[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

HTPB 与 Al 不同晶面结合能和力学性能的分子动力学模拟

付一政 刘亚青* 梅林玉 兰艳花

(中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 太原 030051)

摘要: 采用分子力学(MM)和分子动力学(MD)方法, 在 250、300、350、400、450 K, 对固体推进剂端羟基聚丁二烯(HTPB)和铝晶胞不同晶面结构所组成的层模型在 COMPASS 力场下, 进行模拟计算, 求得结合能和静态力学性能(弹性系数、模量和泊松比). 模拟结果表明, 在 400 K 时 HTPB 与 Al(011)面的结合能最大, 从综合力学性能优劣上看, 各个面从优到劣的排序为 (011)>(221)>(001), HTPB 与 Al 的结合能与力学性能具有对应关系, 结合能大的力学性能优异, 结合能小的力学性能较差.

关键词: 端羟基聚丁二烯; 分子动力学模拟; 力学性能; 高聚物

中图分类号: O641

Molecular Dynamics Simulation on Binding Energies and Mechanical Properties of HTPB and Different Crystal Faces of Al

FU Yi-Zheng LIU Ya-Qing* MEI Lin-Yu LAN Yan-Hua

(Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, P. R. China)

Abstract: The binding energies and mechanical properties of the interface layer constructed by hydroxy-terminated polybutadiene(HTPB) and different crystal faces (001, 011, 221) of Al at 250, 300, 350, 400, 450 K were simulated by molecular mechanics (MM) and molecular dynamics (MD) with COMPASS force field. The simulation results showed that the (011) surface had the greatest binding energy at 400 K. The order from superior to inferior of the mechanical properties is as follows: (011)>(221)>(001), and the higher the binding energy, the better the mechanical property.

Key Words: Hydroxy-terminated polybutadiene; Molecular dynamics simulation; Mechanical property; Polymer

丁羟复合固体推进剂是目前研究和应用比较广泛的一种固体颗粒填充的高分子含能复合材料, 是由金属燃料铝粉(Al)、高铝酸铵(AP)、高分子粘合剂端羟基聚丁二烯(hydroxy-terminated polybutadiene, HTPB)等组成的非均相混合物, 具有粘度低、力学性能优良、能量较高、危险等级低、燃速调节范围宽、制造工艺简单和研制技术成熟等优点, 在国内外得到广泛的应用^[1-5]. 在微观结构上 AP 和 Al 颗粒呈分散相分布, HTPB 粘合剂为连续相, 固体颗粒与粘合剂的黏结状况是影响固体推进剂力学性能的关键因

素. 当推进剂受到一定载荷作用时很容易出现“脱湿”现象, 这对推进剂的力学性能、燃烧性能和储存性能十分不利, 对黏结状况起决定作用的是粘合剂连续相与固体颗粒填料之间的界面行为^[6]. 因此研究粘合剂与固体颗粒之间的相互作用情况, 从理论上揭示宏观力学性能和微观结构之间的关系就成为一个迫切需要研究的课题. 近几年采用量子力学和分子力学的方法模拟计算炸药或高分子材料的论著已较多^[7-10], 但鲜见用分子模拟方法模拟丁羟复合固体推进剂中粘结剂与固体颗粒间相互作用的相关报

Received: June 6, 2008; Revised: September 10, 2008; Published on Web: October 20, 2008.

*Corresponding author. Email: zfflyq98@163.com; Tel: +86351-3557758.

国防 973(61338)和中北大学青年科学基金资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

导. 本文以端羟基聚丁二烯为粘结剂、以铝粉为固体颗粒, 通过分子力学和分子动力学模拟计算了不同温度下端羟基聚丁二烯沿不同铝晶体晶面的力学性能和结合能, 探讨了两者的相互作用的本质.

1 模型构建与模拟方法

1.1 Al 颗粒不同晶面的分子建模过程

纯金属铝为面心立方晶系密排结构, 晶格参数为 0.405 nm, 体弹性模量为 76.2 GPa. 不同晶面其性能差异较大, 为细致考察 HTPB 沿 Al 不同晶面力学性能的差异, 用 Materials Studio(MS)软件包^[11]中切割分面的方法, 将具有周期性边界条件的 Al 晶体沿(001)、(011)和(221)晶面方向切割(选择这三个面主要考虑三个方面晶面原子排列方式, 方向截然不同, 具于代表性, 便于比较), 晶面厚度为 0.95 nm, 然后采用 smart minimization 对其进行能量最小化优化, 为了增加与 HTPB 的接触面, 将能量最小化后的晶面改变周期性建立真空层厚度为 0 nm 的(6×6×1)超晶胞.

1.2 HTPB 的全原子分子建模过程

端羟基聚丁二烯简称丁羟胶(HTPB), 分子式为

$a:b:c$ 一般为 1:1:3, 军用 HTPB 的数均分子相对质量在 3000 左右, 本文建立了含有 11 个顺式丁二烯(*cis*-butadiene)重复单元, 11 个 1,2-丁二烯(1,2-butadiene)重复单元和 33 个反式丁二烯(*trans*-butadiene)重复单元的以羟基封端的端羟基聚丁二烯嵌段共聚物. 同样采用 smart minimization 方法对其进行能量优化. 然后根据 Al 超晶胞的参数和 298 K、 1.01×10^5 Pa 下的 HTPB 的密度($0.908 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)用 amorphous cell 模块构建了含有三条全原子分子的三维

周期性边界条件的无定形高分子界面层模型, 高分子链的初始结构是在常规旋转异构态模型(RIS)^[12,13]的基础上构建而成, 该模型在处理大分子体系中, 用对势能面空间离散态的求和近似代替对构型变量的积分, 通过矩阵累乘方法计算高分子统计链结构的各种性质^[14].

1.3 HTPB/Al 界面层模型的分子建模及 MD 模拟过程

使用分层建模工具构建 HTPB/Al 的界面层模型, 所处理的结构中含有 324 个铝原子和 3 条 HTPB 全原子高分子链, 如图 1 所示. 力场选择 COMPASS 力场^[15], 各分子起始速度按 Maxwell 分布取样, 采用 velocity verlet 跳蛙法^[16]进行求解, 截断半径为 0.95 nm, 非键力中范德华力采用 atom based 加和法^[17], 库仑力采用 Ewald 加和法^[18]. 在 250 至 450 K 之间进行分子动力学模拟, 初始计算温度为 300 K, 每 50 K 升温一次, 升温至 450 K, 每升高 50 K 后的界面初始模型采用前一温度下 MD 模拟的最后结果, 而 250 K 的初始模型直接采用 300 K 模拟的最后结果, 每个温度均采用 Andersen^[19]控温方法. 全部模拟在 1.01×10^5 Pa 下进行, 采用 Parrinello^[20]控压方法. 时间步长设为 1 fs. 首先在正则系综(NVT)中模拟, 模拟 200 ps 使系统达到平衡; 然后转到等温等压系综(NPT), 模拟 100 ps, 以统计各种宏观量, 进行结合能和力学性能的分析.

2 结果与讨论

2.1 HTPB 沿 Al 不同晶面在不同温度下的结合能

以稳定构型下各体系的总能量进行分子间相互作用能计算. HTPB 在 Al 晶体表面的平均相互作用能(E_{inter})可表示为 $E_{\text{inter}} = E_{\text{T}} - (E_{\text{Al}} + E_{\text{poly}})$, 其中 E_{T} 为 HTPB/Al 的平均总能量, E_{Al} 和 E_{poly} 分别为 Al 晶体和 HTPB 的平均单点能. 定义结合能(E_{bind})为相互作

图 1 HTPB/Al 的不同晶面界面层模型

Fig.1 Structures of HTPB/Al interface layer

图 2 不同铝晶面的结合能与温度的关系
Fig.2 Binding energy along the different crystal faces of Al versus temperature

用能的负值, 即 $E_{\text{bind}}=-E_{\text{inter}}$.

图 2 表示不同温度下, HTPB 与 Al 不同晶面平均结合能的大小, 由图 2 可知, 250 K 时, 三种晶面与 HTPB 结合能力的排序为(011)>(221)>(001), 300 和 350 K 时, 排序为(011)>(001)>(221), 400、450 K 时基本符合(011)>(221)>(001)的规律, 从总体来看, 沿(011)面的结合能比其余两个面的大, 在 400 K 时 HTPB 与(011)面的结合能最大.

2.2 HTPB 沿不同 Al 晶面的力学性能分析

力学性能是关系固体推进剂制备、加工、生产和使用的重要性能. MS 程序依据静力方法分析原理, 通过对体系实行多次单轴拉伸与纯剪切形变操作后, 在原子水平上由维利公式求得内应力张量, 于是弹性系数矩阵由数值法求相应应力与应变的一阶偏导数而得到. 拉伸模量和泊松比通过最小二乘法拟合求得, 进而可求得其它有效各向同性力学性能, 如剪切模量、体积模量和拉梅系数.

广义虎克定律是材料应力应变的最一般关系, 即应力用应变的线性组合表示, 组合系数 C_{ij} 是 6×6 弹性系数矩阵元, 弹性常数 C_{ij} 是表征晶体对外力的一种反应能力^[21-23]. 原则上讲, 材料的所有力学性质均可从它的弹性系数矩阵导出. 由于弹性应变能的存在, 即使极端各向异性体也满足 $C_{ij}=C_{ji}$, 即独立的弹性常数只有 21 个. 对于各向同性体, 仅有 2 个独立的弹性常数, 故用两个拉梅系数即可求出各模量和泊松比. 考察 HTPB/Al 的弹性系数矩阵结果如表 1 所示. 由表 1 可见, 除对角元素 C_{ii} 和 C_{12} 、 C_{21} 共 8 个矩阵元外, 其余各值很小, 多数接近为 0, 可见所模拟的 HTPB/Al 近似为正交各向异性弹性体, 其中 C_{11} 、 C_{22} 很大, 说明产生同样的形变需承受很大的应力; 而其他的系数较小, 表明 HTPB/Al 结构具有明显的各向异性. 可以采用柯西压($C_{12}-C_{44}$)作为判断物质的延展性、脆性的标准, 一般来讲, 对于延展性材料, 柯西压取正值, 反之脆性材料取负值^[24]. 由表 1 可以看出, HTPB 与不同铝晶面构成的层状模型, 属于脆性材料, 随温度升高, 大部分柯西压有升高的趋势, 反映其随温度升更富延展性而脆性降低.

表 2 给出 HTPB 沿 Al 不同晶面的力学性质即拉伸模量(E)、体积模量(K)、剪切模量(G)和泊松比(μ). 由表可见, (001)面在低温时拉伸模量和体积模量随温度升高而升高, 在 300 K 时达到最大值, 随后随温度升高而降低, 剪切模量随温度升高而降低. HTPB 沿 Al(011)、(221)面的变化情况与(001)面的情况并不完全一致, 可见由于所构建的层模型具有明显的各向异性, HTPB 沿 Al 不同晶面的力学性能随温度的变化趋势并无明显的规律. 同一温度下,

表 1 不同温度下 HTPB/Al 的弹性常数 C_{ij}
Table 1 Elastic constants C_{ij} of HTPB/Al at different temperatures

Crystal face	T /K	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	$C_{12}-C_{44}$
001	250	18.10	-1.09	-0.26	-1.01	17.53	-0.19	-0.40	-0.42	-0.20	1.89	-0.30	-0.36	-2.98
	300	18.02	-0.49	0.07	-0.64	18.26	0.17	0.08	-0.01	-0.31	1.76	-0.52	-0.41	-2.25
	350	14.40	1.24	0.03	1.24	13.60	0.18	0.29	0.00	0.68	2.31	-0.07	-0.57	-1.07
	400	13.74	1.33	-0.04	1.23	13.00	0.20	-0.13	0.20	-0.01	2.59	0.36	-0.09	-1.26
	450	12.85	0.49	-0.18	0.62	12.39	0.08	-0.21	0.08	-0.08	2.49	-0.04	-0.20	-2.00
011	250	13.27	9.29	0.11	8.04	29.64	-0.06	0.50	0.65	0.23	10.20	0.15	0.20	-0.91
	300	12.37	8.11	-0.07	7.87	29.21	-0.31	-0.14	-0.23	-0.15	10.60	0.04	-0.20	-2.49
	350	12.35	8.05	-0.11	8.06	29.26	-0.01	-0.16	-0.13	-0.10	10.60	0.17	-0.17	-2.55
	400	12.83	8.97	-0.48	9.66	31.54	-0.49	-0.84	-0.38	0.04	10.50	-2.05	-0.84	-1.53
	450	12.68	6.32	0.02	6.32	27.99	-0.07	0.92	0.44	-0.10	7.90	0.02	-0.16	-1.58
221	250	24.18	6.66	-0.24	6.79	11.90	-0.13	-0.21	-0.01	-0.28	7.66	-0.38	0.39	-1.00
	300	22.88	6.69	-0.11	6.65	11.61	-0.31	0.00	-0.14	0.01	7.44	-0.63	0.45	-0.75
	350	24.03	7.38	-0.04	7.13	12.46	0.04	0.29	0.18	0.52	7.47	-0.48	0.16	-0.09
	400	22.15	4.15	0.18	5.17	11.80	0.28	-0.13	0.09	0.13	5.24	1.04	0.17	-1.09
	450	23.52	5.38	-0.22	4.50	10.95	0.18	-0.20	-0.11	0.30	4.86	0.58	0.79	0.52

The unit for elastic constant C_{ij} is GPa.

表 2 不同温度下 HTPB/Al 的力学性能
Table 2 Mechanical properties of HTPB/Al at different temperatures

Crystal face	T/K	E/GPa	K/GPa	G/GPa	μ
001	250	11.71	3.56	6.19	-0.05
	300	11.97	3.91	6.06	-0.01
	350	9.48	3.52	4.53	0.05
	400	8.86	3.28	4.22	0.05
	450	8.38	2.89	4.12	0.02
011	250	13.28	6.85	5.65	0.18
	300	13.02	6.30	5.64	0.16
	350	13.00	6.36	5.61	0.16
	400	13.93	6.76	6.03	0.15
	450	12.83	6.06	5.60	0.15
221	250	11.28	5.41	4.89	0.15
	300	10.83	5.25	4.69	0.16
	350	11.49	5.77	4.92	0.17
	400	10.95	4.87	4.87	0.13
	450	11.19	4.92	4.90	0.12

HTPB 沿不同 Al 晶体表面的力学性能存在较大的差异, 从综合力学性能优劣上看, 从优到劣排序为 (011)>(221)>(001). 模拟结果还有待实验数据的进一步验证. 通过与结合能的数据相比可以发现, 同一晶面, 与 HTPB 结合能大的力学性能高, 结合能小的力学性能差, 400 K 时(011)面的结合能最大, 其力学性能也最好. 比较泊松比的计算结果亦可见, HTPB/Al 的泊松比在-0.05 至 0.18 范围内变化, 随温度变化泊松比变化并不明显.

3 结 论

通过对 HTPB/Al 不同晶面在不同温度下的 MD 模拟, 以及对获得的平衡轨迹进行静态力学分析, 可得到如下主要结论:

(1) 同一温度下, HTPB 粘结 Al 晶体表面后各个面上的结合能存在较大的差异, 沿(011)面的结合能比其余两个面的大, 在 400 K 时(011)面的结合能达到最大.

(2) 由于层结构具有明显的各向异性, 使 HTPB 沿 Al 不同晶面的力学性能随温度的变化趋势并无明显的规律, 从综合力学性能优劣上看, 三个面从优到劣的排序为(011)>(221)>(001).

(3) HTPB 与 Al 的结合能与力学性能具有对应关系, 结合能大的力学性能优异, 结合能小的力学性能较差.

致谢: 感谢项目合作单位第二炮兵工程学院提供的软件和技术支持.

References

- Li, S. W.; Zhao, F. Q.; Yuan, C.; Luo, Y.; Gao, Y. *Journal of Solid Rocket Technology*, **2002**, *25*(2): 36 [李上文, 赵凤起, 袁潮, 罗阳, 高茵. 固体火箭技术, **2002**, *25*(2): 36]
- Luo, Y. L.; Xue, D. M. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, **2000**, (3): 1 [罗延龄, 薛丹敏. 化学推进剂与高分子材料, **2000**, (3): 1]
- Brousseau, P.; Anderson, C. J. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2002**, *27*: 300
- Fargeot, D.; Mercurio, D.; Dager, A. *J. Mater. Chem. Phys.*, **1990**, *24*: 299
- Price, E. W.; Sigman, R. K. *J. Progr. Astron. Aeron.*, **2000**, *185*: 663
- Zeng, J. Y. *Journal of Solid Rocket Technology*, **1999**, *22*(4): 72 [曾甲牙. 固体火箭技术, **1999**, *22*(4): 72]
- Xiao, H. M.; Li, J. S.; Dong, H. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2001**, *14*: 644
- Li, J. S.; Xiao, H. M.; Dong, H. S. *Explosion and Shock Waves*, **2000**, *14*(3): 227 [李金山, 肖鹤鸣, 董海山. 爆炸与冲击, **2000**, *14*(3): 227]
- Thomas, D. S.; Ralph, M. L.; Dmitry, B. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*: 7417
- Huang, Y. C.; Hu, Y. J.; Xiao, J. J.; Yin, K. L.; Xiao, H. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*(4): 425 [黄玉成, 胡应杰, 肖继军, 殷开梁, 肖鹤鸣. 物理化学学报, **2005**, *21*(4): 425]
- Materials Studio 3.0, San Diego, CA: Accelrys Inc., 2004
- Flory, P. J. *Statistical mechanics of chain molecules*. New York: Wiley-Interscience, 1969: 30-190
- Mattice, W. L.; Suter, U. W. *Conformational theory of large molecules*, New York: Wiley-Interscience, 1994: 173-232
- Yang, X. Z. *Molecule simulation and polymer materials*. Beijing: Science Press, 2002: 70-76 [杨小震. 分子模拟与高分子材料. 北京: 科学出版社, 2002: 70-76]
- Sun, H. *J. Phys. Chem.*, **1998**, *102*: 7338
- Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Clarendon Press. 1987: 78-82
- Karasawa, N.; Goddard, W. A. *Macromolecules*, **1992**, *25*: 7268
- Ewald, P. P. *J. Ann. Phys.*, **1921**, *64*: 253
- Andersen, H. C. *J. Phys. Chem.*, **1980**, *72*: 2374
- Parrinello, M.; Rahman, A. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *76*: 2662
- Xu, Z. L. *Theory of elasticity*. Beijing: Higher Education Press, 1990: 27-28 [徐芝纶. 弹性力学. 北京: 高等教育出版社, 1990: 27-28]
- Hu, Y. J.; Huang, Y. C.; Xiao, J. J.; Xiao, H. M. *Sci. China Ser. B*, **2005**, *48*(6): 504 [胡应杰, 黄玉成, 肖继军, 肖鹤鸣. 中国科学 B 辑, **2005**, *48*(6): 504]
- Xiao, J. J.; Gu, C. G.; Fang, G. Y.; Zhu, W.; Li, J. S.; Xiao, H. M. *Acta Chim. Sin.*, **2005**, *63*(22): 2037 [肖继军, 谷成刚, 万国勇, 朱伟, 李金山, 肖鹤鸣. 化学学报, **2005**, *63*(22): 2037]
- Pugh, S. F. *J. Philos. Mag. A*, **1954**, *45*: 828