

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2024.04.005

# SEBS 与常用单质炸药的相容性研究\*

杨巍璐 宋秀铎 陈旭 付康 袁志锋 裴江峰

西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

**[摘 要]** 将分子动力学(MD)模拟方法中理论键长变化趋势与差示扫描量热法(DSC)测得的分解温度变化情况相结合,分析了热塑性弹性体氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)与推进剂中常用的单质炸药黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)之间的相容性。MD模拟结果表明:RDX、HMX、CL-20与SEBS共混体系的引发键最大键长随温度的升高而增加,与单质炸药单组分体系相比均没有明显的变化,推测SEBS与RDX、HMX、CL-20共混后稳定性较好,不易发生引发键的断裂。DSC结果中,RDX、HMX、CL-20与SEBS共混后,热分解温度变化均在3℃以内,表明SEBS与RDX、HMX和CL-20之间相容性好。进一步,选择相容性差的二号中定剂(C<sub>2</sub>)和3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)作为对照体系,进行MD模拟和DSC分析发现,引发键最大键长明显增加,DSC热分解温度提前了70℃以上,验证了引发键键长预测相容性优劣的可行性。

**[关键词]** 分子动力学模拟;氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;单质炸药;固体推进剂;相容性

**[分类号]** TQ560.1;O642.1;O622.6

## Compatibility between SEBS and Commonly Used Single-Compound Explosives

YANG Weilu, SONG Xiuduo, CHEN Xu, FU Kang, YUAN Zhifeng, PEI Jiangfeng

Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

**[ABSTRACT]** The compatibility between thermoplastic elastomer hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymers (SEBS) and single-compound explosives hexogen (RDX), octogen (HMX) and hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) commonly used in solid propellants was studied by using theoretical trigger bond length trends in molecular dynamics (MD) simulation and decomposition temperature changes in differential scanning calorimetry (DSC) measurements. The results of MD simulation show that the maximum trigger bond length of RDX, HMX and CL-20 in explosive/SEBS blend systems increases with temperature. Compared to the single-component explosive systems, the maximum trigger bond length changes little after blending with SEBS. It is speculated that RDX, HMX, and CL-20 all have good stability after blending with SEBS and is less prone to cause trigger bond fracture. In DSC results, after blending with SEBS, the thermal decomposition temperature changes of RDX, HMX and CL-20 are less than 3 °C, indicating that the compatibility of SEBS with RDX, HMX and CL-20 is good. Furthermore, a system of 1, 3-dimethyl-1, 3-diphenylurea (C<sub>2</sub>) and 3, 4-dinitrofurazan-furoxan (DNTF) with poor compatibility was chosen as the control system for MD simulation and DSC analysis. The maximum trigger bond length significantly increases, and the decomposition temperature in DSC decreases by more than 70 °C, which verifies the feasibility of predicting the compatibility by using trigger bond length.

**[KEYWORDS]** molecular dynamics simulation; SEBS; single-compound explosive; solid propellant; compatibility

## 0 引言

热塑性复合固体推进剂是未来推进剂领域的一大重要发展方向<sup>[1-2]</sup>。与传统的基于化学交联体系的复合固体推进剂相比,以热塑性弹性体为黏结剂

的热塑性复合固体推进剂具有可回收利用、可以实现连续化批量生产的优势;与传统的基于硝化棉、硝化甘油体系的双基/改性双基推进剂相比,热塑性复合固体推进剂具有更优异的低温力学性能,可以达到更高的固含量,从而具有更优异的能量性能。

国内大多数关于热塑性复合固体推进剂的研究

\* 收稿日期:2023-11-21

第一作者:杨巍璐(1995—),女,博士,工程师,主要从事固体推进剂的技术研究。E-mail: 942033159@qq.com

通信作者:宋秀铎(1978—),男,博士,研究员,主要从事固体推进剂的技术研究。E-mail: song\_xd@126.com

是基于实验室合成的热塑性黏结剂,如叠氮缩水甘油醚与环氧乙烷共聚物(GAP/PET)、3,3-二叠氮甲基氧丁环/3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环共聚物(BAMO/AMMO)等含能热塑性弹性体,以及专门合成的惰性热塑性聚氨酯(TPU)弹性体。这些热塑性弹性体生产的放大工艺尚未解决<sup>[3]</sup>。关于商品化的热塑性弹性体,如氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、TPU等在热塑性推进剂中的应用研究鲜见报道<sup>[4,5]</sup>。SEBS是以聚苯乙烯为末端、以聚丁二烯加氢得到的乙烯-丁二烯共聚物为中间弹性嵌段的线形三嵌段共聚物,不含不饱和双键,具有良好的稳定性和耐老化性<sup>[6]</sup>。

分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟方法可以在分子水平上研究材料微观结构和宏观性质之间的关系,已经成为推进剂理论领域重要的研究手段<sup>[7-8]</sup>。王泽清等<sup>[9]</sup>利用MD方法,研究不同温度下聚醋酸乙烯酯(PVAc)与黑索今(RDX)晶面的相互作用,通过对有效各向同性模量和柯西压的分析发现,加入PVAc能够有效改善RDX的力学性能。屈蓓等<sup>[10]</sup>运用MD方法分析了六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)与RDX、奥克托今(HMX)共混体系的引发键(N—NO<sub>2</sub>键)的最大键长随温度升高的变化规律,发现随着温度的升高,键长显著单调递增,且当CL-20与RDX、HMX共混后,键长普遍增大。这表明,MD方法可以研究化合物与含能材料之间的相容性。

采用MD方法对固体推进剂中常用单质炸药以及单质炸药/SEBS共混体系中的引发键理论键长进行了模拟,获得了分解温度区间附近不同温度下单质炸药和单质炸药/SEBS共混体系中引发键键长分布、平均键长和最大键长的变化情况。通过理论键长的变化,预测SEBS与单质炸药的相容性优劣;并采用差示扫描量热法(DSC)相容性分析对MD预测的结果进行了验证,以期SEBS在热塑性复合固体推进剂中的应用安全提供指导。另一方面,选择相容性差的二号中定剂(C<sub>2</sub>)和3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)作为对照体系进行研究,进一步验证了MD预测方法的合理性。

## 1 模拟与实验

### 1.1 模拟

#### 1.1.1 模型构建

使用Materials Studio 8.0(MS)软件(美国Ac-

celrys公司开发)中的Sketch模块构建SEBS、RDX、HMX、CL-20、中定剂C<sub>2</sub>和DNTF的分子模型。聚合物链SEBS的分子模型通过Build模块中的Build Polymers方法构建。其中,聚苯乙烯段的质量分数为21%,聚苯乙烯、聚乙烯、聚丁烯的摩尔比为3:14:14。综合考虑模拟体系中聚合度对模拟效果的影响以及聚合物分子中原子数对模拟效率的影响,建立了聚合度为62的SEBS分子链,两端分别为3个聚合度的聚苯乙烯,中间为56个聚合度的乙烯-丁二烯无规共聚物。

在298 K、1.01 × 10<sup>5</sup> Pa条件下,选择Compass力场,采用Geometry Optimization方法对所构建的分子模型进行结构优化。然后,利用Amorphous Cell模块构建RDX、HMX、CL-20单组分无定形分子模型(RDX、HMX、CL-20分子数分别为143、107、83),以及它们分别与SEBS的共混模型。共混模型中含有3条SEBS链,RDX、HMX、CL-20分子数分别为86、64、50。同时,构建含DNTF分子数136的单组分无定形分子模型、含C<sub>2</sub>分子数44和DNTF分子数68的共混模型。所有的无定形分子模型均采用蒙特卡罗法随机构建20个模型,并从中选择能量最低的模型进行后面的MD模拟。单组分无定形分子模型如图1所示;SEBS/单质炸药共混体系无定形分子模型如图2所示;C<sub>2</sub>/DNTF共混体系的无定形分子模型如图3所示。每个模型中包含约3 000个原子,盒子的大小约为30 Å;其中,灰色表示碳原子,白色表示氢原子,红色表示氧原子,蓝色表示氮原子,紫色表示聚合物骨架。为了便于区分,非含能组分SEBS和C<sub>2</sub>用线模型表示,含能组分RDX、HMX、CL-20、DNTF用球棍模型表示。共混体系无定形分子模型中,SEBS与RDX、HMX、CL-20的质量比以及C<sub>2</sub>与DNTF的质量比均为1:1。

#### 1.1.2 模拟方法

利用Forcite模块中的Geometry Optimization方法,对所构建的单组分无定形分子模型与共混体系无定形分子模型进行结构优化。参考各组分的分解温度,分别在453、473、493、513、533 K温度和1.01 × 10<sup>5</sup> Pa压强下进行MD模拟。温度采用Andersen<sup>[11]</sup>方法控制;压强采用Berendsen<sup>[12]</sup>方法控制;各分子起始速度按Maxwell分布取样,按Velocity Verlet算法求解;范德华(VDW)和静电作用(Coulomb)分别采用Atom-based<sup>[13]</sup>和Ewald<sup>[14]</sup>方法,截断半径最大不能超过盒子尺寸30 Å的一半,这里取9.5 Å。在正则系综(系统的粒子数 $N$ 、压强 $p$ 和温度 $T$ 恒定)下,用Forcite模块进行400 ps的

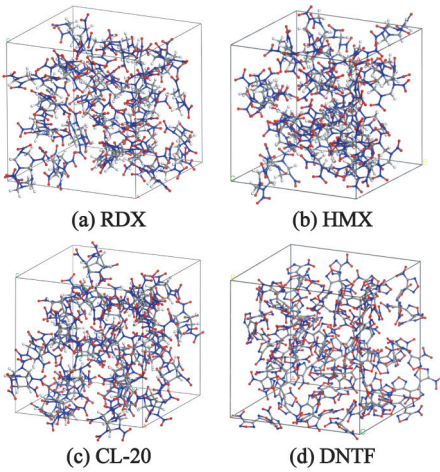


图 1 RDX、HMX、CL-20 和 DNTF 的单组分无定形分子模型

Fig. 1 Single-component amorphous molecular models of RDX, HMX, CL-20 and DNTF

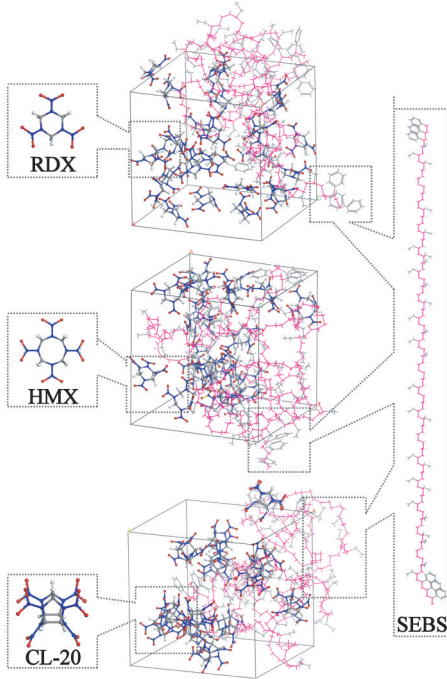


图 2 SEBS/RDX、SEBS/HMX 和 SEBS/CL-20 的共混体系无定形分子模型

Fig. 2 Amorphous molecular models of SEBS/RDX, SEBS/HMX, and SEBS/CL-20 blend systems

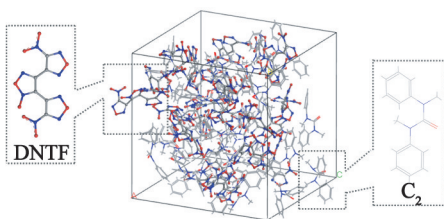
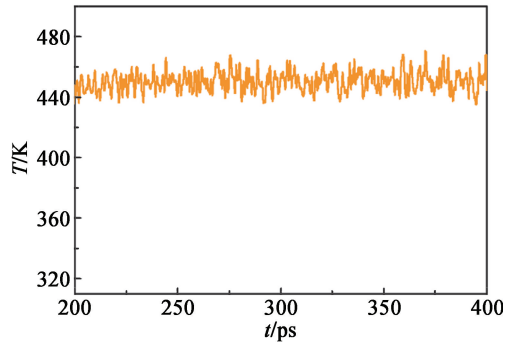


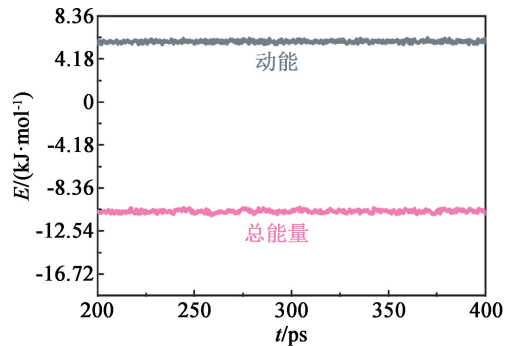
图 3 C<sub>2</sub>/DNTF 共混体系的无定形分子模型

Fig. 3 Amorphous molecular models of C<sub>2</sub>/DNTF blend system

MD 模拟,时间步长为  $10^{-3}$  ps,每 100 步记录一次轨迹文件。前 200 ps 用于 MD 平衡,后 200 ps 用于无定形体系键长数据的分析。判断体系平衡的标准是温度和能量随时间变化的标准偏差小于 5% (图 4)。针对平衡后的无定形结构,以 Forcite-Analysis 模块中 Length distribution 功能对轨迹文件进行分析,获得不同温度下无定形体系中单质炸药组分的键长分布数据。



(a) 温度平衡曲线



(b) 能量平衡曲线

图 4 模拟体系的温度平衡曲线和能量平衡曲线

Fig. 4 Temperature equilibrium curve and energy balance curve of simulation systems

## 1.2 实验

### 1.2.1 样品及仪器

RDX, 平均粒径  $50 \mu\text{m}$ , 甘肃银光化学工业集团有限公司; HMX, 平均粒径  $35 \mu\text{m}$ , 甘肃银光化学工业集团有限公司; CL-20, 纯度大于 99.0%, 西安近代化学研究所; DNTF, 纯度大于 99.0%, 西安近代化学研究所; C<sub>2</sub>, 纯度大于 99.0%, 康迪斯化工(湖北)有限公司; SEBS, G1642 型, 苯乙烯段的质量分数为 21%, 美国科腾高性能聚合物公司。

差示扫描量热仪 DSC, Q100, 美国 TA 公司。试样量为 0.7 mg, 采用铝制坩埚封装, 升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 氮气流速为  $50 \text{ mL}/\text{min}$ 。

### 1.2.2 DSC 测试

称取 3 份 0.35 mg 的 SEBS, 分别与 0.35 mg 的

推进剂中常用的单质炸药 RDX、HMX 和 CL-20 进行均匀混合;称取 0.35 mg 的  $C_2$  与 0.35 mg 的 DNTF 进行均匀混合,封装于铝制坩埚中;进行混合组分的 DSC 测试。称取 SEBS、RDX、HMX、CL-20、DNTF 每个组分约 0.7 mg,封装于铝制坩埚中进行单组分的 DSC 测试。采用 DSC 结果作为相容性评价的标准<sup>[15]</sup>,以单质炸药/惰性组分混合物和单质炸药单组分的 DSC 分解峰温差  $\Delta T_p$  为判据,判断 SEBS 与 RDX、HMX、CL-20 以及  $C_2$  与 DNTF 的相容性等级。

## 2 结果与讨论

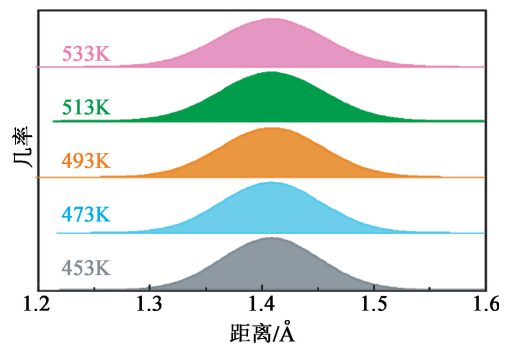
### 2.1 MD 方法模拟 SEBS 与单质炸药的相容性

#### 2.1.1 SEBS 与 RDX 的相容性

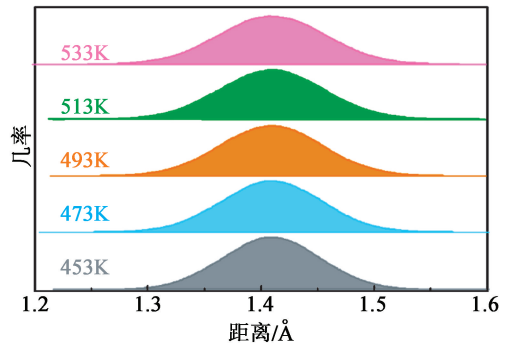
分子中最弱的化学键在受到外界刺激时会优先发生断裂,定义为引发键。对于高能硝铵类单质炸药而言,其中的 N—NO<sub>2</sub> 键通常定义为引发键。通过 MD 方法得到的不同温度下 RDX 单组分体系以及 SEBS/RDX 共混体系的 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布如图 5 所示。进一步将 N—NO<sub>2</sub> 键的平均键长  $L_{ave}$ 、最大键长  $L_{max}$ 、混合体系和单组分体系平均键长的差  $\Delta L_{ave}$ 、最大键长的差  $\Delta L_{max}$  整理在表 1 中。

从图 5 中可以看出,在分解温度段,随着温度的升高,RDX 单组分体系及 SEBS/RDX 共混体系中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布均呈现出向更大键长移动的趋势,对应表 1 中,N—NO<sub>2</sub> 键的  $L_{ave}$  和  $L_{max}$  随着温度升高逐渐增大。其中, $L_{ave}$  的变化不太明显,而  $L_{max}$  变化较为明显。可以设想,随着温度的升高,分子中原子运动加快,化学键偏离平衡位置的振幅增大,导致  $L_{max}$  明显增加。虽然, $L_{max}$  在动力学平衡轨迹中出现的几率非常低,但这部分分子被活化,更容易引发整个体系的热分解。因此,温度越高,RDX 越易发生热分解。该结果与公认的常识一致,进一步说明了引发键键长变化预测方法的可行性。

相同温度下,SEBS/RDX 共混体系中,RDX 分子 N—NO<sub>2</sub> 键与 RDX 单组分体系相比, $\Delta L_{ave}$  在 0.001 Å 以内;而  $\Delta L_{max}$  在 0.003 Å 以内,且存在增大和减小 2 种情况。可能是模拟误差所致, $\Delta L_{max}$  未超过模拟误差。以 513 K 下 RDX 单组分体系和 SEBS/RDX 共混体系中 RDX 分子 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布为例进行对比(图 6),可以发现,键长分布几乎完全一致。说明与单组分 RDX 的热分解相比,SEBS/RDX 共混体系中 RDX 引发键的稳定性几乎不变,SEBS 的存在对 RDX 的热分解没有影响。SEBS 与 RDX 具有很好的化学相容性,SEBS 应用在



(a) RDX



(b) SEBS/RDX

图 5 不同温度下 RDX 和 SEBS/RDX 模型中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布

Fig. 5 Length distribution of N—NO<sub>2</sub> bonds in RDX and SEBS/RDX models at different temperatures

表 1 RDX 和 SEBS/RDX 模型中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长参数

Tab. 1 Bond length parameters of N—NO<sub>2</sub> bonds in RDX model and SEBS/RDX model

T/K	RDX		SEBS/RDX		$\Delta L_{ave}/\text{Å}$	$\Delta L_{max}/\text{Å}$
	$L_{ave}/\text{Å}$	$L_{max}/\text{Å}$	$L_{ave}/\text{Å}$	$L_{max}/\text{Å}$		
453	1.409	1.573	1.410	1.571	0.001	-0.002
473	1.409	1.570	1.410	1.573	0.001	0.003
493	1.409	1.575	1.410	1.578	0.001	0.003
513	1.409	1.581	1.410	1.580	0.001	-0.001
533	1.410	1.583	1.410	1.581	0.000	-0.002

含 RDX 的推进剂中是安全的。

#### 2.1.2 SEBS 与 HMX 的相容性

通过 MD 方法得到不同温度下 HMX 单组分体系和 SEBS/HMX 共混体系 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布,如图 7 所示。并进一步将 N—NO<sub>2</sub> 键的  $L_{ave}$ 、 $L_{max}$  及共混体系和单组分体系的  $\Delta L_{ave}$ 、 $\Delta L_{max}$  整理在表 2 中。

从图 7 中可以看出,键长变化规律与 SEBS 和 RDX 的相容性分析类似。在分解温度段,随着温度升高,HMX 单组分体系及 SEBS/HMX 共混体系中

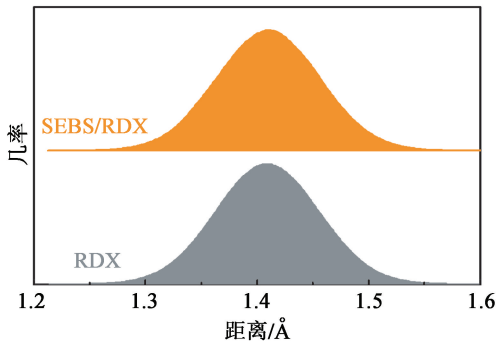
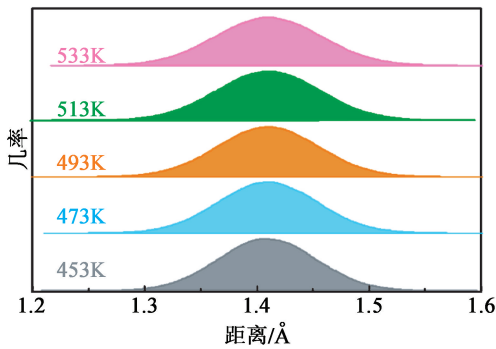
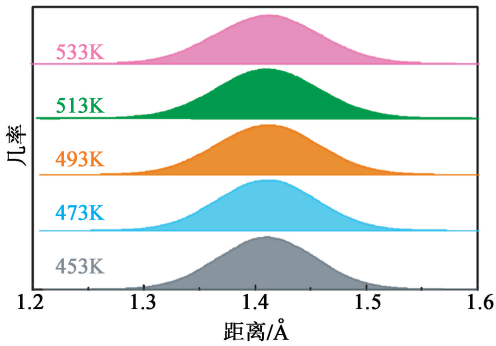


图 6 513 K 下 RDX 和 SEBS/RDX 模型中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布

Fig. 6 Length distributions of N—NO<sub>2</sub> bonds in RDX and SEBS/RDX models at 513 K



(a) HMX



(b) SEBS/HMX

图 7 不同温度下 HMX 和 SEBS/HMX 模型中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布

Fig. 7 Length distributions of N—NO<sub>2</sub> bonds in HMX and SEBS/HMX models at different temperatures

N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布均呈现出向键长更大方向移动的趋势。对应表 2 中, N—NO<sub>2</sub> 键的  $L_{ave}$  和  $L_{max}$  均逐渐增大。 $L_{max}$  的增加更明显, 表明温度越高, HMX 越容易发生热分解。

相同温度下, 共混体系和单组分体系中引发键键长统计结果与 SEBS 和 RDX 体系结果类似。SEBS/HMX 共混体系中, HMX 的 N—NO<sub>2</sub> 键的  $L_{ave}$  和  $L_{max}$  与 HMX 单组分体系相比没有明显变化。其

表 2 HMX 和 SEBS/HMX 模型中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长参数

Tab. 2 Bond length parameters of N—NO<sub>2</sub> bonds in HMX model and SEBS/HMX model

T/K	HMX		SEBS/HMX		$\Delta L_{ave}/\text{Å}$	$\Delta L_{max}/\text{Å}$
	$L_{ave}/\text{Å}$	$L_{max}/\text{Å}$	$L_{ave}/\text{Å}$	$L_{max}/\text{Å}$		
453	1.410	1.572	1.411	1.572	0.001	0.000
473	1.411	1.573	1.411	1.574	0.000	0.001
493	1.411	1.580	1.412	1.577	0.001	-0.003
513	1.411	1.581	1.412	1.576	0.001	-0.005
533	1.411	1.588	1.412	1.586	0.001	-0.002

中,  $\Delta L_{ave}$  在 0.001 Å 以内,  $\Delta L_{max}$  在 0.005 Å 以内。 $\Delta L_{max}$  存在正、负 2 种情况, 推测变化程度未超过模拟误差。同样, 以 513 K 下的分布对比(图 8)为例, 可以发现: 在该温度下, 不同体系中 HMX 的引发键键长分布几乎一致, 说明 SEBS 的存在对 HMX 中引发键的热分解不会产生明显的影响。SEBS 与 HMX 的化学相容性很好, SEBS 可以安全地应用在含 HMX 的推进剂中。

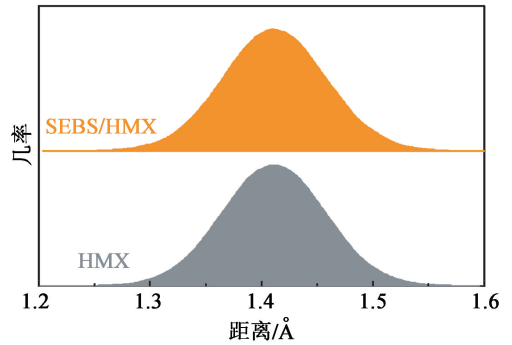


图 8 513 K 下 HMX 和 SEBS/HMX 模型中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布

Fig. 8 Length distributions of N—NO<sub>2</sub> bonds in HMX and SEBS/HMX models at 513 K

### 2.1.3 SEBS 与 CL-20 的相容性

通过 MD 方法得到了不同温度下 CL-20 单组分体系以及 SEBS/CL-20 共混体系的 N—NO<sub>2</sub> 键的键长, 键长分布如图 9 所示。进一步统计了 N—NO<sub>2</sub> 键的  $L_{ave}$ 、 $L_{max}$  和混合体系与单组分体系的  $\Delta L_{ave}$ 、 $\Delta L_{max}$ , 见表 3。

从图 9 中可以看出, 与 SEBS 和 RDX、SEBS 和 HMX 的键长变化规律类似, 在分解温度段, 随着温度升高, CL-20 单组分体系及 SEBS/CL-20 共混体系中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布均呈现出向更大键长移动的趋势, 对应表 3 中, N—NO<sub>2</sub> 键的  $L_{ave}$  和  $L_{max}$  均呈现出逐渐增大的趋势。其中,  $L_{max}$  的增加趋势更加明

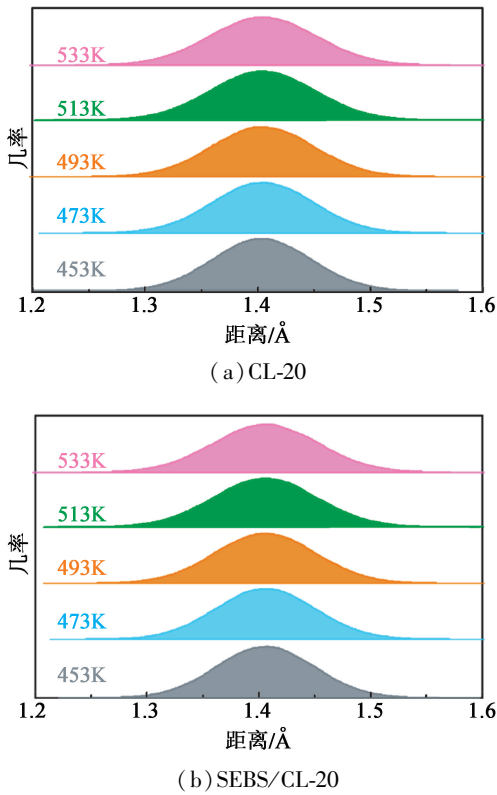


图9 不同温度下 CL-20 和 SEBS/CL-20 模型中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布

Fig. 9 Length distributions of N—NO<sub>2</sub> bonds in CL-20 and SEBS/CL-20 models at different temperatures

表3 CL-20 和 SEBS/CL-20 模型中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长参数

Tab. 3 Bond length parameters of N—NO<sub>2</sub> bonds in CL-20 model and SEBS/CL-20 model

T/K	CL-20		SEBS/CL-20		$\Delta L_{ave}/\text{\AA}$	$\Delta L_{max}/\text{\AA}$
	$L_{ave}/\text{\AA}$	$L_{max}/\text{\AA}$	$L_{ave}/\text{\AA}$	$L_{max}/\text{\AA}$		
453	1.405	1.567	1.407	1.566	0.002	-0.001
473	1.406	1.572	1.407	1.574	0.001	0.002
493	1.406	1.576	1.406	1.573	0.000	-0.003
513	1.406	1.579	1.406	1.577	0.000	-0.002
533	1.406	1.577	1.407	1.578	0.001	0.001

显,可以总结出以下规律:温度越高,CL-20 越容易发生热分解。

相同温度下,共混体系和单组分体系中引发键键长统计结果与前面所分析的 SEBS 和 RDX、SEBS 和 HMX 所得的结果类似。同样,与 CL-20 单组分体系中的键长相比,SEBS/CL-20 共混体系中 CL-20 的 N—NO<sub>2</sub> 键的  $L_{ave}$  和  $L_{max}$  均没有明显的变化, $\Delta L_{ave}$  在 0.002  $\text{\AA}$  以内, $\Delta L_{max}$  在 0.003  $\text{\AA}$  以内,且有增有减,推测  $\Delta L_{max}$  未超过模拟误差。其中,513 K 下 SEBS/CL-20 共混体系的 N—NO<sub>2</sub> 键键长分布与 CL-

20 单组分体系相比几乎完全一致(图 10)。这说明 SEBS 的存在对 CL-20 的热分解几乎没有影响,SEBS 与 CL-20 具有良好的化学相容性,SEBS 在含 CL-20 的推进剂体系中可以安全应用。

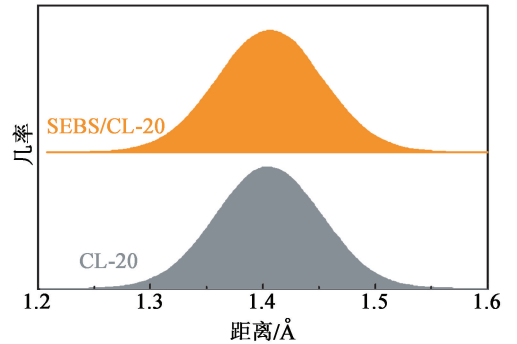


图 10 513 K 下 CL-20 和 SEBS/CL-20 模型中 N—NO<sub>2</sub> 键的键长分布

Fig. 10 Length distributions of N—NO<sub>2</sub> bonds in CL-20 and SEBS/CL-20 models at 513 K

#### 2.1.4 对照体系 C<sub>2</sub> 与 DNTF 的相容性

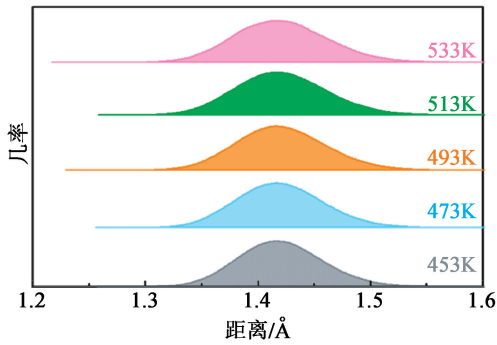
DNTF 分子中的 C—NO<sub>2</sub> 键的长度最大,通常被定义为引发键。通过 MD 方法模拟了不同温度下 DNTF 单组分体系以及 C<sub>2</sub>/DNTF 共混体系中 C—NO<sub>2</sub> 键的键长,键长分布如图 11 所示。并进一步统计了 C—NO<sub>2</sub> 键的  $L_{ave}$ 、 $L_{max}$  和不同体系中的变化情况,见表 4。

从图 11 中可以看出,在分解温度段,随着温度的升高,DNTF 单组分体系及 C<sub>2</sub>/DNTF 共混体系中 C—NO<sub>2</sub> 键的键长分布均呈现出向更大方向移动的趋势。对应表 4 中键长的  $L_{ave}$  和  $L_{max}$  均呈现出逐渐增大的趋势;其中, $L_{max}$  的增加更加明显。表明温度越高,DNTF 越容易发生热分解。

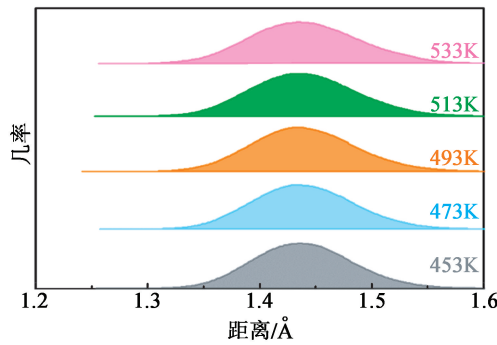
在对照体系中,C<sub>2</sub>/DNTF 共混体系和 DNTF 单组分体系中引发键键长的变化情况与上述 SEBS 和 RDX、SEBS 和 HMX 结果有明显的差异。与 DNTF 单组分体系相比,C<sub>2</sub>/DNTF 共混体系中引发键的  $L_{ave}$ 、 $L_{max}$  均明显增加,不存在减小的情况,且变化已经超过了模拟误差。其中, $\Delta L_{ave}$  在 0.02  $\text{\AA}$  以上, $\Delta L_{max}$  在 0.04  $\text{\AA}$  以上,与前面相容性好的体系相比,变化不在一个量级。513 K 下,C<sub>2</sub>/DNTF 共混体系的引发键分布与 DNTF 单组分体系相比,明显向更大键长偏移(图 12)。这说明 C<sub>2</sub> 的存在对 DNTF 的热分解产生很大的影响,C<sub>2</sub> 与 DNTF 的相容性差。对照体系的结果,从反面验证了通过 MD 方法模拟引发键键长分布来预测相容性优劣的可行性。

#### 2.2 DSC 研究 SEBS 与单质炸药的相容性

对推进剂常用单质炸药的单组分体系和 SEBS



(a) DNTF



(b) C<sub>2</sub>/DNTF

图 11 不同温度下 DNTF 和 C<sub>2</sub>/DNTF 模型中 C—NO<sub>2</sub> 键的键长分布

Fig. 11 Length distributions of C—NO<sub>2</sub> bonds in DNTF and C<sub>2</sub>/DNTF models at different temperatures

表 4 DNTF 和 C<sub>2</sub>/DNTF 模型中 C—NO<sub>2</sub> 键的键长参数

Tab. 4 Bond length parameters of C—NO<sub>2</sub> bonds in DNTF model and C<sub>2</sub>/DNTF model

T/K	DNTF		C <sub>2</sub> /DNTF		$\Delta L_{ave}/\text{Å}$	$\Delta L_{max}/\text{Å}$
	$L_{ave}/\text{Å}$	$L_{max}/\text{Å}$	$L_{ave}/\text{Å}$	$L_{max}/\text{Å}$		
453	1.421	1.547	1.442	1.589	0.021	0.042
473	1.421	1.547	1.442	1.592	0.021	0.045
493	1.422	1.551	1.442	1.595	0.020	0.044
513	1.422	1.556	1.443	1.598	0.021	0.042
533	1.422	1.561	1.443	1.602	0.021	0.041

与推进剂常用单质炸药按质量比 1 : 1 组成的二元共混体系 (SEBS/RDX、SEBS/HMX、SEBS/CL-20) 分别进行 DSC 实验;同时,对对照体系 DNTF 单组分和质量比为 1 : 1 的 C<sub>2</sub>/DNTF 混合物进行了 DSC 实验。升温速率为 10 °C/min,热分解曲线如图 13 所示。图 13 中,纵坐标向上表示放热。

RDX 单组分体系和 SEBS/RDX 共混体系的 DSC 热分解曲线如图 13(a) 所示。可以发现,在测试温度区间内,SEBS 的 DSC 曲线上没有观察到明显的峰。因此,在该温度区间内,SEBS 没有发生热

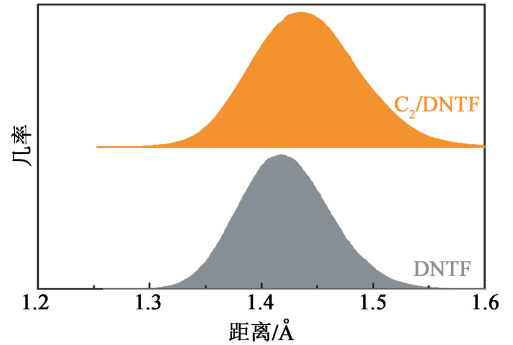


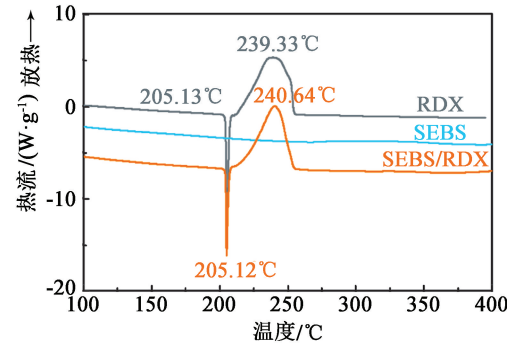
图 12 513 K 下 DNTF 和 C<sub>2</sub>/DNTF 模型中 C—NO<sub>2</sub> 键的键长分布

Fig. 12 Length distribution of C—NO<sub>2</sub> bonds in DNTF and C<sub>2</sub>/DNTF models at 513 K

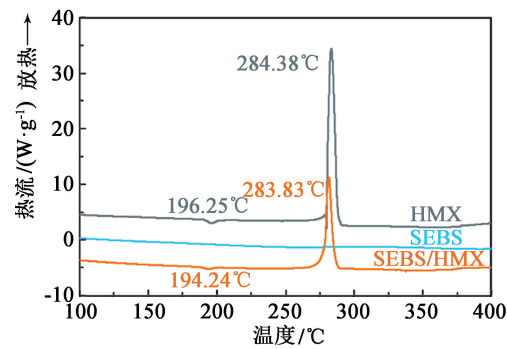
分解,也没有吸热、放热较明显的相变发生。RDX 单组分体系在 201 ~ 211 °C 之间观察到 1 个吸热峰,对应 RDX 晶体的熔融,熔融峰温为 205.13 °C;在 211 ~ 256 °C 之间观察到 1 个放热峰,对应 RDX 的热分解,热分解峰温为 239.33 °C。SEBS/RDX 共混体系的热分解曲线与 RDX 单组分体系相比没有明显的差异,也观察到 RDX 的熔融吸热峰和热分解放热峰,对应的峰温分别为 205.12 °C 和 240.64 °C。与单组分体系相比,共混体系的热分解峰温增加了 1.31 °C,根据相容性评价标准,SEBS 与 RDX 相容性等级为 A 级,相容性好。

如图 13(b) 所示,HMX 单组分体系和 SEBS/HMX 共混体系的 DSC 热分解曲线中,HMX 单组分体系在 189 ~ 203 °C 之间观察到 1 个吸热峰,对应 HMX 晶体的熔融,熔融峰温为 196.25 °C;在 278 ~ 292 °C 之间观察到 1 个放热峰,对应 HMX 的热分解,热分解峰温为 284.38 °C。SEBS/HMX 共混体系的热分解曲线与 HMX 单组分体系的热分解曲线类似,也观察到 HMX 的熔融吸热峰和热分解放热峰,对应的峰温略有降低,分别为 194.24 °C 和 283.83 °C。与 HMX 单组分体系相比,共混体系的热分解峰温降低了 0.55 °C,说明 SEBS 与 HMX 相容性等级为 A 级,相容性好。

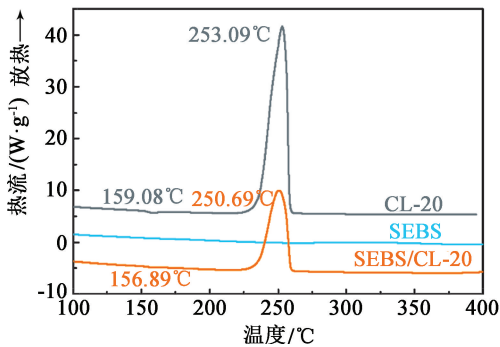
CL-20 单组分体系和 SEBS/CL-20 共混体系的 DSC 热分解曲线如图 13(c) 所示。CL-20 单组分体系在 150 ~ 165 °C 之间观察到 1 个吸热峰,为 CL-20 晶体的熔融峰,熔融峰温为 159.08 °C;在 220 ~ 262 °C 之间观察到 1 个放热峰,对应 CL-20 的热分解,热分解峰温为 253.09 °C。SEBS/CL-20 共混体系的热分解曲线与 CL-20 单组分体系的热分解曲线类似,也观察到 CL-20 的熔融吸热峰和热分解放热峰,对应的峰温略有降低,分别为 156.89 °C 和 250.69 °C。



(a) SEBS/RDX



(b) SEBS/HMX



(c) SEBS/CL-20

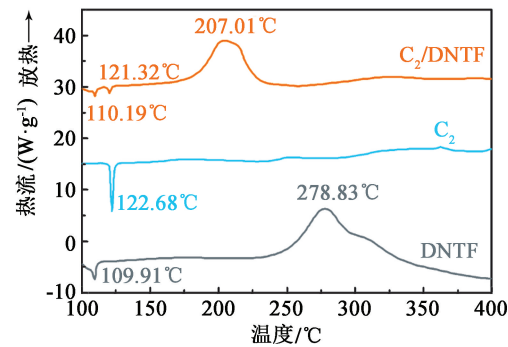
(d) C<sub>2</sub>/DNTF

图13 SEBS/推进剂常用单质炸药共混体系和单组分体系的DSC热分解曲线

Fig. 13 DSC thermal decomposition curves of SEBS/explosive systems

与CL-20单组分体系相比,共混体系的热分解峰温降低了2.40℃,说明SEBS与CL-20相容性等级为

A级,相容性好。

对照体系DNTF单组分和C<sub>2</sub>/DNTF共混物的DSC热分解曲线如图13(d)所示。C<sub>2</sub>在100~400℃范围内只观察到1个122.68℃的吸热峰,为C<sub>2</sub>的熔融峰。DNTF单组分体系观察到109.91℃的熔融峰和在250~300℃之间的放热峰,对应的热分解峰温为278.83℃。C<sub>2</sub>/DNTF共混体系的热分解曲线中观察到2个吸热峰(110.19℃和121.32℃),分别对应DNTF和C<sub>2</sub>的熔融峰。与DNTF单组分体系相比,共混体系的最高放热峰明显向低温方向移动,热分解峰温为207.01℃,提前了71.82℃。因此,C<sub>2</sub>与DNTF相容性等级为D级,相容性差。

将DSC实验获得的SEBS与RDX、HMX、CL-20、C<sub>2</sub>与DNTF的相容性分析结果汇总到表5中。可以发现:RDX、HMX、CL-20与SEBS混合后,热分解峰温变化不大,在3℃以内,相容性等级均为A级,相容性好。DNTF与C<sub>2</sub>混合后热分解峰温变化较大,降低了71.82℃,相容性等级为D级,相容性差。这些实验结果与MD模拟结果具有一致性,从正反两方面验证了MD方法预测惰性组分与单质炸药相容性优劣的可行性。

表5 样品的相容性评价

Tab. 5 Compatibility of samples

样品	$\Delta T/^\circ\text{C}$	相容性等级	相容性评价
SEBS/RDX	1.31	A	相容性好
SEBS/HMX	0.55	A	相容性好
SEBS/CL-20	2.40	A	相容性好
C <sub>2</sub> /DNTF	71.82	D	相容性差

### 3 结论

对SEBS与固体推进剂常用单质炸药的化学相容性进行了研究,并用相容性差的对照体系进行了验证,可以得到以下结论:

1)随着温度的升高,所有单组分体系及共混体系的引发键最大键长增大,说明温度越高越容易断裂引发热分解,与常识一致,验证了引发键键长变化预测方法的可行性。

2)当RDX、HMX、CL-20与SEBS共混后,引发键最大键长的变化小于0.005 Å,推测相容性好。而相容性差的C<sub>2</sub>/DNTF共混体系,引发键最大键长的增加大于0.04 Å,与相容体系的模拟结果明显不同,变化的量级有明显的区别。

3) RDX、HMX、CL-20 与 SEBS 混合后,热分解峰温变化均在 3 ℃ 以内,相容性均为 A 级,相容性好。对照体系中,DNTF 与 C<sub>2</sub> 混合后,热分解峰温提前了 71.82 ℃,相容性等级为 D 级,相容性差。实验结果与模拟结果相吻合,从正、反两方面验证了 MD 方法预测相容性优劣的合理性。

### 参 考 文 献

- [1] 刘轩,庞爱民,洪昕林,等. 惰性热塑性弹性体在复合固体推进剂中的应用研究进展[J]. 固体火箭技术, 2018, 41(2): 190-196, 202.
- LIU X, PANG A M, HONG X L, et al. Research progress on application of inert thermoplastic elastomers in composite solid propellants [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2018, 41(2): 190-196, 202.
- [2] 李伟,顾健,宋琴,等. 国外热塑性弹性体推进剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(6): 8-13.
- LI W, GU J, SONG Q, et al. Research progress of thermoplastic elastomer propellant abroad [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2015, 13(6): 8-13.
- [3] 宋秀铎,曹鹏,郑伟,等. BAMO-AMMO 黏合剂相对分子质量对推进剂力学性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(8): 1-3, 28.
- SONG X D, CAO P, ZHENG W, et al. Influences of relative molecular mass of BAMO-AMMO adhesive on mechanical properties of propellants [J]. China Adhesives, 2017, 26(8): 1-3, 28.
- [4] 唐刚,罗运军,李霄羽,等. 热熔胶基推进剂的流变性能[J]. 火炸药学报, 2022, 45(2): 264-270.
- TANG G, LUO Y J, LI X Y, et al. Rheological properties of hot-melt adhesive-based propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2022, 45(2): 264-270.
- [5] WILKINSON P J, WEAVER M C, KISTER G, et al. Styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) block copolymer binder for solid propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2022, 47(1): 202100142.
- [6] 周海波,贾景霞,汤明珮,等. 新型热塑性弹性体 SEBS[J]. 辽宁化工, 2016, 45(10): 1327-1330.
- ZHOU H B, JIA J X, TANG M P, et al. A new thermo- plastic elastomer [J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(10): 1327-1330.
- [7] SINGH A, RADHAKRISHNAN S, VIJAYALAKSHMI R, et al. Screening of polymer-plasticizer systems for propellant binder applications: an experimental and simulation approach [J]. Journal of Energetic Materials, 2019, 37: 365-377.
- [8] YU Z F, WANG W Z, YAO W S, et al. Simulation for the migration of nitrate ester plasticizers in different liners contacting with propellant by molecular dynamics [J]. Journal of Energetic Materials, 2021, 39: 74-84.
- [9] 王泽清,余咸旱,刘威,等. 聚醋酸乙烯酯与黑索今体系的分子动力学模拟[J]. 爆破器材, 2019, 48(5): 6-11.
- WANG Z Q, YU X H, LIU W, et al. Molecular dynamics simulation of PVAc and RDX [J]. Explosive Materials, 2019, 48(5): 6-11.
- [10] 屈蓓,唐秋凡,李吉祯,等. 分子动力学及热分析方法研究 CL-20 与推进剂主要组分的相互作用[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(4): 476-483.
- QU B, TANG Q F, LI J Z, et al. Interaction of CL-20 with solid propellant components by molecular dynamics simulation and thermal analysis method [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2017, 40(4): 476-483.
- [11] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, VAN GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. Journal of Chemical Physics, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [12] ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. The Journal of Chemistry Physics, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [13] KARASAWA N, GODDARD W A. Force fields, structures, and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals [J]. Macromolecules, 1992, 25(26): 7268-7281.
- [14] EWALD P P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale [J]. Annalen der Physik, 1921, 369(3): 253-287.
- [15] SIMPSON R L, URTIEW P A, ORNELLAS D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2010, 22(5): 249-255.