

文章编号: 1006-9941(2018)06-0489-06

聚乙二醇老化机理的分子模拟

裴立冠¹, 董可海¹, 李文佐², 程建波², 唐岩辉¹, 赵鹏³

(1. 海军航空工程学院 飞行器工程系, 山东 烟台 264001; 2. 烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台, 264005; 3. 94657 部队, 江西九江 332000)

摘要: 为研究聚乙二醇(PEG)粘合剂的老化机理,基于密度泛函理论(DFT)的B3LYP方法和小曲率隧道效应校正的正则变分过渡态理论(CVT/SCT),对PEG单分子以及NO₂分子存在下PEG分子老化反应类型进行了分子模拟与计算。结果表明,PEG单分子反应条件下存在C—O断键反应和H原子转移反应两种降解断裂。C(2)—O(2)化学键断裂的键离解能较O(1)—C(1)、C(1)—C(2)化学键小,为PEG单分子断键反应的引发点。H原子转移反应为与C(1)相连的H原子逐渐向O(2)转移的过程,反应所需吸收热量为29.19 kJ·mol⁻¹。NO₂分子参与下,PEG分子存在降解断裂反应、硝化反应和环化反应三种老化模式,且所需的活化能均小于PEG单分子老化反应。聚合度为2、4、6、8、10的PEG分子各老化反应所需的键离解能或活化能变化范围小于3 kJ·mol⁻¹,证明聚合度对反应影响不大。在20~60℃贮存温度下,NO₂分子参与下的降解断裂反应和环化反应速率常数为H原子转移反应的10³~10²⁸倍。得到了NO₂分子存在下PEG分子的基本老化规律,认为NO₂分子参与下的PEG硝化反应、环化反应和降解断裂反应为主要老化模式,H原子转移反应为次老化模式,而C—O断键反应发生最为困难。

关键词: 聚乙二醇(PEG); NO₂分子; 密度泛函理论; 正则变分过渡态理论; 速率常数

中图分类号: TJ55; V435

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.005

1 引言

聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)作为硝酸酯增塑聚醚推进剂(nitrate ester plasticized polyether propellant, NEPE)中一种主要的高聚物粘合剂成分,其线性分子结构式为(HO—(CH₂CH₂O)_n—H)^[1-2]。在NEPE推进剂中,PEG粘合剂能够与增塑剂进行很好的互溶,显著提高推进剂能量和整体力学性能^[3]。但在推进剂贮存老化过程中,粘合剂PEG本身的老化也成为主要原因之一,实验研究结果表明,粘合剂成分的降解断裂等现象是NEPE推进剂老化的重要特征^[4]。由此可见,理清PEG粘合剂的老化机理,对于研究NEPE推进剂老化规律,寻找提升推进剂稳定性的有效方法具有重要意义。

迄今为止,大部分学者均将PEG粘合剂本身属性特征及其对推进剂性能的影响作为研究重点。冯增国

等^[5]将推进剂中的部分硝化纤维素组分采用PEG代替,发现力学性能得到改善,赵孝彬等^[6]采用X射线衍射技术对PEG结晶特点进行了探究,张小平等^[7]采用低温贮存实验得出PEG结晶是导致NEPE推进剂相分离的重要原因。但关于PEG本身分解机理的研究较少,且主要是采用传统实验手段进行。如,Arisawa等^[8]采用温度快速跃迁原位池与快速扫描傅里叶红外联用技术分析不同状态下PEG分子的分解情况,Han等^[9]通过热贮存实验探究了分子量为4000的PEG的分解机理,得出链无规则断裂是PEG热分解的主要方式,李磊等^[10]运用差示扫描量热分析与热重分析联合方法、热裂解原位技术研究了硝酸酯分解产物对PEG分解的影响情况。这些实验方法费时费力,对实验条件要求苛刻,且无法深层次剖析PEG粘合剂分解机理。而分子模拟是一种被普遍采用的计算机模拟方法,能够从微观层面分析物质反应方式,从而较好地弥补传统实验方法的缺陷。当前,QL Yan^[11]、裴海潮^[12]以及WH Zhu^[13]等人已经采用分子模拟手段分析了NEPE推进剂中硝化甘油(nitroglycerin, NG)、1,2,4-丁三醇硝酸酯(1,2,4-butanetriol trinitrate, BTTN)增塑剂的分解情况,得到了较好效果。但是,关于PEG分子分解机理的分子模拟研究,仅有苑

收稿日期: 2017-10-04; 修回日期: 2018-01-22

基金项目: 武器装备预先研究项目基金(51328050101)

作者简介: 裴立冠(1990-),男,博士生,研究领域为固体火箭发动机使用工程。e-mail: peiliguan@sina.com

通信联系人: 董可海(1973-),男,副教授,研究领域为固体火箭发动机使用工程。e-mail: dongkehail1973@sina.com

媛^[14]对该分子与 NO₂ 分子的硝化反应机理进行了初步尝试,尚需对 PEG 分子的详细分解机理进行深入分析。

基于此,本研究采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)的 B3LYP 方法和小曲率隧道效应校正的变分过渡态理论(canonical variational transition state theory combined with a small-curvature tunneling correction, CVT/SCT),在 6-31G(d,p) 基组水平上,对聚合度为 2 的 PEG 分子以及 NO₂ 分子存在下的 PEG 分子老化机理进行分子模拟,并进一步研究不同聚合度对 PEG 老化反应的影响,同时对得到的各老化反应的速率常数进行计算与分析,以期得到 PEG 粘合剂的基本老化机理。

2 模拟与计算方法

2.1 分子模拟方法

B3LYP 方法是目前被普遍采用的一种密度泛函理论方法,已被成功应用于 NEPE 推进剂的增塑剂 NG、BTTN 老化反应机理分析中^[15],故本研究也采用该方法,在 6-31G(d,p) 基组水平上,优化 PEG 老化反应中的各分子结构,计算单点能和频率,并通过 TS 和 IRC 方法对反应过渡态进行寻找与确认。上述过程均在 Gaussian09 软件包中进行^[16]。

2.2 键离解能计算法

键离解能(bond dissociation energy, BDE)是衡量化学键强弱与化学反应难易程度的重要指标,计算方法如式(1)所示^[17]。

$$\text{BDE}(a-b) = E(a) + E(b) - E(a-b) \quad (1)$$

式中,化合物 a-b 中某化学键直接断裂形成基团 a 和基团 b 两部分,各分子或基团的能量 E 均由 DFT/B3LYP/6-31G(d,p) 方法计算得到。

2.3 化学反应速率常数计算法

采用 CVT/SCT 方法(式(2)),在 Polyrate9.7 软件包下对 PEG 老化反应速率常数进行计算^[18]。

$$K^{\text{CVT/SCT}}(T) = \min \left[\frac{\sigma k_B T Q^{\text{GT}}(T, s)}{h \Phi^{\text{R}}(T)} e^{-V_{\text{MEP}}(s)/k_B T} \right] \mu_{\text{SCT}} \quad (2)$$

式中, $K^{\text{CVT/SCT}}(T)$ 表示采用 CVT/SCT 方法得到的化学反应速率常数; σ 为对称因子; k_B 为 Boltzmann 常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为反应温度, K ; h 为普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; s 为反应坐标; $Q^{\text{GT}}(T, s)$ 为温度 T 时,反应坐标 s 点的经典配分函数; $\Phi^{\text{R}}(T)$ 为单位体积内反应物配分函数; $V_{\text{MEP}}(s)$ 为 $Q^{\text{GT}}(T, s)$ 的能量零点; μ_{SCT} 为小曲率隧道效应校正系数。

3 PEG ($n=2$) 老化反应计算结果分析

3.1 PEG 单分子老化反应

采用 DFT/B3LYP/6-31G(d,p) 计算得到, PEG ($n=2$) 单分子老化过程均为自降解断裂类型,具体包含 C—O 断键反应和 H 原子转移反应。

3.1.1 C—O 断键反应

热分解实验研究结果表明, PEG 分子中存在不稳定化学键直接断裂降解的现象^[7], 而由图 1 聚合度为 2 的 PEG 分子优化结构可知, 该分子为对称结构, 可能的断裂化学键类型有 O(1)—C(1)、C(1)—C(2)、C(2)—O(2) 三种, 分别记为 I、II、III。基于式(1)计算得到了上述三种类型化学键的键离解能, 结果见表 1。其中, C=I、II or III, P(I)、Q(I)、P(II)、Q(II)、P(III)、Q(III) 分别为 HO·、·CH₂CH₂OCH₂CH₂OH、HOCH₂·、·CH₂OCH₂CH₂OH、HOCH₂CH₂·、·OCH₂CH₂OH。

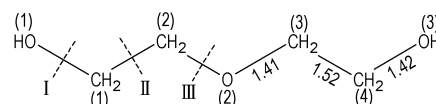


图 1 PEG 分子优化结构

Fig. 1 Optimized structure of PEG molecule

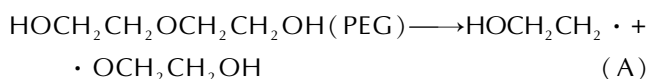
表 1 PEG 各型化学键键离解能

Table 1 Bond dissociation energies for various types of chemical bonds of PEG

C	$E(\text{PEG})$ /a. u	$E(\text{P}(c))$ /a. u	$E(\text{Q}(c))$ /a. u	BDE /kJ·mol ⁻¹
I		-75.72	-308.06	412.74
II	-383.94	-115.00	-268.77	420.97
III		-154.29	-229.51	365.08

Note: C is the broken bond of PEG molecule. P(c) and Q(c) are two groups generated in the bond c breaking reaction.

由表 1 可知, 三种化学键中, C(2)—O(2) 键断裂所需键离解能较其他两种键型的键离解能小, 表明该键型在 PEG ($n=2$) 老化过程中最容易断裂, 从而引发降解断裂反应, 具体化学方程式如式(A)所示。



3.1.2 H 原子转移反应

PEG 老化过程中, H 原子转移反应也可以引发 PEG 分子的降解断裂。图 2 为该反应过程中的过渡态(TS1)及生成物(P1、P2)的优化结构, 式(4)为具体的化学反应方程式。TS1 对应的唯一虚频分别为 -1976.49 cm^{-1} 。

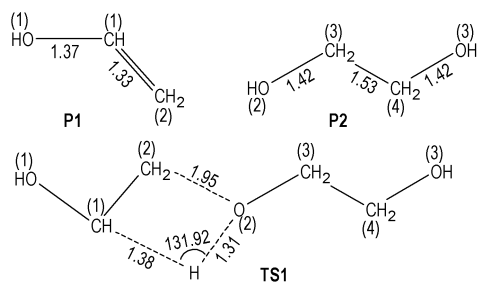
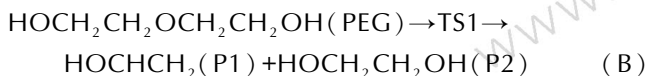


图3 H原子转移反应分子优化结构

Fig. 3 Optimized structures of hydrogen atom transfer reaction molecules

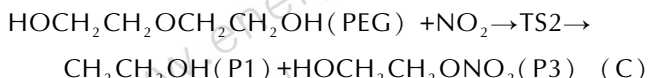


由式(B)可知,H原子转移反应为与C(1)相连的H原子逐渐向O(2)转移的反应,所需活化能为 $271.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。过程中,被转移的H原子与C(1)之间的距离由反应物PEG中的 1.10 \AA 伸长为TS1中的 1.38 \AA ,最终在生成物中为 2.44 \AA 。而该H原子与O(2)的距离在反应物、过渡态及生成物中分别为 $2.60, 1.31, 0.97 \text{ \AA}$ 。伴随着H原子的逐渐转移,C(2)与O(2)之间的距离逐渐增大,在生成物中达到了 3.43 \AA ,证明C(2)—O(2)化学键已经断裂,因此生成物包含P1、P2两种。能量计算结果显示,P1与P2的能量之和较反应物PEG提高了 $29.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,证明该反应为吸热反应。

3.2 NO₂分子引起的PEG老化反应

实验结果表明,NEPE推进剂贮存过程中,PEG粘合剂除自身降解外,还会受到推进剂其他组分分解的影响发生老化反应。其中,由硝酸酯等成分分解释放的NO₂分子性质活泼,能够与推进剂中其他组分发生夺氢、硝化等反应^[12,14]。为此,进一步研究了NO₂分子存在条件下PEG($n=2$)分子的老化反应模式,最终通过分子模拟计算,得到NO₂分子引起的PEG降解断裂反应、硝化反应和环化反应。

3.2.1 PEG降解断裂反应



TS2与P3分别为NO₂分子引起的PEG降解断裂反应过程中过渡态与产物的优化结构(见图3),式(C)为该反应的化学反应方程式,TS2对应的唯一虚频为 -588.04 cm^{-1} 。该反应中,NO₂分子中的N原子表现出较强的吸电能力,对O(2)的吸引力随反应进行逐渐增大,两原子间距离从反应物PEG与NO₂中的

2.77 \AA 缩短为TS2中的 1.74 \AA ,最终在生成物中的长度为 1.41 \AA 。同时O(2)—C(3)化学键逐渐伸长,在生成物呈断裂状态,两原子间距离达到 3.51 \AA 。能量计算结果表明,该反应所需活化能为 $232.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,并且生成物能量较反应物提高了 $48.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,为吸热反应。

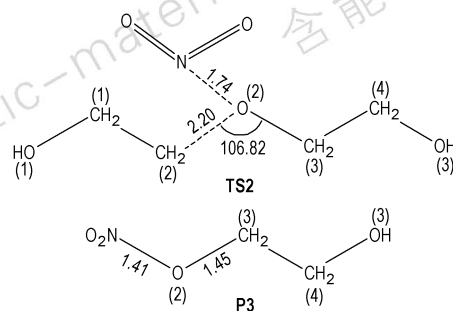
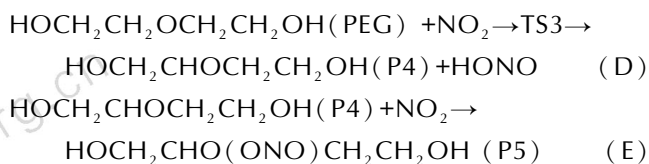


图3 NO₂分子引起的PEG降解断裂反应分子优化结构

Fig. 3 Optimized structures of PEG cleavage reaction molecules caused by NO₂ molecule

3.2.2 PEG硝化反应

苑媛^[14]已采用密度泛函理论,对PEG硝化反应过程进行了分子模拟,其采用的基组水平为6-311++G(d,p),与本研究不同,导致后续无法与其他类型反应进行比较。为此,采用B3LYP/6-31G(d,p)方法对硝化反应过程进行重新计算。图4中P4、P5和TS3分别为计算得到的反应过程中生成物和过渡态的优化结构,式(D)、(E)为对应的化学反应方程式。



该反应过程起源于NO₂分子对PEG分子中与C(2)相连的H原子的放热夺取过程(式(D)),生成物能量较反应物减小了 $13.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由图4反应中各分子的优化结构可知,在过渡态TS3中,被夺取的H原子与NO₂分子中一个O原子及C(2)的距离分别为 1.22 \AA 和 1.39 \AA ,而在生成物中,C(2)与该H原子距离达到了 2.99 \AA ,即已经断裂。由振动频率分析结果得到,TS3对应的唯一虚频为 -1418.52 cm^{-1} ,该过渡态能量较反应物提高了 $67.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。随后,生成物P4由于失去一个H原子而具有较强的吸电能力,吸引性质活泼的NO₂分子逐渐靠近,发生无能垒的硝化反应,如式(E)所示。该反应中,生成物P5的能量较反应物P4+NO₂降低了 $218.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,为放热反应。

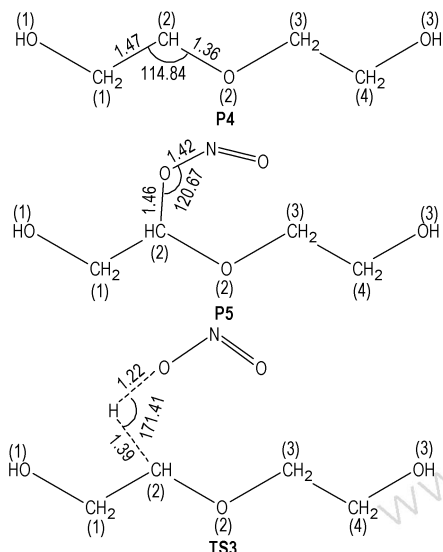
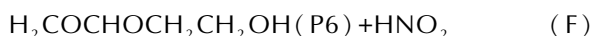


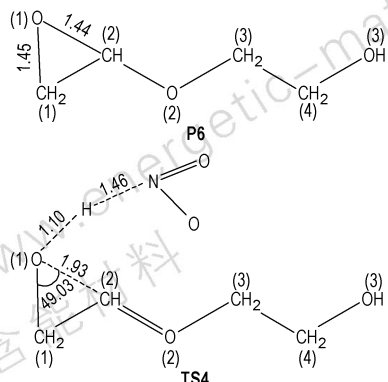
图4 PEG硝化反应分子优化结构

Fig. 4 Optimized structures of PEG nitration reaction molecules

3.2.3 PEG 环化反应



该反应过程也起始于式(D)所示的 NO_2 分子对PEG中H原子的夺取反应,但与式(E)中P4被硝化不同的是,此反应中,P4发生的是分子中的一个H原子进一步被 NO_2 分子夺取的反应(式(F))。由TS4分子结构图(图5)可知,被夺取的H原子在反应物P4+ NO_2 中与O(1)原子相连接,而在生成物中则被 NO_2 分子中的N原子吸引形成 HNO_2 。H原子的夺取进一步导致O(1)所带负电荷增多,从而与式(6)中同样失去H原子的C(2)吸引力增强,两原子间距离由反应物中的2.41 Å缩短为过渡态中的1.93 Å,最终在生成物中为1.44 Å。反应中还伴随有O(1)、C(1)、C(2)三原子之间夹角的逐渐减小,在反应物、过渡态、生成物

图5 NO_2 分子引起的PEG环化反应分子优化结构Fig. 5 Optimized structures of PEG cyclization reaction molecules caused by NO_2 molecule

中该夹角的大小分别为 110.58° 、 83.70° 和 59.28° 。上述反应过程最终导致O(1)与C(2)间生成化学单键,并形成三元环氧(P6),该型环氧状态为粘合剂氧化的重要特征。频率计算结果表明,TS4具有的唯一虚频为 -149.99 cm^{-1} ,反应所需活化能为 $32.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4 PEG 老化机理分析

4.1 聚合度对PEG老化反应影响分析

鉴于化学反应过程中所需的键离解能或活化能是反应发生难易程度的指标性参数,利用上述PEG($n=2$)分解机理计算了聚合度 n 为4、6、8、10时反应发生所需的键离解能或活化能,结果如表2所示。其中,BDE、 E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 分别为化学反应方程式(A)、(B)、(C)、(D)、(F)对应的不同聚合度PEG分子反应所需的键离解能或活化能。

表2 PEG老化反应键离解能/活化能计算结果

Table 2 Calculation results of bond dissociation energies and activation energies for PEG aging reactions $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

n	BDE	E_1	E_2	E_3	E_4
2	365.08	271.01	232.30	67.28	32.94
4	365.82	272.11	232.45	68.34	33.14
6	365.99	272.14	232.74	69.32	33.22
8	365.77	272.23	232.81	69.73	33.35
10	366.63	272.46	233.14	69.82	33.74

Note: BDE, E_1 , E_2 , E_3 , E_4 refer to energier form reaction (A), (B), (C), (D), and (F).

由表2可知,对于PEG分子的C—O断键反应,不同聚合度下该反应所需的键离解能几乎相等,且没有统一的变化规律。而H原子转移反应、 NO_2 分子引起的PEG降解断裂反应以及环化反应所需的活化能均随聚合度的增加而逐渐增大,其中 E_1 、 E_2 、 E_4 的增大值小于 $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,即使是变化范围最大的 NO_2 分子引起的PEG降解断裂反应所需的活化能 E_3 增长值也小于 $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可见,聚合度对PEG老化反应影响不大,PEG($n=2$)的反应快慢情况能够较好地代表不同聚合度的PEG老化状态。

4.2 PEG老化机理确定

基于Arrhenius定律^[19]可知,对于PEG分子的C—O断键反应,其所需键离解能大于其他五类反应所需活化能,因此该反应速率小于其他五类反应速率,在PEG老化过程中反应最难发生。而对于 NO_2 分子引起的PEG硝化反应和环化反应而言,起始反应虽然

相同,但后续过程中,式(E)反应无能垒,即活化能为 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,远远小于式(F)反应所需的活化能 ($32.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),因此相比较而言,硝化反应发生速率远远大于环化反应速率。在化学反应过渡态明确的情况下,CVT/SCT方法能够计算反应的化学反应速率常数且有效性较好。因此将该方法确定为H原子转移反应、 NO_2 分子引起的PEG降解断裂反应和环化反应反应速率常数的计算方法,以进行更为直观的比较。另外,对于 NO_2 分子引起的PEG环化反应涉及到式(D)、式(E)两个反应步骤,由反应决速步寻找方法可知^[20],式(D)反应所需活化能较大,且为放热反应,因此其反应速率常数可代表PEG环化反应速率。同时,由于NEPE推进剂型固体导弹的贮存温度维持在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,即使是用于研究其性能的高温加速老化试验,为保证安全试验温度也保持在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右^[21],因此选取 $20 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 作为研究范围,基于Polyrate9.7软件包对每种反应的速率常数进行计算,结果见表3。其中, K_1 、 K_2 、 K_3 分别代表H原子转移反应、 NO_2 分子引起的PEG降解断裂反应和环化反应的化学反应速率常数。

表3 PEG老化反应速率常数

Table 3 Rate constants of PEG aging reactions

T/ $^\circ\text{C}$	K_1	K_2	K_3
20	1.80E-35	7.63E-31	5.13E-3
25	1.15E-34	3.62E-30	7.79E-3
30	6.97E-34	1.63E-29	1.16E-2
35	3.97E-33	6.99E-29	1.72E-2
40	2.14E-32	2.86E-28	2.50E-2
45	1.09E-31	1.12E-27	3.60E-2
50	5.32E-31	4.21E-27	5.13E-2
55	2.47E-30	1.52E-26	7.21E-2
60	1.09E-29	5.28E-26	1.00E-1

由表3可知,在 $20 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 内, NO_2 分子引起的PEG环化反应速率常数为降解断裂反应速率常数的 $10^{24} \sim 10^{28}$ 倍,而这两类反应速率常数为PEG单分子H原子转移反应的 $10^3 \sim 10^{28}$ 倍。由此可见,NEPE推进剂中硝酸酯类增塑剂分解生成的 NO_2 分子极大的提高了PEG老化速率,该结论与文献[4]的实验分析结果相吻合。

结合前期对PEG分子的C—O断键反应和 NO_2 分子引起的PEG硝化反应发生难易程度的定性研究结果,可以确定在 NO_2 分子存在条件下PEG粘合剂的老化机理:以 NO_2 分子参与下的三类老化反应为主要老化模式,反应速率从大到小依次为硝化反应、环化反应和降解断裂反应;PEG单分子反应条件下的H原子

转移反应为次老化模式;PEG分子的C—O断键反应发生最为困难,对PEG老化的整体贡献率最小。由此可见,加强NEPE推进剂中增塑剂的稳定性,以减少 NO_2 分子的产生,是后续减缓推进剂老化的重要渠道。

5 结论

采用DFT/B3LYP和CVT/SCT方法,对PEG单分子和 NO_2 分子存在下的PEG分子老化反应模式进行了模拟计算与分析,最终得出以下结论:

(1)在单分子反应条件下,PEG老化反应模式均为降解断裂类型,具体包括C—O断键反应和H原子转移反应。 NO_2 分子存在下,PEG分子有降解断裂反应、硝化反应和环化反应三种老化模式,并且这三种反应所需的活化能较PEG单分子条件下老化所需的键离解能和活化能小。

(2)PEG分子的聚合度对PEG老化反应的影响范围均小于 $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,聚合度 $n=2$ 的PEG分子老化反应过程能够代表不同聚合度下PEG分子老化反应发生的难易程度。由Arrhenius定律和各反应速率常数计算结果可知,在PEG老化过程中, NO_2 分子参与下的PEG硝化反应、环化反应和降解断裂反应为主要老化模式,而PEG单分子条件下的H原子转移反应为次老化模式,PEG分子的C—O断键反应发生最为困难。

(3)在NEPE推进剂中, NO_2 分子极大地加速了PEG分子的老化反应速率,因此加强推进剂中增塑剂的稳定性,以减少 NO_2 分子的产生,是后续减缓推进剂老化的重要渠道。

致谢 感谢烟台大学化学化工学院对分子模拟计算的支持。

参考文献:

- [1] Y Liu, L Wang, X Tuo, S N Li. An SEM and EDS study of the microstructure of nitrate ester plasticized polyether propellants [J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2010, 75(3): 369-376.
- [2] 姚维尚,李倩,谭惠民. NEPE推进剂粘合剂性能分子模拟研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(6): 650-655.
YAO Wei-shang, LI Qian, TAN Hui-min. Molecular simulation on properties of NEPE propellant binders[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 650-655.
- [3] 赵凤起,李上文,汪渊,等. NEPE推进剂的热分解(1)粘合剂的热分解[J]. *推进技术*, 2002, 23(6): 249-251, 261.
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, WANG Yuan, et al. Study on the thermal decomposition of NEPE propellant (1) thermal decomposition of binder [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(6): 249-251, 261.
- [4] 张昊,彭松,庞爱民,等. NEPE推进剂老化过程中结构与力学性能的关系[J]. *火炸药学报*, 2007, 31(1): 13-16.
ZHANG Hao, PENG Song, PANG Ai-min, et al. Relationship of

- structure and mechanical properties in the aging process of NEPE propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 31(1): 13-16.
- [5] 冯增国, 侯竹林, 王恩普. 少烟复合改性双基 (CMDB) 推进剂力学性能研究[J]. 推进技术, 1994(6): 83-87.
FENG Zeng-guo, HOU Zhu-lin, WANG En-pu. A study on mechanical properties of reduced smoke composite modified double-base propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1994(6): 83-87.
- [6] 赵孝彬, 张小平, 郑剑, 等. NEPE 推进剂中聚乙二醇的结晶性[J]. 推进技术, 2002, 23(3): 252-257.
ZHAO Xiao-bin, ZHANG Xiao-ping, ZHENG Jian, et al. Crystallization of polyethylene glycol in NEPE propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(3): 252-257.
- [7] 张小平, 赵孝彬, 杜磊, 等. 相分离对 NEPE 推进剂性能的影响[J]. 推进技术, 2004, 25(1): 93-96.
ZHANG Xiao-ping, ZHAO Xiao-bin, DU Lei, et al. Effect of phase separation on the properties of NEPE propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(1): 93-96.
- [8] Arisawa H, Brill T B. Flash pyrolysis of polyethyleneglycol II: kinetics determined by T-jump/FTIR spectroscopy[J]. *Combustion and Flame*, 1997, 109(1-2): 105-112.
- [9] Han S, Kim C, Kwon D. Thermal degradation of poly(ethylene glycol) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 47(2): 203-208.
- [10] 李磊, 刘明珠, 王敏, 等. AlH₃/PEG/NG/BTTN 体系的热行为研究[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(4): 533-536.
LI Lei, LIU Ming-zhu, WANG Min, et al. An investigation on thermal properties of AlH₃/PEG/NG/BTTN[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(4): 533-536.
- [11] YAN Qing-li, ZHU Wei-hua, PANG Ai-min, et al. Theoretical study on the unimolecular decomposition of nitroglycerin [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(4): 1617-1626.
- [12] 裴海潮, 吴婉娥, 付潇, 等. 二氧化氮催化硝化甘油分解机理的数值计算[J]. 固体火箭技术, 2016, 39(4): 538-541.
PEI Hai-chao, WU Wan-e, FU Xiao, et al. Numerical simulation on catalytic decomposition mechanism of NO₂ on nitroglycerin [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2016, 39(4): 538-541.
- [13] W H Zhu, Q L Yan, A M Pang, et al. A DFT study of the unimolecular decomposition of 1, 2, 4-butanetriol trinitrate. *Journal of Molecular Modeling*, 2014(20): 1-6.
- [14] 苑媛. 聚氨酯粘结反应与 PEG 分解反应的量子化学研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2016.
YUAN Yuan. The adhesive reaction of polyurethane and the decomposition of PEG by DFT[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2016.
- [15] Ribeiro R A P, Lazaro S R. DFT/B3LYP study on structural, electronic and dielectric properties of SnZr_{0.50}Ti_{0.50}O₃ lead-free ferroelectric material[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017(714): 553-559.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A.1 [C]//Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [17] W H Zhu, X W Zhang, H M Xiao. Comparative theoretical studies of energetic substituted carbon- and nitrogen-bridged difurazans [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(1): 603-612.
- [18] Corchado J C, Chuang Y Y, Fast P L, et al. POLYRATE version 9.7 [CP], University of Minnesota, Minneapolis, MN, 2007.
- [19] Mukhtar A, Shafiq U, Khan A F, et al. Estimation of parameters of arrhenius equation for ethyl acetate saponification reaction [J]. *Research Journal Chemical Science*, 2015, 5(11): 1-6.
- [20] Meek S J, Pitman C L, Miller A J M. Deducing reaction mechanism: a guide for students, researchers, and instructors [J]. *Journal of Chemical Education*, 2016, 93(2): 275-286.
- [21] 杨根. N-15B 推进剂热老化特性与贮存寿命预估研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2005.
YANG Gen. The thermal aging property and life prediction of N-15B propellant [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2005.

Molecular Simulation Study on the Aging Mechanism of Polyethylene Glycol

PEI Li-guan¹, DONG Ke-hai¹, LI Wen-zuo², CHENG Jian-bo², TANG Yan-hui¹, ZHAO Peng³

(1. Department of Aircraft Engineering, Naval Aeronautical Engineering University, Yantai 264001, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 3. 94657 PLA, Jiujiang 332000, China)

Abstract: To study the detailed aging mechanisms of polyethylene glycol (PEG) adhesive, based on the B3LYP method of density functional theory (DFT) and canonical variational transition state theory combined with a small-curvature tunneling correction (CVT/SCT), the molecular simulation and calculation for the aging reaction type of PEG molecule in the presence of PEG unimolecule and NO₂ molecule were carried out. Results show that there are two kinds of degradation breaking of C—O bond breaking reaction and hydrogen atom transfer reaction under the PEG unimolecular reaction condition. The bond dissociation energy of C(2)—O(2) bond is smaller than those of the chemical bonds O(1)—C(1) and C(1)—C(2), the C(2)—O(2) breaking is the trigger point of the cleavage reaction of PEG unimolecular. The hydrogen atom transfer reaction is the process of gradual transfer of hydrogen atom connected to C(1) to O(2) atom and the amount of heat absorbed by the reaction is 29.19 kJ · mol⁻¹. Under the participation of NO₂ molecule, there are three kinds of aging reaction modes, namely the degradation breaking reactions of PEG molecule, nitration reaction and cyclization reaction, the activation energies required is less than that of the aging reactions of PEG unimolecular. The change range of bond dissociation energies and activation energies required by aging reactions of PEG molecule with the polymerization degree of 2, 4, 6, 8 and 10 are less than 3 kJ · mol⁻¹, indicating that the polymerization degree has little effect on the reaction. At the storage temperature of 20-60 °C, the rate constants of degradation breaking reactions and cyclization reaction under the participation of NO₂ molecule are 10³-10²⁸ times as much as that of hydrogen atom transfer reaction. The basic aging rule of PEG molecule in the presence of NO₂ molecule is obtained, considering that the cleavage reaction, nitration reaction and cyclization reaction for PEG under the participation of NO₂ molecule are the main aging modes, the hydrogen transfer reaction of PEG unimolecular are the secondary aging mode, while the occurrence of the C—O bond breaking reaction is the most difficult.

Key words: polyethylene glycol (PEG); NO₂ molecule; density functional theory; canonical vibrational transition state theory; rate constant

CLC number: TJ55; V435

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.005