

文章编号: 1006-9941(2014)05-0588-06

# HTPE/增塑剂共混体系相容性的分子动力学模拟

蔡贾林, 郑申声, 郑保辉, 罗 观

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 用分子动力学(MD)方法模拟研究了粘结剂端羟基聚醚(HTPE)与增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 癸二酸二辛酯(DOS)和邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的相容性及HTPE/增塑剂共混物的玻璃化转变温度( $T_g$ )。结果表明, 当共混体系中存在较强的分子间氢键作用时, 通过分析结合能、径向分布函数和玻璃化转变温度, 可综合评价HTPE与增塑剂的相容性。HTPE与三种增塑剂相容性的优劣顺序为HTPE/DBP>HTPE/DOS>HTPE/DEP; 通过温度-比容关系得到了HTPE, HTPE/DBP, HTPE/DOS及HTPE/DEP四种体系的 $T_g$ , 依次为190.26, 176.30, 168.82, 178.33 K。

**关键词:** 物理化学; 端羟基聚醚(HTPE); 增塑剂; 相容性; 分子动力学模拟

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.003

## 1 引言

钝感弹药是目前弹药技术发展的重要方向, 其具有低易损性的特点, 能提高武器系统在使用和储存过程中的安全性。目前, 国际上研制的低易损性推进剂主要有钝感聚醚(NEPE)推进剂和钝感端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂, 但是它们都不能完全满足MIL-STD-2105C钝感技术要求<sup>[1-3]</sup>。HTPE是为了改善弹药的钝感特性而研制的一种新型的端羟基嵌段聚醚粘结剂, 具有密度大, 含氧量高, 低温力学性能好等特点。以HTPE为粘结剂的推进剂能通过所有低易损性试验的检验, 能满足战术导弹各项性能要求<sup>[4-9]</sup>。因此, 发展HTPE为粘结剂的弹药配方设计具有重要意义。

增塑剂的选择是固体推进剂和高聚物粘结炸药(polymer bonded explosive, PBX)配方设计的关键之一, 增塑剂的加入能降低HTPE粘度, 增加其柔韧性并降低玻璃化转变温度使之易于加工成型, 理想的增塑剂必须和HTPE具有良好的相容性。用试验方法来表征和筛选与HTPE相容性良好的增塑剂不仅费时费力而且还存在一定局限性, 而分子动力学(MD)方法模拟是一种更直接的技术, 近年来已有研究通过MD方法模拟研究增塑剂和粘结剂的相容性<sup>[10-13]</sup>, Hakima

等<sup>[14]</sup>用MD方法研究了HTPB与己二酸二辛酯(DOA)及一缩二乙二醇二硝酸酯(DEGDN)的相容性, 肖鹤鸣等<sup>[15]</sup>模拟研究了4种四组分高能混合体系的结合能和力学性能, 但这些工作主要集中于粘结剂和增塑剂间不含氢键或氢键较弱的体系, 结果表明对于这类共混体系采用溶度参数能够较好地判断其相容性优劣。对于HTPE与邻苯二甲酸二乙酯(DEP), 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和癸二酸二辛酯(DOS)三种增塑剂的共混物, 由于HTPE分子中含有大量的醚键, 其能与增塑剂分子上的氢形成较多的氢键。然而, 溶度参数判定规律并不适用于HTPE/增塑剂这类含强氢键的体系, 目前还未见HTPE与增塑剂相容性研究的报道, 因此探讨HTPE与增塑剂相容性的分子动力学评价方法以及两组份间的相互作用具有理论意义和实用价值。

本文采用MD方法对HTPE和增塑剂体系的结合能、径向分布函数、溶度参数及玻璃化转变温度进行了模拟计算, 通过关联相容性与径向分布函数及结合能预测了DEP, DBP和DOS三种增塑剂与HTPE的相容性优劣, 研究了HTPE与增塑剂相容性的分子动力学评价方法。其结果可以为预测含强氢键的聚合物/增塑剂体系的相容性提供参考, 也可以为固体推进剂和高聚物粘结炸药的配方设计提供理论指导。

## 2 计算方法

### 2.1 分子链模型构建

运用Material Studio软件包中Visualizer模块建立

收稿日期: 2013-09-22; 修回日期: 2013-10-25

基金项目: 中国工程物理研究院科技发展基金(2012B0302038)

作者简介: 蔡贾林(1986-), 男, 硕士, 主要从事高聚物粘结炸药研究。  
e-mail: jialin.cai@163.com

HTPE 和 DEP, DBP, DOS 的分子模型, 图 1 示出了四种物质的分子结构, 其中 HTPE 是以羟基封端, 聚合度为 52 的嵌段共聚物, 其嵌段摩尔比  $n(\text{PEG}) : n(\text{PTMG}) = 1 : 1$ 。对应材料在 298 K, 101 kPa 下的密度为: HTPE:  $1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; DEP:  $1.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; DBP:  $1.046 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; DOS:  $0.915 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。然后采用 Smart Minimization 方法对所构建的分子模型进行结构优化, 选择 Compass<sup>[16]</sup> 力场, 分别用 Atom-based<sup>[17]</sup> 和 Ewald<sup>[18]</sup> 方法求范德华作用和静电作用。

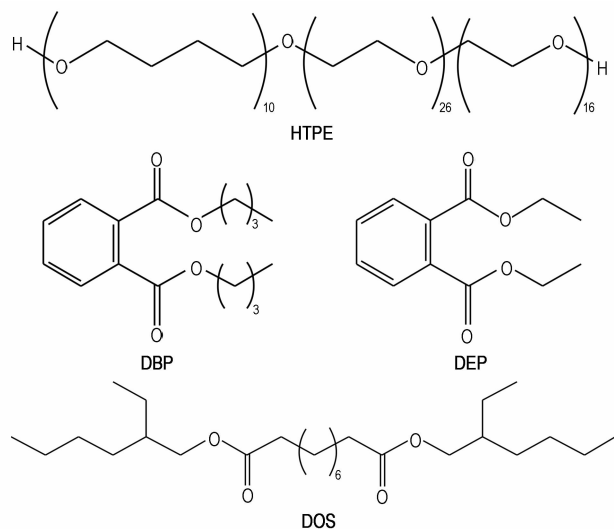


图 1 HTPE, DBP, DOS 和 DEP 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of HTPE, DBP, DOS and DEP

## 2.2 无定型模型的构建

在 298 K, 101 kPa 下, 利用 Amorphous cell 模块分别构建 HTPE, DBP, DOS, DEP 四种纯物质及 HTPE/DBP, HTPE/DOS, HTPE/DEP 三种共混物的无定形分子模型。为了使所构建的模型包含 1000 个以上原子, 构建的纯 HTPE 无定形分子模型中包含 2 条 HTPE 嵌段共聚物。DBP, DOS, DEP 无定形分子模型分别包含 16, 14, 16 个相应的分子, 构建的共混物无定形分子模型中均包含一条 HTPE 分子链, 添加的 DBP, DOS, DEP 分子个数分别为 6, 4, 6。构建过程中的初始密度均按各组分的体积比例加和性获得。

## 2.3 MD 模拟

整个模拟程序均在 Accelrys 公司开发的分子模拟软件包 Materials Studio 上运行, 选择 Compass 力场, 它是第一个基于量子力学从头计算的力场, 能模拟出准确的凝聚态的结构与性质<sup>[16]</sup>。利用 Smart minimization 方法对所构建的无定形分子模型进行结构优化, 然后将结构优化后的模型进行每隔 30 K, 从 250 K

升温至 520 K 再降温至 250 K 的 3 个循环的退火处理, 这一过程能使体系越过势能面上局部极小值之间的位垒, 将模型中产生的局部不合理结构消除, 为进行下一步的 MD 模拟提供了比较合理的平衡几何构象。采用 Andersen 控温方法<sup>[17]</sup>, Berendsen 控压方法<sup>[18]</sup>, 先进行 50 ps 等温等容 (NVT) 系综的 MD 模拟稳定系统, 再进行 250 ps 等温等压 (NPT) 系综的 MD 模拟调节密度, 后 50 ps 体系已经平衡, 用于分析性能。为了获得体系自由体积随温度的变化, 在 400 ~ 100 K, 对建立的 HTPE, HTPE/DEP, HTPE/DBP, HTPE/DOS 四种无定型模型进行阶段性降温的 MD 模拟。每个阶段的 MD 模拟降温 20 K, 前一阶段 (较高温度) MD 模拟的最终平衡构象用作后一阶段 (较低温度) MD 模拟的起始构象。

## 3 结果与讨论

### 3.1 HTPE 与增塑剂相容性的理论判据

从热力学角度来看, 相容性就是粘结剂和增塑剂分子之间的相互溶解性, 是指两种形成均相体系的能力。若两种高分子聚合物可以任意比例形成分子水平均匀的均相体系, 则是完全相容。若是两种高分子聚合物仅在一定的组成范围内才能形成稳定的均相体系, 则是部分相容<sup>[19]</sup>。研究共混物相容性的理论判据有溶度参数、径向分布函数、稀溶液黏度法<sup>[20]</sup>和玻璃化转变温度<sup>[21]</sup>等, 相容性优劣也通常用分子间的结合能来表征。

### 3.2 相容性的结合能判别

相容性的本质是各组分的分子间相互作用, 因此共混物的相容性优劣可以用各组分间的结合能进行度量, 混合体系的结合能越大, 组分之间相互作用就较大, 混合体系越稳定, 相容性越好<sup>[15, 22]</sup>。以 298 K, 101 kPa 下各体系稳定构型的总能量进行分子间相互作用能计算, 定义结合能 ( $E_{\text{bind}}$ ) 为相互作用能的负值<sup>[23-26]</sup>, 即  $E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}}$ , 则 HTPE 与增塑剂的平均结合能 ( $E_{\text{bind}}$ ) 能为:

$$E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}} = -(E_{\text{HTPE/plasticizer}} - (E_{\text{HTPE}} + E_{\text{plasticizer}})) \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{HTPE/plasticizer}}$  为 HTPE 与增塑剂在平衡结构下的总能量;  $E_{\text{HTPE}}$  为平衡结构下去掉增塑剂求得的单点能;  $E_{\text{plasticizer}}$  为平衡结构下去掉 HTPE 求得的单点能。

表 1 给出了 HTPE 与增塑剂的相互作用能, 同时给出了单位摩尔的结合能 ( $E_{\text{bind}}$ ) 和单位质量的结合能 ( $E'_{\text{bind}}$ )。其中,  $E'_{\text{bind}} = E_{\text{bind}} / m_1 m_2$ ,  $m_1$  和  $m_2$  分别是子

体系 1 和 2 的质量, 结合能是容量性质, 要比较其大小, 必须换算成单位质量才有意义。根据  $E'_{\text{bind}}$  大小可以预测 HTPE 与增塑剂相容性优劣依次为: HTPE/DBP > HTPE/DOS > HTPE/DEP。

虽然结合能并不能作为共混物能否相容的充分判据, 但是通过比较共混体系之间的结合能可以预测相容性的优劣。在含能材料配方设计中可以采用分子动力学模拟预测材料的性能, 减少冗余实验, 提高效率, 从而降低成本。

表 1 HTPE 分子与增塑剂分子的结合能

Table 1 Binding energies between HTPE and plasticizer

system	$E_{\text{HTPE/plasticizer}}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{HTPE}}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{plasticizer}}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{bind}}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$E'_{\text{bind}}$ /kJ · g <sup>-1</sup>
HTPE/DBP	162.67	97.22	290.61	225.16	0.33
HTPE/DOS	-268.48	-7.46	38.30	299.32	0.31
HTPE/DEP	116.82	42.27	256.18	181.63	0.28

### 3.3 相容性的径向分布函数判别及溶度参数分析

径向分布函数  $g(r)$  表示在一个分子周围距离为  $r$  的地方出现另一个分子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值。为了揭示 HTPE 和增塑剂分子之间相

互作用的方式, 对共混体系轨迹文件进行了径向分布函数  $g(r)$  分析。图 2 分别给出了平衡结构下共混物中 HTPE 与增塑剂的分子间径向分布函数, 通常氢键作用范围为 2.6 ~ 3.1 Å, 范德华作用范围为  $r=3.1 \sim 5.0 \text{ Å}$ , 大于 5.0 Å 的范德华作用很微弱。根据  $g(r)$  图中的  $r$  值和峰高, 可辨别原子间是否存在相互作用及其方式和强弱, 若共混物的径向分布函数值比纯物质的径向分布函数值高, 说明共混物中的一个分子周围出现不同分子的概率大于出现同一种分子的概率, 即两种不同的分子是相容的。由图 2 可见, 三种共混物的径向分布函数 (HTPE/DBP, HTPE/DOS, HTPE/DEP) 均高于纯物质自身的径向分布函数 (HTPE/HTPE, DBP/DBP, DOS/DOS, DEP/DEP), 说明 HTPE 和 DBP, DOS, DEP 都相容<sup>[27-28]</sup>。

共混物的径向分布函数值越大, 说明“在一个分子周围距离为  $r$  的地方出现另一个分子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值”越高, 意味着二者的混溶性 (亦即相容性) 越好。由图 2 所示, 根据共混物的径向分布函数大小可以预测相容性优劣依次为 HTPE/DBP > HTPE/DOS > HTPE/DEP, 与结合能预测结果一致。

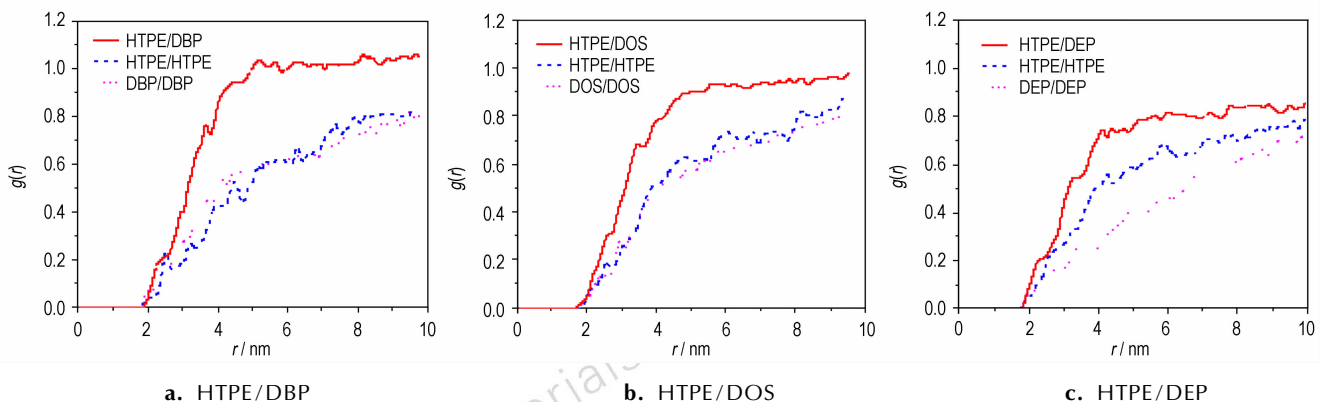


图 2 HTPE/增塑剂分子间径向分布函数

Fig. 2 Intermolecular radial distribution function for HTPE/plasticizers

溶度参数 ( $\delta$ ) 是预测高分子混合物之间相容性较为简单的一种方法, 对于一般的高分子体系, 两种材料的  $\Delta\delta$  只要满足  $|\Delta\delta| < 1.3 \sim 2.1 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$  两者就相容<sup>[29]</sup>, 表 2 给出了纯物质的分子动力学计算结果和试验结果, 说明通过采用本分子动力学方法的计算值和试验值吻合较好。  $|\Delta\delta|_{\text{HTPE/DBP}} = 1.55$ ,  $|\Delta\delta|_{\text{HTPE/DOS}} = 3.75$ ,  $|\Delta\delta|_{\text{HTPE/DEP}} = 1.77$ , 若根据溶度参数相近相容的原则判断, HTPE/DBP, HTPE/DEP 共混物为相容体系, 而 HTPE/DOS 共混物属于不相容体系, 这一结果与试验结果和分

子动力学计算结果均不一致。

表 2 HTPE 及增塑剂的溶度参数

Table 2 Solubility parameters of HTPE and plasticizers

solubility parameters	HTPE	DBP	DOS	DEP
$\delta_{\text{MD}}$	20.48	18.93	16.73	18.71
$\delta_{\text{exp}}^{[30]}$		19.03	17.63	

图3给出了无定型模型在平衡结构下共混物中存在的氢键,图4给出了HTPE中的O原子与增塑剂的H原子之间的径向分布函数(为了节省篇幅只给出了HTPE/DOS的图),由图4所示HTPE中O与增塑剂中H同时出现在相距 $2.75\text{\AA}$ 附近的几率较大,表明该

两类原子间存在较强的氢键作用。氢键的存在也说明两种聚合物有较好的相容性。溶解度参数理论只考虑到分子间色散力的影响,而忽略了偶极力和氢键作用,可见溶度参数判定规律不适用于混合物间具有较强氢键的体系。

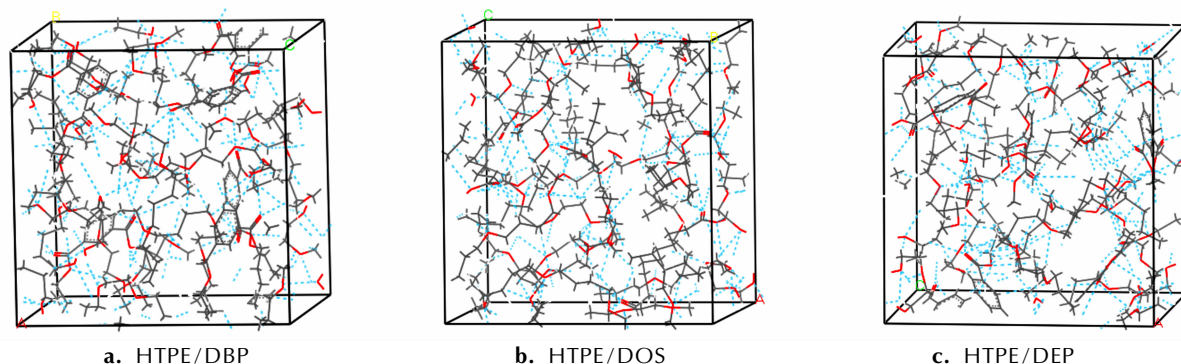


图3 HTPE/DBP,HTPE/DOS和HTPE/DEP的无定形分子模型

Fig.3 Amorphous cells of HTPE/DBP,HTPE/DOS and HTPE/DEP

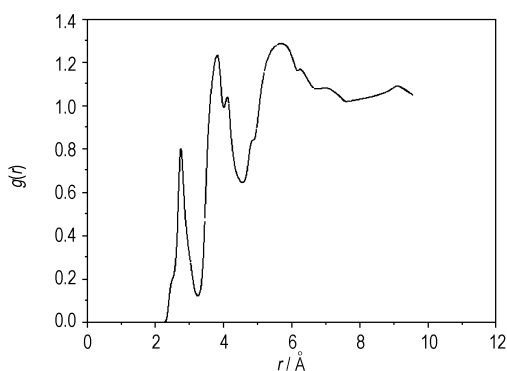


图4 HTPE(O)/DOS(H)的径向分布函数

Fig.4 Radial distribution function of HTPE(O)/DOS(H)

### 3.4 HTPE/增塑剂的玻璃化转变温度预测

高分子共混物的玻璃化转变温度与两组分的混合程度有直接关系,如果共混物完全相容,体系只有1个 $T_g$ ,如果体系完全不相容,则表现出多个与纯组分对应的 $T_g$ ,如果体系部分相容,则不同组分的 $T_g$ 相互靠近,相容性越好,靠近的程度越大<sup>[21]</sup>。

根据自由体积理论,在 $T_g$ 之前,高分子的自由体积随温度的改变是非常小,但在玻璃化转变处却有一个突变,可以测量自由体积随温度变化曲线上的拐点获得 $T_g$ <sup>[31]</sup>。本研究通过NPT分子动力学模拟计算了一定温度范围的比容,然后在低温范围 and 高温范围的数据点进行线性拟合分别得到两条直线,两条直线交点的横坐标即为 $T_g$ 。由图5所示,模拟得到HTPE/

DBP,HTPE/DOS,HTPE/DEP的 $T_g$ 为分别为176.30,168.82,178.33 K,在玻璃化转变区域只有一个拐点,表明HTPE与三种增塑剂具有良好的相容性,这一结论与采用结合能分析,径向分布函数判别以及试验结果均一致,进一步证明了采用分子动力学模拟含氢键体系的相容性的可行性。

由图5,共混物的 $T_g$ 比纯HTPE都有下降,说明在HTPE中添加小分子增塑剂后能减弱HTPE分子间的相互作用,使链段内旋转势垒减少,活动性增加,从而导致 $T_g$ 下降。

## 4 结论

对HTPE,DBP,DOS,DEP纯组分和HTPE/DBP,HTPE/DOS,HTPE/DEP共混物进行了分子动力学模拟,通过计算结合能、径向分布函数、溶度参数及玻璃化转变温度预测了HTPE/增塑剂的相容性,并得到以下结论:

(1) 结合能、径向分布函数及玻璃化转变温度模拟的结果均表明HTPE与DBP,DOS,DEP都能相容,相容性的优劣次序依次是HTPE/DBP>HTPE/DOS>HTPE/DEP。

(2) HTPE与DBP,DOS和DEP共混物均存在较强的分子间氢键作用,采用计算结合能,径向分布函数等多途径综合判定的方法可以准确地评价这类含有较强氢键共混体系的相容性。

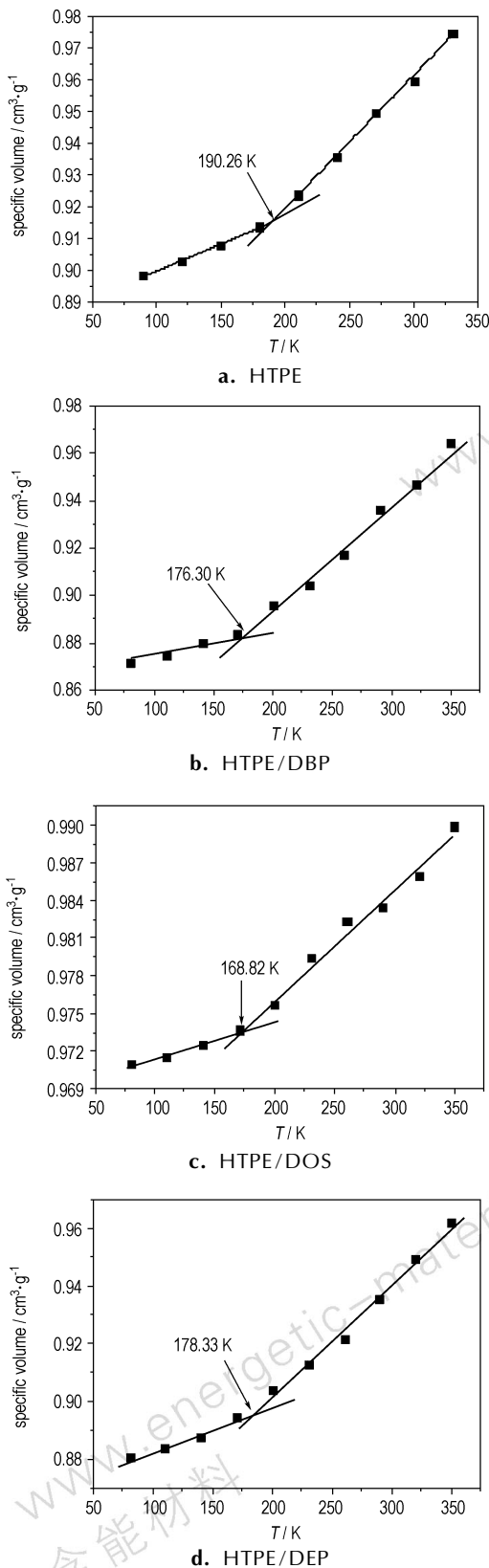


图5 HTPE, HTPE/DBP, HTPE/DOS, HTPE/DEP 的比容与温度的关系

Fig. 5 Specific volume versus temperature of HTPE, HTPE/DBP, HTPE/DOS and HTPE/DEP

(3) 通过温度-比容曲线可以得到 HTPE, HTPE/DBP, HTPE/DOS 及 HTPE/DEP 的  $T_g$  分别为 190.26, 176.30, 168.82, 178.3 K, 加入增塑剂能减弱 HTPE 分子间的相互作用, 降低 HTPE 的  $T_g$ 。

#### 参考文献:

- [1] Fong C, Hamshere B. The mechanism of burning rate catalysis in composite HTPB-AP propellant combustion[J]. *Combustion and Flame*, 1986, 65 (1): 61-69.
- [2] Beckstead M, Puduppakkam K, Thakre P et al. Modeling of Combustion and Ignition of Solid-propellant Ingredients[J]. *Progress in Energy and Combustion Scienc*, 2007, 33: 497-551.
- [3] 张琼方, 张教强. 钝感固体推进剂的研制与进展[J]. *含能材料*, 2004, 12(6): 371-377.  
Zhang Q F, Zhang J Q. Research and development of insensitive solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (6) : 371-377.
- [4] 闫大庆, 徐丹丹, 师经国. 固体推进剂粘合剂 HTPE 研究及其分子设计思想概述[J]. *固体火箭技术*, 2009, 32 (6) : 644-653  
Yan D Q, Xu D D, Shi J G. A review of solid propellant binder HTPE development and its molecular design philosophy [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(6) : 644-653
- [5] Michael F. A System Approach to IM for Solid Rocket Motors Composite Cases and Reduced Sensitivity Ropellants [C] // 2003, NIMIC Report-0-81.
- [6] Comfort T F, Shanholtz C, Fletcher G. Process in HTPE propellants [C] // NDIA 39th Annual Gun&Ammunition/Missiles&Rocket Conference, 2004.
- [7] Comfort T F. Solid rocket propellant: USP 6066214 [P], 2000.
- [8] Comfort T F, Hartman K O. High density HTPE propellants [C] // NDIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, 2000.
- [9] 宋晓庆, 周集义, 王文浩. HTPE 推进剂研究进展[J]. *含能材料*, 2008, 16(3): 349-352.  
Song X Q, Zhou J Y, Wang W H. Review on HTPE Propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3) : 349-352.
- [10] 李倩, 姚维尚, 谭惠民. 叠氮粘合剂与硝酸酯溶度参数的分子动力学模拟[J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 370-373.  
Li Qian, YAO Wei-shang, TAN Hui-min. Molecular dynamics simulation of solubility parameter of azidebinders and nitreester [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4) : 370-373.
- [11] 杨月诚, 焦东明, 强洪夫, 等. HTPB 推进剂组分溶度参数的分子模拟研究[J]. *含能材料*, 2008, 16(4): 19-195.  
YANG Yue-cheng, JIAO Dong-ming, QIANG Hong-fu, et al. Molecular simulation of solubility parameter for HTPB so id propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4) : 191-195.
- [12] 赵贵哲, 付一政, 兰艳花. HTPB/增塑剂共混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, FU Yi-zheng, LAN Yan-hua. Molecular dynamic simulations and mesoscopic dynamic simulations on the compatibility of HTPB/plasticizer blends [J]. *Acta Chim Sinica*, 2009, 67(19) : 2233-2238.
- [13] 付一政, 刘亚青, 兰艳花. 端羟基聚丁二烯/增塑剂共混物相容性的

- 分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2009, 25(7): 1267-1272.
- FU Yi-zheng, LIU Ya-qing, LAN Yan-hua. Molecular dynamics simulation on compatibility of hydroxyl-terminated polybutadiene/plasticizer blends [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(7): 1267-1272.
- [14] Abou-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 Explos Pyrotech*, 2008, 33: 301-310.
- [15] 于艳春, 朱伟, 肖继军, 等. 四组分高能体系结合能和力学性能分子动力学模拟[J]. 化学学报, 2010, 68(12): 1181-1187
- YU Chun-yan, ZHU Wei, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation of binding energies and mechanical properties of energetic systems with four components [J]. *Acta Chim Sinica*, 2010, 68(12): 1181-1187
- [16] SUN H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *The Journal of Physics Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364
- [17] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *The Journal of Chemistry Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [18] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. *The Journal of Chemistry Physics*, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [19] 杨宏. 聚合物共混界面 [J]. 北京化工学院学报(自然科学版), 1987, 14(1): 72-77.
- Yang H J. The interface of composited polymer [J]. *Beijing University Chem Tech*, 1987, 14(1): 72-77.
- [20] Kulshreshtha A K, Singh B P, Sharma Y N. Viscometric determination of compatibility in PVC/ABS polyblends-I: Viscosity-composition plots [J]. *Eur Polym J*, 1988, 24: 29-31.
- [21] 赵孝彬, 张小平, 郑剑, 等. 聚合物共混物的相容性及相分离 [J]. 高分子通报, 2001(4): 75-80.
- ZHAO Xiao-bin, ZHANG Xiao-ping, ZHENG Jian, et al. Compatibility and phase separation of polymer blends [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2001(4): 75-80.
- [22] 许晓娟, 肖继军, 黄辉, 等.  $\epsilon$ -CL-20 基 PBX 结构和性能分子动力学模拟—HEDM 理论配方设计初探 [J]. 中国科学 B, 2007, 37(6): 556-563.
- XU Xiao-juan, XIAO Ji-jun, HUANG Hui, et al. Molecular dynamics simulation of the structure of PBX found on  $\epsilon$ -CL-20 [J]. *Science China, Series B*, 2007, 37(6): 556-563.
- [23] Radovan T, Alessandro C, Marco F. Computer simulation of polypropylene/organoclay nanocomposites: Characterization of atomic scale structure and prediction of binding energy [J]. *Polymer*, 2004, 45(23): 8075-8083.
- [24] 肖继军, 黄辉, 肖鹤鸣. HMX 晶体和 HMX/F2311 PBXs 力学性能的 MD 模拟研究 [J]. 化学学报, 2007, 65(17): 1746-1750.
- XIAO Ji-jun, HUANG Hui, XIAO He-ming. MD simulation study on the mechanical properties of HMX crystals and HMX/F2311 PBXs [J]. *Acta Chim Sinica*, 2007, 65(17): 1746-1750.
- [25] 朱伟, 肖鹤鸣, 赵锋. HMX/TATB 复合材料弹性性能的 MD 模拟 [J]. 化学学报, 2007, 65(13): 1223-1228.
- ZHU Wei, XIAO He-ming, ZHAO Feng. Molecular dynamics simulation of elastic properties of HMX/TATB composite [J]. *Acta Chim Sinica*, 2007, 65(13): 1223-1228.
- [26] Paolo C, Giulio S, Sabrina P. Many-scale molecular simulation for ABS-MMT nanocomposites upgrading of industrial scraps [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 107(1-2): 169-179.
- [27] Gestoso P, Brisson J. Towards the simulation of poly(vinyl phenol)/poly(vinyl methyl ether) blends by atomistic molecular modeling [J]. *Polymer*, 2003, 44(8): 2321-2329.
- [28] Akten E D, Mattice W L. Monte carlo simulation of head-to-head, tail-to-tail polypropylene and its mixing with polyethylene in the melt [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(10): 3389-3395.
- [29] Mason J A, Sperling L H. *Polymer Blends and Composites* [M]. New York: New York Plenum Press, 1976: 513-514.
- [30] 李华昌, 符斌. 实用化学手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- LI Hua-chang, FU Bin. *Practical Handbook of Chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [31] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2007.
- HE Man-jun, ZHANG Hong-dong, CHEN Wei-xiao, et al. *Polymer Physics* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2007.

## Molecular Dynamics Simulation on the Compatibilities of HTPE/Plasticizer Mixtures

CAI Jia-lin, ZHENG Shen-sheng, ZHENG Bao-hui, LUO Guan

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The compatibilities of hydroxyl-terminated polyether (HTPE) with dibutyl phthalate (DBP), dioctyl sebacate (DOS), diethyl phthalate (DEP) and the glass transition temperatures of the HTPE-plasticizer mixed systems were studied by molecular dynamics simulation method. Results show that by analyzing the binding energy, radial distribution function and glass transition temperature, the compatibility of the mixed system with the plasticizer which contains intermolecular hydrogen bonds could be evaluated. The compatibility of HTPE with the plasticizer is in the order: HTPE/DBP > HTPE/DOS > HTPE/DEP. The glass transition temperatures of HTPE, HTPE/DBP, HTPE/DOS and HTPE/DEP obtained from the relationship of temperature and specific volume are 190.26, 176.30, 168.82 K and 178.33 K, respectively.

**Key words:** physical chemistry; hydroxyl-terminated polyether (HTPE); plasticizer; compatibility; molecular dynamics simulation

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.003