

文章编号: 1006-9941(2007)06-0650-06

## NEPE 推进剂粘合剂性能分子模拟研究

姚维尚, 李倩, 谭惠民

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 为了验证分子模拟技术的有效性, 运用美国 Accelrys 公司的分子模拟软件包 Materials Studio 中的 Synthia、Blends 模块, 针对聚酯类、聚醚类、聚丁二烯类聚氨酯粘合剂, 进行了空间位阻参数、杨氏模量、零切粘度及粘流活化能、表面能、Flory-Huggins 相互作用参数的分子模拟研究。分子模拟数据与文献报道的实验结果基本吻合, 可以为固体推进剂新型粘合剂的分子设计提供参考。

**关键词:** 材料学; 固体推进剂; 粘合剂; 分子模拟

**中图分类号:** TQ317.3; V512; TJ55

**文献标识码:** A

### 1 引言

粘合剂是固体推进剂的重要组分, 决定推进剂的主要性能(如能量性能、燃烧性能、力学性能、工艺性能等)是否能够真正得以实现。只有深入研究粘合剂分子结构与其性能的关系, 才能为推进剂配方设计、推进剂性能的改进提供理论基础。

在进行新材料的设计时, 运用分子模拟技术可以缩短新材料研制的周期, 降低开发的成本<sup>[1]</sup>。分子模拟技术在国内外的含能材料研究领域已经有了许多成功的范例, 取得了一系列成果<sup>[2-4]</sup>。Materials Studio 是美国 Accelrys 公司研发的新一代材料模拟软件, 具有出色的模型搭建与图形显示能力, 其研究对象涵盖了材料和化学研究的主要领域。

本文运用分子模拟软件包 Materials Studio, 针对 NEPE 推进剂选用的聚酯类、聚醚类粘合剂和目前复合推进剂中性能最好的聚丁二烯粘合剂, 从分子链的柔性、粘合剂的力学性能、加工性能及与硝酸类炸药的结合能力、与硝酸酯增塑剂的混溶性等方面进行了分子模拟研究, 其目的是将分子模拟的半定量结果与实验或理论分析相对照, 检验分子模拟方法的准确性, 为固体推进剂新型粘合剂分子的设计寻找新的途径和方法。

### 2 分子模型和模拟方法

#### 2.1 分子模型

本文中所搭建的各种分子模型的结构式如表 1 所示。

收稿日期: 2007-03-07; 修回日期: 2007-08-21

作者简介: 姚维尚(1964-), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为固体推进剂配方及力学性能。

表 1 粘合剂预聚物的分子结构

Table 1 Molecular structures of binder prepolymers

compound	structure
PGA	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\right]_n-\text{OH}$
PEG	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_2\right]_n-\text{OH}$
PET	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\right]_n-\text{OH}$
GAP	$\text{H}-\left[\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{N}_3}{\text{CH}}\right]_n-\text{OH}$
HTPB	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\right]_n-\text{OH}$

Note: (PGA, poly(diethyleneglycol adipate); PEG, poly(ethylene glycol); PET, poly(ethylene glycol - tetrahydrofuran); GAP, poly(azidomethyl ethylene oxide); HTPB, hydroxyl-terminated polybutadiene.

#### 2.2 模拟方法

##### 2.2.1 分子模型的搭建及其几何构型优化

在分子模拟软件 Materials Studio 的 Visualizer 模块中搭建表 1 中的各种分子模型, 调用 Discover 模块对这些分子模型进行几何构型优化, 其 Method 选择 Smart Minimizer, Convergence level 为 Medium, Maximum iterations 设置为 5000。

##### 2.2.2 预聚物及弹性体的性能模拟

在 Materials Studio 的 Synthia 模块中对各种预聚物的性能进行模拟。设定预聚物的分子量为 3000、9000, 对弹性体进行模拟时, 配方参数保持一致<sup>[5]</sup>。

##### 2.2.3 预聚物与硝酸酯增塑剂的混溶性模拟

在 Materials Studio 的 Blends 模块中对各种预聚物与硝酸酯增塑剂的混溶性进行模拟。所选择的硝酸酯增塑剂为丙三醇三硝酸酯(NG)、一缩二乙二醇二硝酸酯(DEGDN)、二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)、1,4-

丁三醇三硝酸酯 (BTTN), 其 Forcefield 选择 COMPASS, Charges 定为 Forcefield assigned, Quality 为 Medium, Summation Method 中 Electrostatic 及 van der Waals 均为 Atom based。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 分子链的柔性

在高弹态下, 聚合物受到外力作用时, 其分子链可以通过单键内旋转和链段改变构象以适应外力的作用。如受到拉伸外力的作用时, 分子链可以从蜷曲状态变为伸展状态, 从而吸收、分散了外力作用的能量, 避免了高分子材料的破坏。高分子链改变其构象的能力即为其柔性。所以, 比较高分子粘合剂分子链的柔性, 可以为衡量固体推进剂性能提供参考。表征高分子链柔性的常用参数是空间位阻参数  $\sigma$ , 其定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle r^2 \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_{of}}} \quad (1)$$

式中,  $\langle r^2 \rangle_0$  是溶液中无扰线性分子的均方末端距, 可从稀溶液实验测定;  $\langle r^2 \rangle_{of}$  是假定理想化的“自由旋转链”的均方末端距, 即理论值。  $\langle r^2 \rangle_0$  越接近于  $\langle r^2 \rangle_{of}$ ,  $\sigma$  就越小, 说明一条高分子链越柔顺<sup>[6]</sup>。

通过 Materials Studio 软件包中的 Synthia 模块, 根据结构式计算出聚合物的  $\sigma$  值, 结果见表 2。为便于比较, 表 2 中还增加了两种新的预聚物, 并列出了一些实测的  $\sigma$  值。

表 2 预聚物分子链的柔性

Table 2 Chain stiffness of prepolymers

prepolymer	$\sigma_{cal}$	$\sigma_{exp}^{[6]}$
HTPB	1.31	1.23
PEG	1.58	1.43
PECH	1.53	—
GAP	1.63	—
PET	1.67	—
PGA	1.66	—
PTMG	1.73	1.69

Note: PECH, polyepichlorohydrin; PTMG, poly(tetramethylene glycol).

从表 2 中的数据可以看出,  $\sigma$  值的排列顺序为 HTPB < PEG < PGA  $\approx$  PET < PTMG, 且 PECH < GAP。这说明, 直链预聚物的柔性从大到小可排列为: HTPB > PEG > PGA  $\approx$  PET > PTMG, 而支链预聚物的柔性为 PECH > GAP。其原因如下。

① HTPB 的  $\sigma$  值最小, 说明其单条分子链的柔性最好。HTPB 主链中的内双键不能旋转, 连在双键上

的原子或基团数目也较单键少, 使这些原子或基团间的排斥力减弱, 以致与双键相邻单键的内旋转位垒减少, 故其柔顺性较好。HTPB 是目前复合固体推进剂中力学性能最好的粘合剂, 可能与此有很大关系。

② PEG 的  $\sigma$  值比 HTPB 大, 说明其分子链的柔性比 HTPB 略差。这是因为 PEG 的分子链中存在 C—O 键而没有 C=C 内双键, 单键内旋转稍显不易, 故其单条分子链的柔性略逊于 HTPB。

③ 为了避免 PEG 在较低温度下结晶, 环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚 PET 便应运而生。由于四氢呋喃链节的引入, 在合适的共聚比下, 可以破坏分子链的规整性。共聚的结果, 其  $\sigma$  值比 PEG 大, 说明就单条分子链而言, PET 的柔性不如 PEG。由于氧原子周围没有其它的原子和基团, C—O 键的存在使非邻原子之间的距离比 C—C 键上非邻原子之间的距离大, 故 C—O 键的内旋转比 C—C 键容易。与 PEG 相比, PET 的分子链中存在更多的 C—C 键, C—O 键的浓度自然就低, 所以其单条分子链的柔性略差。从四氢呋喃均聚物 PTMG 的  $\sigma$  值比 PET 大 (C—C 键浓度更高, C—O 键浓度更低), 也可以证实这一推断。虽然单条 PEG 分子链的柔性比 PET 好, 但由于 PEG 分子链的结构较为规整, 使之在常温下即处于结晶态, 只有在高度增塑的无定形状态下才能用作推进剂的粘合剂<sup>[7]</sup>, 且推进剂的低温力学性能不佳; 相比之下, PET 单条分子链的柔性略差, 但由于分子链的规整性被破坏, 在较低温度下也不会出现结晶, 故以 PET 为粘合剂的 NEPE 推进剂具有良好的低温力学性能。

④ PGA 的  $\sigma$  值与 PET 基本持平, 说明二者单条分子链的柔性接近。但 PGA 分子链中的酯基使其分子链间的作用力比 PET 大得多, 导致以 PGA 为粘合剂时推进剂的一系列性能不如以 PET 为粘合剂的推进剂。

⑤ 聚环氧氯丙烷 (PECH) 分子链中带有较大的侧基—CH<sub>2</sub>Cl, 造成其分子内旋转困难, 故其  $\sigma$  值较大, 即分子链的柔性较差。相比之下, 将 Cl 原子转化为叠氨基—N<sub>3</sub> 后, 单个链段自由旋转受到更大的阻碍, 进一步降低了主链的柔软性, 故 GAP 的  $\sigma$  值比 PECH 高, 与文献<sup>[7]</sup>的预测结果相同。

综上所述, 表 2 中空间位阻参数  $\sigma$  的计算值与实测值基本吻合,  $\sigma$  与高聚物分子结构的关联性也较好。因此, 可以根据  $\sigma$  的计算值对单条高分子链的柔性进行预测。但必须将  $\sigma$  值与分子链的规整程度、分子链间的作用力等因素综合考虑, 才能为固体推进剂粘合剂的选择提供全面、准确的参考意见。

### 3.2 力学性能

杨氏模量( $E_0$ )是表征材料力学性能的重要参数,也是目前各种理论计算或模拟方法所能预测的为数不多的力学性能参数之一。为了考察各种粘合剂的力学性能,在 Materials Studio 的 Visualizer 模块中搭建分子量  $M_n = 3000$  的预聚物分子模型,并与二异氰酸酯、扩链剂等组分以合适的配方参数“合成”出弹性体后,通过 Synthia 模块即可获得各种弹性体在室温下(25 °C)的杨氏模量,结果见表 3。此外,为了改善固体推进剂的力学性能,研究者们提出了许多方案,其中较为可行的有两种:提高粘合剂预聚物的分子量、以共聚或共混的方式对不同种类的粘合剂预聚物进行改性<sup>[8]</sup>。按照上面的方法,同样可以对这两种方案的效果进行模拟计算,其结果也列入表 3 之中。

表 3 弹性体的杨氏模量  
Table 3 Young's modulus of elastomers

prepolymer	$E_0/\text{MPa}$	
	$M_n = 3000$	$M_n = 9000$
HTPB	$1.34 \times 10^{-1}$	$9.79 \times 10^{-3}$
PEG	$2.09 \times 10^{-1}$	$9.41 \times 10^{-2}$
PET	$8.46 \times 10^{-2}$	$3.58 \times 10^{-2}$
PGA	1.12	1.86
GAP	$3.44 \times 10^3$	90.59
GAP/PET mixture	$1.34 \times 10^{-1}$	$2.62 \times 10^{-2}$
GAP/PEG mixture	$2.17 \times 10^{-1}$	$2.16 \times 10^{-2}$
GAP-THF copolymer	$9.27 \times 10^{-2}$	$7.06 \times 10^{-3}$

从固体推进剂的发展历史可以看出,提高推进剂的强度较易实现;但提高推进剂的延伸率、使之具有良好的应变能力,相比之下较为困难。美国的 A. E. Oberth 和 R. S. Bruenner 对聚氨酯推进剂的研究结果表明,粘合剂模量降低后,固体推进剂的模量也降低,而推进剂的延伸率则随之增大,故其结论是:为了获得具有良好应变能力的推进剂,其粘合剂必须具有很低的弹性模量<sup>[9]</sup>。国内的相关研究也得出了类似的结论<sup>[8]</sup>。从表 3 的数据可以看出:

① 当预聚物的分子量  $M_n$  为 3000 时,以 HTPB、PEG、PET 合成的弹性体的  $E_0$  较低,PGA 类弹性体的  $E_0$  较高,而 GAP 类弹性体的  $E_0$  很高。这是因为 HTPB、PET、PEG 等预聚物的分子链具有较好的柔性,尤其是 HTPB、PET 的分子链间作用力较小,故其弹性体的  $E_0$  较低;PGA 则因分子链中的大量酯基增大了分子链间的作用力,使其弹性体的  $E_0$  升高;而 GAP 因分子链中存在体积庞大的侧基,承载原子数不到骨架总原子数的 50%,分子链的柔性较差,使其弹性体

的  $E_0$  达到了很高的数值。根据文献报道,以 HTPB、PET、PEG 等预聚物为粘合剂的固体推进剂具有较高的延伸率,PGA 则使推进剂的延伸率较低<sup>[10]</sup>,而以 GAP 为粘合剂的推进剂延伸率极低<sup>[11]</sup>。可见,Materials Studio 模拟计算结果与文献报道结果的相互对照,证实了文献[8-9]所报道的粘合剂模量与推进剂延伸率之间的对应关系。

② 将预聚物的分子量提高到  $M_n = 9000$  后,HTPB、PET、PEG 等弹性体的模量值出现了明显的降低,说明其力学性能得到了改善,与文献[8]报道的情况一致。

③ 分子量提高后,PGA 弹性体的模量值反而提高,说明提高预聚体分子量的方法对 PGA 无效,这可能是因为 PGA 分子链之间的作用力太大造成的。

④ 提高预聚体分子量后,GAP 弹性体的模量降低了许多,但与 HTPB、PET、PEG 类弹性体相比仍然很高,说明这种方法对 GAP 弹性体有一定的作用,但最终效果仍不理想。

⑤ 与 PET、PEG 进行共混或与 THF 进行共聚后,无论在分子量为 3000 或 9000 时,GAP 弹性体的模量均出现了大幅度的降低,说明共混或共聚的方法较好地改善了弹性体的力学性能。究其原因,可能是分子量的多分布和柔性交联点的引入,使弹性体在受力状态下将发生深度不均匀的形变,导致了弹性体力学性能的显著改善。这一结果,也与文献报道的情况相符<sup>[8,12-13]</sup>。

### 3.3 加工性能

推进剂在浇注时的粘度必须保持在某一数值以下,因此要求其粘合剂本身的粘度必须足够低<sup>[7]</sup>。当剪切速率趋近于零时,聚合物流体的粘度称为零切粘度,以  $\eta_0$  表示。 $\eta_0$  与温度的关系可以表示为

$$\ln \eta_0 = \ln A + \frac{E_\eta}{RT} \quad (2)$$

式中, $A$  为常数, $R$  为气体常数, $T$  为绝对温度, $E_\eta$  为粘流活化能。因此, $E_\eta$  可以作为  $\eta_0$  随温度变化而变化的表征参数<sup>[14]</sup>。在 Materials Studio 中搭建分子模型后,即可使用 Synthia 模块模拟计算出各种粘合剂预聚物的零切粘度和粘流活化能,列于表 4 之中。

从表 4 的数据可以看出,HTPB、PEG、PET 等预聚物的零切粘度及粘流活化能均较低,而 PGA、GAP 的相应数值却较高,说明前者的粘度较低且受温度变化的影响较小,即在制备固体推进剂时将具有较好的加工性能,而后者的情况正好相反。据报道<sup>[7]</sup>,HTPB 推进剂药浆易于浇注,可生产出高质量的样品;GAP 和

PGA 推进剂混合以后都不能流动,只有通过加压才能制得无气孔的样品。另一方面,以 PEG、PET 为粘合剂的 NEPE 推进剂具有较好的加工性能<sup>[10,15]</sup>。可见,Materials Studio 的模拟计算结果与使用这些粘合剂的固体推进剂的加工性能之间有着较好的对应关系。另外,由于 GAP 具有较高的粘流活化能,表明提高温度可以改善 GAP 推进剂的加工性能。

表 4 预聚物的流变数据

Table 4 Rheological data of prepolymers

prepolymer	$\eta_0/N \cdot s \cdot m^{-2}$	$E_\eta/kJ \cdot mol^{-1}$
HTPB	2.59	21.23
PEG	3.06	23.37
PET	2.94	23.02
PGA	9.33	29.82
GAP	30.00	64.70

### 3.4 与固体填料的结合能力

粘合剂基体与固体填料之间的结合能力是固体推进剂力学性能三大影响因素之一,测试二者的表面能是常用的研究方法。但由于固体表面缺乏流动性,不可能直接观察其表面能,只能用间接的方法测定<sup>[16]</sup>。运用 Materials Studio 软件中的 Synthia 模块模拟计算出的各种粘合剂表面能数据列于表 5 之中。

表 5 弹性体的表面能

Table 5 Surface energy of elastomers

prepolymer	$\gamma_{cal}/10^{-3} N \cdot m^{-1}$	$\gamma_{exp}^{[17]}/10^{-3} N \cdot m^{-1}$
HTPB	39.84	39.20
PEG	32.81	—
PET	34.19	32.90 <sup>[18]</sup>
PGA	40.60	—
GAP	40.69	40.50

为了提高能量,当代的高能固体推进剂中添加了大量的硝胺炸药环三亚甲基三硝胺(RDX)或环四亚甲基四硝胺(HMX)。Yee 等人<sup>[17]</sup>曾经测出了几种参考液体在不同粘合剂表面的接触角,然后计算出了粘合剂表面自由能  $\gamma$  及其与 RDX 的界面张力  $\gamma_{12}$  和粘附功  $W_a$ 。在其所研究的粘合剂中,凡是与 RDX 的表面自由能数值  $48.2 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$  (另一文献<sup>[19]</sup>报道  $\beta$ -HMX 的表面能为  $48.3 \sim 47.3 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$ , RDX 的表面能为  $45.5 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$ ) 接近者,其界面张力就较低,其粘附功也最高。他们认为出现这种现象的原因是:表面能相近的两相结合时界面张力较低,欲使这种表面分离或脱湿就需要更高的能量。

从表 5 的数据可以看出,以 HTPB、PGA、GAP 为预聚物的弹性体表面能较高,与硝胺炸药表面能的差距较小;而 PEG、PET 类弹性体的表面能数值较低,与硝胺炸药的表面能相差较大。因此,前者与 RDX、HMX 之间的粘附性能可能优于后者。另外,表面能的模拟计算值与文献报道的实验值之间有着较好的对应关系。

### 3.5 与硝酸酯的混溶性

NEPE 推进剂中含有大量的硝酸酯增塑剂<sup>[10]</sup>,只有了解各种粘合剂与这些硝酸酯增塑剂的混溶性,才能对推进剂性能作出全面的评价。任玉立<sup>[20]</sup>、邓剑如<sup>[21]</sup>、罗川南<sup>[22]</sup>等曾通过实验测定、理论计算等方法对混溶性进行了研究,但这些方法周期较长、误差较大。针对这一问题,本文使用 Materials Studio 软件中的 Blends 模块,计算出了各种粘合剂预聚物与硝酸酯增塑剂的 Flory-Huggins 相互作用参数  $\chi$ ,列于表 6。

表 6 预聚物的 Flory-Huggins 相互作用参数

Table 6 Flory-Huggins parameters of prepolymers

nitrate ester	$\chi$				
	HTPB	PEG	PET	PGA	GAP
NG	10.04	-6.63	-0.47	-6.00	-10.64
DEGDN	12.93	-1.26	3.87	-1.90	-7.75
TEGDN	17.45	14.69	11.02	11.73	9.02
BTTN	24.95	11.03	14.41	11.32	5.70

根据 Flory-Huggins 高分子溶液理论,高分子溶液的过量化学位为

$$\Delta\mu^E = RT(\chi - 0.5) \phi_2^2 \quad (3)$$

式中,R 为气体常数,T 为温度, $\chi$  为 Flory-Huggins 相互作用参数, $\phi_2$  为高分子溶液的浓度。 $\chi$  参数反映了高分子与溶剂混合时相互作用能的变化情况,若  $\chi < 0.5$  则  $\Delta\mu^E < 0$ ,溶解(混溶)过程将自发进行;反之,若  $\chi > 0.5$  则  $\Delta\mu^E > 0$ ,表明两种分子的混溶性不好<sup>[23]</sup>。

从表 6 的数据可以看出:

① HTPB 与各种硝酸酯增塑剂的  $\chi$  值都在 10 以上,说明 HTPB 与各种硝酸酯的混溶性均不佳。由于 HTPB 属于非极性链,与各种极性较强的硝酸酯增塑剂无法实现混溶,也符合实际情况<sup>[24]</sup>。

② GAP 与各种硝酸酯增塑剂的  $\chi$  值均较小,表明 GAP 与硝酸酯增塑剂的混溶性均优于其它粘合剂预聚物。这可能是叠氨基与硝酸酯之间存在着某种较强的相互作用所致。

③ PEG、PGA 与各种硝酸酯的  $\chi$  值均比 GAP 大,但也均比 PET 小。PEG、PGA 的分子链中有许多极性基团,故它们与极性的硝酸酯之间也有较强的相互作用

用,混溶性较好;而PET中非极性的碳氢链节增多,削弱了其极性,故其混溶性较差。

#### 4 结 论

由于空间位阻参数、杨氏模量、零切粘度及粘流活化能、表面能、Flory-Huggins 相互作用参数等方面模拟计算的结果与文献报道的实验数据基本一致,说明 Accelry Materials Studio 分子模拟软件中 Synthia、Blends 模块的模拟结果是可信的,可以为固体推进剂新型粘合剂的分子设计提供参考。

#### 参考文献:

- [1] 朱伟平. 分子模拟技术在高分子领域的应用[J]. 塑料科技, 2002, (5): 23 - 28.  
ZHU Wei-pin. Application of molecular simulation technology to macromolecule[J]. *Plastics Science and Technology*, 2002, (5): 23 - 25.
- [2] 董喜城,陈敏伯,柴鸽庆,等. 高能量密度材料的分子设计[J]. 计算机与应用化学, 2000, 17(2): 32 - 36.  
DONG Xi-cheng, CHEN Min-bo, CHAI Ge-qing, et al. Molecular design for high energy density material [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2000, 17(2): 32 - 36.
- [3] 卢桂宁,张德聪,陶雪琴. 原子团簇  $N_8$  的分子模型设计与量子化学计算[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2004, 32(3): 80 - 88.  
LU Gui-ning, ZHANG De-cong, TAO Xue-qin. Molecular model design and quantum chemistry calculation of cluster  $N_8$  [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2004, 32(3): 80 - 82.
- [4] 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, 49(24): 2520 - 2532.  
XIAO Ji-jun, FANG Guo-yong, JI Guang-fu, et al. Simulation study of binding energy and mechanical properties of HMX based PBX [J]. *Science Report*, 2004, 49(24): 2520 - 2532.
- [5] 山西省化工研究所编. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.  
Chemical Engineering Research Institute of ShanXi Province. Handbook of Polyurethane Elastomer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [6] Jozef Bicerano. Prediction of Polymer Properties[M]. Third Edition. New York: Marcel Dekker Inc., 2002.
- [7] Ross G Stacer, D Mark Husband. Molecular structure of the ideal solid propellant binder[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16: 167 - 176.
- [8] 庞爱民. NEPE 类推进剂力学性能调节的新技术[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(3): 49 - 53.  
PANG Ai-min. New technique for tailoring the mechanical properties of NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2000, 23(3): 49 - 53.
- [9] Oberth A E, Bruenner R S. Polyurethane-based propellant[M]// Carl Boyars, Karl Klager, ed. Propellants Manufacture, Hazards, and Testing, Washington, D. C.: American Chemical Society, 1969. 99 - 101.
- [10] 周集义. NEPE 推进剂[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1999, (5): 1 - 4.  
ZHOU Ji-yi. NEPE propellant[J]. *Chemical Propellant and Polymeric Materials*, 1999, (5): 1 - 4.
- [11] 庞爱民,张汝文,吴京汉. GAP 推进剂力学性能初步研究[J]. 固体火箭技术, 1995, 18(2): 31 - 34.  
PANG Ai-min, ZHANG Ru-wen, WU Jin-han. A preliminary investigation on the mechanical properties of GAP-based propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1995, 18(2): 31 - 34.
- [12] 曹一林,张九轩. 四氢呋喃共聚型 GAP 粘合剂研究[J]. 固体火箭技术, 1997, 20(1): 45 - 50.  
CAO Yi-lin, ZHANG Jiu-xuan. Study on the tetrahydrofuran copolymerized GAP binder[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1997, 20(1): 45 - 50.
- [13] 李平,陈强,李旭利,等. GAP 共聚体系静态力学性能研究[J]. 火炸药学报, 2000, (2): 23 - 25.  
LI Ping, CHENG Qiang, LI Xu-li, et al. Research on the mechanical property of GAP copolymer elastomer [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000, (2): 23 - 25.
- [14] 北京大学化学系高分子教研室编. 高分子实验与专论[M]. 北京: 北京大学出版社, 1990.  
Macromolecule Staff Room of Chemistry Department of Peking University. Polymer Experiments and Special Topics [M]. Beijing: Peking University Press, 1990.
- [15] 谭惠民. 硝酸酯增塑的 P(E-CO-T) 推进剂[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15(6): 1 - 6.  
TAN Hui-min. Nitrate ester plasticized P(E-CO-T) propellant [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 1 - 6.
- [16] Van Krevelen D W. Properties of Polymers[M]. Second Edition. New York: Elsevier Science Publishing Company INC, 1990.
- [17] Yee R Y, Martin E C. Interfacial interaction and adhesion in composite materials [C] // Proceedings of 1984 JANNAF Propulsion Meeting, New Orleans, La.: 1984. 235 - 240.
- [18] 姚维尚,吴文辉,戴健吾,等. 硝胺推进剂新型键合剂胶片的表面性能[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15(6): 61 - 65.  
YAO Wei-shang, WU Wen-hui, DAI Jian-wu, et al. The investigation on interfacial properties of model bonding agents gumstock for nitramine filled propellants [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 61 - 65.
- [19] 蒋承炜,马建功,李圣英. 高能炸药表面能研究[J]. 兵工学报(火炸药专集), 1987, (1): 8 - 15.  
JIANG Cheng-wei, MA Jian-gong, LI Sheng-ying. Study of surface energy of high energy explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1987, (1): 8 - 15.
- [20] 任玉立,陈少镇. 不同含氮量硝化纤维素浓溶液体系的相溶性与表观粘度[J]. 北京工业学院学报, 1987, 7(2): 75 - 81.  
REN Yu-li, CHEN Shao-zhen. Solubility and apparent viscosity of different nitrocellulose concentrated solution systems [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1987, 7(2): 75 - 81.
- [21] 邓剑如,王亚,张玉亭. 高分子溶液理论在固体推进剂中的应用[J]. 推进技术, 1996, 17(6): 78 - 82.

- DENG Jian-ru, WANG Ya, ZHANG Yu-ting. An application of polymer solution theory to solid propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1996, 17(6): 78-82.
- [22] 罗川南, 杨勇. 聚合物间相容性的预测和表征及在合金分离膜中的应用[J]. 化工科技, 2002, 10(5): 44-48.
- LUO Chan-nan, YANG Yong. Forecast and characterization of the compatibility between polymers and applications in polymer alloy membranes[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2002, 10(5): 44-48.
- [23] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- HE Man-jun, CHEN Wei-xiao, DONG Xi-xia. *Polymer Physics* [M]. Shanghai: FuDan University Press, 1990.
- [24] 李辰芳. 高性能 HTBCP 粘合剂及其在 EMCDB 推进剂中的应用研究[J]. 飞航导弹, 1997, (10): 43-45.
- LI Chen-fang. High performance HTBCP binder and its application research in EMCDB propellant[J]. *Aviation Missile*, 1997, (10): 43-45.

## Molecular Simulation on Properties of NEPE Propellant Binders

YAO Wei-shang, LI Qian, TAN Hui-min

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

**Abstract:** To prove the validity of molecular simulation technique, Synthia and Blends modules in Accelrys Materials Studio were used to simulate steric hindrance parameter, Young's modulus, zero-shear viscosity and activation energy for viscous flow, surface energy, and Flory-Huggins interaction parameter of the nitrate esters for polyester, polyether and polybutadiene type polyurethane binder. The simulation data are consistent with the reported experimental results and can supply references for designing new propellant binder.

**Key words:** materials science; solid propellant; binder; molecular simulation

(上接 628 页)

## Prediction of Density of Aromatic Explosives by Quantitative Structure-property Relationships (QSPR) Method

LAI Wei-peng<sup>1</sup>, LIAN Peng<sup>1</sup>, WANG Bo-zhou<sup>1</sup>, JIA Si-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Hai-hao<sup>1</sup>, XUE Yong-qiang<sup>2</sup>, PANG Xian-yong<sup>2</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Department of Applied Chemistry, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The eight kinds of descriptors were calculated by Gaussian98 and Cerius2 program packages on the basis of structure-properties, such as electron and space of substance. The descriptors include the dipole, the energy of the highest occupied molecular orbital ( $E_{\text{HOMO}}$ ), the energy of the lowest virtual molecular orbital ( $E_{\text{LUMO}}$ ), molecular total energy ( $E$ ), rotatable bonds, the bond length of the weakest R-NO<sub>2</sub>, Hbond donor and midpoint potential ( $V_{\text{mid}}$ ). The relationships between the densities of aromatic explosives and the eight kinds of descriptors were established by QSPR method in Cerius2 program package, and the correlative coefficient was 0.909. The average errors between the predicted and experimental densities were 3.33 and 2.94 percent in the training set constituted by 30 compounds and the predicting set constituted by 15 compounds separately.

**Key words:** physical chemistry; aromatic explosives; density; Quantitative Structure-property Relationships (QSPR)