

文章编号: 1006-9941(2014)03-0291-04

HTPB 推进剂老化机理的分子模拟

杜仕国, 秦浩, 闫军, 李洪广, 孟胜皓

(军械工程学院, 河北石家庄 050003)

摘要: 为了研究 HTPB 推进剂的老化机理, 采用量子化学方法, 计算了端羟基聚丁二烯-甲苯二异氰酸酯 (HTPB-TDI) 固化体系中化学键的键能, 搜索了 HTPB 推进剂老化过程中可能发生的四个氧化反应的过渡态。结果表明, 与 CH_2 基团相连的 $\text{C}-\text{O}$ 键的键能最小, 为 $244.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在老化降解过程最容易发生断裂。老化过程中可能发生的四种氧化交联反应的活化能均较小, 小于 HTPB-TDI 固化分子降解断裂所需要的能量, 说明氧化交联反应是 HTPB 推进剂老化的主要原因, 其中生成三元环氧反应的活化能最小, 为 $12.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 高分子化学; 老化机理; 降解; 氧化交联; 分子模拟

中图分类号: TJ55; V512; O63

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.004

1 引言

固体推进剂贮存老化性能是固体推进剂的重要性能之一^[1], 深入开展固体推进剂老化性能研究, 对推进剂的长期贮存安全性具有重要的指导意义^[2-3]。目前, 国内外普遍采用实验与分析测试仪器联合运用的方法, 在影响推进剂老化的主要因素、界面老化、老化机理、贮存寿命预估等方面作了大量的研究。张兴高等^[4]通过加速老化试验研究了端羟基聚丁二烯/甲苯二异氰酸酯/三-(2-甲基氮丙啶)氧化膦 (HTPB/TDI/MAPO) 类聚氨酯推进剂的老化性能; 张昊等^[5]通过理化参数与化学安定性对比、高效液相色谱测试, 研究了硝酸酯增塑聚醚 (NEPE) 推进剂力学性能与化学安定性关联老化行为及其机理。这些研究需耗费大量人力、物力和财力, 且周期较长, 存在某些局限性^[6-14]。近年来, 随着理论和计算化学以及计算机技术的飞速发展, 越来越多的人开始应用计算机模拟方法进行推进剂细观、微观层面的研究, 在宏观化学反应与微观现象之间建立起联系, 以期解释实验无法测知的微观老化机理, 为老化研究提供预测和理论指导^[15-18]。

目前, HTPB 推进剂老化的研究一般通过实验来

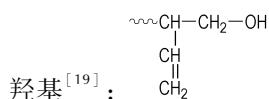
实现, 推断老化的原因主要有降解断链和氧化两种, 降解断链与化学键的键能有关; 而氧化反应则主要发生在 HTPB 粘合剂分子中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键部位。但是由于宏观方法研究尺度限制, 无法从深层次研究 HTPB 推进剂的老化机理。而分子模拟方法作为一种成熟的计算方法, 能够从微观角度研究推进剂的老化机理, 为实验提供理论指导。本研究利用 Materials Studio 软件中的 Dmol3 模块, 通过对 HTPB-TDI 固化体系键能的计算, 分析了最易断裂的化学键; 然后搜索了老化过程中可能发生的氧化反应的过渡态, 获得反应所需活化能, 并对比了几种反应发生的难易程度。

2 降解断链

2.1 模拟方法

利用 Materials Studio 模拟软件包中的 Visualizer 模块, 根据 HTPB-TDI 分子的简化结构 (图 1) 建立相应的分子模型, 然后用以密度泛函理论为基础的 Dmol3 模块, 采用几何优化的方法获得分子和自由基的结合能。根据分子断裂产生的两种自由基结合能之和与分子的总结合能作差, 得到化学键的键能。选用广义梯度近似 (GGA) 的第一性原理方法, 在 DND 基组下, 核处理方式为 All Election Relativistic, 自旋不受限制。

丁羟粘合剂 HTPB 的伯羟基主要结构为乙烯式伯



收稿日期: 2013-07-31; 修回日期: 2013-10-24

作者简介: 杜仕国 (1961-), 男, 教授, 主要从事军用化工新材料研究。e-mail: yan-junjun@263.net

通信联系人: 秦浩 (1988-), 男, 硕士, 主要从事固体推进剂贮存性能研究。e-mail: yangyuandedaqiao@163.com

HTPB 分子中的羟基与固化剂 TDI 反应后形成酯基, 建立 HTPB(乙烯式伯羟基)-TDI 粘合剂的简化模型如图 1 所示, 其中, 省略的高分子单元以 CH_3 饱和。

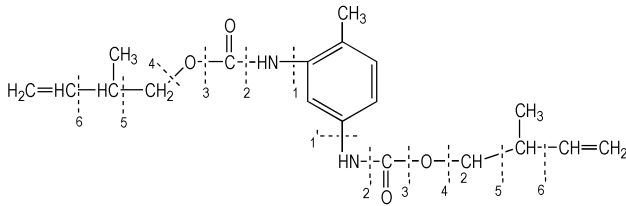


图 1 HTPB-TDI 简化结构及典型化学键的编号

Fig.1 Simplified HTPB-TDI structure and number of typical chemical bonds

2.2 结果与讨论

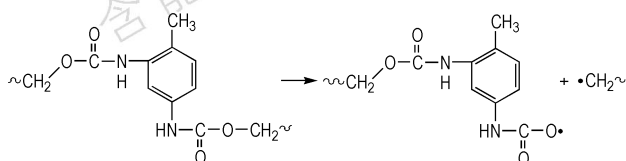
根据图 1 中的 HTPB-TDI 粘合剂结构模型, 将需要计算的化学键 $\text{C}(\text{Ph})-\text{N}$, $\text{C}(\text{O})-\text{N}$, $\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}$, $\text{C}(\text{CH}_2=)-\text{C}$ 分两组, 分别表示为: 1, 2, 3, 4, 5, 6 以及 1', 2', 3', 4', 5', 6'。计算结果见表 1。

表 1 HTPB-TDI 模型中 $\text{C}(\text{Ph})-\text{N}$, $\text{C}(\text{O})-\text{N}$, $\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$ 键能

Table 1 Bond energies of $\text{C}(\text{Ph})-\text{N}$, $\text{C}(\text{O})-\text{N}$, $\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ and $\text{C}-\text{C}$ bonds in HTPB-TDI model

bond	bond energy/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	bond	bond energy/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	382.00	4	255.19
1'	354.76	4'	244.95
2	321.53	5	363.55
2'	300.71	5'	379.73
3	293.04	6	466.01
3'	260.44	6'	439.26

从表 1 可以看出, 化学键 4' (与 CH_2 相连的 $\text{C}-\text{O}$ 键) 断裂所需能量最小为 $244.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与武文明^[19]等采用 G09 方法计算的 $\text{C}-\text{O}$ 键键能 ($223.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相符, 表明该化学键在 HTPB-TDI 粘合剂老化过程中容易断裂分解, 其次为化学键 3' ($\text{C}(\text{O})-\text{O}$ 键), 这些易断裂的键为 HTPB 胶片的弱键, HTPB 推进剂贮存过程中粘合剂基体的降解断链与此有关, 反应方程式可简要表示为:



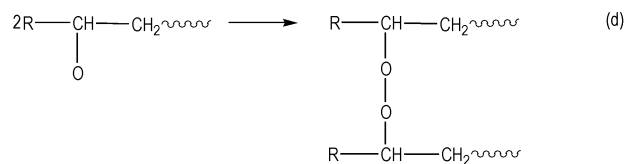
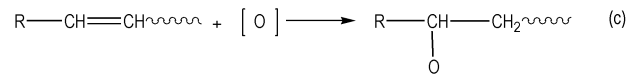
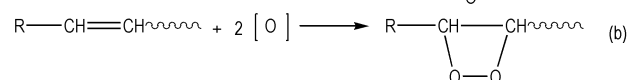
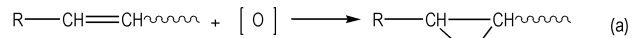
3 氧化交联

3.1 模拟方法

利用 Visualizer 模块分别建立反应物和产物的分子模型, 在 Dmol3 模块中, 对各基元反应的反应物和产物进行几何优化, 经频率分析无虚频后, 得到能量稳定点, 然后对反应物和产物的分子进行原子配对。采用 Complete LST/QST 方法进行过渡态搜索, 经频率分析确定只有一个虚频, 且过渡态虚频的振动方向均指向反应物和产物, 说明过渡态寻找正确^[21-22], 计算方法选用 GGA, 参数设定同 2.1。

3.2 结果与讨论

关于 HTPB 推进剂老化过程中发生的氧化反应, 可能的反应类型有: $\text{C}=\text{C}$ 双键环化反应 (如反应 a、b)、 $\text{C}=\text{C}$ 双键之间的氧化交联反应 (如反应 c、d) 两类。



(1) $\text{C}=\text{C}$ 双键环化反应

根据上述反应方程式, 利用 Visualizer 模块建立 HTPB 推进剂贮存过程中 $\text{C}=\text{C}$ 双键被高氯酸铵 (AP) 分解所释放的氧化性物质氧化生成三元环氧 (图 2a); 或生成四元环氧 (图 2b) 的模型。

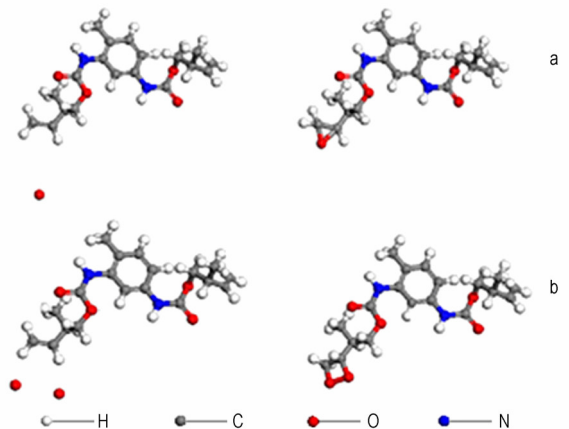


图 2 环化反应示意图

Fig.2 Schematic diagram of cyclization reaction

应用 Dmol3 对反应 a、b 进行计算,得出反应的活化能(ΔE)和反应热(ΔH),结果见表 2。

表 2 C=C 双键环化反应的活化能和反应热

Table 2 Activation energy(ΔE) and heat of reaction(ΔH) of C=C double bond cyclization reaction

reaction	$\Delta E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
a	12.59	-343.83
b	34.80	-93.46

从表 2 可以看出,反应 a、b 的反应热均小于零,表明这两个 C=C 双键环化反应均为放热反应,且反应的活化能较小,说明反应容易进行。与反应 a 相比,反应 b 的活化能较大,由 Arrhenius 方程可知反应 b 的反应速率要比反应 a 的慢,说明 HTPB 推进剂在老化过程中 C=C 双键环化反应的主要产物为三元环氧^[23]。赵涛^[24]等通过实验手段测得的 C=C 双键环氧化反应表观活化能为 $22.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,本文计算结果虽与之略有差异,但仍属于同一数量级。

(2) C=C 双键之间的氧化交联反应

根据上述反应 c、d,利用 Visualizer 模块建立 C=C 双键被氧化生成高分子自由基(图 3c);自由基之间进一步发生交联反应(图 3d)模型。

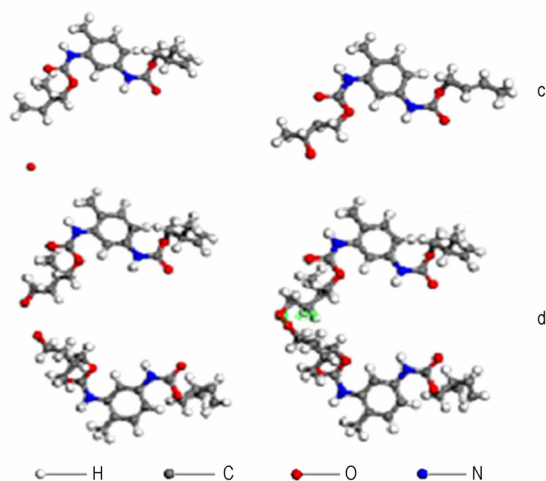


图 3 氧化交联反应示意图

Fig.3 Schematic diagram of oxidation linking reaction

应用 DMol3 对反应 c、d 进行量化计算,得出其反应的活化能(ΔE)和反应热(ΔH),见表 3。

从表 3 可以看出,反应 c 与反应 d 相比,其活化能较大,因此反应 c 的反应速率要比反应 d 的慢,说明 C=C 双键之间氧化交联反应时,大分子的自由基一旦生成,相距较近自由基之间会很快发生交联反应。

表 3 C=C 双键氧化交联反应的活化能和反应热

Table 3 Activation energy(ΔE) and heat of reaction(ΔH) of C=C double bond oxidation linking reaction

reaction	$\Delta E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
c	52.25	-135.31
d	20.55	-115.74

综上所述,从活化能可以看出,反应 a~d 的活化能均较小,且小于 HTPB-TDI 固化分子降解断裂所需要的能量。说明在储存过程中,氧化交联反应是 HTPB 推进剂老化的主要原因。

4 结 论

(1) 在 HTPB-TDI 固化体系中,与 CH_2 基团相连的 C—O 键的键能最小,推测该键最弱并且在热老化过程最易发生断裂分解;

(2) 判断 HTPB 推进剂老化过程中可能发生的氧化交联反应,预测氧化反应的反应路径,搜索反应过渡态,结果表明,HTPB 推进剂在老化过程中氧化交联反应的活化能小于 HTPB-TDI 固化分子降解断裂所需要的能量,反应更容易进行,说明氧化交联是 HTPB 推进剂老化的主要原因。

致谢:感谢中北大学高分子复合材料工程技术研究中心提供的软件和技术支持。

参考文献:

- [1] 赵娜. 固体推进剂准静态力学性能预测方法研究[D]. 武汉理工大学, 2008.
ZHAO Na. Research on the method to predict the quasi-static mechanical property for solid propellant[D]. Wuhan University of Technology, 2008.
- [2] 杨根, 赵永俊, 张炜, 等. HTPB 推进剂贮存期预估模型研究[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(4): 283-285.
YANG Gen, ZHAO Yong-jun, ZHANG Wei, et al. Investigation on prediction model for storage life of HTPB propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(4): 283-285.
- [3] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 2001.
HOU Lin-fa. *Composite Solid Propellant* [M]. Beijing: Astronautical Publishing House, 2001.
- [4] 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.
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.
- [5] 张昊, 彭松, 庞爱民, 等. NEPE 推进剂力学性能与化学安定性关联老化行为及机理[J]. 推进技术, 2008, 28(3): 327-332.
ZHANG Hao, PENG Song, PANG Ai-min, et al. Coupling aging behaviors and mechanism between mechanical properties and chemical stability of NEPE propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 28(3): 327-332.

- [6] Edward M K, Douglas M H. Polymer aging [R]. LAUR003977: 2002, 10.
- [7] Rachid H, Lussier L S, Ringuette S. On the correlation between miscibility and solubility properties of energetic plasticizers/polymer blends: Modeling and simulation studies [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(4): 301–310.
- [8] 施震灏, 刘子如, 陈智群, 等. DSC-FTIR 联用研究 HTPB/AP 和 HTPB/AP/Al 体系的热分解[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 105–108. SHI Zhen-hao, LIU Zi-ru, CHEN Zhi-qun, et al. Thermal decomposition of HTPB/AP and HTPB/AP/Al studied by DSC-FTIR [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 105–108.
- [9] Cerri S, Bohn M A, Menke K, et al. Aging behaviour of HTPB based rocket propellant formulations [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2009, 6(2): 149–165.
- [10] Ernst L J, Van't H C, Yang D G, et al. Mechanical modeling and characterization of the curing process of under fill materials [J]. *ASME Journal of Electronic Packaging*, 2002, 124(2): 97–105.
- [11] Johnson J L. Data collection requirements for quality evaluation (aging analysis) of energetic materials and methods [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany: 2006.
- [12] Liao Y C, Yang V. Analysis of RDX monopropellant combustion with two-phase subsurface reactions [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1995, 11(4): 729–739.
- [13] 张兴高, 张炜, 朱慧, 等. 固体推进剂贮存老化研究进展 [J]. 含能材料, 2008, 16(2): 233–237. ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Review on the aging of solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 233–237.
- [14] 赵永俊, 张兴高, 张炜, 等. 固体推进剂及其粘界面贮存老化研究进展 [J]. 火箭推进, 2008, 34(3): 35–38. ZHAO Yong-jun, ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, et al. Review on the aging property of solid propellant and bonding interface abroad [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2008, 34(3): 35–38.
- [15] 刘志勇, 闫华, 刘海峰, 等. 一种推进剂分解机理的量子化学方法分析 [J]. 火工品, 2007(2): 17–21. LIU Zhi-yong, YAN Hua, LIU Hai-feng, et al. Analysis on the decomposition mechanism of a kind of propellant by quantum chemistry method [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007(2): 17–21.
- [16] PENG Min, LIU Wei, YANG Guang, et al. Investigation of the degradation mechanism of cross linked polyethy leneimine by NMR spectroscopy [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(2): 476–482.
- [17] 付一政, 胡双启, 兰艳花, 等. HTPB/增塑剂玻璃化转变温度及力学性能的动力学模拟 [J]. 化学学报, 2010, 68(8): 809–813. FU Yi-zheng, HU Shuang-qi, LAN Yan-hua, et al. Molecular dynamics simulation on the glass transition temperature and mechanical properties of HTPB/Plasticizer blends [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(8): 809–813.
- [18] 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.
- [19] 武文明, 张炜, 陈敏伯, 等. 理论研究丁羟粘合剂化学键解离及其对力学性能的影响 [J]. 化学学报, 2012, 70(10): 1145–1152. WU Wen-ming, ZHANG Wei, CHEN Min-bo, et al. Theoretical investigation of the bond dissociation of hydroxyl terminated polybutadiene binder and effect on mechanical properties [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(10): 1145–1152.
- [20] 李松年, 刘勇, 王罗新, 等. HTPB 推进剂储存老化性能试验研究 [J]. 推进技术, 2006, 27(5): 473–476. LI Song-nian, LIU Yong, WANG Luo-xin, et al. Test study on storage aging properties of HTPB propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(5): 473–476.
- [21] 王志强, 孙文晶, 储伟, 等. 过氧化氢与苯乙烯环氧化的反应机理及溶剂效应 [J]. 物理化学学报, 2011, 27(2): 322–328. WANG Zhi-qiang, SUN Wen-jing, CHU Wei, et al. Reaction mechanism and solvent effects of styrene epoxidation with hydrogen peroxide [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(2): 322–328.
- [22] 张红梅, 张晗伟, 顾萍萍, 等. 异丁烷热裂解反应机理的分子模拟 [J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3138–3142. ZHANG Hong-mei, ZHANG Han-wei, GU Ping-ping, et al. Molecular simulation research on pyrolysis mechanism of isobutane [J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(10): 3138–3142.
- [23] 栗秀萍, 任强, 周涵. 聚氯乙烯与丁腈橡胶交联反应的分子模拟 [J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(4): 581–825. LI Xiu-ping, REN Qiang, ZHOU Han. Molecular simulation on cross-linking reaction of PVC/NBR [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2012, 30(4): 581–825.
- [24] 赵涛, 王庆海, 潘泳康. 大豆油与过氧甲酸的环氧化动力学研究 [J]. 化学世界, 2010(2): 91–95. ZHAO Tao, WANG Qing-hai, PAN Yong-kang. Kinetic studies on the epoxidation reaction of soybean oil and peroxyformic acid [J]. *Chemical World*, 2010(2): 91–95.

Molecular Simulation of Aging Mechanism for HTPB Propellants

DU Shi-guo, QIN Hao, YAN Jun, LI Hong-guang, MENG Sheng-hao

(The Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: To study the aging mechanism of HTPB (hydroxyl-terminated polybutadiene) propellant, the quantum chemistry method was used to calculate the bond energy of chemical bond of HTPB-TDI (toluene diisocyanate) curing system, and transition states of possible four oxidative cross-linking reactions occurring in the aging process of HTPB propellant were investigated. Results show that the bond energy of C—O bond connected with CH₂ group is minimum. The energy is determined as 244.95 kJ · mol⁻¹. The rupture of the C—O bond in the aging degradation process easily occurs. The activation energies of possible four oxidation linking reactions are all smaller, and less than the energy needed for HTPB-TDI curing molecular degradation, indicating that oxidation linking reaction is the primary cause of HTPB propellant aging. Among them, the activation energy of ternary-epoxy reaction is minimum and its value is 12.59 kJ · mol⁻¹.

Key words: polymer chemistry; aging mechanism; degradation; oxidative cross-linking; molecular simulation

CLC number: TJ55; V512; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.004