

文章编号: 1006-9941(2008)05-0609-05

新型含能粘合剂羟烷基纤维素醚硝酸酯分子设计及合成

邵自强, 张有德, 杨斐霏, 吕少一, 王继勋

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 为探索羟烷基纤维素醚硝酸酯的结构与性能关系, 借助 Materials Studio 软件中的 Synthia 模块模拟了摩尔取代度 (MS) 为 1 的羟乙基纤维素醚硝酸酯 (NHEC)、羟丙基纤维素醚硝酸酯 (NHPC) 和二羟丙氧纤维素醚硝酸酯 (NGEC) 的结构, 并预测了它们的含氮量、玻璃化转变温度和杨氏模量。实验合成了相应的 MS = 1 的纤维素醚及其最大含氮量的硝化产物, 并确定了合适的反应条件: 硝化体系 HNO_3 与有机溶剂质量比为 50 : 50, 纤维素醚与硝化体系质量预比为 1 : 50, 反应温度 22 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 30 min。通过元素分析、拉伸和动态力学测试方法测定了产物的相关性能, 发现 Synthia 估算的含氮量、玻璃化转变温度、杨氏模量性能数据与实测结果有偏差, 尤其在对杨氏模量的预测上偏差较大, 但其模拟的性能变化趋势 $E_{0(\text{NGEC})} > E_{0(\text{NHPC})} > E_{0(\text{NHEC})}$ 与实际一致, 表明 Synthia 模块对本体系的性能估算属定性预测。

关键词: 材料科学; 含能粘合剂; 纤维素醚硝酸酯; 分子设计; 醚化; 硝化

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

1 引言

含能粘合剂是固体推进剂的重要能量来源, 也是其力学性能的基础。硝化棉 (NC) 自问世以来始终是单基发射药和双基推进剂的唯一粘合剂, 由于低氮量 NC 不能满足推进剂能量的要求, 而高氮量的 NC 与硝化甘油 (NG) 的相容性又不好, 力学性能不理想, 从而限制了高能量固体推进剂的发展。因此, 对含能粘合剂的研究是人们长期关注的热点之一^[1-2]。

笔者经过多年的研究发现纤维素改性后的纤维素羟烷基醚, 具有较好的分子柔顺性, 对其进行硝化得到的硝酸酯产品属于一类新型的含能热塑性高聚物^[3-4]。它们包括羟乙氧基纤维素醚硝酸酯 (NHEC)、羟丙基氧纤维素醚硝酸酯 (NHPC) 和二羟丙氧基纤维素醚硝酸酯 (NGEC) 等, 国内对这类材料在推进剂中的应用少有报道。从分子结构上讲, 羟烷基纤维素醚硝酸酯比硝化棉要复杂。原因是纤维素经过醚化反应后其葡萄糖环基 (AGU) 上 2、3、6 位碳会带有短支链, 支链上带有的羟基还可继续发生醚化反应, 短支链的形成会降低纤维素的原始结晶度。硝化后的硝酸酯基的分布也较 NC 复杂得多。要知道产物的性质, 传统的方法就需要优化合成工艺和重视性能表征, 比较费时费力。若能从理论上进行分子设计, 模拟结

构与性能间构效关系, 便可缩短研究进程。

近十多年来, 基于分子力场、模拟分子体系算法和计算机硬、软件的发展, 分子模拟技术已经广泛应用于高分子的研究, 可以用来优选实验方案, 定性预测大分子构象与结构变化趋势, 定量估算新合成聚合物的性能^[5]。国内外利用分子模拟技术研究高分子及含能材料已取得一定的进展^[6-10]。本文以 Materials Studio 软件中的 Synthia 模块来模拟一定取代度 (MS = 1) 下的 NHEC、NHPC 及 NGEC 的性能, 并将模拟计算的结果与实验进行了对比。

2 分子设计及模型估算

2.1 分子设计

选取醚化反应摩尔取代度 MS = 1 的方案进行分子设计和理论计算。

首先依照 MS = 1 为基准, 参照各种纤维素醚化反应的动力学特点, 搭建合理的纤维素醚分子模型。根据纤维素分子葡萄糖环 C_2 、 C_3 、 C_6 不同位置上一 OH 的反应能力差异, 确定产品共有 $\text{C}_2^1 \cdot \text{C}_3^1 \cdot \text{C}_6^1 = 8$ 种可能的结构单元。依据蒙特卡洛统计算法^[5], 将这 8 种结构单元按一定的比例进行无规排列 (见表 1), 得到所需的纤维素醚大分子羟乙氧基纤维素 (HEC)、羟丙基氧纤维素 (HPC) 和二羟丙氧基纤维素 (GEC)。最后将其硝酸酯化, 得到设计的羟烷基纤维素醚硝酸酯大分子。

蒙特卡洛法适合存在不确定因素的高分子链体系统计分析, 比如重复单元的排列、高分子链的构象分

收稿日期: 2008-02-18; 修回日期: 2008-06-17

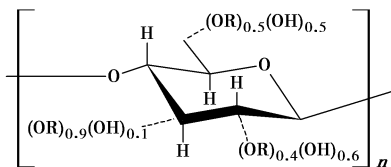
作者简介: 邵自强 (1965 -), 男, 教授, 博导, 从事固体推进剂与天然高分子功能化研究。e-mail: shaoziqiang@sina.com

布、官能团的分支和凝胶化、高分子链的热和辐射降解等随机性问题,它属于一种随机抽样方法。一般来说,当体系单元结构状态很多,需要对体系单元结构做统计平均处理,同时寻找一组有代表性的结构状态,或者最可几的一组样本,来进行统计平均。统计和平均意义下搭建的羟烷基纤维素醚大分子结构见 Scheme 1,其中聚合度 $n = 40$,数均分子量约 8000。Scheme 1 中纤维素环上 2,3,6 位碳原子上的取代情况具有统计意义,以 2 位碳上的取代为例, $(OR)_{0.4}(OH)_{0.6}$ 表示如果有 10 个纤维素环相连,那么在 C_2 位的取代有 4 个 $-OR$ 和 6 个 $-OH$,则平均在每个环上 C_2 位的取代即为 0.4 个 $-OR$ 和 0.6 个 $-OH$ 。

表 1 纤维素葡萄糖环上不同取代下的比例情况

Table 1 The ratios of different degrees of substitution of AGU unit

ratio	position		
	C_2	C_3	C_6
0.275	$-OH$	$-OH$	$-OH$
0.025	$-OH$	$-OR$	$-OH$
0.175	$-OR$	$-OH$	$-OH$
0.025	$-OR$	$-OR$	$-OH$
0.275	$-OH$	$-OH$	$-OR$
0.025	$-OH$	$-OR$	$-OR$
0.175	$-OR$	$-OH$	$-OR$
0.025	$-OR$	$-OR$	$-OR$



Scheme 1

2.2 模拟计算

Material Studio 中 Synthia 模块使用基于原子独立和化学键的拓扑信息技术、源于图论的连接指数来描述分子体系,在没有所需官能团数据的情况下可快速预测聚合物体系的许多性能,可用于系列数据间的比较,进行趋势预测和做定性分析。

本文利用的 Synthia 模块模拟计算。首先通过调用 Discover 模块,对已搭建的分子模型进行几何结构优化,其设置参数 Method: Smart Minimizer; Convergence

Lever: Customized; Maximum iterations: 5000。然后利用 Synthia 模块,在 Compass(原子模拟研究的凝聚态优化分子势场)力场下经过参数设置,对优化分子的性能进行了模拟计算。

主要考查了所得大分子的含氮量 $w(N)$ 、玻璃化转变温度 T_g 和材料的杨氏模量 E_0 。

3 实验部分

3.1 实验合成

NGEC、NHEC 及 NHPC 这三种材料的合成反应,都需要经过醚化、硝化反应与安定处理过程,合成方法参照文献[2-3]。醚化、硝化反应机理见 Scheme 2,表 2 中列出了反应使用的醚化剂种类及产物结构基团。

3.2 膜的制作

拉伸实验和玻璃化转变温度的测试需要膜材料。将实验合成的产物,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 1.5 h 后,溶解成 4% 的丙酮溶液,待完全溶解后,在平底玻璃皿中流延。为了得到均匀透明的膜材料,需要控制溶剂挥发速度,可用保鲜膜罩住玻璃皿口,再在上面扎一定数量的小孔。等溶剂挥发完后,形成约 0.1 mm 厚的薄膜,脱膜干燥后按要求制成测试所需的形状。

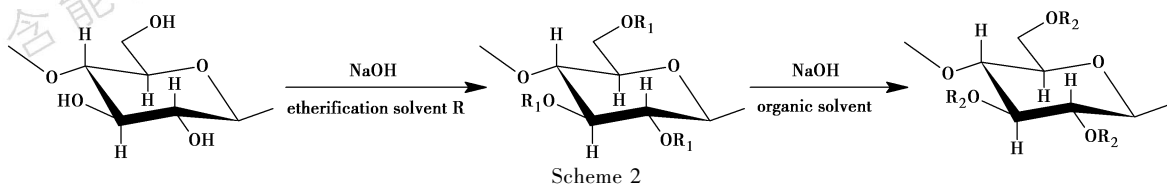
3.3 测试仪器及条件

纤维素醚的摩尔取代度测试(化学滴定法和气相色谱法):化学滴定法原理是先将纤维素醚完全乙酰化,然后皂化,滴定,算出乙酰基含量,进而求出取代度。气相色谱法参照文献[11]。所用仪器为北京普瑞 GC-7800 气相色谱仪;色谱测试条件:色谱柱 SE-30,桥电流 130 mA,柱温 $100\text{ }^\circ\text{C}$,检测器温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$,气化室温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$,载气 H_2 流速 $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

含氮量测试(元素仪法):德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪。

杨氏模量 E_0 测试(膜拉伸法):日本岛津电子拉力机。样品形状为哑铃型。拉伸条件:常温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下,拉伸速度 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

玻璃化转变温度 T_g 测试(DMA 法):Rheometric Scientific DMTA 动态热机械分析仪。样品形状:长 50 mm,宽 6 mm。采用膜拉伸方法,在适当的起始载荷下,升温速度 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。



Scheme 2

表 2 产品结构、醚化剂种类 (R、R₁ (R₁₁、R₁₂) 及 R₂ (R₂₁、R₂₂)) 代表的物质或基团

Table 2 Product structures and etherifying agents (material and groups R, R₁ (R₁₁, R₁₂) and R₂ (R₂₁, R₂₂))

nitrate	R	R ₁ (R ₁₁ , R ₁₂)	R ₂ (R ₂₁ , R ₂₂)
NHEC		$[-H_2C-CH_2-O]_n H$ $n = 0, 1, 2, \dots$	$[-H_2C-CH_2-O]_n H$ $n = 0, 1, 2, \dots$ $[-H_2C-CH_2-O]_n NO_2$ $n = 0, 1, 2, \dots$
NHPC		$[-H_2C-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-O]_n H$ $n = 0, 1, 2, \dots$	$[-H_2C-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-O]_n H$ $n = 0, 1, 2, \dots$ $[-H_2C-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-O]_n NO_2$ $n = 0, 1, 2, \dots$
NGEC		$\begin{matrix} -H_2C-CH_2-CH_2 \\ \quad \\ OR_{11} \quad OR_{12} \end{matrix}$ $R_{11}, R_{12} = H$ or $\begin{matrix} -CH_2-CH_2-CH_2 \\ \quad \\ OH \quad OH \end{matrix}$	$Cell(OH)_{(3-m-n)}(O-CH_2-\underset{\text{R}_{21}O}{\text{CH}}-\underset{\text{OR}_{22}}{\text{CH}_2})_m(ONO_2)_n$ $R_{21}, R_{22} = H \text{ or } -NO_2$

4 结果与讨论

4.1 醚化产品 MS 值的确定

经过系列的醚化反应合成实验,通过化学滴定法和气相色谱法测定醚化产物取代度,得到了 MS = 1 的 HEC、HPC 和 GEC 样品,为进一步硝化反应提供了原料。表 3 为这组样品的 MS 测试结果。这两种方法测定的结果均为平均摩尔取代度,要了解取代基的分布细节,尚需借助核磁共振技术。

同时也确定了 MS = 1 醚化反应的醚化剂的用量和反应温度,醚化剂与纤维素质量比分别为 0.85 : 1、0.9 : 1 和 1 : 1,醚化反应前期温度 50 ~ 55 °C,时间 1.5 h,后期温度 65 ~ 70 °C,时间 1 h。

表 3 样品摩尔取代度的测定结果

Table 3 Measured results of sample's molar degree of substitution (MS)

cellulose ether	MS	
	Chem.	GC
HEC	1.04	1.03
HPC	0.97	0.98
GEC	1.05	1.01
Cr ₂ O ₃	24.62	23.04, 33.94, 36.82
CrB ₂	-	29.18, 46.14

4.2 产物含氮量的影响因素

在不同硝化条件下对 MS = 1 的 HEC、HPC 和 GEC 进行一系列硝化合成实验,测定了产物的含氮量,得到含氮量最大的一组样品,表 4 中列出了测定结果和 Synthia 计算的含氮量结果。同时也确定了最大

硝化度的硝化反应条件为:硝化体系 HNO₃ 与有机溶剂质量比为 50 : 50,纤维素醚与硝化体系质量预比为 1 : 50,反应温度 22 °C,反应时间 30 min。

表 4 Synthia 估算结果和样品实测结果

Table 4 Estimation results by Synthia and measured results of samples

nitrate	$w(N)/\%$		T_g/K		E_0/GPa	
	cal.	exp.	cal.	exp.	cal.	exp.
NHEC	12.31	12.02	360.6	368	3.630	1.35
NHPC	11.82	11.47	363.9	372	3.633	1.42
NGEC	13.38	13.21	364.4	375	4.106	1.66

从表 4 可以看出,三种产物的含氮量的实验结果都略小于理论计算值,硝化程度分别达到理论的 97.6%、97.0% 和 98.7%。这主要因为理论值是根据设计的分子结构计算得到的完全硝化产物的氮量,实际硝化反应是一种可逆的酯化反应,反应中有水生成,较难达到完全的程度。但因为反应体系为有机体系,在微观上有利于将生成的水排除在反应外,所以硝化反应达到了较完全的程度。在实验中发现,在硝化反应结束后,往反应体系中注射少量的水,可以得到较细的产品,但含氮量会严重下降,所以反应体系中水的存在,对反应结果的影响不可忽视。

表 4 中显示这三种产物的含氮量排序为: $w(N)_{NGEC} > w(N)_{NHEC} > w(N)_{NHPC}$,这与 Synthia 模拟计算的排序一致。由于实测结果接近理论值,也说明了纤维素醚的 AUG 上和侧链上的羟基都参与了硝酸

酯化反应。因此,在相同的硝化条件下,产物含氮量的大小主要由分子结构中羟基的百分含量决定,羟基含量的排序也就决定了完全硝化以后产物氮量的排序,这与理论计算相符。

4.3 产物的力学性能比较

从表4看出,实验测得的模量比 Synthia 的理论计算值小两倍以上。原因在于理论模拟的分子量有限,约8000,且理论模拟分子的结晶度高,而实际的纤维素虽经过碱化、醚化、硝化等过程,聚合度有所下降,但仍在几百以上,分子量在10万以上。所得产物 NHEC、NHPC 和 NGEC 是一类有短侧枝链、规整性稍差、含少量氢键的半结晶性高分子材料。所以如果按结晶聚合物预测力学性能的话,模量值会比实际大很多。可见 Synthia 对纤维素醚硝酸酯的力学预测还缺少一定的基础数据。

通过膜的拉伸实验,得到应力(σ)-应变(ε)曲线如图1所示。从表4和图1中曲线的上升阶段的斜率大小可以看出,三种产物模量的大小顺序为 $E_{0(\text{NGEC})} > E_{0(\text{NHPC})} > E_{0(\text{NHEC})}$ 。这除了考虑它们分子结构(即取代基的位置、大小和长度)上的差异外,还应考虑与其聚集态有关的氢键形成和结晶状况的影响。这种变化趋势与 Synthia 模拟的结果一致,说明 Synthia 对这类材料力学性能的趋势预测有可参考性。

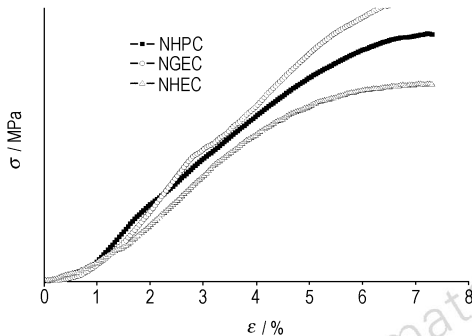


图1 NHEC、NHPC及NGEC膜的应力-应变曲线

Fig.1 Stress-strain curves of NHEC, NHPC and NGEC films

4.4 醚化改性对产物的玻璃化转变的影响

利用动态力学实验方法测定高分子的DMA温度谱图,可以得到一定频率的交变应力下聚合物的动态粘弹性参数动态模量(E' 和 E'')和力学损耗($\text{tg}\delta$)的全域温度谱。由于均匀升温下高聚物在玻璃化转变区力学损耗最大,于是在DMA温度谱图上会出现显著的力学损耗峰形曲线($\text{tg}\delta$),通常以DMA谱测定的 α 主转变 $\text{tg}\delta$ 峰对应的温度为玻璃化转变温度(T_g)^[12]。图2为NC、NHEC、NHPC和NGEC的 $\text{tg}\delta$ 温度谱,表4

列出了实测和 Synthia 计算结果,其中 T_g 的实测值为图2中 $\text{tg}\delta$ 峰值对应的温度。

从图2中可以看出 NHEC、NHPC 和 NGEC 比 NC 出现力学损耗峰的温度点有较大下降,并且 $\text{tg}\delta$ 峰形不如 NC 陡峭,表明纤维素大分子经过醚化反应后主链上接入了侧支链,产生了明显的内增塑效应,降低了玻璃化转变温度,并呈显热塑性^[4]。

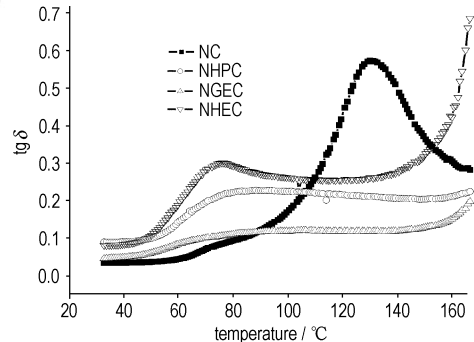


图2 NC、NHEC、NHPC及NGEC膜的力学损耗($\text{tg}\delta$)温度谱
Fig.2 Mechanical loss($\text{tg}\delta$) of NC, NHEC, NHPC and NGEC films

表4中数据表明,这三种产物的 T_g 排序 $T_{g(\text{NGEC})} > T_{g(\text{NHPC})} > T_{g(\text{NHEC})}$, Synthia 理论模拟的 T_g 比实测的结果稍偏低,但顺序一致。模拟计算结果低于实测值可能是没有考虑少量氢键的影响。由于醚化产品具有相同的摩尔取代度,所以取代基团的大小和分布是影响 T_g 的主要因素。就醚化反应而言,纤维素的AUG环上的 C_2 、 C_3 、 C_6 位上羟基的反应能力是很不相同的,HEC在 C_6 位及侧链上的羟基的活性较大,反应速率很快,因此HEC容易在 C_6 位置形成较长支链。这样HEC的柔顺性就最好, T_g 最低。而HPC和GEC的AUG环上羟基反应活性 $C_2 > C_6 > C_3$,则可能在 C_2 、 C_6 位置上取代较多, C_3 上取代相对较少。由于GEC侧链上每个基团含有两个—OH,继续反应会形成体积较大的支链,而HPC的取代基上只含一个—OH,反应形成的支链体积稍小,相比之下支链的空间位阻效应决定了硝化以后NGEC的 T_g 高于NHPC。Synthia也很好地模拟了这种趋势。

5 结论

利用 Synthia 模块模拟了 NHEC、NHPC 和 NGEC 的 $w(\text{N})$ 、 T_g 和 E_0 , 变化趋势与实测结果一致,但准确性稍差,尤其是在 E_0 的预测上与实际偏差较大。说明用 Synthia 模块可快速定性预测产物的性能及变化趋势。

羟烷基纤维素醚及其硝酸酯是一类较新的热塑性含能粘合剂。实验确定了 $\text{MS} = 1$ 醚化反应的醚化剂

的用量和反应温度为: 醚化剂与纤维素质量比为 0.85 : 1, 0.9 : 1 和 1 : 1, 醚化反应前期温度 50 ~ 55 °C, 后期温度 65 ~ 70 °C。也确定了最大硝化度的硝化反应条件为: 硝化体系 HNO₃ 与有机溶剂质量比为 50 : 50, 纤维素醚与硝化体系质量预比为 1 : 50, 反应温度 22 °C, 反应时间 30 min。

参考文献:

- [1] 徐武, 王焯军, 刘祥莹, 等. 含能粘合剂研究的新进展[J]. 火箭推进, 2007, 32(2): 44-47.
XU Wu, WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan, et al. Research progress in energetic binders[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2007, 32(2): 44-47.
- [2] 冯增国. 含能粘合剂合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1999(4): 1-10.
FENG Zeng-guo. Research progress in energetic adhesive[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 1999(4): 1-10.
- [3] 邵自强, 王飞俊. 纤维素醚[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 邵自强, 王飞俊, 杨斐霏, 等. 二羟丙基纤维素硝酸酯的合成及性能表征[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 138-142.
SHAO Zi-qiang, WANG Fei-jun, YANG Fei-fei, et al. The synthesis and characterization of nitric acid ester of dihydroxypropyl cellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 138-142.
- [5] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [6] Bunte S W, Sun H. Molecular modeling of energetic materials: The parameterization and validation of nitrate esters in the COMPASS force field[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 2477-2489.
- [7] 肖继军, 方国勇, 姬广富, 等. HMX 基高聚物粘结炸药结合能和力学性能的模拟研究[J]. 科学通报, 2004, 24: 2520-2524.
XIAO Ji-jun, FANG Guo-yong, JI Guang-fu, et al. Simulation research on binding energy and mechanical properties of polymer bonded explosive based on HMX[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 24: 2520-2524.
- [8] 李楚新, 吴超富, 熊远钦, 等. 分子模拟方法在环氧树脂研究中的应用[J]. 精细化工中间体, 2006, 36(3): 11-13.
LI Chu-xin, WU Chao-fu, XIONG Yuan-qin, et al. Application of molecular simulation technology to study epoxy resins[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2006, 36(3): 11-13.
- [9] 李倩, 姚维尚, 谭惠民. 分子动力学模拟叠氮热塑性弹性体的杨氏模量及其与硝酸酯的溶度参数[J]. 火炸药学报, 2007, 30(4): 13-16.
LI Qian, YAO Wei-shang, TAN Hui-min. Molecular dynamics simulation of Young's modulus and solubility parameter of azide thermoplastic elastomers[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(4): 13-16.
- [10] 姚维尚, 李倩, 谭惠民. NEPE 推进剂粘合剂性能分子模拟研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 650-655.
YAO Wei-shang, LI Qian, TAN Hui-min. Molecular simulation on properties of NEPE propellant binders[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 650-655.
- [11] 陈蔚红, 范慧红, 徐康森. 气相色谱法测羟乙基淀粉摩尔取代级[J]. 药物分析杂志, 2003, 23(2): 97-99.
CHEN Wen-hong, FAN Hui-hong, XU Kang-sen. Determination of molar substitution of hydroxyethyl starch by gas chromatography (GC)[J]. *Chinese Journal of Pharm Analysis*, 2003, 23(2): 97-99.
- [12] 焦剑, 雷渭娟. 高聚物结构、性能与测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

Molecular Design and Synthesis of Hydroxyalkyl Cellulose Ether Nitrate as Novel Energetic Adhesive

SHAO Zi-qiang, ZHANG You-de, YANG Fei-fei, Lü Shao-yi, WANG Ji-xun

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to explore the relationship between structure and properties of hydroxyalkyl cellulose ether nitrate, molecular structures of nitrate ester of hydroxyethyl cellulose ether (NHEC), nitrate ester of hydroxypropyl cellulose (NHPC) and nitrate ester of cellulose glycerol ether (NGEC) with molar substitution (MS) of 1 were simulated by using Synthia module of Materials Studio, and their performances of nitrogen content, glass transition temperature and Young's modulus were predicted. The titled etherified products with MS of 1 and nitrates with maximum nitration degree were synthesized, and the conditions of synthesis were determined. The mass ratio of HNO₃ to organic solvent is 50 to 50 in nitration system, and the mass ratio of cellulose ether to nitration system is 1 to 50, and the reaction temperature and time are 22 °C and 30 min respectively. Some relevant properties of the products were measured by elemental analysis, tensile test and dynamic mechanical thermal analysis. Although there are some deviation between the results estimated by Synthia and the measured besides the larger error on the prediction of Young's modulus, the results show that performances trends $E_{0(\text{NGEC})} > E_{0(\text{NHPC})} > E_{0(\text{NHEC})}$ predicted by Synthia module have agreements with experiments. It indicates that the molecular simulation by Synthia module is qualitative in analysis of the system.

Key words: materials science; energetic adhesive; cellulose ether nitrate; molecular design; etherification; nitration