基团与 NC 的一OH 基团可以良好匹配,使两种增塑剂同时与 NC 产生较强的氢键作用。

(2) 采用混合增塑剂的共混体系的力学性能显著优于单增塑剂体系。当 NG:TMETN 质量比为 3:1 时共混体系的综合力学性能最佳。同时该模型组分间强的氢键作用有效的稳定了增塑剂中 O—NO<sub>2</sub> 引发键,降低了共混体系的感度,对复合含能体系组分间相互作用对于模型感度的影响机理做出了解释。

(3) 硝酸酯增塑剂与 NC 粘合剂共混后产生的氢键作用可能对体系的力学性能及感度性能产生直接影响。采用混合增塑剂并调节增塑剂配比,可以增强组分间氢键作用,优化共混体系的性能。

### 参考文献:

[1] 刘栓虎,程根旺,骆广梁. 高能推进剂钝感含能材料研究现状[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(2): 5-10.  
LIU Shuan-hu, CHENG Gen-wang, LUO Guang-liang. Research status of insensitive energetic materials used in high-energy propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(2): 5-10.

[2] Zeman S, Jungová M. Sensitivity and performance of energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41

(3): 426-451.

[3] 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.

[4] 刘长波,朱天兵,马英华,等. BDNPF/A 增塑剂的性能及其应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(1): 23-27.  
LIU Chang-bo, ZHU Tian-bing, MA Ying-hua, et al. Properties and its application of BDNPF/A plasticizer[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(1): 23-27.

[5] 徐司雨,仪建华,贾永杰,等. 动态气氛下混合酯发射药的热分解性能[J]. 火炸药学报, 2007, 30(4): 70-72.  
XU Si-yu, YI Jian-hua, JIA Yong-jie, et al. Thermal decomposition behavior of mixed nitric ester gun propellant under dynamic atmosphere[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(4): 70-72.

[6] 何利明,何伟,罗运军,等. 几种钝感含能增塑剂之间的相容性[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(4): 523-527.  
HE Li-ming, HE Wei, LUO Yun-jun, et al. Compatibility of some insensitive energetic plasticisers with each other[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(4): 523-527.

[7] Gore G M, Tipare K R, Divekar C N, et al. Studies on effect of incorporation of BDNPF/A on burning rates of RDX/AP/Al filled CMDB propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2002, 20(3): 255-278.

[8] 赵凤起,李上文,宋洪昌,等. 国外新型钝感双基推进剂的研究[J]. 飞航导弹, 1999(9): 29-32.  
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, SONG Hong-chang, et al. Research on new insensitive double base propellant abroad[J]. *Winged Missiles Journal*, 1999(9): 29-32.

[9] Nair U R, Asthana S N, Rao A S, et al. Advances in high energy materials[J]. *Defence Science Journal*, 2010, 60(2): 137-151.

[10] 张超,秦能,李宏岩,等. 改性双基推进剂冲击波感度研究[J]. 火工品, 2015(2): 14-17.  
ZHANG Chao, QIN Neng, LI Hong-yan, et al. Study on the shock wave sensitivity of modified double base solid propellants[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015(2): 14-17.

[11] 赵凤起,徐司雨,仪建华,等. 含 TMETN 的钝感推进剂燃烧特性数值模拟[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 406-410.  
ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, YI Jian-hua, et al. Numerical simulation for combustion characteristics of insensitive propellant containing trimethylolethane trinitrate (TMETN)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 406-410.

[12] 赵凤起,杨栋,李上文,等. 以 NC 和 TMETN 为基的微烟推进剂机械感度研究[J]. 火炸药学报, 1999, 22(4): 8-4.  
ZHAO Feng-qi, YANG Dong, LI Shang-wen, et al. Impact and friction sensitivity of minimum smoke propellant based on NC and TMETN[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999, 22(4): 8-4.

[13] 朱伟,刘冬梅,肖继军,等. 多组分高能复合体系的感度判据、热膨胀和力学性能的 MD 研究[J]. 含能材料, 2014, 12(5): 582-587.  
ZHU Wei, LIU Dong-mei, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics study on sensitivity criterion, thermal expansion and mechanical properties of multi-component high energy systems[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 12

- (5): 582-587.
- [14] 孟玲玲, 齐晓飞, 王江宁, 等. DNTF 对 NC 塑化特性的分子动力学模拟及实验研究[J]. 火炸药学报, 2015, 38(3): 86-89.  
MENG Ling-ling, QI Xiao-fei, WANG Jiang-ning, et al. Molecular dynamics simulation and experimental study of DNTF on plasticizing properties of NC[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(3): 86-89.
- [15] 齐晓飞, 严启龙, 刘萌, 等. DIANP 对 NC 溶塑作用的实验与模拟[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 269-273.  
QI Xiao-fei, YAN Qi-long, LIU Meng, et al. Experiment and simulation on plastication of NC by DIANP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 269-273.
- [16] 齐晓飞, 张晓宏, 李吉祯, 等. NC/NG 共混体系的分子动力学模拟研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(1): 93-99.  
QI Xiao-fei, ZHANG Xiao-hong, LI Ji-zhen, et al. Molecular dynamics simulation of NC/NG blends[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(1): 93-99.
- [17] 王艳群, 王宝山, 李伟. 硝化甘油在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面吸附的理论计算[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(8): 1383-1389.  
WANG Yan-qun, WANG Bao-shan, LI Wei. Theoretical investigation on the adsorption of nitroglycerin on the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) surfaces[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(8): 1383-1389.
- [18] FU X L, FAN X Z, JU X H, et al. Molecular dynamic simulations on the interaction between an HTPE polymer and energetic plasticizers in a solid propellant[J]. *Rsc Advances*, 2015, 65(5): 52844-52851.
- [19] Xenides D, Randole B R, RODE B M. Hydrogen bonding in liquid water: An ab initio QM/MM MD simulation study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2006, 123(2): 61-7.
- [20] 李满, 王艳红, 黄红英, 等. 氢键和分子-离子相互作用对奥克托今(HMX)引发键影响的理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33(1): 46-52.  
LI Man, WANG Yan-hong, HUANG Hong-ying, et al. A theoretical study on effect of hydrogen bond and molecular-ion interaction on Octogen(HMX) trigger bond[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2016, 33(1): 46-52.

## Simulation on the Properties of TMETN/NG Mixed-plasticizers/NC Blends

CHEN Jing<sup>1</sup>, LIU Meng<sup>1</sup>, HE Qi-wen<sup>1</sup>, MA Yi-ding<sup>1</sup>, XU Kang-zhen<sup>2</sup>, FAN Xue-zhong<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** To explore the effect of interactions between insensitive high energy mixed-plasticizers and energetic binders on the system, taking nitrocellulose(NC) as binder, five kinds of blending models which contain 2-methyl-2-[(nitrooxy)methyl]propane-1,3-diyl dinitrate(TMETN), nitroglycerin(NG), and three kinds of TMETN/NG mixed-plasticizers with different mass ratio were constructed. The interactions, mechanical properties, radial distribution functions, and maximum trigger bond(O—NO<sub>2</sub>) length ( $L_{max}$ ) etc. parameters for each blending system were simulated by molecular dynamics method using Materials studio software. Results show that the binding energy of blending system is decreased when the content of TMETN is increased in the blending models. The mechanical properties of blending model containing mixed-plasticizers are better than those of blending model of single component plasticizer. When the mass ratio of NG to TMETN is 3 : 1, two kinds of nitrate plasticizers can establish strong hydrogen bond interactions with NC at the same time, and provide higher modulus and lower maximum trigger bond length for blending system, revealing that adjusting the mass ratio of mixed-plasticizers can enhance the interactions between compositions of each system thus the mechanical properties and stability of triggering bond of the blending system are improved.

**Key words:** molecular dynamics(MD); mixed-plasticizers; mechanical properties; sensitivity; hydrogen bond; 2-methyl-2-[(nitrooxy)methyl]propane-1,3-diyl dinitrate(TMETN)

**CLC number:** TJ55; O631

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.004