

文章编号: 1006-9941(2017)01-0032-07

## PBT 与含能增塑剂相互作用的分子动力学模拟

邓蕾, 张炜, 鲍桐, 周星

(国防科技大学航天科学与工程学院, 湖南长沙 410073)

**摘要:** 为了筛选与 3,3-二叠氮甲基氧丁环与四氢呋喃共聚物(PBT)粘合剂相容且与 PBT 混合物有低玻璃化转变温度的含能增塑剂,用分子动力学(MD)方法,模拟研究了 PBT 粘合剂与三缩三乙二醇二硝酸(TEGDN)、1,3-二叠氮基-2-乙基-2-硝基丙烷(DAENP)、丁基硝氧乙基硝酸胺(Bu-NENA)、1-烯丙基-3(5),4-二硝基吡唑(ADNP)、双 2,2-二硝基丙醇缩甲醛/双 2,2-二硝基丙醇缩乙醛混合物(BDNPF/A,或 A3,两者质量比为 1:1)5 种含能增塑剂之间的相容性、PBT/增塑剂共混物的玻璃化转变温度。分析了 PBT 粘合剂与含能增塑剂相互作用的原因。结果表明,含能增塑剂优劣次序为 Bu-NENA>DAENP>A3>TEGDN>ADNP, TEGDN、ADNP 与 PBT 不相容;PBT/含能增塑剂的玻璃化转变温度顺序为 PBT/Bu-NENA<PBT/TEGDN<PBT/DAENP<PBT/ADNP<PBT/A3。与现用的 PBT 增塑剂 A3 相比,Bu-NENA、DAENP 与 PBT 相容性更好,且 PBT/Bu-NENA 和 PBT/DAENP 混合体系的玻璃化转变温度更低。

**关键词:** 分子动力学; 3,3-二叠氮甲基氧丁环与四氢呋喃共聚物(PBT); 含能增塑剂; 溶度参数; 玻璃化转变温度

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.005

### 1 引言

战术导弹不仅要求推进剂具有较高的能量水平,而且要求低的感度。与端羟基聚丁二烯(HTPB)、聚乙二醇(PEG)和环氧乙烷与四氢呋喃共聚物(PET)相比,叠氮粘合剂具有正的标准生成焓,即其能量水平显著高于上述惰性粘合剂<sup>[1]</sup>。将 3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷(BAMO)与四氢呋喃(THF)共聚而成的 PBT 粘合剂,既保留了叠氮粘合剂较高的正标准生成焓和密度,其高分子链又具有较好的柔顺性,即玻璃化转变温度低,是目前最有发展前景的含能粘合剂之一。

为了提高推进剂药浆的流动性、改善推进剂的低温力学性能,通常需要在推进剂中加入增塑剂。国内外报道的能量适中的含能增塑剂有三缩三乙二醇二硝酸(TEGDN)、1,3-二叠氮基-2-乙基-2-硝基丙烷(DAENP)、丁基硝氧乙基硝酸胺(Bu-NENA)、1-烯丙基-3(5),4-二硝基吡唑(ADNP)、双 2,2-二硝基丙醇缩甲醛/双 2,2-二硝基丙醇缩乙醛混合物(BDNPF/A 或

A3,两者质量比为 1:1)等<sup>[2-5]</sup>。但这些含能增塑剂是否适用于 PBT 粘合剂,还有待于理论和实践的分析。

增塑剂与粘合剂的相容性、共混体系的玻璃化温度是增塑剂选择的重要依据。采用分子动力学(MD)方法,可模拟材料之间的相互作用。近年来已有研究将 MD 方法应用于推进剂体系中,研究粘合剂与增塑剂之间的相容性<sup>[6-8]</sup>,但对于 PBT 粘合剂与含能增塑剂之间的研究相对匮乏。

本文采用 MD 方法,计算分析 5 种增塑剂(TEGDN、DAENP、Bu-NENA、ADNP、A3)与 PBT 粘合剂的相容性和玻璃化转变温度,探讨 PBT 粘合剂与五种增塑剂的相互作用本质,为 PBT 复合固体推进剂的粘合剂/增塑剂体系设计提供理论指导。

### 2 计算方法

#### 2.1 分子模型构建

运用 Materials Studio(MS)软件包中的 Visualizer 模块,根据各自的结构式(如图 1 所示),分别建立 PBT 粘合剂和 5 种含能增塑剂——TEGDN、DAENP、Bu-NENA、ADNP、A3 的分子模型。其中 A3 增塑剂由 BDNPF 和 BDNPA 按等质量比混合构成,故 5 种含能增塑剂共包含 6 种增塑剂分子。PBT 是以羟基封端

收稿日期: 2016-06-29; 修回日期: 2016-08-09

基金项目: 国防 973 项目(613275)

作者简介: 邓蕾(1986-),女,讲师,主要从事含能材料计算研究。

e-mail: surpassdl@126.com

通信联系人: 张炜(1962-),男,教授,主要从事固体推进剂研究。

e-mail: wzhang\_nudt@nudt.edu.cn

的无规共聚物,其单体摩尔比  $m(\text{BAMO}) : n(\text{HTF}) = 1 : 1$ 。综合考虑计算精度及计算资源消耗,计算时 PBT 分子取重复链节数取为 10。

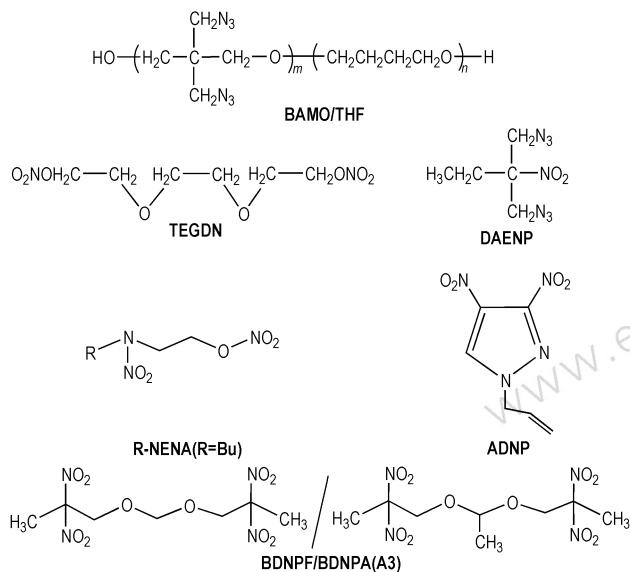


图 1 5 种含能增塑剂和 PBT 粘合剂的分子结构式

Fig. 1 Structural formulas of five energetic plasticizers and PBT binder

对所构建的分子模型进行了结构优化,对聚合物链进行了构象搜索和能量优化,选取能量最低的聚合物链来构建无定形模型。

## 2.2 无定形模型的构建

在 298 K、0.101 MPa 条件下,利用 Amorphous cell 模块,分别构建 TEGDN、DAENP、Bu-NENA、ADNP、A3、PBT 共 6 种纯物质以及 PBT/TEGDN、PBT/DAENP、PBT/Bu-NENA、PBT/ADNP、PBT/A3 共混物的无定形分子模型。每个无定形模型重复建立 10 次,分别进行能量最小化,以消除模型构建形成的局部不平衡,选取能量低、结构合理的模型作为研究对象。典型 PBT/含能增塑剂共混物的无定形分子模型如图 2 所示。构建的纯 PBT 无定形分子模型中包含 10 条 PBT 无规共聚物,TEGDN、DAENP、Bu-NENA、ADNP、A3 无定形分子模型分别包含 65、79、91、71 和 53 个相应的分子,这样建模可以保证每个模型中原子个数相差不大。构建的 PBT/含能增塑剂共混物的无定形分子模型中,均包含 5 条 PBT 分子链,增塑剂分子数由 PBT 共聚物与增塑剂质量比为 1 : 1 的条件确定,其中 TEGDN、DAENP、Bu-NENA、ADNP、A3 分子个数分别为 25、30、29、30 和 19。模型构建过程中,

体系的初始密度按各组份的密度、体积比加和获得,6 种化合物的常温密度见表 1。

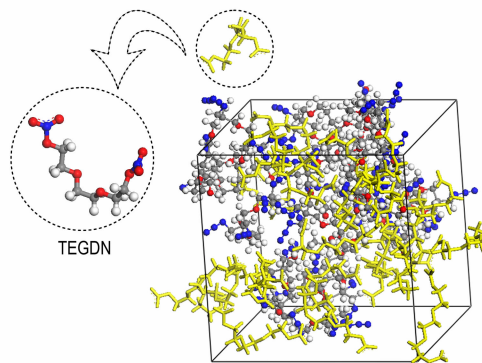


图 2 PBT/TEGDN 无定形模型

Fig. 2 Amorphous cells of PBT/TEGDN mixture

表 1 PBT 及含能增塑剂的密度

Table 1 Densities of energetic plasticizers and PBT

compound	TEGDN	DAENP	Bu-NENA	ADNP	A3	PBT
density /g · cm <sup>-3</sup>	1.30	1.32	1.22	1.50	1.40	1.19

## 2.3 MD 模拟细节

分子动力学 (MD) 模拟在 Materials Studio 上运行,选择 COMPASS<sup>[9]</sup> 力场,采用 Andersen 方法控制温度平衡,采用 Berendsen 方法控制压力平衡,时间步长为 1 fs,每 100 步收集一次体系的原子位置。具体 MD 模拟过程为:在 298 K 温度下,先进行 100 ps 等温等容 (NVT) 系综的 MD 模拟稳定系统,再进行 250 ps 等温等压 (NPT) 系综的 MD 模拟调节密度,后 50 ps 体系已经平衡,用于体系的溶度参数、能量、径向分布等性能分析。偶极距由量子化学模块计算得出。

为了获得体系自由体积随温度的变化规律,在 400 ~ 100 K 的温度区间,对建立的无定形模型进行阶段性降温的 MD 模拟——每隔 20K 进行一次 MD 模拟,较高温度下 MD 模拟的平衡构象作为下一阶段 (较低温度) MD 模拟的起始构象。

## 3 结果与讨论

### 3.1 含能增塑剂的分子特性

由 5 种增塑剂中的 6 种含能增塑剂结构可以看出,含能增塑剂的分子均由非极性的烷基与极性的含能基团 (如硝酸酯基、叠氨基、硝基、硝胺基等) 组合而成,为具有一定极性的有机小分子。其偶极距计算结果见表 2。

表 2 含能增塑剂的偶极距

Table 2 Dipole moments of energetic plasticizers

plasticizer	TEGDN	DAENP	Bu-NENA	ADNP	BDNPA	BDNPF
dipole moment / Debye	6.96	2.67	4.73	8.53	2.26	7.86

偶极距的结果表明, BDNPA 为极性的硝胺基、O 原子与烷基交错的线性对称结构, 故其偶极距最小; DAENP 分子由叔 C 原子连一个乙基、2 个甲撑叠氮基和 1 个硝基组成, 分子体积小, 近似对称结构, 故其偶极距次之; Bu-NENA 为非极性的丁基与极性基团(硝胺基和硝酸酯基)的分段连接结构, 故其偶极距较大; ADNP 分子中存在刚性的吡啶环和极性的硝基, 故其偶极距最大。

另一方面, 6 种含能增塑剂分子中均不存在 O—H 和 N—H 键, 即自身无法形成氢键。但含能增塑剂分

子中较多的负电性 O 原子和 N 原子, 与 PBT 粘合剂分子中的羟基易产生氢键。

### 3.2 PBT/增塑剂共混物的径向分布函数分析(RDF)

径向分布函数  $g(r)$  表示在距一个粒子(分子或原子)  $r$  处出现另一个粒子的概率密度与该粒子体系随机分布概率密度的比值, 能揭示 PBT 与增塑剂分子间相互作用的本质。PBT 分子中的原子类型有主链和侧基上的 C 原子、H 原子和 O 原子, N 原子存在于高分子的侧基叠氮基中。含能增塑剂分子中有 C 原子、H 原子、O 原子、硝基 N 原子和叠氮基 N 原子等多种类型。我们计算 PBT 中羟基 O 与增塑剂中硝基 O 的相互作用, 既能给出 PBT 分子中羟基与含能增塑剂硝基 O 是否存在氢键作用的信息, 还能给出 PBT 中羟基与增塑剂中硝基两个极性基团的分子间力信息。PBT 共聚物-OH 基团中氧原子与增塑剂-NO<sub>2</sub> 基团中氧原子的径向分布函数  $g(r)$  如图 3 所示, 典型峰高见表 3。

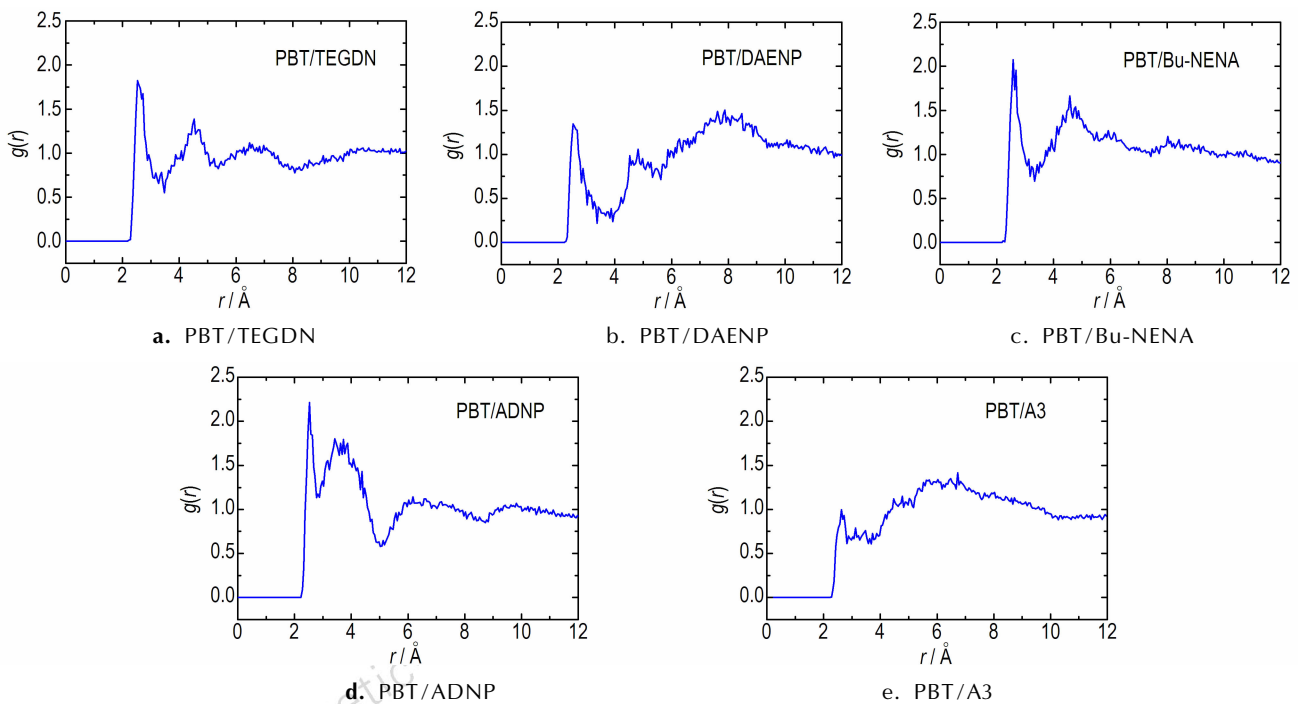


图 3 PBT/增塑剂中羟基 O 原子与硝基 O 原子对的径向分布函数

Fig. 3 Radial distribution function of PBT[—OH(O)]/plasticizer [—NO<sub>2</sub>(O)]

表 3 PBT 中羟基氧原子与含能增塑剂中硝基氧原子的 RDF 峰值

Table 3 RDF peak values between the oxygen atom of hydroxyl in PBT and that of energetic plasticizer

physical mean	PBT/TEGDN		PBT/DAENP		PBT/Bu-NENA		PBT/ADNP		PBT/A3	
	$r/\text{Å}$	$g(r)$	$r/\text{Å}$	$g(r)$	$r/\text{Å}$	$g(r)$	$r/\text{Å}$	$g(r)$	$r/\text{Å}$	$g(r)$
hydrogen bond	2.5	1.82	2.5	1.35	2.6	2.07	2.5	2.21	2.6	1.00
strong Van der Waals'force	4.5	1.39	4.8	1.06	4.6	1.66	3.4	1.80	4.8	1.15
weak Van der Waals'force	6.5	1.12	7.9	1.50	5.9	1.27			6.7	1.42

通常氢键作用范围为 2.6 ~ 3.1 Å, 强范德华力作用范围约为 3.1 ~ 5.0 Å, 弱范德华力大于 5.0 Å<sup>[7,10]</sup>。由图 3 可见, 在 PBT 共聚物/含能增塑剂共混体系中, —OH 基团中氧原子与—NO<sub>2</sub> 基团中氧原子相互作用的  $g(r)$  曲线均在 2.5 Å 附近出现了较强的峰, 表明 PBT/含能增塑剂共混体系中均形成了 O—H...O 形式的氢键, 其中 PBT/ADNP 共混体系的氢键作用最强。对照表 2 中含能增塑剂的偶极距数据可以发现, 在 PBT 共聚物/含能增塑剂共混体系中, O—H...O 形式氢键的强度与含能增塑剂的偶极距之间存在对应关系, 即含能增塑剂的偶极距越大, 其与 PBT 分子中羟基形成氢键的能力越强。A3 为低偶极距的 BDNPA 与较大偶极距的 BDNPF 的等质量比共混物, 其极性显著低于 BDNPF, 故与 PBT 分子形成氢键的能力弱。但由于 PBT/含能增塑剂混合体系中的羟基很少, 故 O—H...O 与 O—H...N 氢键的数量会较少。

另一方面, PBT/ADNP 共混体系在 3.4 Å 附近有较强的峰出现, 其余 4 个含能增塑剂共混体系在 4.5 ~ 4.8 Å 和 5.9 ~ 7.9 Å 附近也出现了较强的峰, 表明 PBT/增塑剂共混体系中 PBT 的羟基与含能增塑剂的硝基之间还存在强范德华力和弱范德华力。与形成氢键的能力相比, PBT/TEGDN、PBT/DAENP、PBT/Bu-NENA 和 PBT/A3 共混体系表现出了更强的分子间作用力。

### 3.3 溶度参数分析

溶度参数( $\delta$ )是一种预测混合物之间相容性的指标之一。两种液态材料的溶度参数愈接近, 两者的相容性愈好。一般而言, 两种材料的  $\Delta\delta$  只要满足  $|\Delta\delta| < 1.3 \sim 2.1 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ , 两者就相容<sup>[11]</sup>。溶度参数  $\delta$  的数学表达式为内聚能密度  $e_{\text{coh}}$  的函数, 即内聚能  $E_{\text{coh}}$  和体积  $V$  的函数式。

$$\delta = \sqrt{e_{\text{coh}}} = \sqrt{\frac{E_{\text{coh}}}{V}}$$

表 4 给出了 PBT、TEGDN、DAENP、Bu-NENA、ADNP 和 A3 溶度参数的 MD 计算结果。其中  $\delta_{\text{vdw}}$ 、 $\delta_{\text{Esp}}$  分别为由静电力和范德华力产生的溶度参数。

由表中数据可知, 因为 PBT 的溶度参数小, 且 PBT 由范德华力产生的溶度参数( $\delta_{\text{vdw}}$ )近似为由其静电力产生的溶度参数( $\delta_{\text{Esp}}$ )的 2 倍, 说明尽管 PBT 分子中含有叠氮侧基极性基团, 但其主链的聚醚和 THF 链段的柔顺性和非极性对溶度参数的影响占主导地位, 即 PBT 分子间作用以范德华力为主。

在 5 种含能增塑剂中, ADNP 对溶度参数的静电

贡献大于范德华力贡献, 由其分子中刚性吡唑环、强的极性和氢键作用所致; A3 的溶度参数中范德华力和静电力贡献相当, 由 BDNPA 和 BDNPF 两个分子中极性基团(硝基和 O 原子)与烷基交错排列、BDNPF 强极性所致; TEGDN、DAENP 和 Bu-NENA 的溶度参数则均以范德华力为主, 源于 3 个含能增塑剂的分子柔顺性较好、极性较弱。

表 4 PBT 及含能增塑剂的溶度参数

Table 4 Solubility parameters of PBT and energetic plasticizers ( $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ )<sup>1/2</sup>

solubility parameters	PBT	TEGDN	DAENP	Bu-NENA	ADNP	A3
$\delta$	18.05	24.69	21.45	20.53	28.30	22.84
$\delta_{\text{vdw}}$	15.72	20.27	17.28	17.27	19.04	16.66
$\delta_{\text{Esp}}$	8.41	13.75	12.42	10.76	20.71	15.39
$\delta_{\text{vdw}}/\delta_{\text{Esp}}$	1.87	1.47	1.40	1.61	0.92	1.08

5 种增塑剂溶度参数的顺序为 ADNP > TEGDN > A3 > DAENP > Bu-NENA, 其值均大于 PBT 的溶度参数。按照相似者相容的原则, 即含能增塑剂的溶度参数越接近 PBT 的溶度参数、范德华力溶度参数与静电力溶度参数的比值越接近 PBT 的相应值, 含能增塑剂与 PBT 粘合剂的相容性越好, 可以预测这 5 种含能增塑剂与 PBT 相容性优劣依次为: Bu-NENA > DAENP > A3 > TEGDN > ADNP。由已有的实验结果可知 A3/PBT 为相容体系<sup>[12]</sup>, 结合计算结果可以预测 Bu-NENA/PBT 和 DAENP/PBT 也为相容体系, 而 TEGDN/PBT 和 ADNP/PBT 为不相容体系。PBT 为极性的 BAMO 单体与 THF 单体共聚而成, 分子中存在极性较强的 BAMO 和柔顺性好的 THF 聚醚段。从 5 种含能增塑剂的结构看, 溶度参数最小的 Bu-NENA 与 PBT 分子有类似的结构——由丁基组成的柔性段和极性较大的乙基相连的硝酸酯基、硝胺基两段构成; 尽管 DAENP 也有柔性段(丙基)和极性段(叠氮基和硝基), 但叔 C 原子将两段相连, 致使其分子体积小, 不利于极性段与 BAMO 残基、柔性段与 THF 残基之间的相互作用; 在刚性吡唑环和氢键作用下, ADNP 极性最大, 与 PBT 分子的相容性最差; 其余 2 种含能增塑剂的极性段和柔性段交错连接, 也不利于极性段与 BAMO 残基、柔性段与 THF 之间的相互作用, 故与 PBT 的相容性较差。

### 3.4 PBT/含能增塑剂共混体系的玻璃化转变温度

根据自由体积理论, 高分子的玻璃化转变温度( $T_g$ )

为其自由体积-温度关系的拐点。因此,本研究通过计算比容-温度曲线,由拐点得到  $T_g$ 。如果共混物完全相容,体系只有一个  $T_g$ ,且介于两组份的  $T_g$ 之间;若两者

部分相容,则自由体积-温度关系出现两个拐点<sup>[13]</sup>。

PBT/含能增塑剂共混物的比容-温度曲线及  $T_g$  如图 4 所示,各体系的  $T_g$  如表 5 所示。

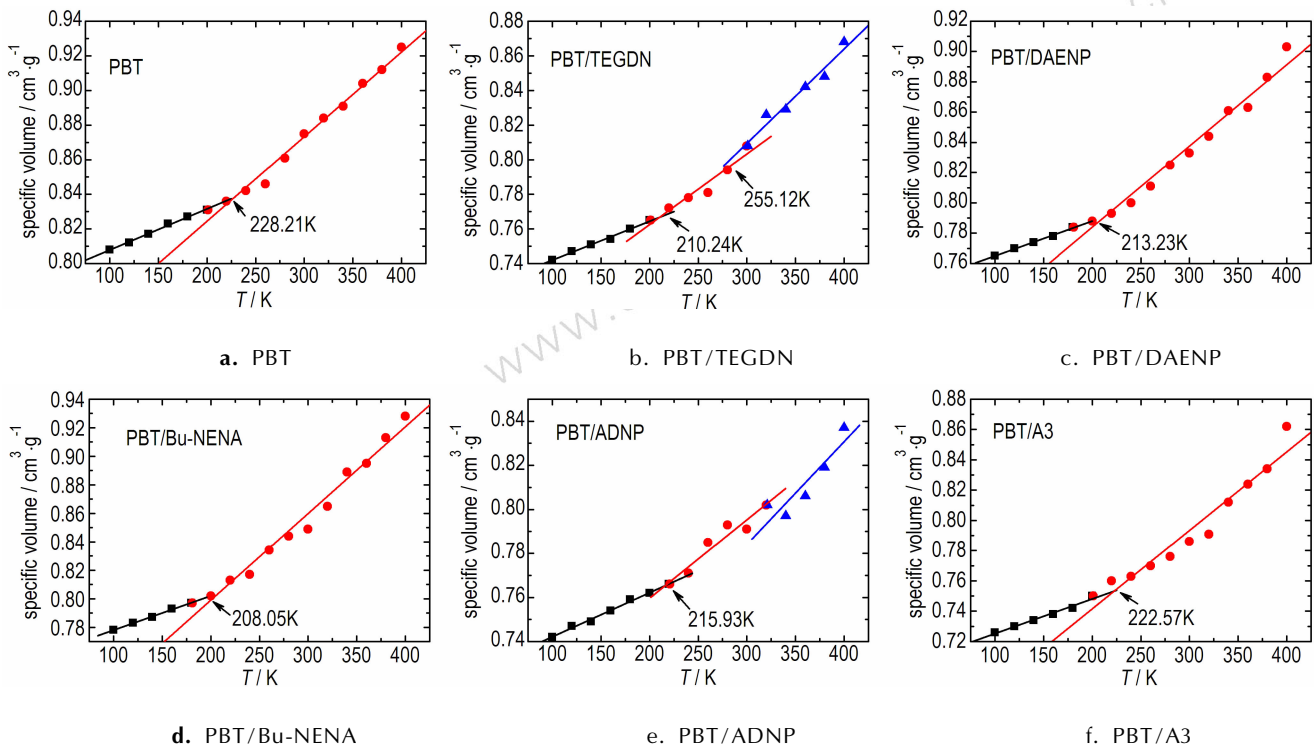


图 4 PBT 和 PBT/增塑剂的比容-温度关系及玻璃化转变温度

Fig. 4 Relation of specific volume and temperature and glass transition temperature of PBT and plasticizer mixture

表 5 PBT、含能增塑剂和 PBT/含能增塑剂共混体系的玻璃化转变温度

Table 5 Glass-transition temperatures of PBT, energetic plasticizer and their mixtures

PBT or plasticizer	PBT	TEGDN	DAENP	Bu-NENA	ADNP	A3
$T_g/\text{K}$	228.21	197	177	191	201	208
PBT/plasticizer	-	PBT/TEGDN	PBT/DAENP	PBT/Bu-NENA	PBT/ADNP	PBT/A3
$T_g/\text{K}$	-	210.24	213.23	208.05	215.93	222.57

模拟得到 PBT 的  $T_g$  值为 228.21 K, 而 PBT (BAMO 与 THF 的摩尔比为 1) 实测值为 224 K。动力学模拟值稍高于实验值, 这是由于 MD 模拟在时间尺度上比实际高分子松弛的时间尺度短很多所致<sup>[14]</sup>。但误差在可接受的范围内, 即用 MD 方法预测  $T_g$  还是比较可信的。

计算结果表明, PBT/含能增塑剂体系的  $T_g$  顺序为 PBT/Bu-NENA < PBT/TEGDN < PBT/DAENP < PBT/ADNP < PBT/A3。即 PBT/含能增塑剂共混物的  $T_g$  比纯 PBT 都有下降, 说明小分子增塑剂的加入可以减弱 PBT 分子间相互作用, 使 PBT 分子的活动性增加。

由于 TEGDN、ADNP 与 PBT 相容性不好, 因此 PBT/TEGDN 共混体系和 PBT/ADNP 共混体系都出现了两个拐点, 第一个拐点处的温度 210.24 K 和 215.93 K, 分别对应 PBT/TEGDN 共混体系和 PBT/ADNP 共混体系的玻璃化转变温度  $T_g$ 。对于 PBT/TEGDN 共混体系, 在 255.12 K 出现的另一个拐点, 对应于 TEGDN 的熔点(实验值为 254.00 K)。对于 PBT/ADNP 共混体系, 由于 ADNP 熔点较高, 在计算的温度范围内没法准确确定交点值, 因此没有给出另一拐点的数值。因此, 也可以从 PBT/含能增塑剂共混物的比容与温度曲线的拐点多少来判断体系的相



容性。

PBT/含能增塑剂共混体系的玻璃化转变温度取决于含能增塑剂的分子结构、与PBT溶度参数之差、自身的玻璃化温度,即具有极性段和柔性段两段相连的分子结构、与PBT溶度参数接近、玻璃化转变温度低的含能增塑剂,与PBT的相容性好,且共混体系的玻璃化转变温度低。

## 4 结论

通过对PBT共聚物、含能增塑剂和PBT/含能增塑剂共混体系的溶度参数、玻璃化转变温度及径向分布函数的分子动力学模拟计算,结合含能增塑剂和PBT的分子结果特性分析,得到以下结论:

(1) 5种含能增塑剂与PBT均存在分子间相互作用,包括氢键作用和范德华力。PBT中的一OH基团与ADNP、A3中—NO<sub>2</sub>基团中氧原子有较强的氢键作用,其余3种含能增塑剂与PBT中的氢键作用较弱,主要以分子间作用力为主。

(2) 5种含能增塑剂与PBT的相容性优劣顺序为Bu-NENA>DAENP>A3>TEGDN>ADNP。若含能增塑剂为具有极性段和柔性段两段相连的分子、溶度参数越接近PBT、范德华力溶度参数与静电力溶度参数的比值越接近PBT的相应值,含能增塑剂与PBT粘合剂的相容性越好。

(3) 5种PBT/含能增塑剂共混体系的玻璃化转变温度顺序为PBT/Bu-NENA<PBT/TEGDN<PBT/DAENP<PBT/ADNP<PBT/A3,均低于PBT的玻璃化转变温度。

### 参考文献:

- [1] Badgujar D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151: 289–305.
- [2] 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): 29–32. ZHU Tian-bing, LIU Chang-bo, ZHANG Shou-zhong, et al. Application of BDNPF/A energetic plasticizer in explosives [J]. *Chemical Propellants & Polymer Materials*, 2013, 11(4): 29–32.
- [3] 王连心, 薛金强, 何伟国, 等. BuNENA含能增塑剂的性能及应用[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2014, 12(1): 1–22. WANG Lian-xin, XUE Jin-qiang, HE Wei-guo, et al. Performance and application of BuNENA energetic plasticizer [J]. *Chemical Propellants & Polymer Materials*, 2014, 12(1): 1–22.
- [4] Ghosh K, Athar J, Pawar S, et al. Synthesis, characterization,

and rheological evaluation of 1,3-diazido-2-ethyl-2-nitropropane as an energetic plasticizer [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2012, 30: 107–123.

- [5] Kumari D, Balakshie R, Banerjee S, et al. Energetic plasticizers for gun & rocket propellant [J]. *Review Journal of Chemistry*, 2012, 2(3): 240–262.
- [6] 刘美珍, 聂教荣, 史良伟. 叠氮增塑剂与GAP黏合剂的相容性模拟计算[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2013, 11(6): 63–69. LIU Mei-zhen, NIE Jiao-rong, SHI Liang-wei. Simulation calculation research on compatibility of azide plasticizers and GAP binder [J]. *Chemical Propellants & Polymer Materials*, 2013, 11(6): 63–69.
- [7] 赵昱, 张晓宏, 张伟, 等. GAP与3种含能钝感增塑剂共混相容性的分子动力学模拟研究[J]. *新型材料*, 2015, 43(11): 185–187. ZHAO Yu, ZHANG Xiao-hong, ZHANG Wei, et al. Molecular dynamics simulation on compatibility of GAP and three energetic insensitive plasticizer blends [J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(11): 185–187.
- [8] 蔡贾林, 郑申声, 郑保辉, 等. HTPE/增塑剂共混体系相容性的分子动力学模拟[J]. *含能材料*, 2014, 22(5): 588–593. CAI Jia-lin, ZHANG Shen-sheng, ZHENG Bao-hui, et al. Molecular dynamics simulation on the compatibilities of HTPE/Plasticizer mixtures [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Han-neng Cailiao)*, 2014, 22(5): 588–593.
- [9] Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-Overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102: 7338–7364.
- [10] 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 Chemica Sinica*, 2008, 66(8): 874–878.
- [11] Mason J A, Sperling L H. *Polymer Blends and Composites* [M]. New York: New York Plenum Press, 1976: 513–514.
- [12] 刘戎, 干效东, 何德伟, 等. BDNPF/A增塑剂向衬层和绝热层中的迁移[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(5): 65–78. LIU Rong, GAN Xiao-dong, HE De-wei, et al. Migration of BDNPF/A plasticizer in liner and insulation [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 65–78.
- [13] 赵孝彬, 杜磊, 张小平, 等. 聚合物共混物的相容性及相分离[J]. *高分子通报*, 2001(4): 75–80. ZHAO Xiao-bin, DU Lei, ZHANG Xiao-ping, et al. Compatibility and phase separation of polymer blends [J]. *Polymer Bulletin*, 2001(4): 75–80.
- [14] Jaidann M, Abou-Rachid H, Lafleur-Lambert X, et al. Modeling and measurement of glass transition temperatures of energetic and inert systems [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48(6): 1141–1150.

## Molecular Dynamics Simulation of Interaction between PBT and Energetic Plasticizer

DENG Lei, ZHANG Wei, BAO Tong, ZHOU Xing

(School of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** To select the energetic plasticizer which is compatible with 3,3-bis(azido methyl) oxetane (BAMO) and tetrahydroxy furan (THF) copolymer (PBT) and has low glass-transition temperatures of the mixture with PBT, the compatibilities between PBT and five kinds of energetic plasticizers, triethyleneglycol dinitrate (TEGDN), 1,3-diazido-2-ethyl-2-nitropropane (DAENP), N-butyl nitroxyethyl nitramine (Bu-NENA), 1-allyl-3,4-dinitropyrazole (ADNP), bis(2,2-dinitropropyl) formal and bis(2,2-dinitropropyl) formal acetal mixture (mass ratio of BDNPF/A is 1:1, A3), and glass-transition temperatures of PBT plasticizer blends were simulated and studied by means of MD method. The reasons of the interaction between PBT binder and energetic plasticizer were analyzed. Results show that the compatibility order of PBT and energetic plasticizer is Bu-NENA > DAENP > A3 > TEGDN > ADNP, TEGDN and ADNP are incompatible with PBT. The order of glass transition temperatures of the PBT and plasticizer mixture is PBT/Bu-NENA < PBT/TEGDN < PBT/DAENP < PBT/ADNP < PBT/A3. The compatibility between Bu-NENA and DAENP and PBT is better compared with the existing PBT plasticizer A3 and the glass transition temperatures of the PBT/Bu-NENA and PBT/DAENP mixed system are lower.

**Key words:** molecular dynamics; BAMO-THF copolymer (PBT); energetic plasticizer; solubility parameter; glass transition temperature

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.005



## “2017年(第二届)火炸药计量与测试技术研讨会”会议征文通知(第一轮)

为进一步推动我国火炸药计量、理化分析及性能检测新技术、新方法、新装置的创新发展与推广应用,促进本领域的学术交流与科技合作,继2015年第一届火炸药计量与测试技术研讨会在西安成功举办后,拟由中国工程物理研究院化工材料研究所、中国兵器工业第二〇四所(国防科技工业火炸药第一计量站、国家含能材料产品质量监督检验中心)和西南科技大学(分析测试中心)联合主办,由中国工程物理研究院化工材料研究所含能材料测试评价中心承办“2017年(第二届)火炸药计量与测试技术研讨会”。会议拟定于2017年5月在绵阳召开。

会议组委会特向全国火炸药分析测试领域的专家学者发出诚挚邀请,欢迎参会,惠赐论文。

### 一、会议征文范围(包括但不限于)

1、火炸药计量新技术、新方法、新装置; 2、火炸药理化分析新技术、新方法、新装置; 3、火炸药性能检测新技术、新方法、新装置; 4、爆炸性危险物质鉴定技术、方法及标准; 5、现有火炸药计量、分析、测试相关标准存在的问题及建议; 6、计量检测实验室管理及标准化管理; 7、热、力、电、光、磁等计量技术在火炸药计量测试中的应用等。

### 二、投稿须知

1、投稿地址: huozhayao2017@163.com; 2、论文截止日期: 2017年4月15日; 3、经作者同意后,投稿文章将择优推荐到《含能材料》、《火炸药学报》和《兵工学报》等核心期刊发表。

### 三、参会说明

会议收取注册费(包括会议费、资料费、茶点、餐费等,不包括住宿费),会后统一开具报销发票。(普通代表1500元,学生代表750元。)

会议秘书处设在中国工程物理研究院化工材料研究所

联系人: 杨芳 0816-2483314 赵龙 0816-2483514 李洁 0816-2482962

传真: 0816-2495856

E-mail: huozhayao2017@163.com (推荐方式)