

文章编号: 1006-9941(2018)03-0223-07

SBS 增韧石蜡/增塑剂共混相容性的分子动力学模拟

李登辉, 李丽洁, 兰贯超, 陈煜, 金韶华, 陈树森

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 增韧石蜡应用于高聚物粘结炸药(PBX)可提高其力学性能,设计了四种增韧石蜡与增塑剂的配方,建立了增韧石蜡(Wax)与邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、癸二酸二辛酯(DOS)、硝化甘油(NG)和乙酰基柠檬酸三丁酯(ATBC)的共混模型,采用分子动力学方法模拟研究了增韧石蜡与增塑剂的相容性以及共混体系中分子间相互作用的本质。结果表明,通过溶度参数、可混合性模拟、结合能以及分子间径向分布函数四个判据可综合评价苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)增韧石蜡与增塑剂的相容性。其中溶度参数模拟值与实验值的相对误差在3%以内;可混合性模拟可以快速预判两种物质之间的相容性;ATBC与SBS增韧石蜡的结合能最大,为 $2.7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$;SBS增韧石蜡与增塑剂之间相互作用的本质是范德华力和静电力,以范德华力为主。3种增塑剂与SBS增韧石蜡的相容性优劣次序为ATBC>DOS>DBP,NG与SBS增韧石蜡不相容。

关键词: 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS);增韧石蜡(Wax);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: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.03.004

1 引言

石蜡(Wax)是一种常用的蜡类钝感剂,与多种炸药的混合相容性好,钝感效果好^[1],但是Wax的熔点低、塑性差,降低药柱的强度,影响混合炸药的力学性能^[2]。Wax通常以未改性状态加入高聚物粘结炸药(PBX)中充当钝感剂,关于石蜡改性方面工作很多,通常有物理改性和化学改性,但是作为钝感剂改性的很少。汪灵^[3]在石蜡中添加硬脂酸,研究混熔体系的力学性能变化,论文研究结果表明,当硬脂酸质量分数在2%~10%时,石蜡的强度迅速提升,强度增长率达32.56%,硬脂酸对石蜡有明显的增强作用。陈明华等^[4]通过研究硬脂酸、增韧剂、聚乙烯各组分含量及冷却温度改善石蜡的加工性能,研究结果表明优化配方可以有效改善石蜡的熔点、硬度、韧性等性能以满足数控加工要求;张燕^[5]用丁二烯-苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)对Wax进行增韧改性,可以在改善石蜡韧性的同时,保证石蜡具有一定的强度。因此可以通过物理共混改性Wax来提高Wax的力学性能,从

而提高石蜡钝感混合炸药的力学性能和成型性,使其进一步满足应用要求。

增塑剂和高分子的相容性可以通过分子动力学方法(MD)进行研究^[6-7],大多数研究人员从共混体系的溶度参数、玻璃化转变温度、径向分布函数、结合能等参数进行共混体系相容性的判断。邓雷^[8]、蔡贾林^[9]等人进行了端羟基聚丁二烯(PBT)与含能增塑剂、端羟基聚醚(HTPE)与增塑剂的相容性模拟工作,研究结果表明该方法可以判定含有较强氢键共混体系的相容性。目前还未见改性石蜡与增塑剂相容性模拟研究的报道,因此探讨SBS增韧石蜡与增塑剂相容性的分子动力学预测方法以及三组份间的相互作用具有理论意义和实用价值。

本研究综合聚合物相容性的判据,构建了SBS增韧石蜡/增塑剂体系模型,应用MD方法研究邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、癸二酸二辛酯(DOS)、硝化甘油(NG)和乙酰基柠檬酸三丁酯(ATBC)^[10]与Wax-SBS的相容性,通过溶度参数、可混合性模拟、结合能和径向分布函数四个判据综合预测共混物的相容性,模拟结果可以为改性石蜡配方设计提供参考。

2 模型构建与模拟方法

2.1 模型构建

运用Materials Studio 6.0中的Visualizer模块,

收稿日期: 2017-06-07; 修回日期: 2017-09-04

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金资助(20160946017)

作者简介: 李登辉(1991-),男,硕士研究生,主要从事石蜡钝感炸药研究。e-mail: denghui.123@foxmail.com

通信联系人: 李丽洁(1978-),女,高级实验师,硕士,主要从事含能材料研究。e-mail: lilijie2003@bit.edu.cn

分别搭建 Wax、SBS、DBP、DOS、NG 和 ATBC 的分子模型。其中石蜡主要是直链烷烃^[11],以正二十二烷烃作为代表; SBS 由活性阴离子聚合而成,重复单元为 $-S_1B_3S_1-$ ^[5]。根据 298 K, 1.01×10^5 Pa 标准状态下物质相应的密度,构建 Wax、SBS 和增塑剂的分子模型。利用 Amorphous cell 模块分别搭建 Wax-SBS/DBP、Wax-SBS/DOS、Wax-SBS/NG 和 Wax-SBS/ATBC 四种共混物的无定形分子模型,如图 1 所示。共混体系中 Wax、SBS 和增塑剂质量比为 9:1:1。为了减少“尺寸效应”同时又不至于使计算量过大,每个模型中大约包含 3000 个原子。

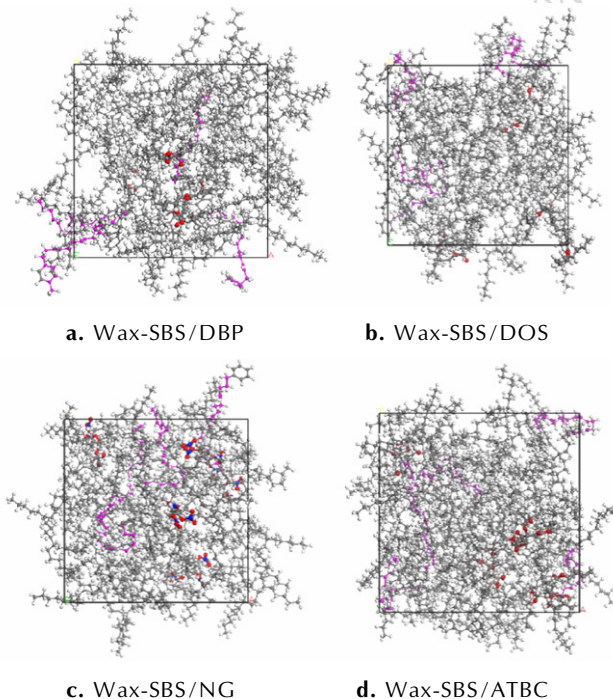


图 1 四种共混物的无定形分子模型

Fig.1 Amorphous molecular model of four kinds of blends

2.2 模拟方法

利用 Forcite Calculation-Geometry-Optimization 模块对构建好的无定形分子模型进行结构优化,然后在 COMPASS 力场下进行分子动力学模拟。真空条件下,选取 NVT 系统,采用 Andersen 恒温器^[12],温度为 298 K,范德华(vdW)和静电作用(Coulomb)分别用 Atom-based 和 Ewald 方法,截断半径(r_c)最大不能超过盒子的一半, r_c 取 12.5 Å,时间步长 1 fs,每 500 步记录一次轨迹文件,总模拟时间 100 ps,其中前 50 ps 用于平衡,后 50 ps 用于统计分析溶度参数、结合能和径向分布函数等相关参数。判别模拟达到平衡的标准有两个:一是温度平衡,温度变化的标准偏差小于 5%

(如图 2a 所示);二是能量平衡,能量恒定沿恒定值上下波动小于 5% (如图 2b 所示)。针对平衡后的无定形结构,以 Forcite-Analysis 模块中 Total kinetic energy 功能对轨迹文件进行分析。选取 5 个处于能量最低点的轨迹文件,计算其平均内聚能密度和溶度参数。

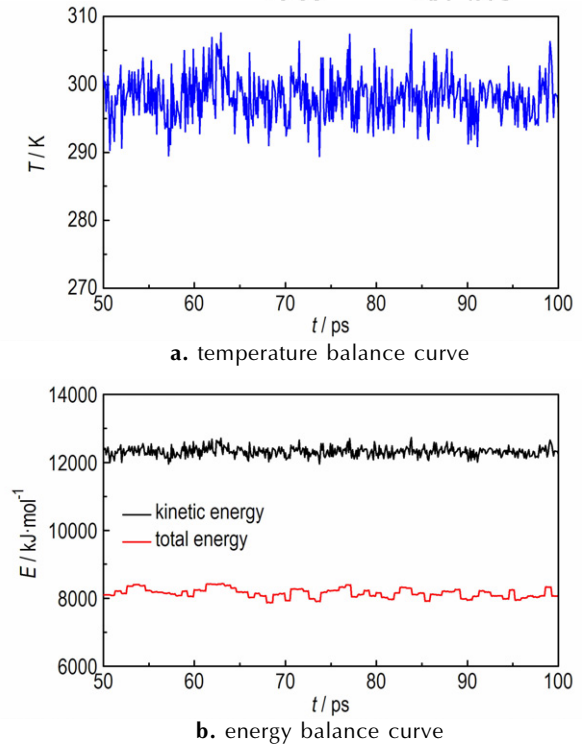


图 2 模拟体系的温度平衡曲线和能量平衡曲线

Fig.2 The temperature balance curve and the energy balance curves of the simulation system

3 结果与讨论

3.1 溶度参数

溶度参数(δ)是衡量液体混合物之间相容性的物理常数,其定义为内聚能密度的平方根^[13]:

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} = [(\Delta H_M - RT)/V]^{1/2} \quad (1)$$

式中, δ 是物质的溶度参数, $J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$; $\Delta E/V$ 是单位体积物质的气化能,又称内聚能, $J \cdot m^{-3}$; ΔH_M 是混合焓, $J \cdot mol^{-1}$; V 是物质的摩尔体积, $m^3 \cdot mol^{-1}$ 。

高分子材料混合过程中的焓变与溶度参数的关系为:

$$\Delta H_M/V = (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (2)$$

式中, φ_1 、 φ_2 分别为组分 1、2 的体积分数。由式(2)可见,组分 1、2 的溶度参数 δ_1 、 δ_2 越接近, ΔH_M 值越小,体系的相容性越好。有研究^[14]认为对于高分子体系,若分子间没有强极性基团或氢键作用,两种材料的溶度

参数差值的绝对值 $|\Delta\delta|$ ($\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$) 为:

$$|\Delta\delta| = |\delta_1 - \delta_2| < 1.3 - 2.1 \quad (3)$$

当两种材料的 $\Delta\delta$ 满足式(3)时,可以认为两者相容。

表 1 为根据 MD 计算得到的各物质的溶度参数,为了比较还给出了文献[15]中各物质的溶度参数实验值 δ_{exp} , δ_{S} 与 δ_{H} 分别是采用 Smoll^[16] 和 Hoy^[17] 方法按物质分子结构式及各基团的摩尔相互作用吸引常数 F 来直接估算的物质的溶度参数,其中 Wax-SBS 的 δ_{S} 、 δ_{H} 是以一定质量比加和得到的。由表 1 可见,MD 模拟值与实验值及采用 Smoll 和 Hoy 方法计算的值均吻合较好,模拟值与实验值的相对误差在 3% 以内,说明 MD 方法可用于定量计算 Wax-SBS 和增塑剂的溶度参数。其中 NG 的溶度参数明显大于其余三种增塑剂,这是由于 NG 中极性基团—NO₂ 相对含量高,其完全气化所需的能量高,内聚能密度大。其余三种增塑剂分子链中含有极性基团—COO—,由于酯键中没有活泼氢,增塑剂分子间不能形成氢键。

表 1 Wax-SBS 及增塑剂的溶度参数

plasticizers	δ_{MD}	$\delta_{\text{exp}}^{[15]}$	$\delta_{\text{S}}^{[16]}$	$\delta_{\text{H}}^{[17]}$
Wax-SBS	16.6	16.7	16.8	16.8
DBP	19.4	19.3	19.7	18.7
DOS	18.4	18.8	17.2	16.7
NG	23.9	23.1	23.2	19.8
ATBC	18.1	18.4	18.4	18.1

表 2 为采用式(3)计算得到的各增塑剂与 Wax-SBS 的 $|\Delta\delta_{\text{MD}}|$ 、 $|\Delta\delta_{\text{exp}}|$ 两种溶度参数差值的绝对值。一般来说,非极性高分子溶度参数值相差 $3.6 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ 时,聚合物之间就不相容了^[15]。NG 与 Wax-SBS 的 $|\Delta\delta| = 7.3 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$,二者不相容;DBP、DOS 和 ATBC 与 Wax-SBS 都能相容,ATBC 与 Wax-SBS 的溶度参数差值最小,相容性最好,DOS 次之。

表 2 Wax-SBS 与各增塑剂的溶度参数的差值

plasticizers	$ \Delta\delta_{\text{MD}} $	$ \Delta\delta_{\text{exp}} $
Wax-SBS/DBP	2.8	2.6
Wax-SBS/DOS	1.8	2.1
Wax-SBS/NG	7.3	6.4
Wax-SBS/ATBC	1.5	1.7

3.2 Blends 可混合性模拟

Blends 模块可以快速预测两种聚合物的可混合性。在 Blends Calculation 对话框中指定 Wax、SBS 分子模型为 base、DBP、DOS、NG 和 ATBC 分子模型为 screen。 E_{bs} 、 E_{bb} 和 E_{ss} 分别表示 base-screen、base-base 和 screen-screen 的结合能,如果三种组合的 E_{bs} 、 E_{bb} 和 E_{ss} 具有相似的分布,则体系中两种物质会相容。 E_{bs} 、 E_{bb} 和 E_{ss} 分布越相似,表明体系中两种物质的可混合性越好。

在 COMPASS 立场下对 Wax、SBS、DBP、DOS、NG 和 ATBC 进行 Blends-Mixing-Bind Energy 计算,得到各体系的相互作用能曲线分布如图 3 所示。

从图 3e 图和图 3f 图可以看出,Wax、SBS 与 NG 结合能分布差别很大,说明 NG 与 Wax、SBS 不相容;其余六张图中 DBP、DOS 和 ATBC 与 Wax、SBS 结合能分布相似,这三种增塑剂可以与 Wax-SBS 相容。其中,ATBC 与 Wax、SBS 的可混合性都很好,DOS 次之,DBP 最差。DBP 中含有较多的苯环,根据增塑效果的“依数性”概念^[18],DBP 阻碍了 Wax-SBS 分子链段的热运动,降低了提供发展构象弹性所必须的自由度,而 DOS 和 ATBC 不含苯环,分子链柔顺,所含极性基团—COO—能有效地起到增塑效果。

3.3 结合能

相容性发生的本质是各组分的分子间相互作用,分子间相互作用能 (ΔE) 或分子间结合能 ($-\Delta E$) 可定量地表征分子间相互作用的强度。以稳定构型下各体系的总能量进行分子间相互作用能的计算,base 与 screen 的平均相互作用能^[7] (E_{inter}) 可表示为:

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{blends}} - (E_{\text{base}} + E_{\text{screen}}) \quad (4)$$

式中, E_{blends} 为共混物的平均总能量, E_{base} 和 E_{screen} 分别为 base 和 screen 的平均单点能。定义结合能 (E_{bind}) 为相互作用能的负值,即 $E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}}$ 。由于结合能是容量性质,要比较其大小,必须换算成单位质量才有意义。定义: $E'_{\text{bind}} = E_{\text{bind}} / M_{\text{blend}}$, M_{blend} 是根据共混物中各组分的质量比计算得到的混合物的摩尔质量。

表 3 列出了混合物中 Wax-SBS 与增塑剂的各项结合能, E_{bind} 为总的结合能, E_{valence} 为化学键提供的结合能, E_{vdw} 为范德华力提供的结合能, E_{elect} 为静电力提供的结合能。若不考虑 MS 程序自行产生的能量校正,通过比较各能量项对结合能的贡献,结合能在数值上等于非键能,即为范德华力和静电力之和,其中范德华力约占 99%。根据模拟值 E'_{bind} 大小预测 Wax-SBS

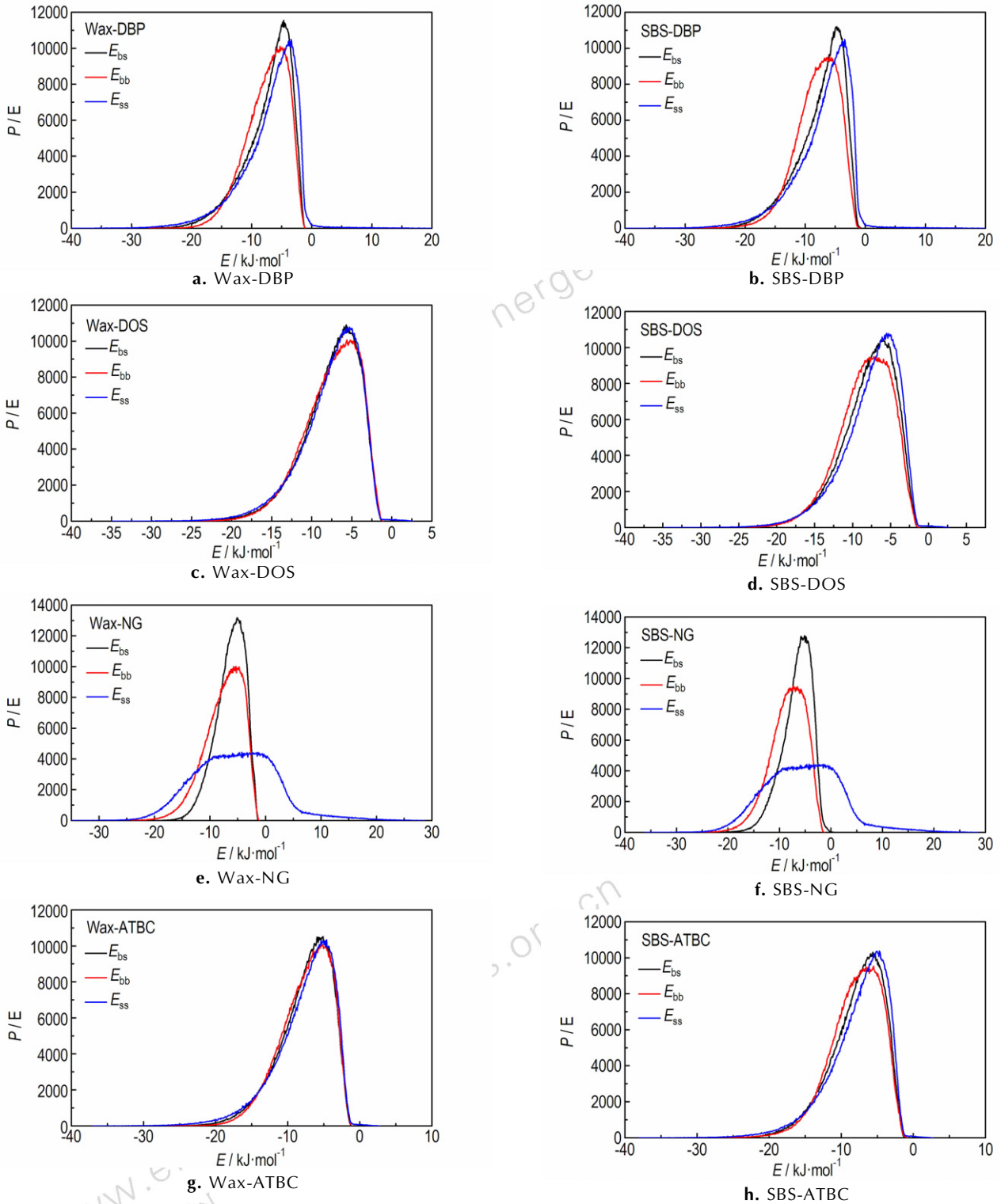


图3 混合物体系中结合能分布

Fig.3 The binding energy distribution in the mixture system

与 DBP、DOS、ATBC 的相容性, Wax-SBS/ATBC 的结合能最大, 为 $2.7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, Wax-SBS/DOS 次之, Wax-SBS/DBP 的结合能最小, $1.9 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结合能大小与

相容性优劣次序相同。

3.4 径向分布函数

径向分布函数 $g_{\text{inter}}(r)$ 是反映材料微观结构的

表 3 Wax-SBS 与增塑剂的相互作用能

Table 3 Interaction energy between Wax-SBS and plasticizers

plasticizers	E_{bind} /kJ·mol ⁻¹	E_{valence} /kJ·mol ⁻¹	E_{vdW} /kJ·mol ⁻¹	E_{elect} /kJ·mol ⁻¹	E'_{bind} /kJ·g ⁻¹
Wax-SBS/DBP	610.3	0.0	604.6	5.7	1.9
Wax-SBS/DOS	748.7	0.0	746.7	2.0	2.3
Wax-SBS/NG	477.7	0.0	473.2	4.5	1.5
Wax-SBS/ATBC	886.2	0.0	881.4	4.8	2.7

特征物理量,它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^[19]。氢键作用力作用范围 r 在 2.6~3.1 Å,范德华力作用范围 r 在 3.1~5.0 Å。另外, Mattice 等^[20]认为如果共混物中同组分的分子间径向分布函数比共混组分分子间的径向分布函数低,即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,说明两种不同的分子是相容的。共混物的径向分布函数 $g(r)$ 越是高于单一物质的径向分布函数,相容性越好^[21]。

由图 4 可见, Wax-SBS 与各增塑剂分子间径向分布函数在 2.6~3.1 Å 处没有出现峰值,主要作用方式为范德华力。Wax-SBS/NG 体系中单组分 NG 的 $g_{\text{inter}}(r)$ 明显高于共混物的 $g_{\text{inter}}(r)$,二者混合在一起会发生相分离, NG 与 Wax-SBS 不相容; Wax-SBS/DBP 体系中 DBP 的 $g_{\text{inter}}(r)$ 与共混物的 $g_{\text{inter}}(r)$ 交叉重合,有一定的相容性; Wax-SBS/DOS 和 Wax-SBS/ATBC 中增塑剂的径向分布函数均比共混物的低,且 ATBC 的 $g_{\text{inter}}(r)$ 较 DOS 的 $g_{\text{inter}}(r)$ 更低于共混物的 $g_{\text{inter}}(r)$ 。因此增塑剂与 Wax-SBS 相容性优劣次序为 ATBC>DOS>DBP, NG 与 Wax-SBS 不相容。

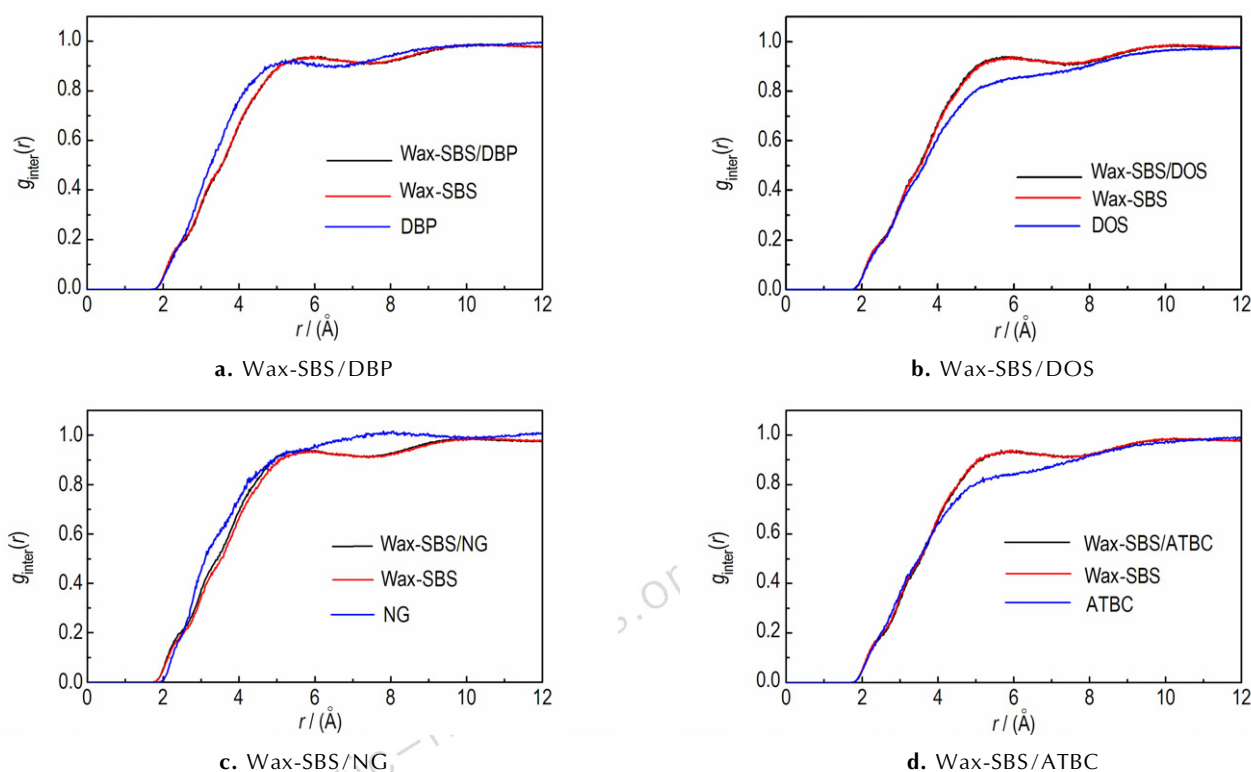


图 4 Wax-SBS/增塑剂共混物的分子间径向分布函数

Fig.4 Intermolecular radial distribution function of Wax-SBS/plasticizer blends

4 结论

(1) 构建了 Wax-SBS 与 DBP、DOS、NG、ATBC 的优化结构模型并通过分子动力学方法计算了各物质的溶度参数,5 种物质的模拟值 δ_{MD} 与文献中实验值 δ_{exp} 的相对误差小于 3%,说明分子动力学能用来预测

物质的溶度参数。

(2) 通过 Blends 模块得到的结合能分布曲线可以快速筛选出共混聚合物中 DBP、DOS、NG、ATBC 与 Wax-SBS 的相容性。

(3) 通过比较共混体系之间的结合能可以预测相容性的优劣。其中 Wax-SBS/ATBC、Wax-SBS/DOS、

Wax-SBS/DBP 和 Wax-SBS/NG 的结合能分别为 2.7, 2.3, 1.9, 1.5 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Wax-SBS 与增塑剂分子间相互作用的本质是范德华力和静电力, 范德华力约占 99%。

(4) 综合 Wax-SBS 与 ATBC、DOS、DBP、NG 4 种增塑剂的相容性判据——溶度参数、可混合性模拟、结合能、径向分布函数, 认为 Wax-SBS/增塑剂的相容性优劣次序为 ATBC>DOS>DBP, NG 与 Wax-SBS 不相容。

参考文献:

- [1] 项传林. 蜡钝感炸药的发展与应用[J]. 火炸药学报, 1993, 5(1): 20-23.
XIANG Zhuan-lin. The development and application of Wax blunt explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1993, 5(1): 20-23.
- [2] Bowers R C, Romans J B, Zisman W A. Mechanisms involved in impact sensitivity and desensitization of RDX[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1973, 12(1): 2-13.
- [3] 汪灵, 王一鸣, 郑夏, 等. 硬脂酸对石蜡熔点及力学性能的影响[J]. 西南石油大学学报, 2008, 30(2): 112-116.
WANG Ling, WANG Yi-ming, ZHENG Xia, et al. Influence of stearic acid on paraffin melting point and its mechanical properties[J]. *Journal of Southwest Petroleum University*, 2008, 30(2): 112-116.
- [4] 陈名华, 胡进, 张学民. 用于机械加工石蜡材料的改性研究[J]. 新技术新工艺, 2012, 1(3): 51-53.
CHEN Ming-hua, HU Jin, ZHANG Xue-min. Study on modification of paraffin materials for mechanical processing[J]. *New Technology & New Process*, 2012, 1(3): 51-53.
- [5] 张燕. 石蜡钝感剂的增韧改性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2017.
ZHANG Yan. Study on toughening of paraffin Wax[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology.
- [6] 刘倩, 岳红, 张慧军, 等. 聚合物共混相容性分子动力学模拟进展[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(3): 95-96.
LIU Qian, YUE Hong, ZHANG Hui-jun, et al. Research progress on molecular simulation in compatibility of polymer blends[J]. *Development and Application of Materials*, 2011, 26(3): 95-96.
- [7] 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]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2009, 25(7): 1267-1272.
- [8] 邓雷, 张炜, 鲍桐, 等. PBT 与含能增塑剂相互作用的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2017, 25(1): 32-38.
DENG Lei, ZHANG Wei, BAO Tong, et al. Molecular dynamic simulation of interaction between PBT and energetic plasticizer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 32-38.
- [9] 蔡贾林, 郑申声, 郑保辉, 等. HTPE/增塑剂共混体系相容性的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 588-593.
CAI Jia-lin, ZHENG Shen-sheng, ZHENG Bao-hui, et al. Molecular dynamics simulation on the compatibilities of HTPE/plasticizer mixtures[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 588-593.
- [10] 李敏, 李红春, 牛永盛. 聚氯乙烯增塑剂研究发展[J]. 聚氯乙烯, 2016, 44(12): 10-13.
LI Min, LI Hong-chun, NIU Yong-sheng. Research and development of PVC plasticizers[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2016, 44(12): 10-13.
- [11] 宋磊. 石蜡改性的研究[D]. 合肥: 安徽理工大学, 2005.
SONG Lei. Study on the modification of paraffin[D]. Hefei: Anhui University of Science and Technology, 2005.
- [12] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *The Journal of Chemistry Physics*, 1998, 72(4): 2384-2393.
- [13] Hildebrand J H, Scott R L. The solubility of non-electrolytes [M]. New York: Reinhold Publishing Corp, 1950: 424-434.
- [14] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 51-69.
HE Man-jun, CHEN Wei-xiao, DONG Xi-xia. Polymer physics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2007: 51-69.
- [15] 欧育湘, 孙业斌. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1987: 277-278.
OU Yu-xiang, SUN Ye-bin. Military mixed Explosives [M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1987: 277-278.
- [16] Eric A G. Solubility parameter values and polymer Handbook [M]. New York: A Wiley Interscience Publication, 1989: 234-245.
- [17] Burrell H. Solubility parameters, theory calculations and applications[M]. New York: Interchem, 1995: 34-60.
- [18] 孙载坚. 关于增塑剂的结构与效果——兼论氯化石蜡用作主增塑剂的可能性[J]. 南京工业大学学报, 1979, 2(3): 125-132.
SUN Zai-jian. The structure and effect of plasticizer - also on the possibility of chlorinated paraffin as main plasticizer[J]. *Journal of Nanjing University of Technology*, 1979, 2(3): 125-132.
- [19] 齐晓飞, 张晓宏, 刘萌, 等. NC/DINAP 共混体系力学性能的分子动力学模拟[J]. 火炸药学报, 2013, 36(2): 57-61.
QI Xiao-fei, ZHANG Xiao-hong, LIU Meng, et al. Molecular dynamics simulation mechanical properties of NC/DIANP blends [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(2): 57-61.
- [20] Mattice W L. Dynamics of polypropylene chains in their binary blends of different stereo chemical sequence studied by monte carlo simulations[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32(4): 640-649.
- [21] 蔡贾林, 郑申声, 郑保辉, 等. HTPE/增塑剂共混体系相容性的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 588-593.
CAI Jia-lin, ZHENG Shen-sheng, ZHENG Bao-hui, et al. Molecular dynamics simulation on the compatibilities of HTPE/plasticizer mixtures[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 588-593.

Molecular Dynamics Simulation on Compatibility of SBS Toughened Paraffin Wax/Plasticizer Blends

LI Deng-hui, LI Li-jie, LAN Guan-chao, CHEN Yu, JIN Shao-hua, CHEN Shu-sen

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

Abstract: Toughened paraffin wax applied in polymer bonded explosives (PBXs) is mainly to improve its mechanical properties. In this paper, based on the study of toughened paraffin, four kinds of formulations of toughened paraffin and plasticizers were designed. The blending models of styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS) toughened paraffin Wax with dibutyl phthalate (DBP), dioctyl sebacate (DOS), nitroglycerin (NG) and acetyl tributyl citrate (ATBC) were established. The compatibility of the toughened Wax with plasticizers and the nature of the intermolecular interactions in the blend systems were simulated and studied by molecular dynamics method. Results show that the compatibility of SBS toughened Wax with plasticizers can be comprehensively evaluated by the four criteria of solubility parameter, miscibility simulation, binding energy and intermolecular radial distribution function. In which, the relative error between the simulated value and the experimental one of solubility parameter is within 3% and the miscibility simulation can quickly predict the compatibility between two substances. The binding energy of ATBC and SBS toughened Wax is the largest, which is $2.7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. The essence of the interaction between SBS toughened Wax and plasticizers is van der Waals force and electrostatic force, mainly to van der Waals. The compatibility sequence of the three plasticizers with SBS toughened Wax is ATBC > DOS > DBP, NG is incompatible with SBS toughened Wax.

Key words: styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS); toughened paraffin Wax; plasticizers; compatibility; molecular dynamics simulation

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.03.004