

文章编号: 1006-9941(2015)09-0858-07

聚氨酯弹性体中 NG 和 BTTN 迁移的介观模拟

虞振飞¹, 付小龙², 蔚红建², 覃光明², 谭惠民¹, 崔国良³

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 3. 航天科技集团科技委, 北京 100048)

摘要: 为在介观尺度下研究聚氨酯弹性体中的硝酸酯增塑剂硝化甘油(NG)和1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)的迁移扩散现象,运用分子模拟软件 Materials Studio 进行了耗散粒子动力学 DPD 模拟计算。搭建了粗粒化的介观模型,用此模型计算了 NG 和 BTTN 在聚氨酯弹性体中的扩散系数。计算得到 NG 的介观扩散系数为 $1.80 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, BTTN 的扩散系数为 $0.21 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与文献报道 NG 的微观扩散系数 $0.65 \times 10^{-12} \sim 11.10 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 处于同一数量级上。预聚物分子量提高、温度升高后扩散系数增大,但硝酸酯含量提高后扩散系数降低,同等条件下 NG 的扩散系数大于 BTTN。介观分子模拟计算结果与文献报道值和理论趋势较为符合,说明搭建的硝酸酯/聚氨酯粗粒化模型可以用于考察 NG 和 BTTN 在聚氨酯中扩散的情况。

关键词: 聚氨酯弹性体; 硝酸酯; 扩散系数; 分子动力学模拟; 介观模拟

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.005

1 引言

在工程应用中,硝酸酯增塑的聚氨酯弹性体存在硝酸酯增塑剂的迁移现象,直接影响着含能材料的使用性能,如硝酸酯增塑聚醚推进剂(NEPE)的能量性能、力学性能、燃烧性能、贮存性能及推进剂与衬层的界面粘接性能^[1]。一般情况下,采用浸渍法、气相色谱、高效液相色谱仪和等离子发射光谱等手段分析推进剂和衬层中硝酸酯增塑剂的含量,可以了解硝酸酯增塑剂在推进剂和衬层中的迁移情况^[2-4],但实验测定方法需要较长的周期,且具有一定的危险性。

在进行高分子材料的应用研究时,运用分子模拟技术不但可以观察到实验难以测定的现象,还能缩短研究周期,降低研究成本^[5]。针对固体推进剂所用粘合剂中增塑剂的迁移和扩散现象,微观尺度上的分子动力学模拟计算获得了较好的结果,如端羟基聚丁二烯中非极性增塑剂的迁移和扩散^[6-7]、聚氨酯中硝化甘油的扩散性能^[8]等。然而,分子动力学模拟计算方法仅适用于含有数万个原子的体系,可观察的时间范围也仅为皮秒至纳秒,在研究实际问题时难以反映其全貌。最近十几年蓬勃发展起来的耗散粒子动力学

DPD(dissipative particle dynamics)属于介观模拟方法,其模拟体系最多可以包含 10^6 个原子,在微观尺度的快速动力学和宏观尺度的慢速热力学之间架起了联系的桥梁,能研究微秒范围内聚合物-溶剂体系的相行为^[9-10]。但在含能材料领域,有关 DPD 研究的文献报道较少,如 NEPE 推进剂粘合剂与增塑剂间相分离^[11]、TATB 基高聚物粘结炸药(PBX)的介观结构及其演变过程^[12]等,而有关固体推进剂或混合炸药所用粘合剂与增塑剂迁移和扩散的 DPD 研究尚未见到公开的文献报道。

鉴于此,本研究运用分子模拟软件 Materials Studio,针对聚氨酯弹性体中丙三醇三硝酸酯(NG)、1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)的迁移问题进行 DPD 模拟,并将介观模拟计算结果与文献报道的微观模拟计算结果相对照,检验其准确性,并在更大的时间、空间尺度上探索预聚物分子量、温度和硝酸酯含量对 NG 和 BTTN 在聚氨酯弹性体中扩散行为的影响,为新型高能固体推进剂和新型混合炸药的研制提供参考。

2 分子模型的建立及分子动力学计算

分子模拟计算面临的首要问题便是如何搭建合适的分子模型。在微观尺度上进行分子动力学计算时,搭建聚合物的三维交联网络已经有了较为成熟的方法^[13],而介观尺度下的交联网络模型搭建方法尚未见

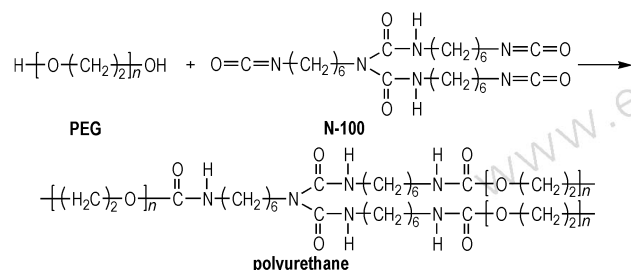
收稿日期: 2014-09-10; 修回日期: 2014-11-28

作者简介: 虞振飞(1979-),男,助理研究员,主要从事固体推进剂性能模拟研究。e-mail: yuzhengfei@bit.edu.cn

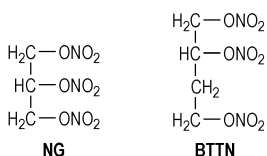
到公开文献报道。本研究参考 DPD 相关文献^[14], 进行一些探索。

本研究所用预聚物端羟基聚氧化乙烯(PEG)、固化剂缩二脲三异氰酸酯(N-100)及聚氨酯的分子结构式如 Scheme 1 所示, NG 和 BTTN 的分子结构式如 Scheme 2 所示。

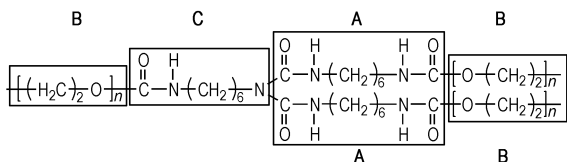
按照文献[14]的方法, 将聚氨酯分子的结构式划分为三种片段, 如 Scheme 3 所示。



Scheme 1 Molecular structure formula of prepolymer, curative, and polyurethane



Scheme 2 Molecular structure formula of NG and BTTN



Scheme 3 Segments of polyurethane molecule

在 Materials Studio 的 Visualizer 模块中分别搭建 Scheme 3 所示的片段 A、B (PEG 分子量取 5500)、C 和两种硝酸酯增塑剂 NG、BTTN 的分子模型, 进行几何优化。具体条件为: COMPASS 力场, Materials Studio 内置的 Smart minimizer 优化方法, 范德华作用选择 Atom Based, 静电作用选择 Ewald, 位能计算采用球形截断法, cutoff 取 12.5 Å, spline width 取 1 Å, buffer width 取 0.5 Å。

随后, 在 Amorphous Cell 模块中搭建其三维周期边界模型。以片段 B 为例, 其三维周期箱的尺寸为 20.28 Å × 20.28 Å × 20.28 Å, 箱内共有 878 个原子 (图 1)。在 Forcite Plus 模块中对优化并弛豫的无定形体系进行分子动力学模拟计算, 以恒温恒压系综 (NPT)、Anderson 恒压器、Berendsen 恒温器、温度 298 K、压力 10⁻⁴ GPa、时间步长 1 fs, 对优化并弛豫的

无定形体系进行 200 ps 的密度优化, 使之接近体系的真实密度。然后, 选取恒温恒容系综 (NVT), 按照上述条件, 在真空中进行总模拟时间为 200 ps 的分子动力学计算, 每 0.1 ps 记录一次全轨迹文件。

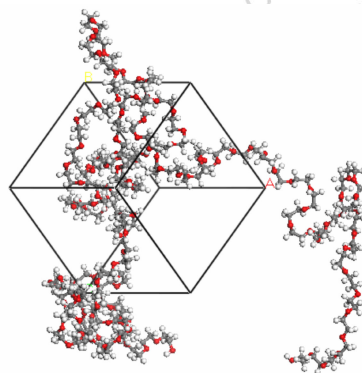


图 1 片段 B 的三维周期箱
Fig. 1 3D periodic box of segment B

3 结果与讨论

3.1 微观模拟

对图 1 所示的三维周期箱进行分子动力学计算, 所得势能-时间曲线和温度-时间曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在 100 ~ 200 ps 的区间内, 其势能和温度波动较小, 说明体系达到了平衡。分析相对应的轨

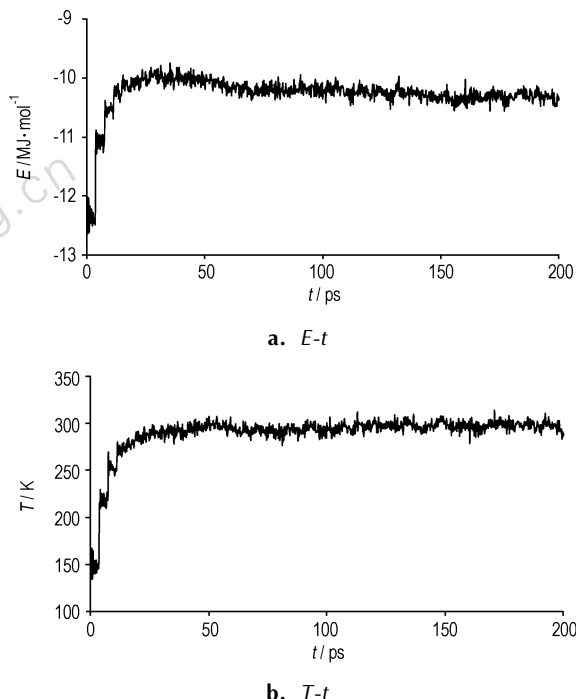


图 2 微观体系能量和温度随模拟时间的变化曲线
Fig. 2 Curves of energy and temperature vs time for micro-scale system

迹文件,可以采集各个组分的溶度参数(δ)和密度(ρ)(见表1)。此外,由分子量(M_n)和密度(ρ),可以算出摩尔体积(V)、各组分与 NG 摩尔体积的比值(R)。这些数据也一并列入表1中。

表1 各个组分的分子动力学模拟计算结果

Table 1 Results of molecular dynamics simulation for different components

| component | δ /($J \cdot cm^{-3}$) ^{0.5} | ρ / $g \cdot cm^{-3}$ | M_n | V/cm^3 | R |
|-----------|---|-------------------------------|---------|----------|-------|
| segment A | 25.66 | 1.03 | 172.23 | 167.59 | 1.19 |
| segment B | 19.08 | 1.11 | 5500.00 | 4951.18 | 35.25 |
| segment C | 23.92 | 0.94 | 144.22 | 152.97 | 1.09 |
| NG | 27.53 | 1.62 | 227.09 | 140.48 | 1 |
| BTTN | 26.01 | 1.54 | 241.11 | 156.96 | 1.12 |

Note: δ is solubility parameter, ρ is density, M_n is molecular weight, V is molar volume, R is molar volume ratio between component and NG.

3.2 粗粒化的介观模型

为了进行介观模拟(DPD)计算,必须对上述微观分子模型进行粗粒化处理。按照参考文献[14]的方法,将1个NG分子视为1个DPD珠子,根据其余各部分的摩尔体积比值(即表1中的 R),可以将Scheme 3中的片段A、B、C分别视为1、35、1个DPD珠子,1个BTTN分子也视为1个DPD珠子。由此,即可搭建单条聚氨酯分子链的粗粒化模型(见图3a,其中的蓝色珠子为片段A,棕色珠子为片段B,灰色珠子为片段C)。通过粗粒化处理,一个NG、BTTN分子分别由20、23个原子缩减为一个DPD珠子,而一条聚氨酯分子链则从图4中的878个原子缩减为图3a的108个DPD珠子。由表1可知,NG的摩尔体积为140.48 cm^3 ,一个NG分子的体积即为233.36 \AA^3 。按照文献[15]报道的方法,计算出一个DPD珠子的

半径为:

$$R_c = \sqrt[3]{3 \times 233.36} = 8.88 \text{ \AA} \quad (1)$$

随后,根据实际体系中聚氨酯和硝酸酯的质量分数(NG和BTTN均为6%,聚氨酯为88%),可以搭建聚氨酯/NG/BTTN混合体系的三维周期边界条件模型(见图3b,其中的红色珠子为NG,绿色珠子为BTTN),三维周期箱的尺寸为 $100 \times 100 \times 100 R_c^3$,即 $888 \text{ \AA} \times 888 \text{ \AA} \times 888 \text{ \AA}$,箱内共有15000个DPD珠子。从图3b可以看出,多条聚氨酯分子链与NG、BTTN混合在一起,构成了硝酸酯增塑聚氨酯体系的粗粒化介观模型。

3.3 介观模拟的相关参数

获得表1中各个组分的溶度参数、摩尔体积后,由式(2)可以得到组分之间的Flory-Huggins相互作用参数 χ_{ij} ^[16],结果见表2。

$$\chi_{ij} = \frac{(\delta_i - \delta_j)^2 V_r}{RT} \quad (2)$$

式中, δ_i, δ_j 分别为组分 i, j 的溶度参数, ($J \cdot cm^{-3}$)^{0.5}; V_r 为参比体积(取组分 i, j 摩尔体积的平均值, cm^3); R 为气体常数, $8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$, T 为温度, 298 K。

表2 组分之间的Flory-Huggins相互作用参数

Table 2 Flory-Huggins interaction parameters between components

| c_{ij} | A | B | C | NG | BTTN |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| segment A | 0 | 44.70 | 0.20 | 0.22 | 0.01 |
| segment B | 44.70 | 0 | 24.12 | 73.26 | 49.42 |
| segment C | 0.20 | 24.12 | 0 | 0.77 | 0.27 |
| NG | 0.22 | 73.26 | 0.77 | 0 | 0.14 |
| BTTN | 0.01 | 49.42 | 0.27 | 0.14 | 0 |

由式(3),可得到介观模拟计算所需DPD珠子之间的相互作用参数 a_{ij} ^[15],结果见表3。

$$a_{ij} = 25 + 3.50\chi_{ij} \quad (3)$$

3.4 DPD计算

介观分子模型搭建好后,根据表3中的 a_{ij} 数据,可在介观模拟计算模块Mesocite中构建相应的DPD力场,并以该力场对图3b所示的聚氨酯/硝酸酯混合体系的介观三维周期箱进行5000步的几何优化,条件为:Smart minimizer优化方法,范德华作用选择Bead Based,静电作用选择Ewald, cutoff取9.24 \AA , spline width取0, buffer width取0.5 \AA 。

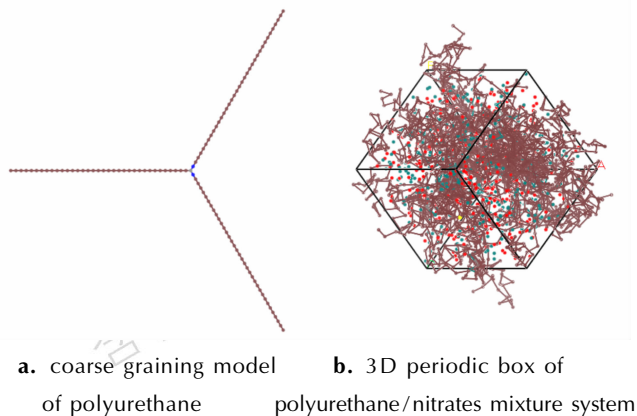


图3 介观体系的粗粒化模型

Fig.3 Coarse graining models of meso-scale system

表 3 DPD 珠子之间的相互作用参数

Table 3 Interaction parameters of DPD beads

| a_{ij} | A | B | C | NG | BTTN |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| segment A | 25 | 181.44 | 25.68 | 25.76 | 25.03 |
| segment B | 181.44 | 25 | 109.42 | 281.40 | 197.96 |
| segment C | 25.68 | 109.42 | 25 | 27.69 | 25.95 |
| NG | 25.76 | 281.40 | 27.69 | 25 | 25.49 |
| BTTN | 25.03 | 197.96 | 25.95 | 25.49 | 25 |

随后进行 DPD 动力学计算,条件为:温度 298 K、步长 500 fs、总模拟时间 50000 ps、每 1 ps 记录一次全轨迹文件。由势能-时间曲线(图 4a)和温度-时间曲线(图 4b)可以看出,其势能和温度波动较小,说明体系达到了平衡。在 40000~50000 ps 的区间内,对全轨迹文件进行分析,得到 NG、BTTN 在聚氨酯/硝酸酯无定形混合物中的 MSD-t(均方位移-时间)曲线(图 5),经 Origin 进行线性拟合后得到曲线的斜率。

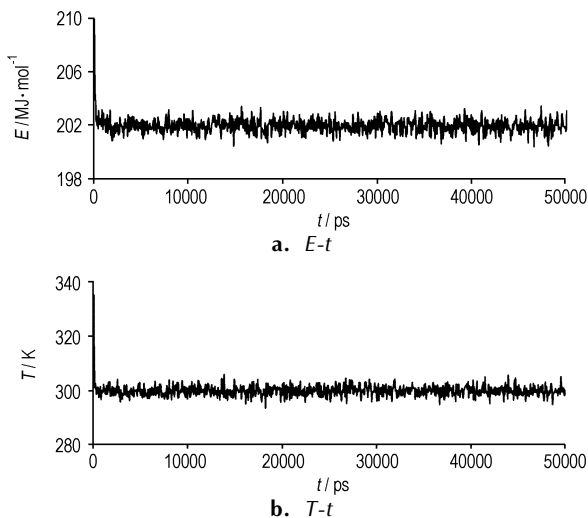


图 4 介观体系能量和温度随模拟时间的变化曲线

Fig. 4 Curves of energy and temperature vs time for meso-scale system

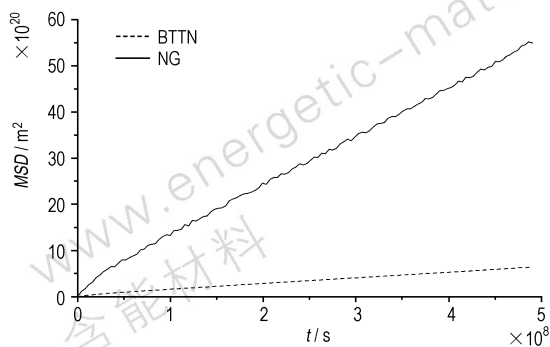


图 5 介观条件下不同硝酸酯在聚氨酯中的均方位移-时间曲线

Fig. 5 Mean-square displacement (MSD)-t curves of different nitrates in polyurethane under the condition of meso-scale

通过爱因斯坦关系式,可求得扩散系数 $D^{[13]}$:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{6t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD}{6t} \quad (4)$$

式中, $r(t)$ 代表 t 时刻粒子的坐标,而 $r(0)$ 为其初始坐标,尖括号代表对所有原子和初始构型(或时间系综)进行平均,MSD 即为均方位移。也就是说,将介观模拟计算获得的 MSD-t 曲线的斜率除以 6,即可得到扩散系数 D 。

3.5 硝酸酯种类对介观扩散系数的影响

扩散系数是表征分子扩散、迁移能力的重要参数,其含义是沿扩散方向,单位时间内每单位浓度梯度下垂直通过单位面积所扩散某物质的质量或摩尔数^[13],其单位为 $m^2 \cdot s^{-1}$ 。针对图 5 中的 MSD-t 曲线(温度 298 K、片段 B 的分子量 5500、NG 和 BTTN 的重量百分含量均为 6%),经 Origin 进行线性拟合后得到曲线的斜率,由式(4)可算出 NG 和 BTTN 在聚氨酯中的扩散系数 D ,见表 4。另外,以 NG/聚氨酯体系在微观条件下进行分子动力学计算所获得的扩散系数^[8]也列入表 4 中。

表 4 均方位移-时间曲线的斜率及其对应的扩散系数

Table 4 Slope of MSD-t curves and diffusion coefficient

| nitrate | slope · 10 ¹² / m ² · s ⁻¹ | $D \cdot 10^{12} / m^2 \cdot s^{-1}$ | |
|---------|---|--------------------------------------|------------|
| | | this work | ref. [8] |
| G | 10.77 | 1.80 | 0.65-11.10 |
| BTTN | 1.25 | 0.21 | - |

表 4 中的介观扩散系数与文献所报道相似体系微观尺度下分子动力学模拟计算所获得的扩散系数^[8]均处于 $10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$ 这一数量级上,证明其结果是可信的。

从表 4 还可以看出,NG 的扩散系数大于 BTTN 的扩散系数。由图 3a 来看,聚氨酯分子中片段 A、C 仅分别为 2 个、1 个 DPD 珠子,而片段 B 却为 35 个 DPD 珠子,故片段 B 在聚氨酯分子与硝酸酯的相互作用中起着绝对的主导作用。从图 2 可以看出,BTTN 的分子中比 NG 多了一个亚甲基,其极性弱于 NG,故 BTTN 的溶度参数值也小于 NG 而更加接近于片段 B 的溶度参数值(见表 1)。根据高分子物理的溶液理论^[16]可知,若溶剂和聚合物的溶度参数分别表示为 δ_1 和 δ_2 ,则根据 Hildebrand 和 Scatchard 的论点,混合热 ΔH_m 可由下式得出

$$\Delta H_m = V (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (5)$$

式中, V 为溶液的总容积, φ_1 、 φ_2 分别为溶剂和聚合物

的体积分数。聚合物与溶剂混溶性主要取决于混合热, ΔH_m 越小则二者越容易混溶。根据(5)式, 若 δ_1 和 δ_2 相差越小, ΔH_m 就越小, 则溶剂与聚合物的混溶性越好。也就是说, 可以根据溶度参数差值 $\Delta\delta$ 来判断溶剂与聚合物的混溶性。实验结果也证实, 若溶度参数相近则聚合物与溶剂易于相溶^[17]。由于 BTTN 与片段 B 之间的溶度参数差值较小, 二者的混溶性比 NG-片段 B 好, 故 BTTN 在聚氨酯中的迁移系数比 NG 小。而 70 °C 加速老化条件下, 硝酸酯在 NEPE 推进剂中的含量测试结果表明, BTTN 含量随贮存时间的变化幅度小于 NG^[1], 说明 BTTN 在 NEPE 推进剂中的迁移量确实比 NG 小。

3.6 预聚物分子量对硝酸酯介观扩散系数的影响

预聚物的分子量对聚氨酯弹性体的性能有很大影响。为考察这一参数对 NG 和 BTTN 在聚氨酯中扩散系数的影响, 在温度 298 K、NG 和 BTTN 质量分数均为 6% 的条件下, 选择分子量不同的 PEG 预聚物(即片段 B), 按照上述步骤搭建分子模型并进行 DPD 计算, 所得 NG 和 BTTN 扩散系数 D 的变化情况如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 随着预聚物 PEG 分子量的提高, NG 和 BTTN 在聚氨酯中的扩散系数均增大, 且预聚物分子量相同时 BTTN 的扩散系数依然小于 NG 的扩散系数。

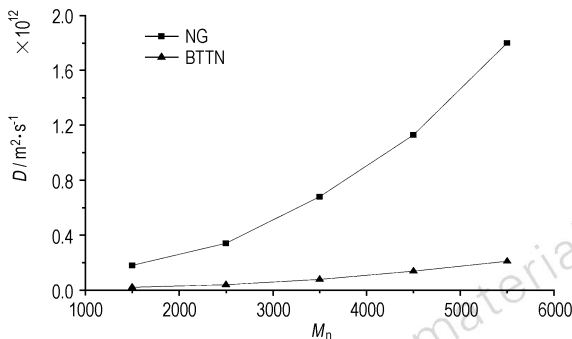


图 6 预聚物分子量不同时的扩散系数

Fig. 6 Diffusion coefficient of NG and BTTN with different prepolymers

按照前面提及的模拟方法及步骤进行微观尺度下的分子动力学计算后, 可以得到不同分子量预聚物(即片段 B)的溶度参数, 如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 随着分子量增大, 预聚物的溶度参数减小, 导致分子量增大后片段 B 与 NG 和 BTTN 的溶度参数差值增大, 由式(5)可知片段 B 与 NG 和 BTTN 的混溶性变差, 文献报道也证实了这一点^[11]。

因此, 硝酸酯更加容易发生迁移, 故二者的扩散系数增大。而相同条件下 NG 扩散系数大于 BTTN 的原因, 也依然在于其溶度参数不同, 前已述及。

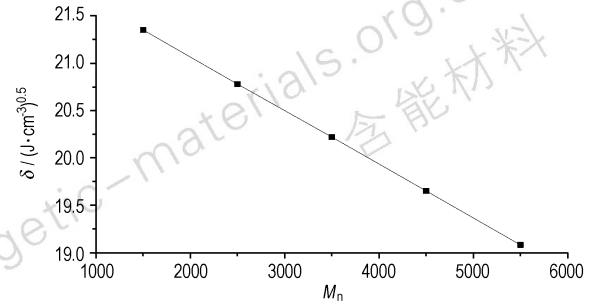


图 7 预聚物分子量不同时的溶度参数

Fig. 7 Solubility parameters of prepolymers with different molecular weight

3.7 温度对硝酸酯介观扩散系数的影响

为研究温度对硝酸酯在聚氨酯中扩散系数的影响, 根据某硝酸酯增塑炸药的实际配方, 以片段 B 的分子量为 5500、NG 和 BTTN 的质量分数均为 6% 的条件, 分别在 5 个温度下进行了 DPD 计算, 所得 NG 和 BTTN 扩散系数 D 的变化情况如图 8 所示。

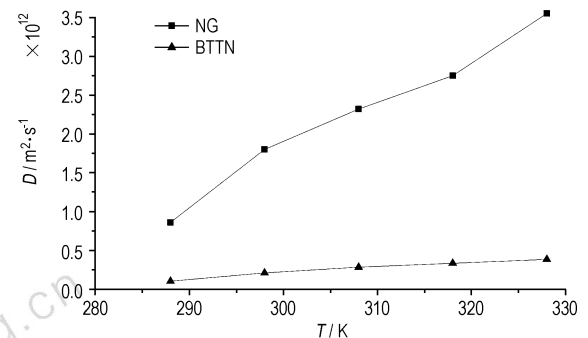


图 8 不同温度下 NG 和 BTTN 的扩散系数

Fig. 8 Diffusion coefficient of NG and BTTN at different temperatures

由图 8 可以看出, 随着温度的升高, NG 和 BTTN 在聚氨酯中的扩散系数也增大, 且同一温度下 NG 的扩散系数仍然大于 BTTN。硝酸酯在聚氨酯中的迁移, 可理解为硝酸酯与高聚物的相互扩散混合。根据热力学理论, 扩散混合的自由能 ΔF_m 可以表示为

$$\Delta F_m = \Delta H_m - T\Delta S \quad (6)$$

式中, ΔH_m 为扩散体系的混合热, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为混合熵, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K。扩散是混乱度增加的过程, 故 $\Delta S > 0$ 。温度越高, ΔF_m 越小, 扩散作用越容易进行^[16]。

此外,有研究者认为,温度升高后运动单元热运动能量随之升高,聚合物链段间的活动性增加,分子间距离增加,聚合物中的自由体积膨胀、溶胀度升高,使得增塑剂进行扩散的有效空间增大;且温度升高后,增塑剂分子的活动性增加,加上粘接体系的粘度下降,使得增塑剂的扩散行为更活跃^[7]。所以,NG 和 BTTN 在聚氨酯中的扩散系数随温度升高而增大。

3.8 硝酸酯含量对其介观扩散系数的影响

在聚氨酯弹性体中提高硝酸酯的含量,有助于提高固体推进剂或新型混合炸药的能量。为研究 NG 和 BTTN 的含量对其在聚氨酯弹性体中扩散系数的影响,以温度 298 K、片段 B 的分子量 5500 的条件,分别在 5 种硝酸酯含量下(NG 和 BTTN 的质量分数相同)进行了 DPD 模拟计算,所得 NG 和 BTTN 扩散系数 D 的变化情况如图 9 所示。

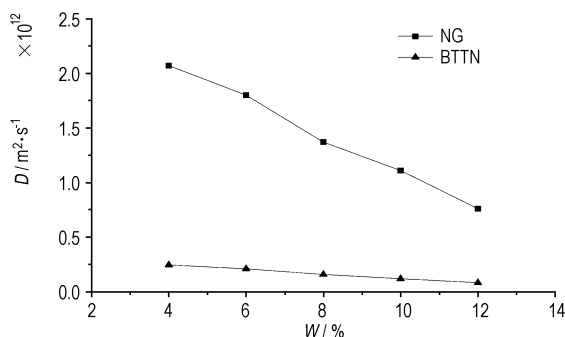


图 9 硝酸酯含量不同时 NG 和 BTTN 的扩散系数

Fig. 9 Diffusion coefficient of NG and BTTN with different nitrate contents

从图 9 可以看出,NG 和 BTTN 在聚氨酯中的扩散系数随其含量的提高而下降,而含量相同时 NG 的扩散系数大于 BTTN。这是因为在交联聚合物的溶胀过程中,存在着 2 种相反趋势的平衡过程:增塑剂力图渗入高聚物内部,使高聚物体积膨胀,引起分子网交联点之间分子链的伸展,降低高聚物的构象熵值;构象熵值降低又必然引起分子网的弹性收缩力,力图使分子网收缩。当弹性体中增塑剂含量超过共容增塑限量后,增塑剂的增加对溶胀度的影响很小,几乎保持不变;过量的增塑剂占据大量空间,不仅束缚分子网的伸展,而且促使三维分子网络收缩,使其自由体积减少,降低了增塑剂的扩散活动^[7]。此外,随 NG 和 BTTN 含量的增加,NG 和 BTTN 分子间的相互作用增强,也会降低 NG 和 BTTN 在聚氨酯弹性体内孔隙间的跳跃扩散^[8]。所以,NG 和 BTTN 的扩散系数出现

了下降的趋势。

4 结 论

针对本研究所搭建的粗粒化模型,经过模拟计算后可以得出以下结论。

(1)DPD 计算的介观扩散系数与相似体系分子动力学模拟计算的微观扩散系数均处于 $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 这一数量级上,证明其结果是可信的。

(2)随着预聚物 PEG 分子量的提高,NG 和 BTTN 在聚氨酯中的扩散系数增大。

(3)随着温度的升高,NG 和 BTTN 在聚氨酯中的扩散系数也增大。

(4)NG 和 BTTN 在聚氨酯中的扩散系数随其含量的提高而下降。

(5)同样条件下,NG 的扩散系数大于 BTTN。

(6)介观分子模拟计算结果与文献报道值、理论趋势较为符合,说明图 3 的硝酸酯/聚氨酯粗粒化模型可以用于考察 NG 和 BTTN 在聚氨酯中扩散的情况,这也许是因为迁移、扩散仅仅涉及 NG 和 BTTN 分子与聚氨酯分子之间的相容性所致,且有待于与实验测定数据进一步对比。如欲考察介观条件下该体系的力学性能等,还需进一步探索。

参考文献:

- [1] 尹华丽,李东峰,王玉. 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. Effect of ingredient migration on interface bonding properties of NEPE propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(2): 126-129.
- [2] 张艳,王新华,赵凤起. 硝化甘油向包覆层迁移量的测试方法(浸渍法)研究[J]. 火炸药, 1993(3): 39-43.
ZHANG Yan, WANG Xin-hua, ZHAO Feng-qi. Measurement of migration of nitroglycerine into inhibiting layers/liners [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1993, (3): 39-43.
- [3] 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.
- [4] 黄志萍,谭利敏,曹庆玮. 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. 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.
- [5] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 258-259.
YANG Xiao-zhen. *Molecular Simulation and Macromolecular Materials* [M]. Beijing: Science Press, 2002: 258-259.
- [6] 李红霞,强洪夫,武文明. 丁羟推进剂黏结体系中增塑剂迁移的

- 分子模拟[J]. 火炸药学报, 2008, 31(5): 74-78.
- LI Hong-xia, QIANG Hong-fu, WU Wen-ming. Molecular simulation on plasticizer migration in the bond system of HTPB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(5): 74-78.
- [7] 李红霞, 强洪夫, 李新其. 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. Measurement of diffusion coefficient of plasticizer in HTPB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(3): 387-390.
- [8] 王晓, 姚大虎, 白森虎. NG 在聚氨酯中扩散性能分子动力学模拟研究[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 594-598.
- WANG Xiao, YAO Da-hu, BAI Sen-hu. Molecular dynamics simulation of the diffusion behaviors of NG in polyurethane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 594-598.
- [9] Groot, Robert D, Warren, et al. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 107(11): 4423-4435.
- [10] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 240-241.
- CHEN Zheng-long, XU Wei-ren, TANG Li-da. Theory and Practice of Molecular Simulation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 240-241.
- [11] LI Song-nian, LIU Yong, TUO Xin-lin. Mesoscale dynamic simulation on phase separation between plasticizer and binder in NEPE propellants[J]. *Polymer*, 2008, 49(11): 2775-2780.
- [12] 张艳丽, 姬广富, 龚自正. TATB 基 PBX 介观结构的耗散粒子动力学模拟[J]. 含能材料, 2008, 16(06): 659-662.
- ZHANG Yan-li, JI Guang-fu, GONG Zi-zheng. Dissipative particle dynamics simulation on the mesoscopic structure of TATB-based PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 659-662.
- [13] 吴超富. 交联环氧树脂的分子模拟研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- WU Chao-fu. Molecular simulation of crosslinked epoxy resin[D]. Changsha: Hunan University, 2007.
- [14] WANG Zhi-gao, LI Jie-hua, TAN Hong. Simulation of self-assembly behaviour of fluorinated phospholipid molecules in aqueous solution by dissipative particle dynamics method[J]. *Molecular Simulation*, 2009, 35(8): 638-647.
- [15] Groot, Robert D. Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants[J]. *Biophysical Journal*, 2001, 81(2): 725-736.
- [16] 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: 114-120.
- HE Man-jun, CHEN Wei-xiao, DONG Xi-xia. Polymer Physics[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1990: 114-120.
- [17] 李东林, 王吉贵, 仲绪玲. 推进剂中硝化甘油向包覆层迁移的研究[J]. 火炸药学报, 1995(2): 1-4.
- LI Dong-lin, Wang Ji-gui, ZHONG Xu-ling. Study of migration of NG in propellant to inhibiting layers/liners[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1995(2): 1-4.

Mesoscopic Molecular Simulation of Migration of NG and BTTN in Polyurethane

YU Zhen-fei¹, FU Xiao-long², YU Hong-jian², QIN Guang-ming², TAN Hui-min¹, CUI Guo-liang³

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 3. China Aerospace Science and Technology Corporation, Beijing 100048, China)

Abstract: To study the migration and diffusion phenomena of nitrates nitroglycerine (NG) and 1,2,4-butanetriol trinitrate (BTTN) as plasticizers in polyurethane elastomer under mesoscopic scale, the dissipative particle dynamics (DPD) simulation calculation was performed by molecular simulation software Materials Studio. A mesoscopic model of coarse graining was established. The diffusion coefficient of NG and BTTN in polyurethane elastomer was calculated by this model. Mesoscopic diffusion coefficient obtained by calculation is $1.80 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for NG, $0.21 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for BTTN, which is at the same level with microscopic results reported in literature, i. e. $0.65 \times 10^{-12} - 11.10 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for NG. After rising of molecular weight of prepolymer and temperature, the diffusion coefficients of nitrates increase. But the diffusion coefficient decreases with increasing the nitrate content. The diffusion coefficient of NG is bigger than that of BTTN under same conditions. The mesoscopic molecular simulation results agree with the reported values in literature and theoretical trend, indicating that the established coarse graining model of nitrate/polyurethane can be used to investigate the diffusion case of the two nitrates in polyurethane.

Key words: polyurethane elastomer; nitrate; diffusion coefficient; molecular dynamics simulation; mesoscopic simulation

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.005