

文章编号: 1006-9941(2014)03-0281-05

NC/PEG 共混体系组分间的相互作用及其微观结构

齐晓飞¹, 王利刚¹, 郭昕¹, 闫宁¹, 严启龙¹, 张军平²

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072)

摘要: 用溶液共混法制备了硝化纤维素/聚乙二醇(NC/PEG)共混物, 采用红外光谱和偏光显微镜表征了共混物两组分的相互作用和共混体系微观结构。结果表明, NC 与 PEG 分子间存在较强的相互作用, PEG 以碎晶的形式分布在共混体系中。用分子动力学模拟研究了 NC 和 PEG 分子间的相互作用机理, 通过介观动力学模拟得到共混体系微观结构及密度分布图, 两种模拟结果与实验结果均保持较高的一致性。表明, 分子动力学和介观动力学模拟能表征 NC/PEG 体系分子间相互作用和微观结构。

关键词: 物理化学; 硝化纤维素; 聚乙二醇; 分子动力学模拟; 介观动力学模拟

中图分类号: TJ55; V512; O641

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.002

1 引言

交联改性双基(XLDB, 又称 EMCDB)推进剂是在复合改性双基推进剂的基础上, 使用聚乙二醇(PEG)等热固性粘结剂部分取代硝化纤维素(NC), 并与交联剂反应使大分子链间形成网络结构, 由此所形成的一类力学性能优良的推进剂^[1]。XLDB 推进剂的粘结剂包括 PEG 和 NC, 前者固化及后者塑化形成的化学和物理交联网络使推进剂具有良好的高、低温力学性能, 因此关于 PEG 的固化反应^[2-3]、NC 的塑化^[4]及其对推进剂力学性能的影响^[5-8]是该领域的研究重点。但这些工作仅局限于改善力学性能的实际应用研究, 而对于影响推进剂力学性能的基础理论方面, 尤其是粘结剂体系的微观结构和 NC 与 PEG 分子间的相互作用等微观机理方面, 限于实验手段的不足, 尚未进行深入研究。

鉴于 XLDB 推进剂结构的复杂性, 本文遵循由简单到复杂的原则, 以推进剂的粘结剂体系——NC/PEG 共混体系为切入点, 采用实验和模拟相结合的方法研究 NC 与 PEG 的相互作用及其共混体系的微观结构, 以为提高 XLDB 推进剂的力学性能提供一定的理论依据和参考。

收稿日期: 2013-07-30; 修回日期: 2013-09-08

基金项目: 总装备部预研基金资助(JCKY31), 燃烧与爆炸技术重点实验室基金(9140C3506)

作者简介: 齐晓飞(1981-), 男, 工程师, 主要从事固体推进剂配方设计与模拟研究。e-mail: fayegee@aliyun.com

2 实验与模拟

2.1 实验

2.1.1 样品制备

室温下, 将 PEG 溶于二氯甲烷, 配制成 $0.4 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的均匀溶液; 将 NC 溶于丙酮, 配制成 $0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的均匀溶液。将两种溶液各取出一部分并混合均匀, 配制成 NC 与 PEG 质量比为 1:1 的共混体系溶液。然后将 PEG、NC 纯溶液和 NC/PEG 共混体系溶液分别倒入模具内, 置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中恒温 1h, 取出后于室温静置, 待溶剂挥发完毕后形成 PEG、NC 纯物质和 NC/PEG 共混体系胶片, 取样。其中 PEG 的相对分子质量为 6000, NC 的氮质量分数为 11.87%。

2.1.2 实验方法

红外光谱实验: 采用 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪(德国)测试 NC、PEG 及其共混体系胶片的红外谱图, 光谱范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 2 cm^{-1} , 制样方式为衰减全反射红外(ATR)。

偏光显微镜实验: 采用 DM2500 型偏光显微镜(德国)观察分析 NC、PEG 及其共混体系胶片的形貌结构。

2.2 模拟

2.2.1 分子动力学模拟

NC 是同系聚合物的混合物, 它的相对分子质量通常由不同测定方法得到的统计平均值表示, 其值约为 100000 ^[9]; 而本研究所用 PEG 的相对分子质量为 6000, 二者相对分子质量的比值约为 16.7。因此, 在利用 Materials Studio 软件(美国)的 Visualizer 模

块^[10]建立 NC 和 PEG 分子模型时,设定 NC 分子链的聚合单元数目为 40,PEG 分子链的聚合单元数目为 10,此时二者相对分子质量的比值接近 16.7,使得所构建的模型与实际物质具有较好的对应关系。

采用 Amorphous cell 模块构建 NC、PEG 纯物质和等质量比的 NC/PEG 共混体系模型,其中 NC 和 PEG 的

分子链数目分别为 2 条和 45 条; NC/PEG 共混体系的结构如图 1 所示,其余略。分别在 20 °C、 1.01×10^5 Pa 条件下,通过 Discover 模块对纯物质和共混体系模型进行分子动力学模拟,获取分子动力学轨迹并进行分析,得到溶度参数、单体摩尔体积和径向分布函数等数据。分子动力学模拟的参数设定参见文献[11]。

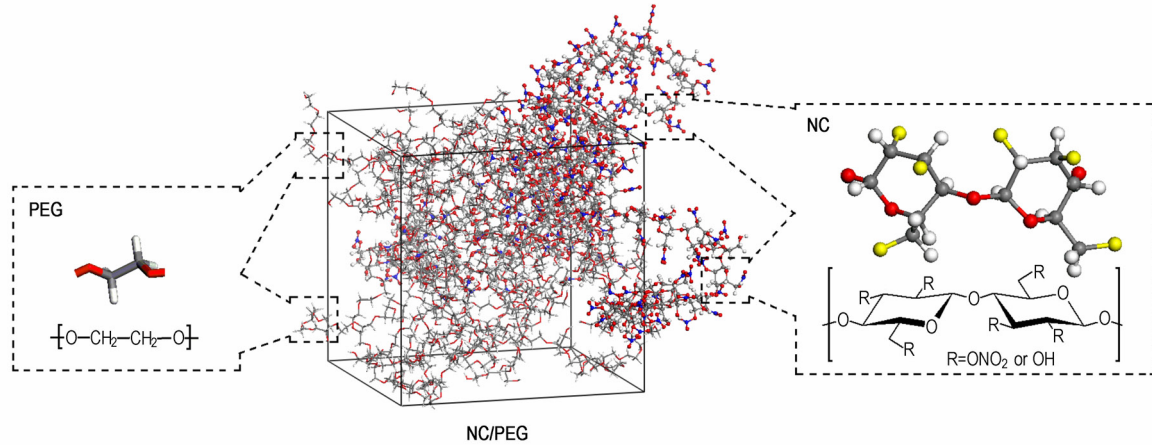


图 1 NC/PEG 共混体系模型

Fig.1 Model of NC/PEG blended system

2.2.2 介观动力学模拟

利用 Materials Studio 软件的 MesoDyna 模块进行 NC/PEG 共混体系的介观动力学模拟时,需要确定高斯链的珠子个数(N_{Mes})和不同珠子间的相互作用参数(χ)等参数,这些参数可通过 Synthia 模块和 Discover 模块求得。文献[12]对此部分的计算原理和过程介绍得较为详细,这里就不再赘述,只将计算结果在结果与讨论部分论述。

将介观动力学模拟参数的计算结果、NC 与 PEG 的质量比 1 : 1 和温度 20 °C,输入 MesoDyna 模块进行步长为 20 ns,总步数为 50000 步,总时间为 1000 μ s 的介观动力学模拟,获得共混体系介观形貌和等密度图。介观动力学模拟的其他参数设定参见文献[12]。

3 结果与讨论

3.1 NC 与 PEG 分子间的相互作用

研究表明^[4],若共混体系各组分分子间存在相互作用,则红外谱图的某些特征频率会发生位移;且分子间的相互作用可通过计算体系内原子对的径向分布函数($g(r)$)予以反映。因此,为了解共混体系中 NC 与 PEG 分子间的相互作用,对 NC、PEG 及其共混体系胶片进行了红外光谱分析,结果如图 2 所示;同时通过分子动力学模拟得到了共混体系模型中 NC 与 PEG

分子间的径向分布函数,结果如图 3 所示。

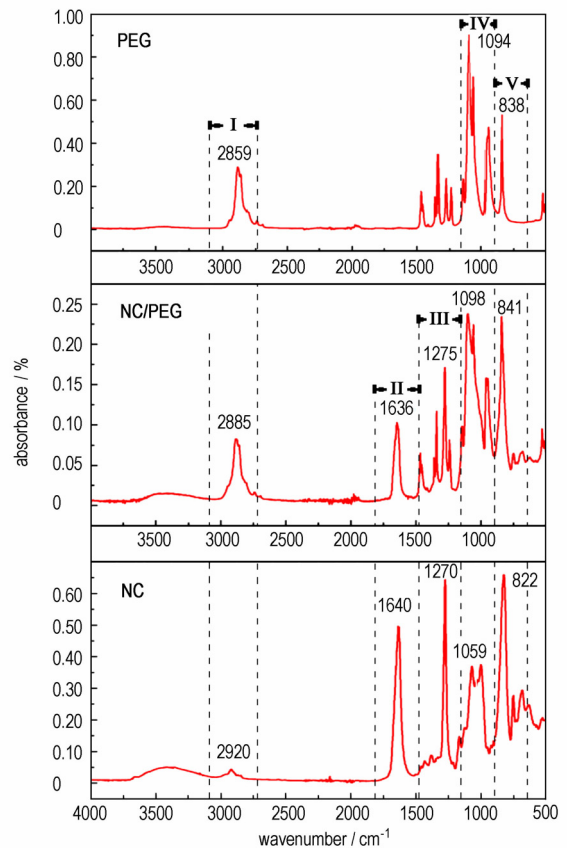


图 2 NC、PEG 和 NC/PEG 共混体系的红外谱图

Fig.2 IR spectra of NC, PEG and NC/PEG blended system

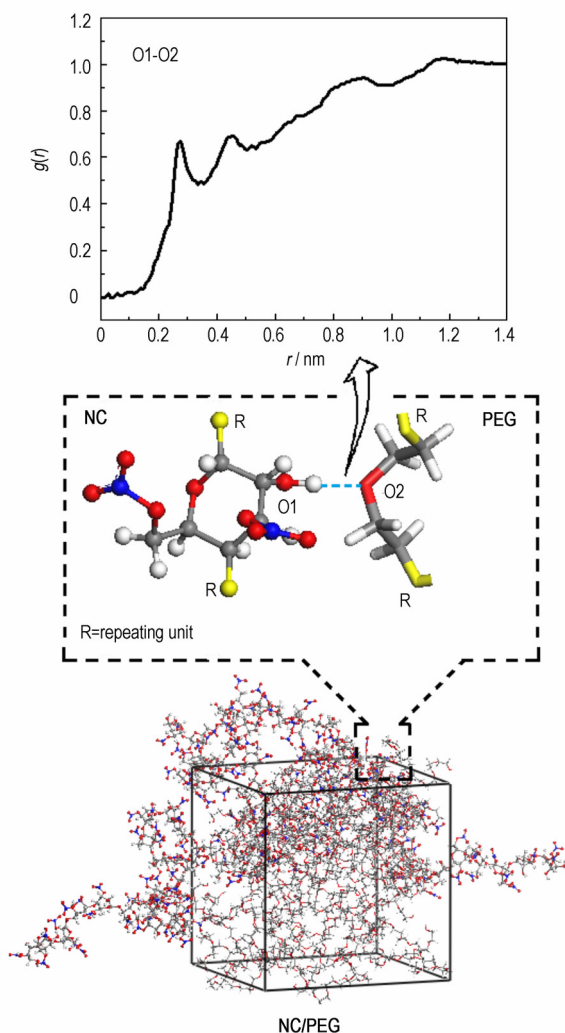


图3 NC/PEG 共混体系模型中原子对的径向分布函数

Fig. 3 The radial distribution functions for atoms in NC/PEG blended system model

考虑到涉及的数据较多,图2仅给出了红外图谱中吸收强度较大的特征峰,图3仅给出了共混体系模型中NC分子—OH基团中氧原子O1与PEG分子醚链氧原子O2之间的径向分布函数。由图3可知,O1—O2原子对的径向分布函数曲线分别在0.28 nm和0.45 nm附近出现两个强弱不一的峰,表明NC与PEG共混后,二者之间形成了O1—H...O2形式的氢键,同时还存在范德华力。这两种作用力均能减弱NC分子内部—NO₂基团与—OH基团之间的作用力^[11],导致—NO₂基团中原子产生共轭效应或诱导效应^[13],其电子分布或电子云密度变化,化学键的力常数改变,使共混体系—NO₂基团在1500~1700 cm⁻¹区域的反对称伸缩振动谱带(Ⅱ)、1200~1300 cm⁻¹区域的对称伸缩振动谱带(Ⅲ)的特征频率与NC纯物质相比分别向低、高波数移动(见图2)。

由图2可知,PEG与NC共有的某些特征频率也同样发生了位移,但分析这些特征频率发生位移的原因时,除了考虑分子间的相互作用因素外,还应考虑当同类特征峰的叠合时,因吸收强度相对贡献的变化而引起的频率位移^[14]。如2800~3000 cm⁻¹区域的C—H键伸缩振动谱带(Ⅰ),共混体系的特征频率(2885 cm⁻¹)介于NC(2920 cm⁻¹)和PEG(2859 cm⁻¹)之间,这种频率位移就归因于同类特征峰的叠合。但对于1000~1100 cm⁻¹区域的C—O—C键不对称伸缩振动谱带(Ⅳ)和800~900 cm⁻¹区域的C—O键伸缩振动谱带(Ⅴ),共混体系的两个特征频率(1098 cm⁻¹和841 cm⁻¹)并没有介于NC(1059 cm⁻¹和822 cm⁻¹)和PEG(1094 cm⁻¹和838 cm⁻¹)之间,而是向高波数移动。这就排除了同类特征峰叠合的因素,表明共混后各组分的相应基团产生了共轭效应或诱导效应,其原因同样是NC与PEG分子间产生的相互作用所致。

3.2 NC/PEG 共混体系的微观结构

为得到进行介观动力学模拟所需的两个参数 N_{Mes} 和 χ ,分别由分子动力学模拟和定量结构性质关系方法(quantitative structure property relationship, QSFR)^[12],计算了纯物质的高分子链重复单元个数(N)、极限特征比(C_{∞})、单体摩尔体积(V_{mon})和溶度参数(δ),结果如表1所示。

表1 模拟所得NC和PEG的性质

Table 1 Properties of NC and PEG by simulations

parameters	NC	PEG
N	40	10
C_{∞}	5.15	4.98
$V_{mon}/\text{nm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	167.28	41.25
$\delta/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	19.71	21.13

将表1中数据分别代入(1)式和(2)式,计算 N_{Mes} 和 χ :

$$N_{Mes} = N/C_{\infty} \quad (1)$$

$$\chi = V_{mon}(\delta_{NC} - \delta_{PEG})^2 \quad (2)$$

式(2)中, V_{mon} 取NC和PEG单体摩尔体积的平均值。计算得到NC和PEG的 N_{Mes} 分别为8和2, χ 为210.24 J·mol⁻¹。

将NC和PEG分子链分别用8个和2个珠子表示,两种珠子间的相互作用参数设为210.24 J·mol⁻¹,进行1000 μs的介观动力学模拟,得到NC/PEG共混体系的介观形貌和等密度图,如图4所示。同时,图4还示出了NC、PEG及其共混体系胶片形貌结构的偏光显微镜观察结果。

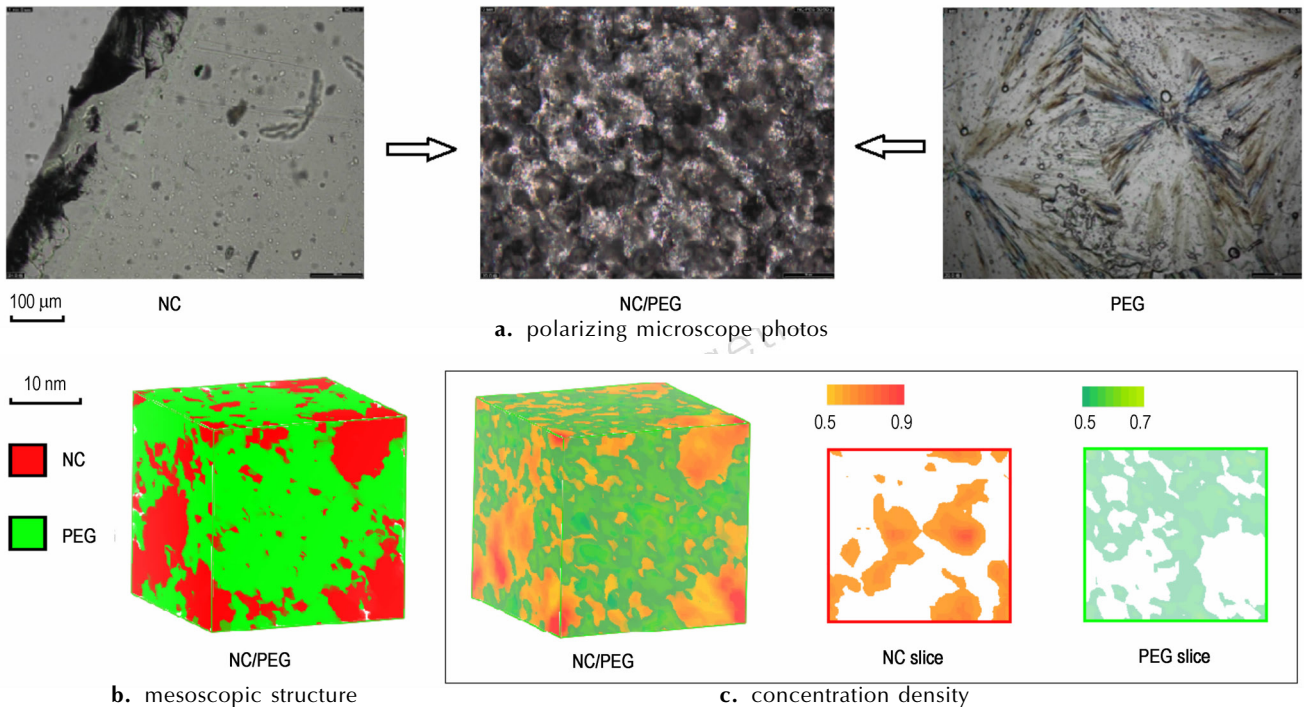


图4 NC、PEG和NC/PEG共混体系的偏光显微照片以及共混体系的介观形貌和等密度图

Fig. 4 The polarizing microscope photos of NC, PEG and NC/PEG blended system and mesoscopic structure and concentration density of blended system

由图4a可知,由于NC和PEG结晶的能力不同,两种纯物质的形貌结构存在很大的差异。NC为天然高分子纤维酯化反应的产物,结构上同时存在微观和宏观不均匀分布的问题^[15],而且其分子链为刚性结构,柔顺性差,链段难以排列规整,因此NC胶片中观察不到晶体的存在。PEG分子柔顺性好,结构规整、高度对称且没有支链,因此极易结晶,在纯物质胶片中形成几乎完整的球晶;而且与NC共混后,虽然PEG的晶核生长受到抑制,但仍形成大量形状不规则的碎晶,相对均匀地分散在共混体系胶片中,呈现“海—岛”式结构。

图4b给出了共混体系的介观形貌。由图4b可知,共混体系中两相各自团聚、融合,发生一定程度的同相归并,使其形貌特征同样呈现“海—岛”式结构。由此可见,虽然介观动力学模拟的尺度(nm级)与偏光显微实验(μm 级)相差较大,但相同比例下二者的形貌特征基本相同,模拟结果与实验结果间具有很高的相似度。此外,NC与PEG间的相界面较为模糊,且两相互相贯穿、缠绕,表明两种物质间的相容性良好,存在较强的相互作用,这与3.1中结论一致。

图4c为共混体系的介观等密度图,为便于比较,用深色和浅色分别表示NC相和PEG相的密度分布;同时从内部取出了两种单相等密度切片(xy切面)。

由图4c可知,与PEG相比,NC相的密度分布范围相对较大(分别为0.5~0.7和0.5~0.9),其原因可能是NC的链结构较长,局部出现折叠所致。相比之下,PEG相的密度分布范围较小,表明其分布较为均匀,规整度较好,这有利于PEG的结晶。

上述研究结果表明,模拟结果与实验结果具有较高的一致性,可见本文采用的模拟方法对于研究此类体系的分子间相互作用和微观结构具有较好的有效性和准确度,可为实验结果的机理分析,甚至体系结构性能的先期预测提供支持。

4 结论

(1) NC与PEG共混后,二者之间存在氢键作用力和范德华力等相互作用,使NC/PEG共混体系中NC分子的 $-\text{NO}_2$ 基团以及PEG与NC共有的C—O—C键和C—O键的红外特征频率产生位移;且NC与PEG间的相互作用有利于共混体系的相容。

(2) NC/PEG共混体系中,PEG的结晶受到抑制,以碎晶的形式分布在共混体系中,整个体系的形貌特征与介观动力学的模拟结果相吻合;与NC相比,PEG相的密度分布范围相对较小,分布较为均匀,有

利于 PEG 的结晶。

(3) 分子动力学和介观动力学模拟结果与实验结果一致,这两种模拟方法可用于 NC/PEG 共混体系实验结果的机理分析及其结构性能的先期预测。

致谢: 感谢西安近代化学研究所分析测试部王明和赵娟在实验中提供的技术帮助。

参考文献:

- [1] 张海燕. 美国研制战略导弹用新型 XLDB 推进剂[J]. 飞航导弹, 1999(1): 43-45.
- [2] 张泽义, 李笑江, 王晗, 等. PEG/IPDI 与 PEG/TDI 固化反应动力学研究[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 320-323, 340. ZHANG Ze-yi, LI Xiao-jiang, WANG Han, et al. Curing reaction kinetics of polyethylene glycol with isophorone diisocyanate and toluene diisocyanates[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 320-323, 340.
- [3] 张泽义, 李笑江, 王晗, 等. FT-IR 法研究粒铸 EMCDB 推进剂的固化反应动力学[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(3): 45-48. ZHANG Ze-yi, LI Xiao-jiang, WANG Han, et al. FT-IR study on the curing reaction kinetics of EMCDB propellant shaped by granule-casting process[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2007, 5(3): 45-48.
- [4] 齐晓飞, 张晓宏, 张伟, 等. NC/NG 共混体系的塑化行为[J]. 推进技术, 2013, 34(6): 843-848. QI Xiao-fei, ZHANG Xiao-hong, ZHANG Wei, et al. Study on plasticizing process of NC/NG blends[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2013, 34(6): 843-848.
- [5] 李旭利, 甘孝贤, 苏艳玲, 等. 粘合剂系统对 XLDB 推进剂力学性能影响的研究[J]. 推进技术, 1997, 18(3): 98-102. LI Xu-li, GAN Xiao-xian, SU Yan-ling, et al. A study on effect of binder system on mechanical properties of XLDB propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1997, 18(3): 98-102.
- [6] 李笑江, 覃光明, 樊学忠, 等. 粒铸 EMCDB 推进剂的力学性能研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 1-3, 14. LI Xiao-jiang, QIN Guang-ming, FAN Xue-zhong, et al. Study on mechanical property of EMCDB propellant shaped by granule-casting process[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2001, 24(4): 1-3, 14.
- [7] 李笑江, 李旭利, 樊学忠, 等. 粒铸 EMCDB 推进剂性能研究[J]. 推进技术, 2001, 22(5): 418-421. LI Xiao-jiang, LI Xu-li, FAN Xue-zhong, et al. Properties of EMCDB propellant shaped by granule-casting process[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(5): 418-421.
- [8] 李笑江, 刘芳莉, 樊学忠, 等. 粒铸 EMCDB 推进剂固化研究[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 197-200. LI Xiao-jiang, LIU Fang-li, FAN Xue-zhong, et al. Study on the curing of EMCDB propellant shaped by granule-casting process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 197-200.
- [9] 房宝璋. 硝化纤维素化学工艺学[M]. 北京:国防工业出版社, 1982.
- [10] 庄昌清, 岳红, 张慧军. 分子模拟方法及模拟软件 Materials Studio 在材料中的应用[J]. 塑料, 2010, 39(4): 81-84. ZHUANG Chang-qing, YUE Hong, ZHANG Hui-jun. Molecular simulation methods and materials studio applications to macro-molecular material[J]. *Plastics*, 2010, 39(4): 81-84.
- [11] 齐晓飞, 张晓宏, 李吉祺, 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.
- [12] 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-bo, FU Yi-zheng, et al. Molecular dynamic simulations and mesoscopic dynamic simulations on the compatibility of HTPB/Plasticizer blends[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(19): 2233-2238.
- [13] 马礼敦. 高等结构分析[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2002.
- [14] Ryu S R, Noda I, Jung Y M, et al. What is the origin of positional fluctuation of spectral features: true frequency shift or relative intensity changes of two overlapped bands[J]. *Appl Spectrosc*, 2010, 64(9): 1017-21.
- [15] 邵自强, 王文俊. 硝化纤维素的结构与性能[M]. 北京:国防工业出版社, 2011. SHAO Zi-qiang, WANG Wen-jun. Structure and properties of cellulose nitrate[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011.

Interaction between Components in NC/PEG Blended System and Its Microscopic Structure

QI Xiao-fei¹, WANG Li-gang¹, GUO Xin¹, YAN Ning¹, YAN Qi-long¹, ZHANG Jun-ping²

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. School of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The blend of nitrocellulose (NC) and polyethylene glycol (PEG) was prepared by solution blending method. The interaction between the two components PEG and NC, and the microscopic structure of the blend were characterized via infrared spectroscopy and polarizing microscope. Results show that there is a strong interaction between NC and PEG, and PEG fragmentary crystallites disperse in the blended system. The mechanism of the interaction between NC and PEG was studied by molecular dynamics simulation, and the microscopic structure and density distribution were obtained by the mesoscopic dynamic simulation. The above two simulations have a good accordance with the experimental results. Molecular interaction and microstructure of NC/PEG system can be characterized by molecular dynamics and mesoscopic dynamic simulation.

Key words: physical chemistry; nitrocellulose (NC); polyethylene glycol (PEG); molecular dynamics simulation; mesoscopic dynamic simulation

CLC number: TJ55; V512; O641

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.002