

文章编号: 1006-9941(2016)05-0469-10

中性高分子键合剂在含能增塑剂/粘合剂预聚物中相分离的介观模拟

虞振飞¹, 姚维尚¹, 谭惠民¹, 崔国良²

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 航天科技集团科技委, 北京 100048)

摘要: 中性高分子键合剂(NPBA)分子设计一般采用半经验、半定量的方法。为了探索更为高效的途径,根据美国专利 US 4915755 所描述的 NPBA 应用实例,运用分子模拟软件 Materials Studio 软件中的 MesoDyn 模块,进行了 3 种 NPBA 在各种混合含能增塑剂/粘合剂预聚物中相分离的介观模拟计算。从所得 NPBA/含能增塑剂/预聚物体系的有序度曲线可见,303 K(30 °C)时 NPBA 的有序度比 333 K(60 °C)时的有序度大,说明低温下 NPBA 在含能增塑剂/预聚物中的相分离程度比高温时大,符合这些 NPBA 的设计初衷。此外,提高 NPBA 的相对分子质量、降低料浆加工温度、增大 NPBA 的用量均可加剧 NPBA 在含能增塑剂/预聚物中的相分离程度。这些计算结果可用高分子溶液的相关理论进行解释,证实介观模拟方法可以较为直观的方式检验 NPBA 分子设计的效果。

关键词: 含能增塑剂; 粘合剂; 硝胺; 中性高分子键合剂(NPBA); 介观动力学; 相分离; 有序度

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.008

1 引言

20 世纪 80 年代初出现的硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂固体组分为奥克托今(HMX)等,具有优异的能量特性和低温力学性能,是高能固体火箭推进剂的发展方向^[1]。然而,由于表面惰性的硝胺填料与粘合剂结合不佳,易出现“脱湿”现象,故推进剂力学性能达不到要求。针对这一问题,一般采用加入键合剂的方法,在固体填料和粘合剂间建立“分子桥”,以便增强二者之间的相互作用^[2]。但是,常用的键合剂因溶于硝酸酯增塑剂等极性溶剂中而失效。鉴于此,美国的 Kim C S 等人发明了中性聚合物键合剂(NPBA),该键合剂能明显改善含能增塑剂/硝胺填料体系的力学性能^[3-4]。但 Kim 提出的半经验、半定量 NPBA 设计方法略显不足,不利于 NPBA 的合成和应用。

一般的分子模拟属于微观模拟方法,可模拟的空间尺度小于 100 Å,时间尺度为纳秒级,而由于高分子的长链结构,使相分离形成的特征区尺寸在几百埃,相应的动力学过程中时间尺度从微秒到毫秒或更长,远远超出分子模拟的范围,要进一步考察高分子与小分

子溶剂的相态结构及形态演变规律还需要借助介观模拟的方法^[5-6]。

众多的研究结果均已表明^[5],介观模拟方法可以处理大分子模拟体系,其长度和时间尺度比全原子模型体系高出几个数量级。与实验研究方法相比较,此技术不仅能以较低的成本,形象直观地描绘出介观体系相分离及聚集体结构形态的变化,为实验提供介观层次上的信息,对实验起到指导和补充作用,而且可以获得一般实验难以控制或难以观察的信息。通过此类研究,可以帮助研究者有针对性地设计、合成具有特殊结构与用途的高分子功能助剂。

介观动力学 MesoDyn 是最近几年发展起来的基于平均场密度泛函理论的模拟计算方法,用于研究二、三嵌段聚合物的混溶相分离过程取得了很好的结果^[7]。该方法的模拟体系能够达到 90 nm,时间跨度也可以从毫秒到秒。

尽管介观模拟技术在高分子领域内取得了许多成就,但仅有为数不多的公开报道涉及与固体推进剂相关的相分离,如 NEPE 推进剂的粘合剂与增塑剂的相分离^[8]、HTPB 推进剂的粘合剂与增塑剂的相分离^[9]等,而有关 NPBA 相分离的介观模拟应用尚未见到公开报道。

只有经过实验数据或理论的验证,分子模拟计算结果才有意义,从而发挥其对实验的指导和补充作用。

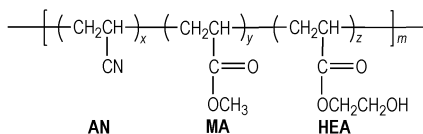
收稿日期: 2015-07-23; 修回日期: 2015-10-22

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: yuzhenfei@bit.edu.cn

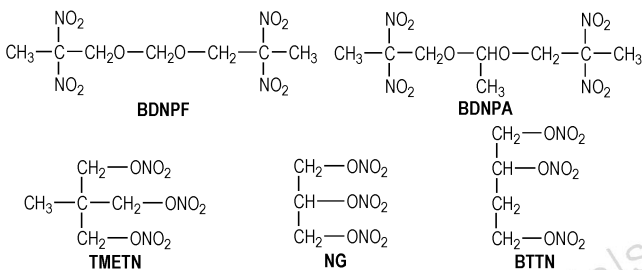
鉴于此,本研究将运用 Accelrys Materials Studio 软件中的 MesoDyn 模块,根据 Kim C S 在其专利中所描述的成功实验案例^[3],进行各种 NPBA 在不同温度下、不同含能增塑剂/粘剂预聚物混合体系中相分离的介观模拟,验证计算方法,以便为 NPBA 的研究和探索提供一条新的途径。

2 分子模型

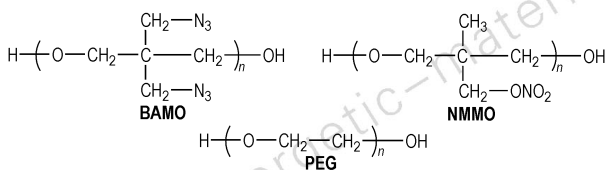
根据文献[3]所举的实例,本研究所用 NPBA 的结构通式如 Scheme 1 所示,其中 x 、 y 、 z 分别为丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸酯(MA)、羟乙基丙烯酸酯(HEA)的聚合度。含能增塑剂双(2,2-二硝基丙醇)缩甲醛(BDNPF)、双(2,2-二硝基丙醇)缩乙醛(BDNPA)、三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)、硝化甘油(NG)、1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)的结构式如 Scheme 2 所示。预聚物聚 3,3'-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷(polyBAMO)、聚 3-硝酸甲酯基-3'-甲基氧杂环丁烷(polyNMMO)、聚乙二醇(PEG)的结构式如 Scheme 3 所示。



Scheme 1 Molecular structure formula of NPBA



Scheme 2 Molecular structure formula of energetic plasticizers



Scheme 3 Molecular structure formula of prepolymers

在 Materials Studio 的 Visualizer 模块中,分别搭建 Scheme 1~Scheme 3 所示各高分子链单体及增塑剂分子的全原子模型。对全原子分子模型进行几何优化,具体条件为:COMPASS 力场,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 9.5 Å,

spline width 取 1 Å,buffer width 取 0.5 Å。有了单体模型后,即以 Build Polymers 工具搭建相对分子质量为 1000 的无规均聚物高分子链,并按照上述条件对其模型进行几何优化。

随后,搭建三维周期边界模型。高分子以聚丙烯腈(PAN)为例,由文献[10]知其密度为 $1.18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,在 Amorphous Cell 模块中设定起始密度值为 1,同时考虑到三维周期箱的边长至少要 2 倍于 cutoff 值以消除模拟计算的误差,最终确定三维周期箱中包含 7 个 PAN 分子,三维周期箱的边长为 22.73 Å,箱内共有 945 个原子。含能增塑剂以 BDNPF 为例,由文献[11]知其密度为 $1.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,在 Amorphous Cell 模块中设定起始密度值为 1.30,最终确定三维周期箱中包含 30 个 BDNPF 分子,三维周期箱的边长为 22.31 Å,箱内共有 990 个原子。PAN、BDNPF 的三维周期箱如图 1 所示。搭建 10 个模型,从中选出能量最低者,并按照上述条件对其进行几何优化。

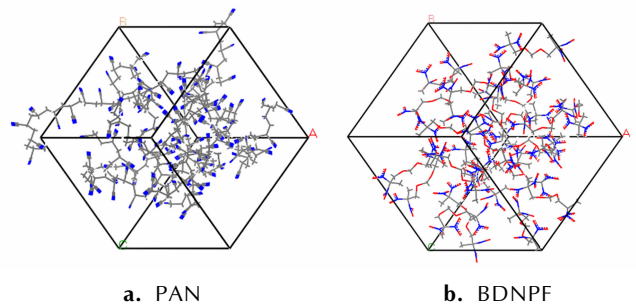


图 1 PAN 和 BDNPF 的三维周期箱

Fig. 1 Amorphous cell of PAN and BDNPF

接着,在 Forcite Plus 模块中对优化后的三维周期边界模型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,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),以 Berendsen 恒温器、温度 298 K、时间步长 1 fs,在真空下进行总模拟时间为 200 ps 的分子动力学计算,每 0.1 ps 记录一次全轨迹文件。

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后,必须证明体系达到了平衡,才能进行数据的采集和分析。微观体系的势能-时间曲线和温度-时间曲线如图 2 所示。由这两条曲线可以看出,在 100~200 ps,

其势能和温度波动较小,说明体系达到了平衡。分析相对应的轨迹文件,采集各个体系的溶度参数 δ 和密度 ρ ,由聚合物结构单元或增塑剂的相对分子质量

M_m ,可以算出其摩尔体积 V_m 。分子动力学模拟计算的结果见表 1,其中还包括文献报道的溶度参数和密度数据。

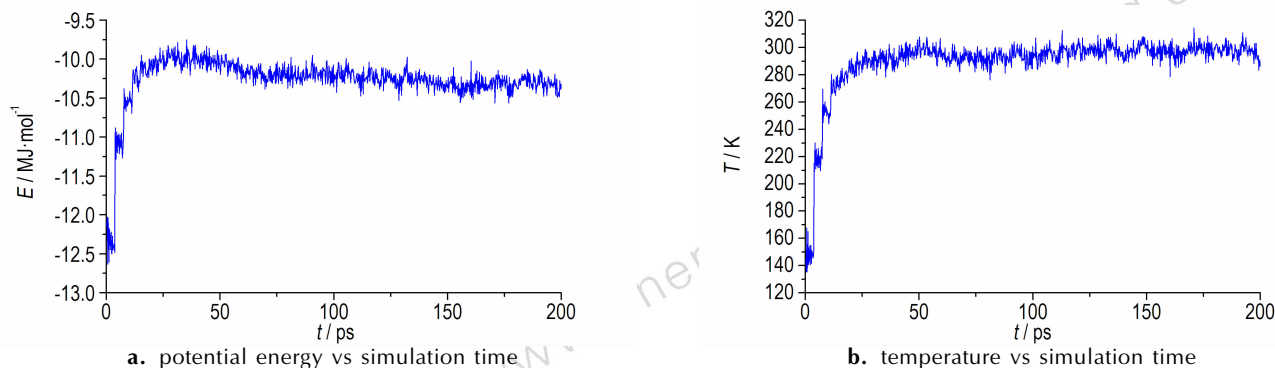


图 2 微观体系的能量-时间曲线和温度-时间曲线

Fig. 2 Profiles of energy-simulation time and temperature-simulation time for micro-scale system

表 1 分子动力学模拟计算结果

Table 1 Results of molecular dynamics simulation

component	$\delta / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$		$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		$M_m / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
	literature	simulation	literature	simulation		
polyAN	25.60-31.50 ^[12]	28.50	1.18 ^[10]	1.07	55.08	51.48
polyMA	20.45-24.55 ^[3]	21.50	1.22 ^[13]	1.12	88.11	78.67
polyHEA	29.62 ^[14]	26.69	1.11 ^[13]	1.19	118.13	99.27
BDNPF	24.95 ^[3]	22.59	1.42 ^[11]	1.43	312.19	218.31
BDNPA	24.95 ^[3]	21.35	1.38 ^[11]	1.40	326.22	233.01
TMETN	22.50 ^[3]	23.60	1.47 ^[15]	1.46	255.14	174.75
NG	23.93 ^[3]	23.09	1.59 ^[16]	1.61	227.09	141.05
BTTN	23.32 ^[3]	22.86	1.52 ^[16]	1.53	241.11	157.59
polyBAMO	-	21.33	1.30 ^[17]	1.21	170.18	140.64
polyNMMO	-	20.10	1.67 ^[18]	1.36	149.15	109.67
PEG	19.17 ^[14]	19.64	1.13 ^[13]	1.13	46.07	40.77

Note: δ , solubility parameter; ρ , density; M_m , molecular mass of repeat unit or plasticizer; V_m , mole volume

从表 1 可以看出,分子模拟计算得到的密度值与文献报道数据较为吻合,而溶度参数值与文献报道数据略有差距,这可能与溶度参数测定方法和各种影响因素有关。总体上来看,分子模拟的数据是可信的。

3.2 介观模拟的 MesoDyn 相互作用参数

由表 1 中的数据,根据下式可以得到组分之间的 Flory-Huggins 参数 χ_{ij} :

$$\chi_{ij} = V_r (\delta_i - \delta_j)^2 / RT \quad (1)$$

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

根据式(1)求得 χ_{ij} 后乘以 RT , 即可得到 NPBA/

TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 体系的 MesoDyn 相互作用参数值 $\nu^{-1} \epsilon_{ij}$ (见表 2)。

$$\nu^{-1} \epsilon_{ij} = \chi_{ij} RT \quad (2)$$

采用上述步骤,同样可以得出 NPBA/TMETN/BDNPF_A/PEG 体系和 NPBA/NG/BTTN/PEG 体系的 MesoDyn 相互作用参数值。

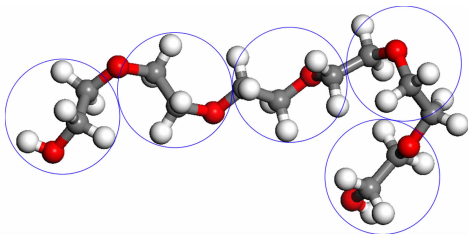
3.3 粗粒化的介观模型

除了上述相互作用参数之外,在进行 MesoDyn 模拟计算之前,还需要将 NPBA 和预聚物的全原子高分子链模型粗粒化为高斯链模型,也就是用一个球状的高斯链段代替原先高分子链中的几个基团。以 PEG 为例,其全原子模型及相应的粗粒化高斯链模型如图 3 所示。

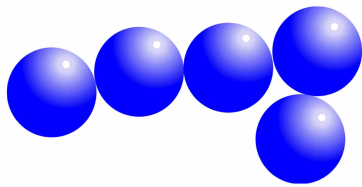
表 2 NPBA/TMETN / BDNPF_A/BAMO/NMMO 体系的 MesoDyn 相互作用参数值

Table 2 MesoDyn interaction parameters of NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO

species	AN	MA	HEA	BDNPF	BDNPA	TMETN	BAMO	NMMO
AN	0	3.189	0.247	4.712	7.272	2.716	4.938	5.685
MA	3.189	0	2.396	0.176	0.004	0.559	0.003	0.185
HEA	0.247	2.396	0	2.669	4.738	1.308	3.446	4.537
BDNPF	4.712	0.176	2.669	0	0.347	0.200	0.285	1.017
BDNPA	7.272	0.004	4.738	0.347	0	1.032	0.000	0.268
TMETN	2.716	0.559	1.308	0.200	1.032	0	0.813	1.742
BAMO	4.938	0.003	3.446	0.285	0.000	0.813	0	0.189
NMMO	5.685	0.185	4.537	1.017	0.268	1.742	0.189	0



a. full-atomistic model



b. coarse grains of Gaussian chain model

图 3 全原子模型向粗粒化高斯链模型的转变

Fig. 3 Full-atomistic model to coarse grained Gaussian chain model

以文献 [3] 中的 NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 体系为例, NPBA 的相对分子质量为 50000, 其中 AN、HEA、MA 的摩尔比为 1 : 0.3 : 0.2, 而其结构单元的相对分子质量分别为 53、116、86, 由此可以推断出三者 in NPBA 中的聚合度 N_{mon} 分别为 490、98、147。而高斯链段的长度 α_b 与全原子模型重复单元长度 α_{mon} 之间有如下关系式^[19]

$$\alpha_b = \alpha_{\text{mon}} C_{\infty} \quad (3)$$

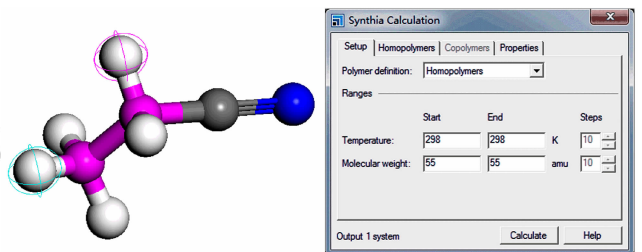
式中, C_{∞} 为全原子高分子链的特征比, 可用于描述高分子链的构象, 其定义为^[20]

$$C_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle_0}{\sum n_i l_i^2} \quad (4)$$

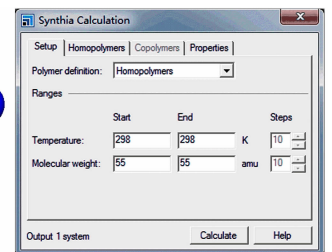
式中, $\langle r^2 \rangle_0$ 为无扰线性分子链在溶液中的均方末端距, n 为分子链骨架上沿最短路径的共价键数量, n_i 为 i 类键的数量, l_i 为 i 类键的长度。

现以丙烯腈 AN 的链段为例, 说明通过 Materials Studio 软件包的 Synthia 模块获取 α_{mon} 和 C_{∞} 的具体过

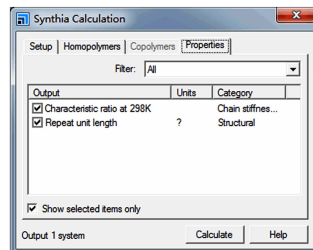
程。搭建 AN 的全原子模型, 指定结构单元的头原子和尾原子(即聚合反应时应消去的原子), 青色圈包围的为头氢原子, 粉色圈包围的为尾氢原子, 白色的为氢原子, 灰色的为碳原子, 蓝色的为氮原子, 粉色的即为骨架碳原子。在 Synthia 模块的 Setup 标签中设定聚合物的种类、温度、相对分子质量。在 Homopolymers 标签中指定上述模型文件, 在 Properties 标签中选择相应的性质, 点击 Calculate 按钮, 即可获得 AN 的 C_{∞} 为 7.33, 其 α_{mon} 则为 2.51 Å。图 4a~图 4d 为 AN 的全原子模型、Setup 标签、Properties 标签、具体计算结果。用同样的方法得到 HEA、MA、BAMO、NMMO 的 C_{∞} 和 α_{mon} 数据, 由式 (3) 计算出各个组分的 α_b 值后, 即可得知 NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 体系中 NPBA 和预聚物高斯链段长度 α_b 的算术平均值 $\alpha_{b,\text{mean}}$ 为 22.88 Å。



a. monomer of AN



b. setup



c. selected properties

Monomer	Temperature	Molecular weight	Repeat unit length (Synthia)	Characteristic ratio at 298K (Synthia)
AN_mono	298	55.00000000	2.51481600	7.32585465

d. repeat unit length & characteristic ratio

图 4 AN 的分子模型及其 Synthia 性能计算过程

Fig. 4 Molecular model of AN and its properties calculation in Synthia

由于全原子模型的聚合度 N_{mon} 与高斯链段数 N_b 之间有如下关系^[19]：

$$N_b = \frac{N_{mon}}{C_\infty} \quad (5)$$

故统一进行粗粒化处理后, 各组分高斯链段的数量 N_{b-} 为：

$$N_{b-} = \frac{N_{mon} \alpha_{mon}}{\alpha_{b_mean}} \quad (6)$$

由式(6)可以计算出 AN、HEA、MA、BAMO、NMMO 的高斯链段数量(即图 3b 中的球体数量) N_{b-} 分别为 54、11、16、5、3, 故 NPBA/TMETN / BDNPF_A/BAMO/NMMO 体系的 NPBA 粗粒化高斯链可以表示为 AN 54 HEA 11 MA 16, 预聚物粗粒化高斯链则可表示为 BAMO 5 NMMO 3。高分子链粗粒化参数的计算结果见表 3。

表 3 NPBA/TMETN / BDNPF_A/BAMO/NMMO 体系高分子链的粗粒化参数

Table 3 Coarse grain parameters for macromolecular chains in NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO

monomer	M_n /g · mol ⁻¹	N_{mon}	C_∞	α_{mon} /Å	α_b /Å	α_{b_mean} /Å	N_{b-}
AN		490	7.33	2.51	18.40		54
HEA	50000	98	9.90	2.52	24.95		11
MA		147	8.65	2.51	21.71	22.88	16
BAMO		34	6.43	3.30	21.22		5
NMMO	7860	14	5.85	4.81	28.14		3

Note: M_n , molecular mass of polymer; N_{mon} , polymeric degree; C_∞ , characteristic ratio; α_{mon} , repeat unit length of full-atomicistic chain; α_b , segment length of coarse grained Gaussian chain; α_{b_mean} , arithmetic mean value for α_b ; N_{b-} , number of segment in coarse grained Gaussian chain derived from α_{b_mean} .

此外, 文献[3]中 NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 体系的含能增塑剂 BDNPF、BDNPA 和 TMETN 也应该进行粗粒化处理。由表 1 的摩尔体积 V_m 数据可以得到单个分子的体积 V , 假定单个分子为球体, 通过球的体积公式 $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ (r 为半径) 可以得到单个分子的直径 d , 除以表 3 中 NPBA 和预聚物高斯链段长度的算术平均值 α_{b_mean} (即 22.88 Å), 得到单个分子球体相当于粗粒化高斯链段的数量 N_{b_assume} 分别为 0.36、0.39、0.40, 也就是说 BDNPF、BDNPA 和 TMETN 的单个分子球体分别相当于 0.36、0.39、0.40 个粗粒化高斯链段(即图 3b 中的球体数量), 故可将 3 个 BDNPF、BDNPA 或 TMETN 的分子

粗粒化为 1 个高斯链段。增塑剂粗粒化参数的计算结果见表 4。

表 4 NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 体系增塑剂的粗粒化参数

Table 4 Coarse grain parameters for plasticizers in NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO

plasticizer	V_m /cm ³ · mol ⁻¹	$V \times 10^{22}$ /cm ³	d /Å	N_{b_assume}
TMETN	174.75	2.90	8.22	0.36
BDNPF	218.31	3.63	8.85	0.39
BDNPA	233.01	3.87	9.04	0.40

Note: V , volume of single molecule; d , diameter of single molecule; N_{b_assume} , segment number of coarse grained Gaussian chain for single molecule.

按照上述步骤, 同样可对 NPBA/TMETN/BDNPF_A/PEG 体系和 NPBA/NG/BTTN/PEG 体系的聚合物、增塑剂进行粗粒化处理。最终结果是 NPBA/TMETN/BDNPF_A/PEG 体系的 NPBA 粗粒化高斯链可以表示为 AN 62 HEA 9 MA 27, 预聚物粗粒化高斯链则表示为 EG 16, 可将 3 个 BDNPF、BDNPA 或 TMETN 的分子粗粒化为 1 个高斯链段。NPBA/NG/BTTN/PEG 体系的 NPBA 粗粒化高斯链可以表示为 AN 47 HEA 10, 预聚物粗粒化高斯链则表示为 EG 30, 可将 3 个 NG、BTTN 的分子粗粒化为 1 个高斯链段。

3.4 介观模拟计算

搭建好上述粗粒化介观模型后, 根据文献[3]所举各个实例配方中 NPBA、含能增塑剂、粘合剂预聚物等组分的含量, 即可构建混合体系的介观模型。以 NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 混合体系为例, 其粗粒化模型如图 5 所示。所有的介观模拟均在 Materials Studio 的 MesoDyn 模块中进行, 以表 2 ~ 表 4 中的数据作为输入参数。模拟中所用的三维周期边界盒子尺寸是 32.0 nm × 32.0 nm × 32.0 nm, 所有珠子的扩散系数为 1.0×10^{-7} cm²/s, 体系的噪音参数设为 75, 温度分别为 303 K (30 °C)、333 K (60 °C), 可压缩参数设为 10。考虑到体系的平衡时间, 将模拟步长设为 50.0 ns, 模拟总步数为 1000 步, 总的模拟时间为 50 μs。

进行分子模拟计算时, 必须等待体系达到平衡状态后, 所得到的计算数据才有意义。NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 混合体系的自由能密度曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出, 经过 1000 步的计

算, 303 K、333 K 时体系的自由能密度均已趋于平稳, 说明此时该体系已经达到平衡, 可以进行数据采集和分析。

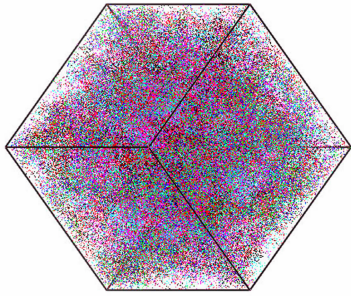


图5 NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 混合体系的粗粒化模型

Fig. 5 Coarse grained model of NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO mixture

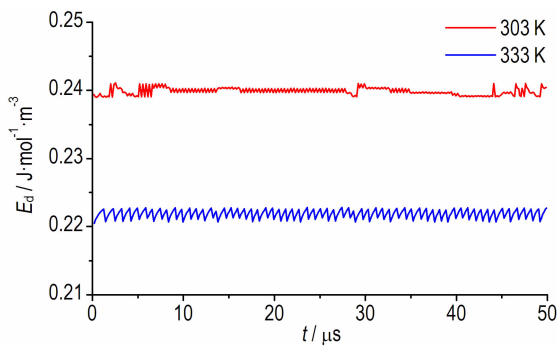


图6 NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 混合体系的自由能密度曲线

Fig. 6 Free energy density profile of NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO mixture

3.5 NPBA 在不同体系中的相分离程度

通过 MS 软件中 MesoDyn 模块的计算, 可以得出 NPBA/混合硝酸酯/粘合剂预聚物体系中各个组分的有序度 P , 其定义为某一组分局部密度平方与总体密度平方之差的体积平均值^[19]

$$P = \frac{1}{V_s} \int_{V_s} [\theta_i^2(r) - \theta_{i,0}^2] dr \quad (7)$$

式中, $\theta_{i,0}$ 为组分 i 处于均一状态时的无量纲密度 (体积分), $\theta_i(r)$ 为组分 i 在距离为 r 处的无量纲密度, V_s 为体积。有序度是体系中某一组分偏离同种介质的平均偏差, 主要反映体系相分离的过程和效果, 有序度数值越大表明相分离的程度越大。计算得到的 NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 体系的有序度曲线如图 7 所示。为便于对比, 将其各个实例体

系的有序度数据归纳于表 5 中。

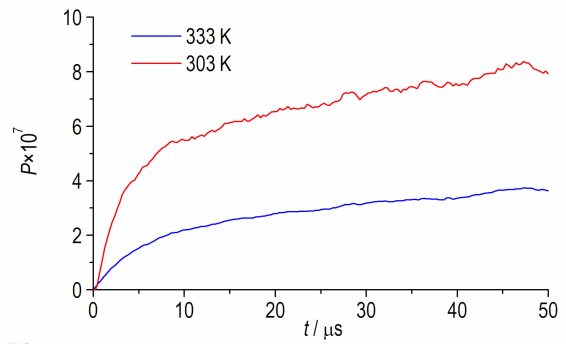


图7 NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO 体系的有序度曲线

Fig. 7 Order parameter profile of NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO

表5 NPBA/含能增塑剂/预聚物体系的有序度

Table 5 Order parameters of NPBA/energetic plasticizers/prepolymers

system	$P \times 10^7$	
	333 K	303 K
NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO	3.63	7.93
NPBA/TMETN/BDNPF_A/PEG	4.14	9.23
NPBA/NG/BTTN/PEG	0.61	2.74

Kim 设计 NPBA 的初衷, 就是希望在含能增塑剂/预聚物体系中能够实现 NPBA 的“高温混溶、低温相分离”^[3-4]。从表 5 可以看出: 不同含能增塑剂/预聚物体系中的 3 种 NPBA 在 303 K (30 °C) 时的有序度均大于 333 K (60 °C) 时的有序度, 说明这 3 种 NPBA 在低温下的相分离程度均比高温时大, 确认了“温度降低后 NPBA 在含能增塑剂/预聚物体系中的相分离加剧”这一事实, 符合 Kim 的设计初衷。由此可见, 通过 MesoDyn 介观模拟所获得的有序度这一参数, 能够以较为直观的方式表征 NPBA 在含能增塑剂/预聚物体系中相分离的程度。

文献[3]中关于上述三种含能增塑剂/预聚物体系相对应的复合体系的力学性能测试数据见表 6。从表 6 可以看出, 与空白配方相比, 这 3 种 NPBA 均可大幅度提高 50% 伸长率时各复合体系的抗张强度; 另外, NPBA 的效果比硝化纤维素 (NC) 好, 说明 NPBA 改善力学性能的原因是键合剂在粘合剂与固体填料之间发挥了“分子桥”的作用, 增强了二者之间的作用, 而不是像 NC 那样仅仅使粘合剂网络结构更加紧密。也就是说, 在上述 3 个含能增塑剂/粘合剂预聚物混合

体系中, NPBA 均可较好地发挥改善力学性能的作用。从原理上来说, 力学性能的改善与 NPBA “高温溶解、低温相分离” 的特点有较好的关联性^[4]。

表 6 50% 伸长率时复合体系的抗张强度^[3]

Table 6 Tensile strength of composites at 50% elongation^[3]

system	MPa		
	No NPBA	NC	NPBA
NPBA/TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO	0.03	0.10	0.17
NPBA/TMETN/BDNPF_A/ PEG	0.07	0.14	0.41
NPBA/NG/BTTN/PEG	0.09	0.17	0.59

Note: NC: nitrocellulose.

综上所述, 抗张强度数据证实不同含能增塑剂/粘合剂预聚物混合体系中的 NPBA 在低温下发生了相分离, 与介观模拟获得的有序度数据之间有较好的一致性, 说明本研究的介观模拟方法和结果可信。

3.6 NPBA 的相对分子质量对其相分离效果影响

与常规键合剂相比, NPBA 最大的特点就是相对分子质量较高。为研究 NPBA 相对分子质量对其在含能增塑剂/预聚物体系中相分离程度的影响, 以 NPBA/NG/BTTN/PEG 体系为例, 按照上述步骤, 进行了 MesoDyn 介观模拟, 其有序度结果见表 7。

表 7 NPBA 相对分子质量对 NPBA/NG/BTTN/PEG 体系有序度的影响

Table 7 Effect of molecular mass of NPBA on order parameters of NPBA/NG/BTTN/PEG

M_n	$P \times 10^7$	
	333 K	303 K
18000	0.12	0.88
28000	0.61	2.74
38000	1.26	4.55
48000	2.76	6.33
58000	3.98	8.02

从表 7 可以看出, 随着 NPBA 相对分子质量的提高, 333 K 和 303 K 时 NPBA 在 NG/BTTN/PEG 体系中的有序度均逐渐提高, 且同一相对分子质量 NPBA 在 333 K 和 303 K 时的有序度差值也增大。这说明 NPBA 相对分子质量提高后其相分离程度加剧, 即 NPBA 在含能增塑剂/预聚物混合体系中更容易发生相分离。

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, 可以得到不同相对分子质量 NPBA 的溶度参数, 其结果见表 8。

表 8 NPBA 的相对分子质量对其溶度参数的影响

Table 8 Effect of molecular mass of NPBA on its solubility parameter

M_n	$\delta / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$	
	333 K	303 K
18000	24.65	24.85
28000	23.15	23.25
38000	22.05	22.30
48000	21.36	21.53
58000	20.21	20.32

由表 8 可以看出, 温度相同时, 随着 NPBA 相对分子质量的提高, 其溶度参数逐渐减小。根据高分子物理的溶液理论^[21]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

$$\Delta H_m = V_{\text{sol}}(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (8)$$

式中, V_{sol} 为溶液的总体积, 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 (8) 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。由于温度一定时 NPBA 的溶度参数随其相对分子质量的提高而减小, 而溶剂 (含能增塑剂和预聚物) 的溶度参数保持不变, NPBA 与溶剂的溶度参数差值增大, 二者的混溶性变差。所以, 相对分子质量提高后, NPBA 与溶剂的混溶性越来越差, 因而更加容易发生相分离。

3.7 料浆处理温度对 NPBA 相分离效果的影响

“高温混溶、低温相分离”是 NPBA 在含能增塑剂/预聚物混合体系中能够发挥其作用的核心。根据文献^[3]中的叙述, 将上述“高温”称为“分散温度” (dispersion temperature), 即将 NPBA 溶于溶剂 (含能增塑剂和预聚物) 中, 形成均一溶液时的温度; 而将上述“低温”称为“料浆处理温度” (slurry processing temperature), 即加入各种固体原料后使体系降至此温度, 以便 NPBA 发生相分离。以 NPBA/NG/BTTN/PEG 体系为例, 将“料浆处理温度”分别选定为 313, 303, 293, 283, 273 K, NPBA 的相对分子质量定为 28000, 按照上述步骤, 研究了“料浆处理温度”对 NPBA 相分离的影响, MesoDyn 介观模拟获得的有序度结果见表 9。

从表 9 可以看出, 随着“料浆处理温度”的降低, NPBA 在 NG/BTTN/PEG 体系中的有序度均逐渐提

高,说明 NPBA 的相分离程度加剧,即 NPBA 在含能增塑剂/预聚物混合体系中更容易发生相分离。NPBA 在溶剂(含能增塑剂和预聚物)中的溶解,是 NPBA 分子与溶剂分子互相混合的过程,溶解能够自发进行的必要条件是混合自由能 $\Delta F_m < 0$ ^[21]。 ΔF_m 的定义为

$$\Delta F_m = \Delta H_m - T\Delta S \quad (9)$$

式中, ΔH_m 为体系的混合热, $J \cdot mol^{-1}$; ΔS 为混合熵变, $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$; T 为绝对温度,K。溶解过程中分子的排列趋于混乱,熵变增大,故 $\Delta S > 0$ 。温度越低, ΔF_m 越大,溶解过程越不容易进行,即 NPBA 越容易发生相分离。

表 9 料浆处理温度对 NPBA/NG/BTTN/PEG 体系有序度的影响

Table 9 Effect of slurry processing temperature on order parameters of NPBA/NG/BTTN/PEG

T_{sp}/K	313	303	293	283	273
$P \times 10^7$	1.02	2.74	4.10	5.25	6.53

Note: T_{sp} , slurry processing temperature.

3.8 NPBA 用量对其相分离效果的影响

以 NPBA/NG / BTTN/PEG 体系为例,将 NPBA 的相对分子质量定为 28000,按照上述步骤,研究了 NPBA 用量对其相分离的影响,MesoDyn 介观模拟获得的有序度结果见表 10。

表 10 NPBA 用量对 NPBA/NG/BTTN/PEG 体系有序度的影响

Table 10 Effect of NPBA percentage on order parameters of NPBA/NG/BTTN/PEG

NPBA /%	$P \times 10^7$	
	333 K	303 K
0.05	0.23	1.22
0.10	0.61	2.74
0.15	0.85	4.10
0.20	1.17	6.35
0.25	1.36	8.55

从表 10 可知,随着 NPBA 用量的提高,NPBA 在 NG/BTTN/PEG 体系中的有序度均逐渐提高,且同一用量下 NPBA 在 333 K 和 303 K 时的有序度差值也增大,说明 NPBA 的相分离程度加剧,即 NPBA 在含能增塑剂/预聚物混合体系中更容易发生相分离。这是因为用量提高后,NPBA 的浓度增大,其分子容易相互靠近而从含能增塑剂/预聚物混合体系中析出,即发生

相分离。

3.9 与文献设计方法的对比

基于 Flory-Huggins 的聚合物溶液理论和 Hildebrand 的溶度参数概念,Kim 对 NPBA 进行了半经验、半定量的设计^[3-4]。首先,NPBA 在溶剂(含能增塑剂/预聚物混合体系,Kim 称之为 submix)中发生相分离的临界条件为

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 \approx \frac{0.5RT_c}{V_{ms}} \quad (10)$$

式中, δ_1 、 δ_2 分别为 submix 和 NPBA 的溶度参数, T_c 为相分离临界温度(即 NPBA 在 submix 中发生相分离时的温度), V_{ms} 为溶液的摩尔体积。由式(10)可以看出, δ_1 、 δ_2 的差值越大, T_c 越高,NPBA 的相分离即可在较高的温度下出现,有利于在 NPBA 的实际使用过程中选择合适的操作温度。

其次, T_c 与 NPBA 的相对分子质量之间的关系为

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left[1 + \frac{1}{\Psi_1} \left(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x} \right) \right] \quad (11)$$

式中, θ 为 Θ 温度(或 Flory 温度), Ψ_1 为过量熵参数, x 为 NPBA 分子与 submix 分子的摩尔体积比(x 与 NPBA 的聚合度成正比,即可以用 x 表征 NPBA 的相对分子质量)。由式(11)可以看出, x 趋于无穷大时 T_c 趋近于 Θ 温度,且 x 越大(即 NPBA 的相对分子质量越高) T_c 越高,同样有利于选择合适的操作温度。

而相分离临界点时在 submix 中所溶解的 NPBA 体积分数 Φ_{2c} 与 x 有如下关系

$$\Phi_{2c} = \frac{1}{1+x} \quad (12)$$

由式(12)可以看出, x 越大(即 NPBA 的相对分子质量越高), Φ_{2c} 越低,即 NPBA 的用量越少。

另外,为了使 NPBA 分子在相分离后沉积到固体填料颗粒表面上,必须使 NPBA 分子对固体填料颗粒具有较高的亲合性,故 NPBA 的 δ_2 值应尽可能接近固体填料颗粒的 δ 值[如 HMX 的 $33.2 (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$],且 δ_2 值必须大于 submix 的 δ_1 值。而要满足这些要求,可以用两种方法表示 NPBA 共聚比的最佳范围(如 Scheme 1 所示 NPBA 的结构式): ① $z/(x+y) = 0.05 \sim 0.5$,最好是 $0.05 \sim 0.3$,且 $y/x = 0 \sim 1.0$; ② $x > y+z$, $x=1$ 时, $y=0 \sim 0.5$, $z=0.1 \sim 0.5$ 。

综上,可得如下结论:只要“分散温度”下 NPBA 能在 submix 中均匀分散,NPBA 的相对分子质量应该足够高,且 NPBA 与 submix 之间的溶度参数差值应该足够大,NPBA 才能在较高的 T_c 下从 submix 中发生

相分离,从而以较少的用量沉积到固体填料颗粒表面上,发挥其键合作用。不可否认,这些结论对于 NPBA 的设计具有较好的指导意义,但同时也存在一些不足,如计算参数选择偏重于经验、无法准确判断是否出现了高温混溶且低温相分离等,且一般研究工作常用的试错法(trial and error)的途径为合成—表征—应用—测试,需要很长的周期,效率较低,不利于 NPBA 的合成和应用。

相比之下,本研究的 MesoDyn 介观模拟计算所获得的有序度 P ,虽然不能预测 T_c 以及合适的 NPBA 共聚比、相对分子质量等,但却能发挥分子模拟计算的优势,根据含能增塑剂/预聚物混合体系的组成、NPBA 的共聚比等条件,对各种相对分子质量、用量、温度下 NPBA 的相分离程度进行直观的相对比较,在 NPBA 合成之前就对其使用效果有一个较为清晰的认识,从而提高效率,避免试错法的盲目性,为其分子设计、合成及应用提供及时、准确的参考。

4 结 论

(1) 333 K(60 °C)时 NPBA 在 TMETN/BDNPF_A/BAMO/NMMO、TMETN/BDNPF_A/PEG、NG/BTTN/PEG 这三种含能增塑剂/预聚物混合体系中的有序度分别为 3.63、4.14、0.61,而 303 K(30 °C)时的有序度分别为 7.93、9.23、2.74,说明这些体系中 NPBA 在低温下的相分离程度均比高温时大,确认了“温度降低后 NPBA 在含能增塑剂/预聚物体系中的相分离加剧”这一事实,符合 Kim 对 NPBA 的设计初衷。由此可见,通过 MesoDyn 介观模拟所获得的有序度这一参数,能够以较为直观的方式表征 NPBA 在含能增塑剂/预聚物体系中相分离的程度。

(2) 文献报道的宏观力学性能数据表明,NPBA 可大幅度提高 50% 伸长率时各复合体系的抗张强度,其效果均优于空白配方和含有硝化纤维素(NC)的配方,证实不同含能增塑剂/粘合剂预聚物混合体系中的 NPBA 在低温下发生了相分离,从而在粘合剂与固体填料之间发挥了“分子桥”的作用,增强了二者之间的作用,而不是像 NC 那样仅仅使粘合剂网络结构更加紧密。模拟数据与宏观力学性能之间存在较好的对应关系,证实本研究的 MesoDyn 介观模拟计算方法和结果是可信的。

(3) 随着 NPBA 相对分子质量的提高,333 K 和 303 K 时 NPBA 在 NG/BTTN/PEG 体系中的有序度均逐渐提高,且同一相对分子质量 NPBA 在 333 K 和

303 K 时的有序度差值也增大。这说明 NPBA 相对分子质量提高后,NPBA 在含能增塑剂/预聚物混合体系中更容易发生相分离。其原因在于,NPBA 相对分子质量提高后其溶度参数逐渐减小,与溶剂(含能增塑剂和预聚物)的溶度参数差值增大,二者的混溶性变差。

(4) 降低“料浆处理温度”后,NPBA 在 NG/BTTN/PEG 体系中的有序度均逐渐提高,说明 NPBA 在含能增塑剂/预聚物混合体系中更容易发生相分离。其原因是温度越低,混合自由能 ΔF_m 越大,溶解过程越不容易进行。

(5) 提高 NPBA 用量后,NPBA 在 NG/BTTN/PEG 体系中的有序度均逐渐提高,且同一用量下 NPBA 在 333 K 和 303 K 时的有序度差值也增大,说明 NPBA 在含能增塑剂/预聚物混合体系中更容易发生相分离。这是因为 NPBA 浓度增大后,其分子容易相互靠近而从含能增塑剂/预聚物混合体系中析出,即发生相分离。

(6) 本研究所采用的介观模拟方法可以发挥模拟计算的优势,在 NPBA 合成之前就对其使用效果有较为清晰的认识,为其分子设计、合成及应用提供及时、准确的参考。

参考文献:

- [1] 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]. *Journal of Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 1999 (5): 1-4.
- [2] Oberth A E. Principle of strength reinforcement in filled rubbers[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1967, 40(5): 1337-1363.
- [3] Kim C S. Filler reinforcement of polyurethane binder using a neutral polymeric bonding agent: USP 4915755[P], 1990-06-01.
- [4] Kim C S. Development of neutral polymeric bonding agent for propellants with polar composites filled with organic nitramine crystals[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 7(1): 38-42.
- [5] Florent Goujon, Patrice Malfreyt, Dominic J Tildesley. Mesoscopic simulation of entangled polymer brushes under shear: Compression and rheological properties[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(12): 4310-4318.
- [6] Maurizio Fermeglia, Sabrina Pricl. Multiscale modeling for polymer systems of industrial interest[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 58: 187-199.
- [7] GUO Sen-li, HOU Ting-jun, XU Xiao-jie. Simulation of the phase behavior of the (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃(Pluronic L64)/water/p-xylene system using MesoDyn[J]. *Journal of Physical Chemistry. B*, 2002, 106(43): 11397-11403.
- [8] 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.

- [9] 赵树森, 付一政, 梁晓艳, 等. HTPB/增塑剂共混物的介观动力学模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(5): 186-190.
ZHAO Shu-sen, FU Yi-zheng, LIANG Xiao-yan, et al. Mesoscale Dynamic Simulation on HTPB/Plasticizers Blends[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 27(5): 186-190.
- [10] 方征平, 宋义虎, 沈烈. 高分子物理[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2005: 45.
FANG Zheng-ping, SONG Yi-hu, SHEN Lie. *Polymer physics* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2005: 45.
- [11] 刘长波, 朱天兵, 马英华, 等. BDNPF/A 增塑剂的性能及其应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(1): 23-27.
LIU Chang-bo, ZHU Tian-bing, MA Ying-hua, et al. Properties and Its Application of BDNPF/A Plasticizer[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(1): 23-27.
- [12] van Krevelen D W, te Nijenhuis K. Properties of polymers[M]. Singapore: Elsevier B. V., 2009: 204.
- [13] Jozef Bicerano. Prediction of polymer properties[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002: 81-161.
- [14] 王北海. 中性聚合物键合剂的分子设计和合成[J]. 推进技术, 1995(4): 71-76.
WANG Bei-hai. Molecular design and synthesis of neutral polymeric bonding agent[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1995(4): 71-76.
- [15] 武超宇. 硝化甘油化学与工艺学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982: 140.
WU Chao-yu. Chemistry and processing technology of nitroglycerin[M]. Beijing: National Industry Press, 1982: 140.
- [16] 朱天兵, 刘长波, 张寿忠, 等. BDNPF/A 含能增塑剂在炸药中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(4): 29-39.
ZHU Tian-bing, LIU Chang-bo, ZHANG Shou-zhong, et al. Application of BDNPF/A energetic plasticizer in explosives[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(4): 29-39.
- [17] 沙恒. 国外双叠氮甲基氧杂环丁烷的应用研究[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(1): 39-42.
SHA Heng. Application study of BAMO abroad[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(1): 39-42.
- [18] 徐武, 王焯军, 刘祥萱, 等. 含能粘合剂研究的新进展[J]. 火箭推进, 2007, 33(2): 44-47.
XU Wu, WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan, et al. Research progress in energetic binders[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2007, 33(2): 44-47.
- [19] Theodora Spyriouni, Caroll Vergelati. A molecular modeling study of binary blend compatibility of polyamide 6 and poly(vinyl acetate) with different degrees of hydrolysis: an atomistic and mesoscopic approach[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 5306-5316.
- [20] Jozef Bicerano. Prediction of polymer properties[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002: 467-468.
- [21] 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.

Mesoscopic Molecular Simulation of Phase Separation of NPBA in Energetic Plasticizer/Prepolymer

YU Zhen-fei¹, YAO Wei-shang¹, TAN Hui-min¹, CUI Guo-liang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. China Aerospace Science and Technology Corporation, Beijing 100048, China)

Abstract: In order to explore more effective approach in molecular design of neutral polymeric bonding agent (NPBA) than semi-empirical and semi-quantitative method, MesoDyn module of Materials Studio was used to simulate mesoscopic phase segregation of three NPBA in energetic plasticizer/prepolymer mixture, as described in U. S. Patent No. 4915755. It is shown that the order parameter of NPBA in the mixture at 303 K (30 °C) is higher than that of the NPBA at 333 K (60 °C), which means that phase segregation at low temperature is stronger and agrees well with the goal of NPBA tailoring. On the other hand, increasing molecular mass of NPBA and percent of NPBA in the mixture and decreasing processing temperature can increase phase segregation. These results can be explained by related theory of polymer solution and indicate the mesoscopic simulation method can be used for verifying of NPBA molecular design in a straightforward way.

Key words: energetic plasticizer; binder; nitramine; neutral polymeric bonding agent; meso dynamics; phase segregation; order parameter

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.008