

文章编号: 1006-9941(2013)05-0594-05

## NG 在聚氨酯中扩散性能的分子动力学模拟

王 晓<sup>1,2</sup>, 姚大虎<sup>1,2</sup>, 白森虎<sup>3</sup>, 汪存东<sup>4</sup>, 赫玉欣<sup>1,2</sup>, 张玉清<sup>1,2</sup>

(1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471023; 2. 河南科技大学高分子科学与纳米技术重点实验室, 河南 洛阳 471023; 3. 黎明化工研究设计院有限责任公司, 河南 洛阳 471001; 4. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为研究二异氰酸酯类型、温度、硝化甘油(NG)含量等因素对 NG 在聚氨酯弹性体内扩散性能的影响,用分子动力学方法,在 COMPASS 力场下对 NG 和聚氨酯弹性体混合体系进行了模拟。构建 NG 与不同聚氨酯弹性体的混合体系模型,并进行结构优化,先后进行恒温恒压系综(NPT)和恒温恒容系综(NVT)的分子动力学模拟,得到 NG 在混合体系中的均方位移,通过爱因斯坦方程计算得到其扩散系数。结果表明: NG 在聚氨酯弹性体内扩散系数的数量级为  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,与实验数据一致;扩散系数随聚氨酯弹性体链的柔顺性增加而上升;随温度的不断升高,扩散系数先缓慢上升,当超过 308 K 后,扩散系数急剧增加。随 NG 含量的不断升高,扩散系数先缓慢下降,当超过 14% 后,扩散系数急剧下降。

**关键词:** 高分子化学; 聚氨酯弹性体; 扩散系数; 分子动力学模拟; 硝化甘油

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.007

## 1 引言

硝酸酯增塑聚醚推进剂(nitrate ester plasticized polyether propellant, NEPE)具有高能量水平与良好力学性能,是新型推进剂的研究方向之一。不同硝酸酯增塑剂在聚氨酯弹性体中的扩散迁移是影响推进剂力学性能、燃烧性能、界面粘结性能、安全性能的重要因素<sup>[1,2]</sup>。

由于推进剂组分的复杂性,增塑剂或其他助剂在推进剂中扩散迁移性能的实验研究成本高、周期长,这些实验研究多以定性分析为主。如,张凤文<sup>[3]</sup>研究了增塑剂含量、温度、配方组分变化等因素对硝基增塑剂在聚醚聚氨酯推进剂中的影响。尹华丽<sup>[4]</sup>采用高效液相色谱(HPLC)和等离子发射光谱(ICP),研究了 NEPE 推进剂粘接体系中组分的迁移及对粘接性能的影响。黄志萍<sup>[2,5]</sup>则应用气相色谱-质谱(GC-MS)技术,对增塑剂硝化甘油(NG)、丁三醇三硝酸酯(BTTN)在 NEPE 推进剂的迁移进行了定性分析研究。

近年来,既能减低实验成本,又能提供物质的微观信息,为机理分析提供理论依据的分子模拟技术已

成功用于推进剂领域,在推进剂的力学性能<sup>[6,7]</sup>、相容性<sup>[8,9]</sup>、扩散性能<sup>[10,11]</sup>等方面的研究已经取得一定的研究成果。李红霞等人<sup>[10,11]</sup>以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和端羟基聚丁二烯(HTPB)混合物为黏结体系,模拟得到癸二酸二辛酯(DOS)在黏结体系内扩散系数,与实验数据基本一致。但是,硝酸酯增塑剂在聚醚聚氨酯弹性体内扩散性能的模拟研究尚未见文献报道。

在已有研究成果的基础上,本研究用分子动力学方法,在 COMPASS 力场下对 NG 和聚氨酯弹性体混合体系进行模拟。探讨了二异氰酸酯类型、温度、NG 含量等因素对 NG 在聚醚型聚氨酯弹性体内扩散性能的影响,为硝酸酯类增塑剂或其他助剂在推进剂中扩散迁移性能的研究提供新的方法,为 NEPE 推进剂的配方设计提供参考。

## 2 模拟计算

### 2.1 扩散系数的模拟计算原理

扩散系数是表征分子扩散迁移能力的重要参数,指的是沿扩散方向在单位时间每单位浓度梯度的条件下,垂直通过单位面积所扩散某物质的质量或摩尔数。分子动力学法模拟计算小分子化合物在混合体系中的扩散系数时,应对优化后的混合体系模型进行 200 ps 的 NVT 分子动力学计算,在此过程中每隔 0.1 ps 记

收稿日期: 2013-07-30; 修回日期: 2013-09-03

基金项目: 总装预研规划项目(51328050206)

作者简介: 王晓(1974-),男,博士、讲师,研究方向为含能材料的合成与模拟。e-mail: wxhaust@126.com

录一次轨迹,得小分子运动的均方位移(*MSD*)随时间变化的轨迹曲线<sup>[12,13]</sup>。扩散系数 *D* 可从爱因斯坦关系式计算得到:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{6t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD}{6t} \quad (1)$$

式中, *r*(*t*) 为 *t* 时刻分子的坐标, *r*(0) 为分子的初始坐标, *MSD* = *s*(*t*) 为分子的均方位移,在实际求解扩散过程中:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD}{6t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{s(t)}{6t} = \frac{m}{6} \quad (2)$$

式中, *m* 为均方位移 *MSD* 随时间 *t* 变化曲线的斜率。

## 2.2 聚氨酯分子模型构建与优化

聚氨酯热塑性弹性体分子模型采用“聚醚预聚体-二异氰酸酯-扩链剂”型的线性聚氨酯结构,其中,聚醚预聚体为分子量 3500 的环氧乙烷(EG)与四氢呋喃(THF)的 1:1 无规共聚物端羟基聚醚(PET),二异氰酸酯分别采用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)和 IPDI,扩链剂采用 1,4-丁二醇(BDO)。聚氨酯弹性体分子模型在 Material Studio 的 Visulizer 模块中构建,在 Discover 模块进行优化。三种不同二异氰酸酯作为固化剂得到的聚氨酯弹性体优化后的分子模型分别如图 1~图 3 所示。

## 2.3 MD 模拟过程与细节

用 Amorphous Cell 模块构建由不同的聚氨酯弹性体与硝化甘油组成的无定形混合物,在构建过程中,每个周期性边界仅放置一条聚氨酯弹性体以减少链端效应<sup>[12]</sup>,周期边界初始密度设置为 0.6,以避免苯环中芳香族官能团出现耦合作用<sup>[13]</sup>。对无定形结构进行结构优化,力场选用 COMPASS 力场,优化方法采用 Smart minimizer 方法,范德华作用选用 Atom Based 方法<sup>[14]</sup>,静电作用选用 Ewald 方法<sup>[15]</sup>,位能计算采用球形截断法, cutoff 取 0.95 nm, spline width 取 0.95 nm, buffer width 取 0.05 nm。结构优化后对无定形混合物进行弛豫。

在 Discover 模块下,选用 COMPASS 力场,首先在恒温恒压系综(NPT)、Anderson 恒压器<sup>[16]</sup>、Berendsen 恒温器<sup>[17]</sup>,时间步长 1 fs 条件下对优化并弛豫的无定形混合物进行 200 ps 的密度优化,以接近混合体系的真实密度。然后选取恒温恒容系综(NVT),在真空条件下,采用 Berendsen 恒温器,时间步长为 1 fs,进行总模拟步长为 20 万步的分子动力学计算,每 100 步记录一次全轨迹文件。

对全轨迹文件进行分析,得 NG 在不同无定形混

合物中的均方位移随时间的变化曲线,拟合后得到直线斜率,经计算得相应的扩散系数。

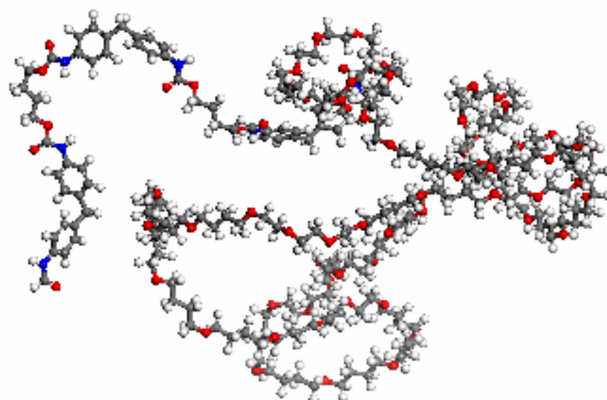


图 1 PET + 3MDI + 2BDO 聚氨酯弹性体

Fig. 1 Polyurethane of PET + 3MDI + 2BDO

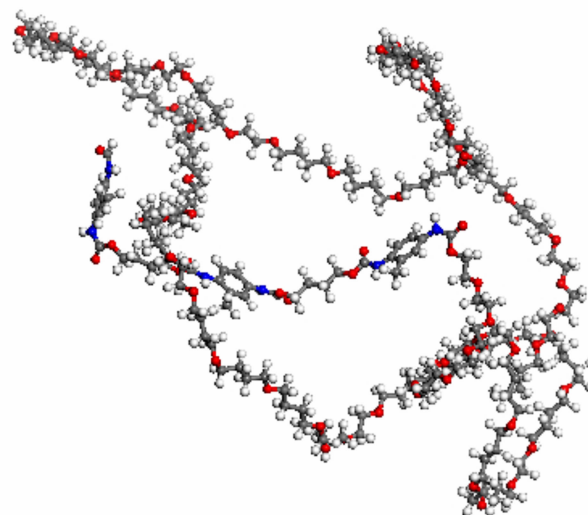


图 2 PET + 3TDI + 2BDO 聚氨酯弹性体

Fig. 2 Polyurethane of PET + 3TDI + 2BDO

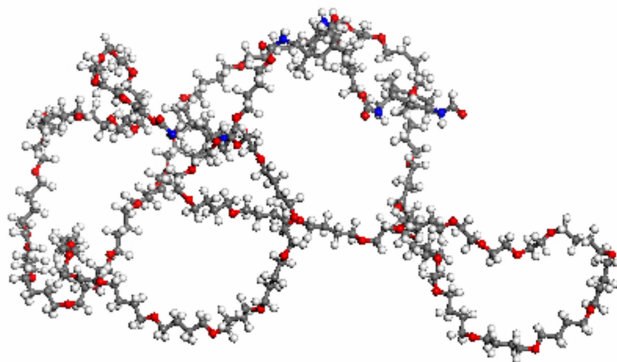


图 3 PET + 3IPDI + 2BDO 聚氨酯弹性体

Fig. 3 Polyurethane of PET + 3IPDI + 2BDO

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同二异氰酸酯对 NG 扩散性能的影响

聚氨酯弹性体由软段与硬段两部分组成,在软段部分与扩链剂相同条件下,当采用不同的二异氰酸酯为固化剂时,所得到的聚氨酯结构不同,进而影响到 NG 在相应聚氨酯中的扩散性能。在 298 K、无定形混合物内含 2 个 NG 分子的条件,NG 在不同二异氰酸酯固化得到的聚氨酯弹性体中扩散系数的模拟数据见表 1。

由表 1 可知:(1) NG 在聚氨酯弹性体内扩散系数的模拟数据在  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  附近,与文献[5,11]中实验数据的数量级一致,这说明本文所采用的分子动力学研究扩散性能的方法是可信的。(2) 在软段与扩链剂相同的条件下,NG 在聚氨酯弹性体内的扩散系数随聚氨酯弹性体链的柔顺性增加而上升。MDI、TDI 和 IPDI 分子中分别含有 2、1 和 0 个苯环结构,由其固化得到的聚氨酯链的柔顺性依次增加。

表 1 不同二异氰酸酯对 NG 扩散性能的影响

Table 1 Influences of structure of diisocyanate on diffusion behaviors of NG in polyurethane

mixture	$D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
PET + 3MDI + 2BDO + 2NG	$0.65 \times 10^{-8}$
PET + 3TDI + 2BDO + 2NG	$1.25 \times 10^{-8}$
PET + 3IPDI + 2BDO + 2NG	$11.1 \times 10^{-8}$

文献[13,18]研究表明,小分子在聚合物内的正常扩散(规则扩散)符合爱因斯坦关系式,指的是小分子从聚合物内的一个孔穴向另一个孔穴的有效跳跃行为,这种跳跃是通过聚合物链的运动在相邻孔穴间所形成的通道进行的,聚合物链的柔顺性是影响这种扩散性能的主要因素。一般来讲,柔顺性好的聚合物的链段活动性较高,在聚合物内相邻孔穴间形成通道的时间较短,有利于小分子在相邻孔穴间跳跃;同理,柔顺性好的聚合物链所形成跳跃通道可以在较短的时间内关闭,使小分子的这种在相邻孔穴间的跳跃成为有效跳跃。相反,高分子链刚性越大,实现相同的相邻孔穴间分子跳跃就需要较长的时间,不利于小分子在聚合物内的分子扩散。

#### 3.2 温度对 NG 扩散性能的影响

为进一步研究温度对 NG 在聚氨酯弹性体中扩散性能的影响,选择由 TDI 固化得到的聚氨酯热塑性弹性体与 2 个 NG 分子组成的无定形混合物 PET + 3TDI

+ 2BDO + 2NG 为对象,分别在 5 个不同温度(278, 288, 298, 308, 318 K)条件下进行扩散系数模拟计算,模拟计算结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着温度的不断升高,NG 在聚氨酯弹性体中扩散系数先缓慢上升,当超过 35 °C(308 K)后,扩散系数急剧增加,这与 NEPE 推进剂在高温下加速老化现象一致。

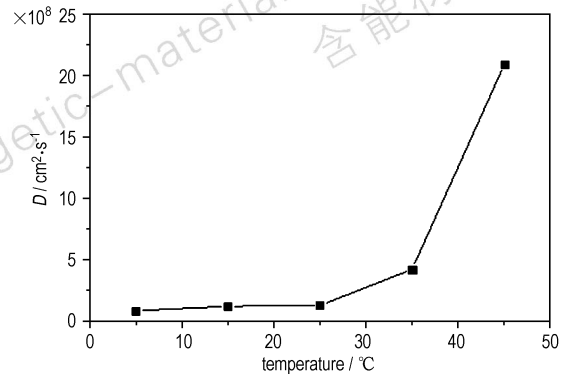


图 4 NG 在聚氨酯中扩散系数随温度的变化曲线

Fig. 4 Curve of diffusion coefficient of NG in polyurethane vs temperature

NG 在聚氨酯弹性体内扩散系数随温度的变化规律可从聚氨酯弹性体与 NG 两方面进行解释。根据自由体积理论,聚合物体积由占有体积与自由体积两部分组成,自由体积以孔穴形式存在,随着温度增加,聚氨酯弹性体内的自由体积增加,也就是供小分子进行跳跃的孔穴增加,增加了小分子进行孔穴间跳跃的几率。同时,随着温度的增加,聚氨酯弹性体链段运动能力增加,有利于在聚氨酯弹性体内相邻孔穴间形成通道,实现小分子的有效跳跃。从 NG 方面来看,温度升高,NG 的分子热运动加剧,在聚氨酯内孔穴间的跳跃能力增强,扩散能力加强。综合以上两方面因素,NG 在聚氨酯弹性体内扩散系数随温度的升高而增加。

#### 3.3 NG 含量对 NG 扩散性能的影响

为研究 NG 含量对 NG 在聚氨酯弹性体中扩散性能的影响,在 298K 条件下,以 TDI 固化得到的聚氨酯弹性体 PET + 3TDI + 2BDO 与不同含量的 NG (NG 个数分别为 1、2、3 和 4,相对应的质量分数分别为 5.1%、7.8%、14.0% 和 17.8%) 构建的无定形混合物为对象进行扩散系数模拟计算,模拟计算结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着 NG 含量的不断升高,NG 在聚氨酯弹性体中扩散系数先缓慢下降,当含量超过 14% 后,扩散系数急剧下降。这种变化规律与文献[11]中 DOS 在 HTPB 中扩散性能的实验现象类似。

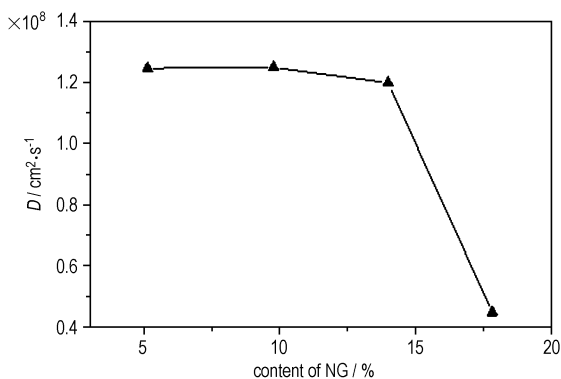


图5 NG 在聚氨酯中扩散系数随含量的变化曲线

Fig.5 Curve of diffusion coefficient of NG in polyurethane vs content of NG

随着 NG 在聚氨酯弹性体含量的不断增加,NG 不但限制了聚氨酯弹性体链段的伸展,同时促使聚氨酯弹性体的体积收缩,减小聚氨酯弹性体的自由体积,降低了 NG 进行扩散所需的孔穴体积<sup>[10,11]</sup>,这种作用当 NG 含量达到其在聚氨酯弹性体中的共容增塑限量后更为明显;另一方面,随 NG 含量的增加,NG 分子间的相互作用增强,也会降低 NG 在聚氨酯弹性体内孔穴间的跳跃扩散。综合两方面因素,NG 在聚氨酯弹性体内扩散系数随 NG 含量的增加而下降。

## 4 结论

(1) 在 COMPASS 力场下,采用分子动力学对 NG 在不同聚氨酯弹性体内扩散系数的模拟数据在  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  附近,与文献中实验数据的数量级一致,说明所采用的模拟方法是可信的。

(2) 在聚醚软段与扩链剂相同的条件下,分别由 MDI、TDI 和 IPDI 固化得到的聚氨酯弹性体链的柔顺性依次增加,NG 在相应聚氨酯弹性体内的扩散系数随链柔顺性增加而上升。

(3) 随着温度的不断升高,NG 在聚氨酯弹性体中扩散系数先缓慢上升,当温度超过 308 K 后,扩散系数急剧增加。

(4) 随着 NG 含量的不断升高,NG 在聚氨酯弹性体中扩散系数先缓慢下降,当含量超过 14% 后,扩散系数急剧下降。

### 参考文献:

[1] 尹华丽,李东峰,王玉,等. 组分迁移对 NEPE 推进剂界面粘接性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(2): 126-129.  
YIN Hua-li, LI Dong-feng, WANG Yu, et al. Effect of ingredient

migration on interface bonding properties of NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(2): 126-129.

- [2] 黄志萍,刘娟吉,徐胜良,等. NEPE 推进剂粘接界面迁移组分定性分析[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(5): 541-544.  
HUANG Zhi-ping, LIU Juan-ji, XU Sheng-liang, et al. Qualitative analysis of migration components in the interface of NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(5): 541-544.
- [3] 张凤文,丁礼平. 聚醚聚氨酯推进剂中硝基增塑剂的迁移[J]. 固体火箭技术, 1996, 19(1): 38-44.  
ZHANG Feng-wen, DING Li-ping. Migration of FYZ-1 plasticizer in polyether-polyurethane propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1996, 19(1): 38-44.
- [4] 尹华丽,王玉,李东峰. NEPE 推进剂粘接体系中的组分迁移及影响[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(5): 527-530.  
YIN Hua-li, WANG Yu, LI Dong-feng. Ingredient migration and their effect on NEPE propellant bonding system[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(5): 527-530.
- [5] 黄志萍,谭利敏,曹庆玮,等. NEPE 推进剂/衬层/绝热层界面迁移组分定量分析[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 330-334.  
HUANG Zhi-ping, TAN Li-min, CAO Qing-wei, et al. Quantitative analysis of migrating components in interface of NEPE propellant/liner/insulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 330-334.
- [6] 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 mechanical properties and surface interaction for nitrate plasticizer[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(8): 874-878.
- [7] 李倩,姚维尚,谭惠民. 分子动力学模拟叠氮热塑性弹性体的杨氏模量及其与硝酸酯的溶解度参数[J]. 火炸药学报, 2007, 30(4): 13-16.  
LI Qian, YAO Wei-shang, TAN Hui-min. Molecular dynamics simulation of Young's modulus and solubility parameter of azide thermoplastic elastomers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(4): 13-16.
- [8] 李倩,姚维尚,谭惠民. 叠氮粘合剂与硝酸酯溶解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 azide binders and nitrate ester[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 370-373.
- [9] 兰艳花,刘亚青,付一政. HTPB 与增塑剂相容性评价的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 42-46.  
LAN Yan-hua, LIU Ya-qing, FU Yi-zheng. Molecular dynamics simulation on compatible evaluation of HTPB and plasticizers blends[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 42-46.
- [10] 李红霞,强洪夫,王广,等. 基于 MD 方法的增塑剂扩散行为的模拟研究[J]. 含能材料, 2009, 17(1): 36-41.  
LI Hong-xia, QIANG Hong-fu, WANG Guang, et al. Molecular dynamics simulation of plasticizer diffusion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 36-41.
- [11] 李红霞,强洪夫,李新其,等. HTPB 推进剂中增塑剂扩散系数计算[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(3): 387-390.  
LI Hong-xia, QIANG Hong-fu, LI Xin-qi, et al. Measurement of diffusion coefficient of plasticizer in HTPB propellant[J]. *Journal*

- of *Solid Rocket Technology*, 2012, 35(3): 387–390.
- [12] Kucukpinar E, Dorukera P. Molecular simulations of small gas diffusion and solubility in copolymers of styrene[J]. *Polymer*, 2003, 44(12): 3607–3620.
- [13] Hofmann D, Fritz L, Ulbrich J et al. Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides[J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 2000, 10(5): 419–436.
- [14] Karasawa N, Goddard W A. Force fields, structures and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals[J]. *Macromolecules*, 1992, 25(26): 7268–7281.
- [15] Ewald P P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale[J]. *Annalen der Physik*, 1921, 369(3): 253–287.
- [16] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384–2393.
- [17] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *Journal of Chemistry Physics*, 1984, 81(8): 3684–3690.
- [18] 黄宇, 刘庆林, 张新波. 含硅聚合物中小分子扩散行为的分子模拟[J]. *化工学报*, 2007, 58(6): 1359–1365.  
HUANG Yu, LIU Qing-lin, ZHANG Xin-bo. Molecular simulation of transport behavior of penetrant through silicon-containing polymers[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2007, 58(6): 1359–1365.

## Molecular Dynamics Simulation of the Diffusion Behaviors of NG in Polyurethane

WANG Xiao<sup>1,2</sup>, YAO Da-hu<sup>1,2</sup>, BAI Sen-hu<sup>3</sup>, WANG Cun-dong<sup>4</sup>, HE Yu-xin<sup>1,2</sup>, ZHANG Yu-qing<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 2. Key Laboratory of Polymer Science and Nano-technology, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 3. Liming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471001, China; 4. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The influences of temperature, content of nitroglycerin(NG), structure of diisocyanate on the diffusion behaviors of NG in elastomeric polyurethane were investigated by the molecular dynamics method with COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) force field. The mixed models of NG and different elastomeric polyurethane were also constructed and optimized. The mean square displacement of NG in mixtures was obtained by the molecular dynamics simulation of NPT(constant-temperature, constant-pressure ensemble) and NVT(constant-temperature, constant-volume ensemble). The diffusion coefficients were obtained by the Einstein equation. The results show that the order of magnitude of diffusion coefficients of NG in elastomeric polyurethane reaches  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , which is in agreement with experiment. The diffusion coefficients increase with the increasing of chain flexibility, and increase slowly when the temperature belows 308 K and then increase quickly. At meanwhile, the diffusion coefficients decrease slowly at first, and quickly when the content of NG exceeds 14%.

**Key words:** polymer chemistry; elastomeric polyurethane; diffusion coefficient; molecular dynamics simulation; nitroglycerine

**CLC number:** TJ55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.007