

文章编号: 1006-9941(2009)06-0650-05

# 丁羟推进剂模型体系中键合剂作用机理的分子模拟研究

焦东明, 杨月诚, 强洪夫, 武文明

(第二炮兵工程学院 201 教研室, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 为研究不同键合剂在丁羟(HTPB)推进剂中作用机理,采用分子动力学(MD)方法和 COMPASS 力场对固体填料(Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)晶面、键合剂及 HTPB 所组成的层面模型进行了模拟计算,求得了吸附能与静态力学性能,研究了键合剂对体系力学性能的影响;在 303 K 温度下对推进剂中氧化剂分解气体 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 在键合剂膜层中的扩散进行了模拟,探讨了键合剂对推进剂抗老化性能影响。结果表明,键合剂加入能够增强固体填料同 HTPB 界面吸附能力,使体系弹性系数增强,刚度增加;而键合剂膜层对气体扩散的阻碍能力也同提高体系抗老化性能趋势一致。

**关键词:** 物理化学; 端羟基聚丁二烯(HTPB); 键合剂; 分子动力学; 力学性能; 扩散系数

中图分类号: TJ55; O642; TB324

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.003

## 1 引言

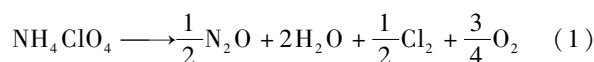
固体推进剂力学性能是推进剂质量高低的一个重要因素,而推进剂贮存过程中固体填料和粘合剂界面的剥离即“脱湿”现象会降低其力学性能,对此,一般需要添加键合剂来克服。研究发现,键合剂不仅能改善推进剂的力学性能,而且也能提高推进剂的抗老化性能,这是因为键合剂在固体颗粒周围形成了具有化学交联的壳层,增强界面作用的同时,阻碍了氧化剂分解气体向周围扩散攻击粘合剂基体<sup>[1-2]</sup>。

目前,键合剂研究一般通过力学实验来实现,花费大量的人力物力,同时由于宏观方法研究尺度限制,无法从深层次研究键合剂作用机理。而分子模拟方法作为一种成熟的计算材料方法,可从微观角度研究材料机理,为实验提供理论指导,并且成本低。该方法已应用于推进剂微结构与性能的研究,夏露等<sup>[3]</sup>研究了硝化三乙二醇/硝化甘油界面吸附力学性能与相互作用本质;付一正等<sup>[4]</sup>采用分子动力学(MD)方法研究了粘合剂 HTPB 在 Al 颗粒不同晶面的吸附。由于从微观角度研究键合剂在该体系中界面增强作用和抗老化作用机理还未见报道。因此,本研究通过构建固体填料(Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、键合剂和端羟基聚丁二烯(HTPB)界面模型,研究了键合剂在填料界面吸附特性,分析界面吸附能力对体系力学特征影响;而后构建键合剂膜层模型,研究氧化剂分解产物在膜层中扩散特征,探讨键合剂对推进剂体系抗老化性能的影响。

## 2 理论知识

### 2.1 老化机理及气体扩散理论

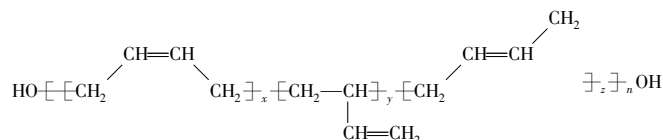
推进剂贮存过程中,氧化剂 AP 在热或水作用下会逐渐分解,如反应式(1)<sup>[5-6]</sup>所示:



从式(1)可以看出,AP 分解产物 O<sub>2</sub> 对粘合剂 HTPB 起主要作用,使粘合剂发生氧化交联从而导致推进剂性能下降,而水分 H<sub>2</sub>O 会消耗推进剂中的固化剂,产生 CO<sub>2</sub> 气体,使推进剂强度下降。加入键合剂后,键合剂在氧化剂表面形成一层膜层<sup>[7]</sup>。本文忽略键合剂包覆度,将键合剂吸附膜层作为非多孔膜加以研究。推进剂贮存中,AP 分解出的气体必须先通过膜层才能对粘合剂体系进行作用,由于 AP 分解是一个缓慢过程,分解出的少量气体吸附于膜层内侧后,直接在膜内发生扩散穿过膜层,前期采用 Monte Carlo 方法对键合剂中气体溶解度系数进行模拟后发现,气体在该致密性膜层中溶解度参数很小,可以认为各键合剂相差不大。根据渗透理论,渗透系数 = 扩散系数 × 溶解度系数,气体在膜层中扩散系数就成为了决定膜层渗透性能的关键因素,也是本文模拟重点。

### 2.2 模型建模及模拟过程

推进剂中粘合剂 HTPB 采用 R-45M 型号,其分子结构为:



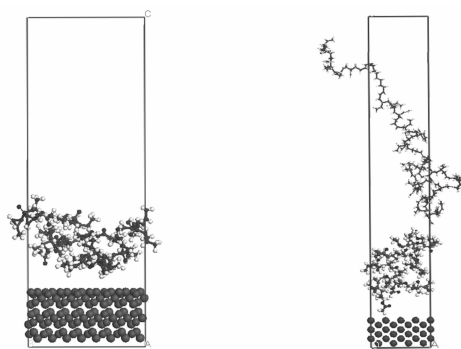
收稿日期: 2009-04-22; 修回日期: 2008-06-24

基金项目: 国家重大基础研究发展计划(973-61338)资助

作者简介: 焦东明(1980-),在读博士研究生,航空宇航推进理论工程专业,从事含能材料的计算与模拟。e-mail: jdmren@163.com

式中,  $x : y : z = 1 : 1 : 3$ , 其平均分子量在 2800 左右。本文采取 10 个顺式丁二烯重复元, 10 个 1,2 丁二烯重复单元和 30 个反式丁二烯重复单元构建了 HTPB 随机共聚物。键合剂采用三(2-甲基氮丙啶)氧化膦(MAPO)、甲苯二甲酰丙烯亚胺(HX-752)、TAZ(( $\omega$ -氮丙啶丙酸与 2,2-二羟基丁醇反应生成的三酯的简称)、三乙醇胺(TEA)和 MAPO·HAC (MAPO 与 HAC 生成的衍生物)。建立材料单体结构模型, 采用 Discover 模块 smart minizer 对结构进行 5000 步的能量优化, 而后采用 Amorphous cell 模块构建分别含有 8 个键合剂分子的具有周期性边界条件的无定形模型。Smart 结构优化集中了常用的优化方法如最陡下降法、共轭梯度法及 Newton 方法的优点, 使得计算量减少, 结果更加准确。

界面层模型通过 Material Studio (MS) 软件分层建模工具实现, 将具有周期性边界条件的 Al 晶体沿 (011) 晶面方向切割, 晶面厚度为 0.95 nm; 而后采用分子力学 (MM) 方法对体系进行结构优化, 使体系构象在势能面上取得极值。优化后改变周期建立真空层厚度为 0 nm 的  $4 \times 4$  超晶胞, 采用分层工具将超晶胞与聚合物膜建层, 而后在 NVT 系综进行 100 ps 动力学模拟。针对固体填料可能存在的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶面选取 (012) 面进行切面, 建层步骤同前 (Al 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分别选 011 和 012 切面是因为同体系时该切面相对其它切面结合能更高<sup>[8-9]</sup>)。模拟过程中, 固定晶面层不动以减小运算量, 同时改变上层为 3 nm 以使聚合物完全被包括其中。分别构建的 1 条 HTPB、8 条 MAPO·HAC 和 Al(011) 界面层模型如图 1 所示。



a. MAPO·HAC/Al(001)    b. HTPB/MAPO·HAC/Al(001)  
图 1 Al(011) 晶面与 MAPO·HAC 及 HTPB 构成的界面层模型

Fig. 1 Adsorption layers of MAPO·HAC/Al (a)  
HTPB/MAPO·HAC/Al (b)

利用前述建立的键合剂结构单体, 采用 Amorphous cell 模块建立聚合物同气体分子的混合无定形态。将整个体系在 NPT 系综下进行压力为 1.0 GP, 时间为

100 ps 的动力学运算对结构进行压缩; 当系统平衡后在另一个 NVT 系综下进行 100 ps 的动力学运算, 获取平衡态分子结构和分子轨迹。以 MAPO·HAC 为例, 构建的 8 个 MAPO·HAC 与 4 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子无定形模型如图 2 所示。

模拟过程中, 温度控制和压力控制分别采取 Nose/Hoover 和 Andersen 算法, 静电及范德华力计算采取 Eward 长程加和方法, 非键截断 (cutoff) 为 0.95 nm, 模拟步长为 1.0 fs, 温度设定为 298 K (除特别提示外), 力场选取 COMPASS 分子力场。本文所有模拟计算采用 Accelrys 公司 Material Studio 4.2 程序在我院高性能计算平台 IBM Blade 工作站上完成。

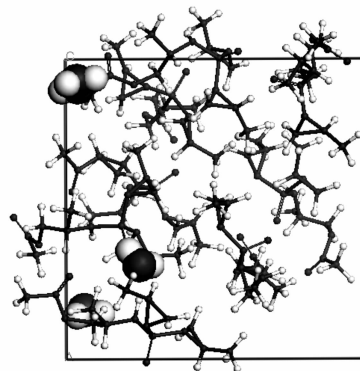


图 2 8 个 MAPO·HAC 与 4 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子构建的无定形结构  
Fig. 2 Amorphous cell structure of MAPO·HAC system  
with four molecules of water inserted

### 3 结果与讨论

#### 3.1 键合剂沿晶面吸附能及力学性能计算

聚合物在晶体表面平均相互作用能 ( $E_{\text{Inter}}$ ) 可表示为  $E_{\text{Inter}} = E_{\text{T}} - (E_{\text{S}} + E_{\text{P}})$ , 其中  $E_{\text{T}}$  是界面体系总能量,  $E_{\text{S}}$  和  $E_{\text{P}}$  分别为界面层及吸附层单点能, 定义吸附能 ( $E_{\text{adsorption}}$ ) 为相互作用能的负值, 即  $E_{\text{adsorption}} = -E_{\text{Inter}}$ <sup>[10-12]</sup>。

表 1 为吸附能模拟结果。从表 1 可知, 首先, 键合剂与 HTPB 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶面吸附能远高于 Al 晶面吸附能, 分析可能因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为离子型晶体, 键合剂与 HTPB 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶面产生了强烈的电荷吸附作用所致。其次, 对 Al 晶面而言, 除 TAZ 外, 其它键合剂在晶面吸附能低于粘合剂在该晶面直接吸附能; 除 MAPO、HX-752 外, 键合剂/粘合剂界面吸附能一般高于键合剂/晶面吸附能。

沿切面力学性能计算采用 MS 程序静力学分析方法, 通过对体系进行单轴拉伸与纯剪切形变操作, 得到小应变条件下体系应力与应变关系内应力张量  $C_{ij}$ , 从

该  $6 \times 6$  弹性系数矩阵推导出材料剪切模量、体积模量和泊松比等材料系数,由于弹性应变能存在,矩阵中满足  $C_{ij} = C_{ji}$ ,因此独立的弹性常数只有 21<sup>[13-14]</sup>。

表 1 键合剂在晶面及粘合剂界面吸附能

layer	$\text{Al}_2\text{O}_3(012)$	Al(011)	HTPB
TEA	2137	6	16
TAZ	2666	13	18
MAPO · HAC	2417	8	19
MAPO	2317	7	11
HX-752	1653	2	6
HTPB	741	12	-

由于纯铝表面氧化后形成氧化层 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 降低颗粒的燃烧性能,因此氧化层虽然有利于克服推进剂界面“脱湿”,工业上则尽量避免铝颗粒的氧化,因此本文仅模拟了纯铝界面吸附体系力学特性。而相关以 Al 晶面为基的二组元 Al/HTPB 力学性能只有 MD 模拟不同温度下的结果报道<sup>[3]</sup>。

表 2 给出了纯铝力学性能、HTPB 沿 Al(011) 晶面吸附力学性能及不同键合剂体系中体系弹性系数矩阵及力学性质(括号内为铝实验值),图 3 给出其弹性模量的形象表示。从表 2 首先可以看出,系数矩阵显示只有 Al/HX/HTPB 吸附模型近似满足正交各项异性弹性体结构,铝弹性模量及弹性系数计算值同实验值基本一致;其次,文献[3]中 Al/HTPB 层弹性模量计算值为 13 GPa,泊松比为 0.18,而本研究模拟值为 16.79 GPa,泊

松比为 0.13,考虑到本文  $4 \times 4$  晶面模拟体系相对文献  $6 \times 6$  体系更多的计算不稳定性,可以认为计算误差应该在可接受范围内。最后,粘合剂及键合剂包覆 Al 前后,Al 力学性能发生了很大改变,纯铝弹性模量为 64.57 GPa,表明其刚度大,抗形变能力强;采用 HTPB 包覆后,体系弹性模量、体积模量和剪切模量均下降,即体系弹性增强,泊松比从 0.365 减少到 0.13,表明包覆后已具有橡胶的某些特性。

从图 3 可以看出,Al/HTPB 体系加入键合剂构建三层吸附体系后,各体系弹性模量增加,表明键合剂导致体系刚性增强,弹性减弱。由于体系力学性能主要依赖 HTPB 的力学性能,加入键合剂能够增加界面间的相互作用,使高聚物 HTPB 的链段向固体界面靠近,通过链段旋转改变构象增强柔性的可能性下降,进而降低 Al/HTPB 塑性,特别是同 HTPB 粘合剂吸附能更高的键合剂 TAZ 与 MAPO · HAC 对体系的影响越大,表明界面吸附能越高,弹性模量改变越大。

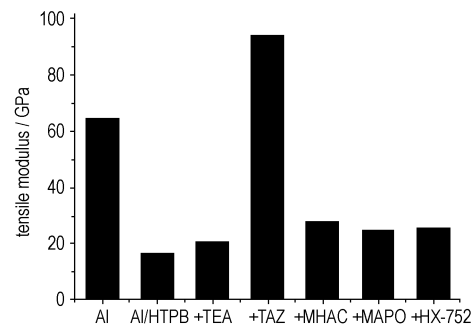


图 3 不同组分体系弹性模量

Fig. 3 Tensile modulus of different systems

表 2 铝及界面吸附体系弹性系数和力学性能

Table 2 Elastic constants and mechanical properties for Al and adsorption layers

	pure Al	Al/HTPB	Al/TEA/HTPB	Al/TAZ/HTPB	Al/MAPO · HAC/HTPB	Al/MAPO/HTPB	Al/HX-752/HTPB
C11	113.20(108.20)	2.67	-2.32	112.10	20.88	53.08	31.60
C12	64.02(61.30)	-11.60	-13.10	33.00	-4.82	6.46	12.95
C13	64.02	4.68	-7.72	26.73	36.61	-38.80	-0.22
C21	64.02	3.60	5.97	33.54	33.01	4.56	12.63
C22	111.30	37.40	-1.62	147.40	67.47	62.02	50.34
C23	64.02	3.75	3.75	14.29	2.68	-5.65	-1.07
C31	64.02	-6.49	-3.24	10.66	-2.92	-4.59	-0.01
C32	64.02	-6.06	4.67	-0.88	-16.69	-27.88	-0.20
C33	111.30	11.89	-4.14	42.03	4.88	-10.21	-1.50
C44	65.07	8.26	-19.31	47.96	13.75	16.53	16.54
C55	65.07	3.65	-0.14	47.93	4.45	3.84	3.52
C66	65.07	-0.52	12.44	10.81	25.94	14.83	1.95
tensile modulus	64.57(68.00)	16.79	20.57	94.12	27.82	24.90	25.78
poisson's ratio	0.37	0.13	0.13	0.16	0.20	0.45	0.13
bulk modulus	79.78	4.43	5.41	46.54	15.68	4.33	11.61
shear modulus	23.65(24.00)	9.67	11.88	40.47	11.55	22.97	11.40

Note: Data in bracket is experimental data.

### 3.2 键合剂膜层渗透性能模拟

气体分子在键合剂膜层中扩散系数 ( $D$ ) 通过 Einstein-Smoluchowski 关系式来描述<sup>[15-16]</sup>:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)| \rangle}{6t} \quad (2)$$

式中,  $t$  为时间,  $r(t)$  为  $t$  时刻气体分子在空间中位置矢量, 括号表示系综平均; 为更好描述分子运动, 均方位移 ( $MSD$ ) 与时间  $t$  关系为:

$$MSD = s(t) = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (3)$$

由式(2)和(3)知扩散系数  $D = S(t)/6t = m/6$ , 其中,  $m$  指  $MSD$  曲线对时间  $t$  斜率, 曲线拟和后直线斜率即为扩散系数。

图 4a 和 4b 分别显示 303 K 温度下  $O_2$  和  $H_2O$  在不同键合剂膜层中  $MSD$  曲线。从图 4 可以看出, 在 100 ps 模拟时段内, 小分子  $MSD$  随时间变化的轨迹中, 曲线的前面大部分与时间成线性关系, 之后由于统计误差所导致末端不规则<sup>[17]</sup>, 由于扩散质为气体小分子, 因此体系 100 ps 模拟时间能够较好的使体系达到了平衡。

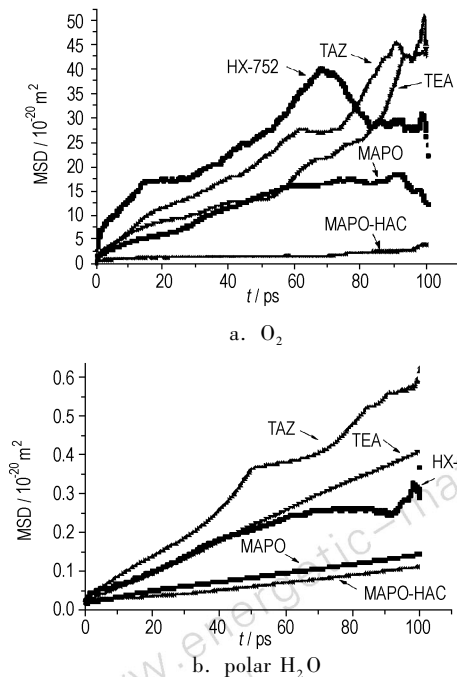


图 4 气体分子在键合剂中扩散均方位移 ( $MSD$ ) 与时间关系

Fig. 4 MSD of gas molecules in the five bonding agents as a function of time

对图 4 曲线进行拟和后得到的气体扩散系数见表 3。从表 3 可以看出,  $O_2$  在膜层中的扩散速度为  $H_2O$  的 100 倍左右, 符合分子直径小的气体扩散速率更大 ( $O_2$  分子直径为 0.148 nm,  $H_2O$  的分子直径为 0.154 nm)。键合剂膜层中  $O_2$  扩散速率为  $HX-752 > TAZ > TEA >$

$MAPO > MAPO \cdot HAC$ , 而  $H_2O$  在膜层中的扩散速率为  $TAZ > TEA > HX-752 > MAPO > MAPO \cdot HAC$ , 综合考虑  $O_2$  和  $H_2O$  特性, 针对键合剂体系阻碍气体扩散能力来说, 可以认为键合剂  $MAPO \cdot HAC$  性能最优,  $MAPO$  其次,  $HX-752$  同  $TEA$  再次, 而  $TAZ$  效果最差。

彭网大等<sup>[18]</sup>采用高温老化方法比较了几种键合剂对 AP/HTPB 推进剂老化性能的影响, 从实验角度发现从改善推进剂贮存老化效果,  $MAPO \cdot HAC$  最好,  $MAPO$ ,  $HX-752$  次之,  $TEA$  最差, 该结论同模拟发现的键合剂对氧化剂分解气体  $H_2O$  和  $O_2$  阻碍能力趋势一致。

表 3  $O_2$  和  $H_2O$  在键合剂膜层中扩散系数模拟值

Table 3 Diffusion coefficients of  $O_2$  and  $H_2O$   $\times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

bonding agents	$D_{O_2}$	$D_{H_2O} / \times 10^2$
MAPO	3.72	2.68
HX-752	9.72	5.83
TAZ	7.41	7.65
TEA	5.91	7.05
MAPO · HAC	0.52	1.98

## 4 结 论

通过 COMPASS 力场下 MD 模拟, 得到如下结论:

(1) 键合剂加入推进剂体系后, 不仅能改善其力学性能, 而且能明显提高其抗老化性能。

(2) 键合剂加入后, 键合剂在  $Al_2O_3(012)$  晶面吸附能远高于在  $Al(011)$  面。对  $Al$  晶面来说, 除  $TAZ$  外, 其它键合剂在晶面吸附能低于粘合剂在该晶面直接吸附能; 粘合剂包覆  $Al$  会使其刚性减弱, 弹性增强, 而加入键合剂后使刚性增强。

(3) 键合剂在固体填料表面形成的膜层对氧化剂分解气体阻碍能力强弱趋势同改善体系的抗老化性能趋势一致。

### 参考文献:

- [1] 张景春. 固体推进剂化学及工艺学[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1987: 28-36.  
ZHANG Jing-chun. Chemistry and technics of solid propellant[M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 1987: 28-36.
- [2] 王春华, 彭网大, 翁武军, 等. 丁羟推进剂化学老化机理与改善老化性能的技术途径[J]. 含能材料, 1996, 4(3): 109-116.  
WANG Chun-hua, PENG Wang-da, WEN Wu-jun, et al. Chemical aging mechnaism of HTPB solid propellants and the ways to improve aging-resistances [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 1996, 4(3): 109-116.
- [3] 付一正, 刘亚青, 梅林玉, 等. HTPB 与  $Al$  不同晶面结合能和力学性能分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2009, 25(1): 187-190.  
FU Yi-zheng, LIU Ya-qing, MEI Lin-yu, et al. Molecular dynamics

- simulation on binding energies and mechnaical properties of HTPB and different crystal faces of Al [J]. *Acta phys-chim sin*, 2009, 25(1): 187 - 190.
- [4] 夏露, 肖继军, 樊建芬, 等. 硝酸酯增塑剂力学性能和界面相互作用的分子动力学模拟[J]. 化学学报, 2008, 66(8): 874 - 878.  
XIA Lu, XIAO Ji-jun, FAN Jian-fen, et al. Molecular Dynamics simulation of mechanism properties and surface interaction for nitrate plasticizer [J]. *ACTA CHIMICA SINICA*, 2008, 66(8): 874 - 878.
- [5] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 1994: 52 - 68.  
HOU Lin-fa. *Composite Solid Propellant* [M]. Beijing: China Astronautics Press, 1994: 52 - 68.
- [6] 彭培根, 贺南昌. 固体推进剂性能及原理[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1987, 6: 321 - 324.  
PENG Pei-gen, HE Nan-chang. *Properties and Mechanics of Solid Propellant* [M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 1987, 6: 321 - 324.
- [7] 易谋建, 杨明忠, 郑远洋, 等. 键合剂在固体推进剂中的应用及作用机理[J]. 固体火箭技术, 1992, 3: 34 - 39.  
YI Mou-jian, YANG Ming-zhong, ZHENG Yuan-yang, et al. Application and effect mechanism of bonding agent in solid propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1992, 3: 34 - 39.
- [8] 杨月诚, 焦东明, 强洪夫, 等. 基于分子模拟方法选择推进剂键合剂的研究[J]. 计算机与应用化学, 2008(25), 8: 1011 - 1014.  
YANG Yue-cheng, JIAO Dong-ming, QIANG Hong-fu, et al. Research of selecting bonding agent for propellant based on molecular simulation [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2008, (25), 8: 1011 - 1014.
- [9] Material studio simulation tool reference manuals, Molecular simulation for material science [M]. Molecular simulation incorporated: San Diego, USA, 2006.
- [10] 张朝阳, 舒远杰, 赵小东. 两种氟聚物在 TATB 表面吸附的动力学模拟[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 238 - 241.  
ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, ZHAO Xiao-dong. Dynamics simulation of adsorption of two Fluorine-polymers on TATB crystal surface [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 238 - 241.
- [11] 黄玉成, 胡应杰, 肖继军, 等. TATB 基 PBX 结合能的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2005, 21(4): 425.  
HUANG Yu-cheng, HU Ying-jie, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation on binding energies of TATB based PBX [J]. *Acta phys-chim sin*, 2005, 21(4): 425.
- [12] 聂福德, 刘健, 李金山, 黄辉, 等. 偏氟乙烯/三氟氯乙烯交替共聚物在 TATB 表面吸附的分子动力学模拟[J]. 化学学报, 2006, 64(24): 2414 - 2418.  
NIE Fu-de, LIU Jian, LI Jin-shan, et al. Molecular dynamics simulation of adsorption characteristics of alternative copoly (vinylidene Fluoride-chlorotrifluoroethylene) at the 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene crystals surface [J]. *Acta Chim sin*, 2006, 64(24): 2414 - 2418.
- [13] Ugusroy Olgun, Dilhan M Kalyon. Use of molecular dynamics to investigate polymer melt-metal wall interactions [J]. *Polymer*, 2005, (46): 9423 - 9433.
- [14] YIN Kai-liang, ZOU Ding-hui, ZHONG Jing, et al. A new method for calculation of elastic properties of anisotropic material by constant pressure molecular dynamics [J]. *Computational Materials Science*, 2007, (38): 538 - 542.
- [15] Hofmann D, Fritz L, Ulbrich J, D Paul. Molecular simulation of small molecules diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides [J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 2000, 10: 419 - 436.
- [16] Esra Kucukpinar, Pemra Doruker. Molecular simulations of gas transport in nitrile rubber and styrene butadiene rubber [J]. *Polymer*, 2006, 47: 7835 - 7845.
- [17] 黄宇, 刘庆林. 分子模拟研究小分子在聚硅氧烷中扩散行为[J]. 厦门大学学报, 2006, 45(5): 664 - 669.  
HUANG Yu, LIU Qing-lin. Study of diffusion of small molecules in the silicone polymers using molecular simulation [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2006, 45(5): 664 - 669.
- [18] 彭网大. 键合剂对 AP/HTPB 贮存老化性能的影响[J]. 推进技术, 1991, 1: 42 - 47.  
PENG Wang-da. Effect of bonding agent on the store properties of AP/HTPB solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1991, 1: 42 - 47.

## Molecular Simulation on Mechanism of Bonding Agents in HTPB Solid Propellant Model

JIAO Dong-ming, YANG Yue-cheng, QIANG Hong-fu, WU Wen-ming

(No. 201 Staff Room, Xi'an Hi-Tech Institute, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** In order to explore the effect of bonding agents on the mechanical properties and chemical ageing resistance of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) solid propellant, molecular dynamics method and COMPASS force field were adopted to simulate the adsorption energy and mechanical properties of the interfaces constructed by HTPB, bonding agents and crystal faces of Al and  $Al_2O_3$ . Then simulations were applied to estimate the diffusion coefficients of  $H_2O$  and  $O_2$  in different bonding agents membranes. The results show that bonding agents increases the interaction of solid grain and HTPB, and improves elastic modul of Al/HTPB layer showing the enhancement of HTPB system rigidity. The trend of ability of restraining the diffusion of gas is consistent with experimental chemical ageing resistance of different bonding agents.

**Key words:** physical chemistry; hydroxy terminated polybutadiene propellant (HTPB); bonding agent; molecular dynamics; mechanical properties; diffusion coefficients