

GAP/Al 复合体系界面相互作用的 分子动力学模拟研究

刘 春 赵 昱* 谢五喜 刘运飞 黄海涛 张 伟 张晓宏

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘 要 采用分子动力学模拟研究了 GAP/Al(111)和 GAP/Al(200)复合体系界面相互作用及作用机理。GAP 与 Al(111)晶面的结合能为 753.00kcal/mol,高于 GAP/Al(200)体系(710.67kcal/mol),GAP 与 Al 的界面粘结作用主要归因于 GAP 的叠氮侧基与 Al 原子间强范德华力以及 GAP 中的 H 原子与金属 Al 原子的强氢键相互作用。

关键词 GAP 推进剂,分子动力学模拟,结合能,径向分布函数,力学性能

Dynamic simulation on the interfacial interaction between GAP matrix and Al filler

Liu Chun Zhao Yu Xie Wuxi Liu Yunfei Huang Haitao Zhang Wei Zhang Xiaohong

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

Abstract Molecular dynamic simulation was performed to investigate the interaction mechanism between glycidyl azide polymer (GAP) matrix and aluminum (Al) filler.From MD results,it was found that the binding energy between GAP and Al(111) crystalline surface was 753.00kcal/mol,stronger than GAP/Al(200) composite system (710.67 kcal/mol),The radial distribution function analysis showed that the interfacial bonding of GAP and Al largely attributed to van der Waals interaction between azide groups of GAP molecules and Al atoms,in the meanwhile,hydrogen bond interaction between H atoms of GAP molecules and Al.

Key words GAP propellant,molecular dynamic simulation, binding energy, radial distribution function, mechanical property

GAP 推进剂是以硝酸酯增塑的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)为粘合剂体系,填充奥克托今(HMX)、高氯酸铵(AP)、Al 等填料构成的高能复合体系,该类推进剂具有较高的能量水平,然而力学性能不足,限制了该类推进剂的应用^[1-5]。从微观尺度分析,GAP 粘合剂作为连续相,Al、AP 等颗粒作为分散相,固体颗粒与粘合剂的粘接状况是影响推进剂力学性能的关键因素,而影响粘接状况的决定因素是粘合剂连续相与固体颗粒填料之间的界面相互作用。前人的研究^[6-7]多针对 GAP 粘合剂与黑索金(RDX)、HMX 等硝铵类炸药复合体系,对于 GAP 粘合剂与 Al 的界面相互作用行为则鲜有报道。本研究采用分子动力学模拟的方法研究了 GAP/Al 体系的界面相互作用,并分析了两者的相互作用的机

理,对进一步研究改善 GAP 推进剂的力学性能提供指导。

1 模拟过程

1.1 Al 晶体表面形貌模拟

选用 Morphology Tools 模块对 Al 晶体模型进行理想晶体形貌生长计算,得到 Al 晶体真空条件下生长的表面晶面分布情况。理论上,表面占据面积最大的晶面对于粘合剂-填料界面粘结性能的影响最为重要。本实验中界面相互作用选取 GAP 分子和 Al 晶体占据表面面积较多的晶面进行模拟计算。

1.2 MD 模拟细节

采用 Materials Studio 软件建立 GAP 的分子

基金项目:燃烧与爆炸技术重点实验室基金(9140C350319140C35161)

作者简介:刘春(1971-),女,硕士,高级工程师,主要从事固体推进剂配方的设计研究。

联系人:赵昱。

球棍结构模型。其中,GAP 粘合剂高分子包含 35 个单体,分子质量 3486g/mol,与实验所选的市售 GAP 粘合剂分子质量(约 3000~4000 g/mol)相近。选用 Forcite 模块的 Geometry optimization 对各分子进行 20000 步的分子结构能量优化,调整分子的结构和构象。图 1 为 GAP 高分子与 Al 原子的非晶球棍模型,为方便径向分布函数的分析,图 1 中的部分原子根据原子对应的不同原子力场进行了标注。

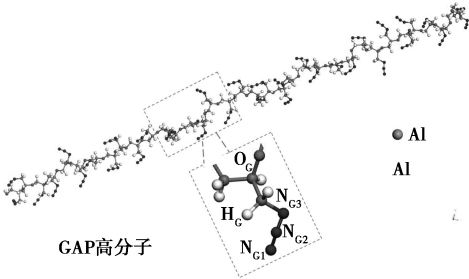


图 1 GAP 高分子和 Al 原子的非晶球棍模型

为使计算结果更为合理的进行横向比较,设定 GAP 粘合剂与 Al 质量比均接近 80:20,并根据所需原子数目进行晶面的周期展开。其中,为了得到粘合剂分子在固体填料晶面分布的稳定构型,GAP 粘合剂选取 1 个分子链。每个晶面上方均保留 15Å 厚度的真空层构建晶体,选取同一条 GAP 分子链复制至各晶面上方的真空层,固定全部晶体分子,选用 Forcite 模块进行 20000 步的能量最小化优化。对优化后的粘合剂-填料晶体双层结构进行 400ps 的 NVT(固定原子数目 N,周期箱体积 V,温度 T)分子动力学模拟,选定力场为 COMPASSII,温度设定为 298K,温控方法为 NHL 方法,时间步长为 1fs,每 2000 步取样一次,记录动力学模拟轨迹。对平衡后的动力学轨迹进行分析获取界面粘结性能、径向分布函数、力学性能等相关数据。

2 结果与讨论

2.1 Al 晶体表面形貌分析

真空条件下自然结晶生长的 Al 晶体表面形貌如图 2 所示。由图可知,主要由(111)和(200)晶面构成。附着能(E_{att})代表着晶体生长过程中一个分子层附着至生长晶面时所释放的能量,附着能正比于对应晶面的生长速率。理论上,附着能越低,对应晶面的生长速率越慢,该晶面对于晶体的表面形貌影响越显著。Al 晶体自然生长的晶面数据如表 1 所示。由表可知,Al(111)晶面附着能为 80.79kcal/mol,自

然生长时占据了表面 71.62%的面积,(200)晶面次之,因此界面相互作用模拟实验分别选取 GAP 分子与(111)和(200)两个晶面。

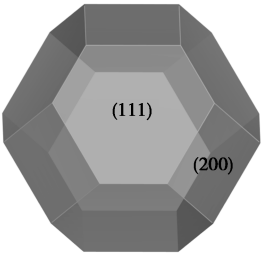


图 2 Al 晶体表面形貌

表 1 Al 晶体自然生长的晶面数据

晶体	晶面	附着能/(kcal·mol ⁻¹)	占表面比例/%
Al	(111)	-80.79	71.62
	(200)	-88.40	28.37

2.2 结合能和径向分布函数分析

GAP/Al(111)和 GAP/Al(200)复合体系 MD 模拟后的稳定结构如图 3 所示。由图可知,GAP 高分子分别紧密粘附于两晶面之上,证明 GAP 分子与 Al(111)和 Al(200)晶面间均存在一定的界面相互作用。结合能($E_{binding}$)通常用作反映复合体系组分间相互作用强弱的重要判据^[8],如式(1)所示:

$$E_{binding} = -(E_{total} - E_{Al} - E_{GAP}) \tag{1}$$

式中, E_{total} 为复合体系的总能量,kcal/mol; E_{Al} 和 E_{GAP} 分别为 Al 和 GAP 分子层的能量,kcal/mol。结合能计算结果见表 2。由表可知,GAP/Al(111)复合体系的结合能为 753.00kcal/mol,高于 GAP/Al(200)体系(710.67kcal/mol)。

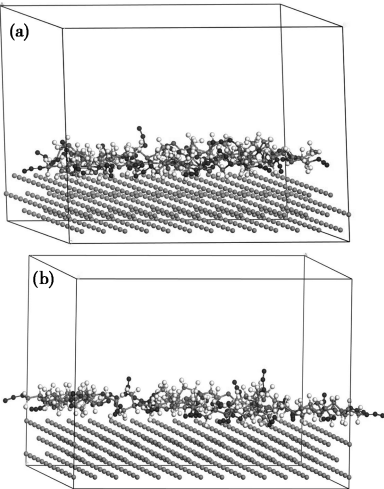


图 3 GAP/Al(111)(a)和 GAP/Al(200)(b)复合体系稳定结构示意图

表 2 GAP 与 Al(111)和 Al(200)界面结合能计算结果

复合体系	$E_{\text{total}}/$ (kcal· mol ⁻¹)	$E_{\text{Al}}/$ (kcal· mol ⁻¹)	$E_{\text{GAP}}/$ (kcal· mol ⁻¹)	$E_{\text{binding}}/$ (kcal· mol ⁻¹)
GAP/Al(111)	-10848.98	-10462.32	366.34	753.00
GAP/Al(200)	-10704.76	-10346.29	352.20	710.67

径向分布函数 $g(r)$ (RDF) 可用于揭示 GAP 分子与 Al 晶体间的界面相互作用机理^[9], 对复合体系的 RDF 曲线进行分析, 结果如图 4 所示。

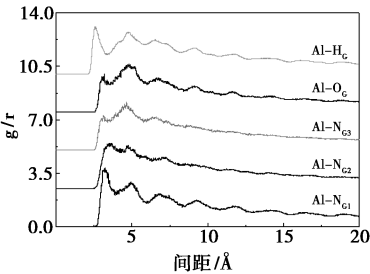


图 4 GAP/Al 复合体系的 RDF 曲线图

由图可知, GAP/Al 体系中, 金属燃料 Al 只有单一的 Al 原子, 图中列出了 Al 原子与 GAP 中 N_{G1} 、 N_{G2} 、 N_{G3} 、 O_G 和 H_G 5 种原子间的径向分布函数变化。Al- N_{G1} 原子对在间距 3.19Å 和 4.95Å 的位置存在两个尖锐的峰, 属于强范德华力相互作用; Al- N_{G2} 原子对和 Al- N_{G3} 原子对的峰形与 Al- N_{G1} 较为相似, 只是最高峰分别出现在原子对间距 3.53Å 和 4.59Å 的位置; Al- O_G 原子对间距的最高峰出现在 4.69Å 的位置, 亦均属于强范德华力相互作用; Al- H_G 原子对在间距 2.57Å 和 4.79Å 的位置分别有一个较强的峰, 分属于氢键作用力和强范德华力。此外, 图 4 中的 RDF 曲线在 5Å 后的位置均存在周期性渐弱的小峰, 这是由于晶体内原子周期性排列所致。

综上, 在 GAP/Al 复合体系中, GAP 的叠氮侧基, 特别是 N_{G1} 原子, 由于位阻较小暴露在外, 通过强范德华力与 Al 有较强的相互作用; GAP 中的 H 原子, 由于电负性较小, 易与金属 Al 原子通过氢键相互作用紧密结合, 故两者间具有较强的界面粘结作用。

2.3 力学性能分析

适用于应力-应变关系的广义 Hooke 定律如式 (2) 所示:

$$\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j \tag{2}$$

式中, $[C_{ij}]$ ($i, j = 1, 2, \dots, 6$) 为对称矩阵,

GPa; σ_i 为应力张量, GPa; ϵ_j 为应变张量, %。

因此对于描述任意材料的应力-应变行为, 需要 21 个独立变量。固体推进剂为高分子复合材料, 混合过程得到的共混体系理论上为各向异性, 对于各向异性体系, 该 6×6 阶矩阵可简化为用两个独立变量描述。定义拉美系数 λ 和 μ , 上述矩阵简化后如式 (3) 所示:

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & & & \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & & & \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & & & \\ & & & \mu & & \\ & & & & \mu & \\ & & & & & \mu \end{bmatrix} \tag{3}$$

拉伸模量 E (GPa)、体模量 K (GPa) 和剪切模量 G (GPa) 和泊松比 ν 可分别用拉美系数描述, 如式 (4) 所示:

$$E = \mu(3\lambda + 2\mu)/(\lambda + \mu) = 2G(1 + \nu) = 3K(1 - 2\mu) \tag{4}$$

拉伸模量 E 、体模量 K 、剪切模量 G 可用来表征材料在不同受力情况下抵抗变形能力的强弱^[8]。其中, 材料的塑形性质, 如硬度、拉伸强度、断裂强度等与 E 数值正相关。硬度和拉伸强度与 G 成正比, 断裂强度与 K 成正比。GAP/Al 不同晶面的力学性能模拟数据如表 3 所示。由表可知, GAP/Al (111) 体系的模量均高于 GAP/Al (200), 可能归因于 GAP 与 Al(111) 晶面具有更强的结合能。

表 3 GAP/Al 不同晶面的力学性能模拟

变量	GAP/Al(111)体系	GAP/Al(200)体系
C_{11} /GPa	15.999	12.130
C_{22} /GPa	15.826	14.864
C_{33} /GPa	15.677	14.645
C_{44} /GPa	7.712	6.083
C_{55} /GPa	7.709	7.257
C_{66} /GPa	7.680	7.064
C_{12} /GPa	8.766	4.087
C_{13} /GPa	8.547	4.196
C_{23} /GPa	8.695	4.090
E /GPa	15.811	13.869
K /GPa	0.520	0.375
G /GPa	7.700	6.801
ν	0.027	0.020
$C_{12}-C_{44}$ /GPa	1.054	-1.996

柯西压 ($C_{12}-C_{44}$) 可用于分析评价材料的脆性和韧性。当柯西压 ($C_{12}-C_{44}$) 为正值时, C_{44} 较小, 材

料较易发生剪切形变,切应力较快达到并超过抗剪强度,从而发生韧性断裂,这种情况下材料延展性较好;当柯西压($C_{12}-C_{44}$)为负值时, C_{12} 较小,材料较易发生拉伸形变,张应力较快达到并超过拉伸强度,从而发生脆性断裂,此时材料显脆性。GAP/Al(111)体系的柯西压为 1.054,呈韧性;而 GAP/Al(200)体系对应的柯西压为-1.996,脆性较为明显。

由上述分析可知,在 GAP 粘合剂与 Al 晶体界面相互作用中,GAP/Al(111)体系的强度和韧性均优于 GAP/Al(200)体系。

3 结论

通过对 GAP/Al 复合体系界面相互作用的分子动力学模拟分析,得到主要结论如下:

(1)Al 真空条件下自然结晶生长的表面主要由(111)和(200)晶面构成,分别占表面面积的 71.62%和 28.37%。

(2)GAP 与 Al(111)晶面的结合能为 753.00 kcal/mol,高于 GAP/Al(200)体系(710.67kcal/mol)。

(3)GAP 与 Al 的界面粘结作用主要归因于 GAP 的叠氮侧基与 Al 原子间强范德华力以及 GAP 中的 H 原子与金属 Al 原子的强氢键相互作用。

(4)GAP 粘合剂与 Al 晶体界面相互作用中,GAP/Al(111)体系的强度和韧性均优于 GAP/Al

(200)体系。

参考文献

- [1] 李上文,赵凤起,袁潮.国外固体推进剂研究与开发的趋势[J].固体火箭技术,2002(2):36-42.
- [2] Stacer R G, Husband D M. Molecular structure of the ideal solid propellant binder[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16(4): 167-176.
- [3] 蔚红建,付小龙. GAP 及 GAP 推进剂研究新进展[J]. 飞航导弹, 2010(11): 90-93.
- [4] 吴艳光,罗运军,葛震. GAP 型交联改性双基推进剂粘合剂的力学性能[J]. 火炸药学报, 2012, 35(2): 66-69.
- [5] 李平,蔚红建. GAP 共聚体系静态力学性能研究[J]. 火炸药学报, 2000, 33(2): 23-28.
- [6] 赵庆华,乌日嘎,崔玉春. 硝酸酯推进剂用键合剂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(3): 12-16.
- [7] Lan Y, Zhai J, Li D, et al. Multiscale simulation on the influence of dimethyl hydantoin on mechanical properties of GAP/RDX propellants[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39(1): 18-23.
- [8] 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.
- [9] Xiao J, Wang W, Chen J, et al. Study on the relations of sensitivity with energy properties for HMX and HMX-based PBXs by molecular dynamics simulation[J]. Physica B Condensed Matter, 2012, 407(17): 3504-3509.
- [10] Han Z, Garrett R. Overview of polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation materials for large high voltage rotating machines[C]. Houston: IEEE Xplore, 2009.
- [11] De V, Biagio L P, Raimo R, et al. Evaluation of the electrical properties of epoxy-based nanocomposites for motor insulation[C]. Bologna: Power Electronics & Drives, 2011.
- [12] Meichsner C, Clark T, Peter G, et al. Protective layer of Al_2O_3 nanocomposites and surface composition after electrical stress[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(5): 2944-2950.
- [13] 周尤爽,饶保林,虞锦洪,等. 纳米 Al_2O_3 含量对环氧多胶粉云母带性能的影响[J]. 绝缘材料, 2016, 49(10): 29-34.
- [14] 田华杰,饶保林,祝晚华. 大型空冷高压发电机主绝缘的导热系数与粘合剂种类、胶含量的关系[J]. 绝缘材料, 2011, 44(2): 52-55.
- [15] 赫毓,徐旭,饶保林. 环氧树脂固化物结构与热传导性能的关系[J]. 绝缘材料, 2009, 42(2): 42-47, 51.
- [2] 卞清,夏鸿雁,胡晓钧,等. 有机-无机纳米复合涂料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(12): 9-12.
- [3] 陈星,贺江平,舒远杰. 聚合物/石墨导电纳米复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(10): 12-14, 64.
- [4] 王好盛,张冬海,薛杨,等. α -氧化铝粒径和形貌对 GIS 用环氧树脂复合材料介电性能和热性能影响的研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 42-45.
- [5] 凌敏,饶保林,李静静,等. 高压电机纳米复合主绝缘的研究进展[J]. 绝缘材, 2014, 47(1): 1-5.
- [6] 曾黎明,田晓伟. 高压电机绝缘云母带用胶粘剂的发展现状及趋势[J]. 化工新型材料, 2004, 32(12): 1-4.
- [7] 袁晓红,王玉田. VPI 与模压的发电机定子线棒之性价比[J]. 大电机技术, 2011(1): 37-38, 64.
- [8] 付新星,饶保林,韦衍乐,等. 多胶模压线棒与少胶 VPI 线棒的冷热循环对比试验[J]. 大电机技术, 2012(6): 17-20.
- [9] Imai T, Sawa F, Ozaki T, et al. Evaluation of insulation properties of epoxy resin with nano-scale silica particles[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005

收稿日期:2016-10-23

修稿日期:2016-12-12

(上接第 185 页)

收稿日期:2016-10-24

修稿日期:2017-11-26