

HAN 基 ECSP 凝胶模型的构建与分子动力学模拟

李门¹, 李天鹏¹, 郭爱强¹, 刘建国², 高欣宝^{1*}

(1.陆军工程大学 a.弹药保障与安全性评估国家级实验教学示范中心, b.弹药保障与安全性评估重点实验室, 河北 石家庄 050000; 2.中国人民解放军 63870 部队, 陕西 华阴 714200)

摘要: 目的 从微观分子的角度对硝酸羟胺(HAN)基电控固体推进剂(Electrically Controlled Solid Propellants, ECSP)的性能参数进行模拟与计算。方法 利用分子表面静电势(ESP)对HAN分子2种可能的构型进行优化和稳定性分析。通过真空非周期性分子动力学模拟得到聚乙烯醇(PVA)分子稳定构型,并以HAN基ECSP的主要成分按一定比例构建凝胶模型。基于RESP(Restrained Electrostatic Potential)电荷生成更准确的凝胶模型拓扑文件,并进行凝胶模型的分子动力学模拟、模型稳定分析以及模型参数计算。结果 凝胶模型总能量相对平均值的周期性波动不超过7%。由于三维PVA链的包裹,H₂O分子的扩散系数被大幅削弱。氢键分析和径向分布函数表明氢键键长主要分布在0.2826 nm附近,PVA与H₂O间的氢键较少,H₂O与HAN、H₂O与H₂O之间的氢键较多。模型密度为1.405 g/cm³,与实验值吻合度高。在283、293、303 K下,HAN基ECSP凝胶模型的拉伸模量依次降低,剪切模量先增后减。在15 K/600 ps冷却速率下,HAN基ECSP凝胶模型的拉伸模量和剪切模量均增大。结论 ECSP制备结束后,冷却过程中的环境温度不宜过高,否则容易造成ECSP力学性能的快速下降,快速冷却可以提高ECSP的力学性能。

关键词: 电控固体推进剂; 硝酸羟胺; 聚乙烯醇; 凝胶模型; 分子动力学模拟; 力学性能; 静电势

中图分类号: O793 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9242(2024)02-0028-09

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.02.004

Structure and Molecular Dynamics Simulation of HAN Based ECSP Gel Model

LI Men¹, LI Tianpeng¹, GUO Aiqiang¹, LIU Jianguo², GAO Xinbao^{1*}

(1. a. National Demonstration Center for Experimental Ammunition Support and Safety Evaluation Education, b. Key Laboratory of Ammunition Support and Safety Evaluation, Army Engineering University of PLA, Hebei Shijiazhuang 050000, China; 2. 63870 Troops of PLA, Shaanxi Huayin 714200, China)

ABSTRACT: The work aims to simulate and calculate the performance parameters of hydroxylamine nitrate (HAN) based electrically controlled solid propellants (ECSP) from a microscopic molecular perspective. Optimization and stability analysis were carried out to the two possible configurations of HAN molecules with molecular surface electrostatic potential (ESP). The stable molecular configuration of polyvinyl alcohol (PVA) was obtained through vacuum aperiodic molecular dynamics simula-

收稿日期: 2023-12-28; 修订日期: 2024-01-29

Received: 2023-12-28; **Revised:** 2024-01-29

引文格式: 李门, 李天鹏, 郭爱强, 等. HAN 基 ECSP 凝胶模型的构建与分子动力学模拟[J]. 装备环境工程, 2024, 21(2): 28-36.

LI Men, LI Tianpeng, GUO Aiqiang, et al. Structure and Molecular Dynamics Simulation of HAN Based ECSP Gel Model[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(2): 28-36.

*通信作者 (Corresponding author)

tion, and the gel model was constructed with the main components of HAN based ECSP in a certain proportion. More accurate gel model topology file was generated based on Restrained Electrostatic Potential (RESP) charge, and molecular dynamics simulation, model stability analysis and model parameter calculation of gel model were carried out. The periodic fluctuation of the relative average value of the total energy of the gel model did not exceed 7%. Due to the significant weakening of the diffusion coefficient of H_2O molecules encapsulated in the three-dimensional PVA chain, hydrogen bond analysis and radial distribution function indicated that hydrogen bond lengths were mainly distributed around 0.282 6 nm, with fewer hydrogen bonds between PVA and H_2O , and more hydrogen bonds between HAN, H_2O and H_2O . The model density was 1.405 g/cm³, which was highly consistent with the experimental values. At 283 K, 293 K and 303 K, the tensile modulus of ECSP gel model decreased in turn, and the shear modulus firstly increased and then decreased. The tensile modulus and shear modulus of ECSP gel model increased at 15 K/600 ps cooling rate. The ambient temperature during the cooling process after the preparation of ECSP should not be too high, as it can easily cause a rapid decline in the mechanical properties of ECSP. Rapid cooling after ECSP preparation can improve the mechanical properties of ECSP.

KEY WORDS: electrically controlled solid propellants; hydroxylamine nitrate; polyvinyl alcohol; gel model; molecular dynamics simulation; mechanical property; electrostatic potential

传统的固体推进剂一经点火就自持燃烧, 且燃速难以调节, 而 ECSP 是一种能够通过嵌入电能控制燃烧速度、点火及熄火的特种推进剂, 因此其在弹道修正、可控推进以及空间变轨等领域具有广阔的应用前景^[1]。近年来, 国内外学者针对 ECSP 的配方以及性能开展了相关试验研究。针对 HAN 基 ECSP, Katzakian 等^[2]通过添加 HB 和 5-ATZ 提高了 ECSP 的力学性能和热稳定性。DSSP 公司^[3]进一步优化了 HAN 基 ECSP 配方, 通过添加硼粉和铝粉提高了真空比冲。张伟等^[4-5]为进一步提高 HAN 基 ECSP 的导电性, 采用了多壁碳纳米管和纳米铝粉为添加剂。黄印等^[6]为克服 HAN 基 ECSP 力学性能差的缺点, 采用添加交联剂和硅烷偶联剂的方式进一步增强了 ECSP 的交联密度, 以提高其力学性能。针对高氯酸锂 (LP) 基 ECSP, Raytheon 公司^[7]开发了一种 LP 基 ECSP, 具有较好的熔融性能。何志成等^[8]测试了铝粉粒径和含量对 LP 基 ECSP 感度的影响, 发现 ECSP 的力学性能随粒径的增大而增大。Gnanaprakash 等^[9]研究了钨粉对 LP 基 ECSP 热稳定性、比冲以及电响应性能的影响, 发现钨粉虽然可以提高 ECSP 的电响应性能, 但是同时会降低 ECSP 的热稳定性和比冲。Gobin 等^[10]研究发现, PEO 黏结剂可以提高 LP 基 ECSP 的导电性能。针对二硝酰胺铵 (ADN) 基 ECSP, 张伟等^[11]率先公布了一种 ADN 基 ECSP, 其具有长储性能好、电响应快的优点。Ma 等^[12]测试发现, ADN 基 ECSP 的比冲不超过 200 s, 但电响应特性较好。

目前, 针对 ECSP 的制备与性能研究已经取得了较大进展, 但多数是通过试验的方法开展研究, 该种方法试验成本高、可重复性差, 鲜有从微观分子的角度来对其进行模拟与计算, 而这种方法经济性好、易重复, 可以节约研究成本和提高研究效率。近年来, 分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 模拟飞速发

展, 其基于经典力学、量子力学以及统计力学, 利用计算机数值求解分子体系运动方程, 以模拟计算分子体系的结构与性质。本文针对 HAN 基 ECSP 开展 MD 模拟计算, 该类 ECSP 的主要成分为 HAN、PVA 和 H_2O , 其中针对以 PVA 为基体的凝胶, 国内外已开展了不少 MD 模拟研究。Shi 等^[13]基于 MD 模拟研究了溶剂对 PVA 凝胶力学性能的影响, 发现质量比为 4 : 1 的二甲基亚砜与水的混合溶剂力学性能更优。Asthana 等^[14]通过 MD 模拟对一种含 PVA 的共混凝胶的配方稳定性进行了优化研究, 以确定适宜的储存条件。石立欣^[15]通过 MD 模拟分析了 PVA 基水凝胶的应力-应变曲线, 发现含水量和温度越高, 水凝胶的拉伸强度越小, 但还未见关于在 PVA 基体水凝胶中加入 HAN 分子的凝胶模型及分子动力学模拟文献。本文首先开展了 HAN 基 ECSP 凝胶模型的构建及分子动力学模拟, 然后计算了模型的各项参数, 并对比了部分实验参数, 最后模拟分析了温度对模型力学性能的影响性。

1 凝胶模型的建立和模拟方法

1.1 分子模型优化与凝胶模型的建立

常通过分子表面静电势 (ESP) 分析来表征分子间相互作用的特征^[16]。首先采用 Gaussian16 软件^[17]对硝酸分子和羟胺分子进行结构优化和能量计算, 结构优化在 B3LYP 密度泛函方法和 6-31G(d)基组下进行, 能量计算在 B3LYP 密度泛函方法和 Def2-TZVPP 基组下进行; 然后利用 Multiwfn 软件^[18]计算分子表面的静电势, 分子表面采用电子密度为 0.001 e/Bohr³ 的范德华表面; 最后结合 VMD 软件^[19]对图像进行渲染显示, 其中色彩刻度为 -210~210 kJ/mol, 并按蓝、白、红过渡。硝酸分子和羟胺分子的 ESP 图如图 1a

所示,根据静电相互作用摆出可能的 HAN 分子构型 I。HAN 分子构型 I 优化后的结构如图 1b 所示,该结构存在 O2—H3…O9 和 N6—H8…O4 两处氢键,键长分别为 0.269、0.309 nm, 键角分别为 3.67° 和 22.4°。硝酸分子和羟胺分子的 ESP 图如图 1c 所示,根据静电相互作用摆出可能的 HAN 分子构型 II。HAN 分子构型 II 优化后的结构如图 1d 所示,该结构存在 O2—H3…N6 和 O9—H10…O4 两处氢键,键长分别为 0.269、0.285 nm, 键角分别为 0.51° 和 15.71°。HAN 分子构型 I 的能量比分子构型 II 的能量高 17.17 kJ/mol, 根据最小自由能原理, HAN 分子构型 II 更稳定。

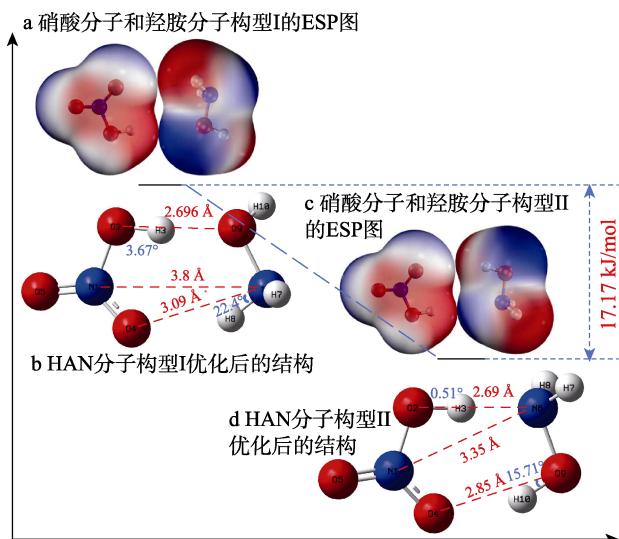


图 1 2 种 HAN 分子构型结构优化

Fig.1 Two optimized configurations of HAN molecules:
a) ESP diagrams of nitric acid and hydroxylamine molecules configuration I; b) optimized structure of HAN molecular configuration I; c) ESP diagrams of nitric acid molecules and hydroxylamine molecules configuration II; d) optimized structure of HAN molecular configuration II

PVA 的分子结构式如图 2 所示, 单体为乙醇, 但在 PVA 中, 相邻的 2 个单体之间通常为“首-尾”连接(如图 2b 所示)。采用 Gaussian16 软件对乙醇分子进行结构优化, 结构优化在 B3LYP 密度泛函方法和 6-31G(d)基组下进行, 得到 PVA 单体的稳定结构。假设 PVA 的醇解度为 100%, 构建聚合度为 100 的 PVA 分子用于模拟^[20]。采用 GROMACS 软件^[21]在 GAFF 力场下, 做 1 ns 真空条件下的非周期性动力学模拟, 使 PVA 分子蜷缩, 结果如图 2c 所示。

为简化模型, 以 HAN 基 ECSP 的主要成分建立凝胶模型, 其中 HAN、PVA 和 H₂O 按照 7:2:1 的质量比加入模型。为此, 在 4.3 nm×4.3 nm×4.3 nm 的盒子中分别加入 3 个 PVA 分子、480 个 HAN 分子以及 366 个 H₂O 分子, 如图 3 所示。

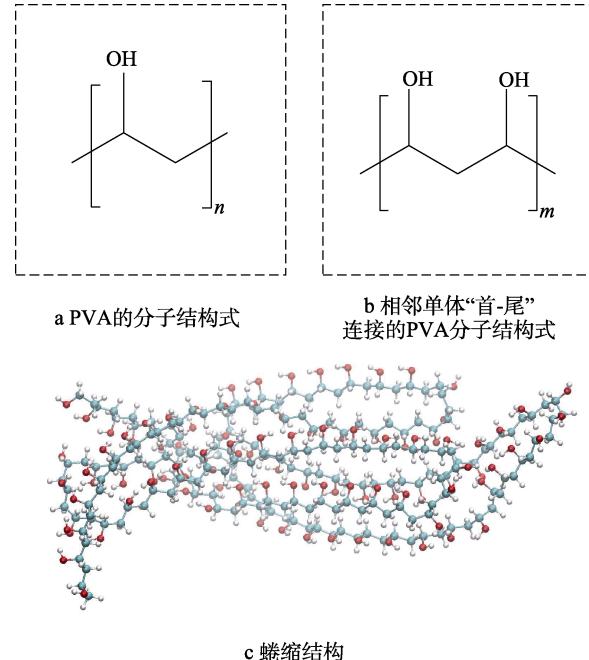
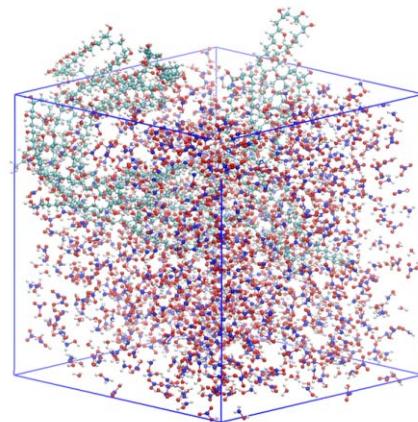


图 2 PVA 分子结构优化

Fig.2 Optimization of PVA molecular structure: a) molecular structure formula of PVA; b) molecular structure formula of PVA with adjacent monomer "head tail" connections; c) curling structure

图 3 HAN 基 ECSP 的凝胶模型
Fig.3 Gel model of HAN based ECSP

1.2 RESP 电荷计算

ESP 可以衡量分子体系与体系外电荷静电相互作用能, 定义为^[22]:

$$V(r) = V_{\text{nuc}}(r) + V_{\text{ele}}(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 \quad (1)$$

式中: $V_{\text{nuc}}(r)$ 代表核在 r 处产生的静电势; $V_{\text{ele}}(r)$ 代表电子在 r 处产生的静电势; Z_A 代表某原子核的电荷数; R_A 代表某原子中心的位置; $\rho(r_1)$ 代表 r_1 处的电子密度。通过拟合静电势, 将分子体系中原子的电荷等效为原子中心的点电荷(原子电荷), 可以极大地简化计算, 原子电荷定义为^[22]:

$$V_q(r) = \sum_A \frac{q_A}{|r - R_A|} \quad (2)$$

式中: q_A 为原子电荷数。为了准确计算分子间的静电相互作用, 要求原子电荷能够准确重现分子范德华表面静电势。限制性拟合静电势 (Restrained Electro Static Potential, RESP) 形式的拟合静电势电荷是目前最适合分子动力学模拟的原子电荷, 其在拟合过程中引入惩罚函数, 以损失部分精度来平衡分子的构象依赖性^[23]。通常采用相对均方根偏差 (Relative Root Mean Square Error, RRMSE) δ_{RRMSE} 来反映 RESP 的重现性, 如式 (3) 所示^[22]。

$$\delta_{\text{RRMSE}} = \sqrt{\frac{\sum_i [V^{\text{Real}}(r_i) - V^{\text{Model}}(r_i)]^2}{\sum_i V^{\text{Real}}(r_i)^2}} \quad (3)$$

式中: $V^{\text{Model}}(r_i)$ 代表原子电荷在 r_i 处产生的静电势; $V^{\text{Real}}(r_i)$ 代表波函数计算的 r_i 处的精确静电势。结合 Gaussian 软件和 Multiwfn 软件, 在 B3LYP 密度泛函方法和 6-31G(d)、6-311G(d) 以及 Def2-TZVPP 基组下拟合 RESP 电荷, 计算结果见表 1。由表 1 可知, 拟合 RESP 电荷并非基组越大越好, 对于 PVA、HAN, 采用 6-31G(d) 基组的重现性更好; 对于 H_2O , 采用 6-311G(d) 基组的重现性更好。通常 δ_{RRMSE} 小于 0.25 就表明拟合的重现性较好^[22], 因此在这 3 个级别基组下, 拟合的原子电荷都能用于生成拓扑文件。

表 1 不同级别基组下 PVA、HAN、 H_2O 分子 RESP 电荷的 RRMSE

Tab.1 RRMSE of RESP charges of PVA, HAN, and H_2O molecules under different levels of base groups

Molecule	Basis set		
	6-31G(d)	6-311G(d)	Def2-TZVPP
PVA	0.134 844	0.142 902	0.151 445
HAN	0.082 977	0.085 013	0.099 011
H_2O	0.125 861	0.110 119	0.173 593

1.3 模拟计算方法

使用 GROMACS 软件在常温常压下进行模拟, 结合 RESP 电荷生成拓扑文件, 将范德华相互作用和静电相互作用的截断半径都设置为 1.2 nm。首先, 使用最陡下降法 (SD) 进行能量最小化, 能量和力的收敛值分别设为 0.01 kJ/mol 和 1 000 kJ/(mol·nm)。然后, 在 Berendsen 热浴下进行 NVT 模拟, 步数为 125 000, 步长为 1 fs, 采用 Velocity-Verlet 算法对牛顿方程进行积分。接着在 Berendsen 热浴和压浴下进行 NPT 模拟, 生成平衡相, 步数为 250 000, 步长为 2 fs。最后, 在 Nose-Hoover 热浴和 Parrinello-Rahman 压浴下进行 NPT 模拟, 生成产生相, 步数为 5 000 000, 步长为 2 fs。

2 凝胶模型的分子动力学模拟

2.1 结构的稳定性

凝胶模型平衡相在 Berendsen 热浴和压浴下进行 NPT 模拟时能量的变化趋势如图 4 所示, 能量在 300 ps 后逐渐收敛。0 ps 时的凝胶模型如图 4a 所示, 此时盒子的尺寸为 4.88 nm, 盒子中有大量空隙。随着模拟的进行, 在 100 ps 时, 盒子收缩至 4.41 nm, 空隙明显减少, 如图 4b 所示。200、500 ps 时的凝胶模型分别如图 4c、4d 所示, 这段时间内盒子的尺寸已经收敛, 空隙也被填满。

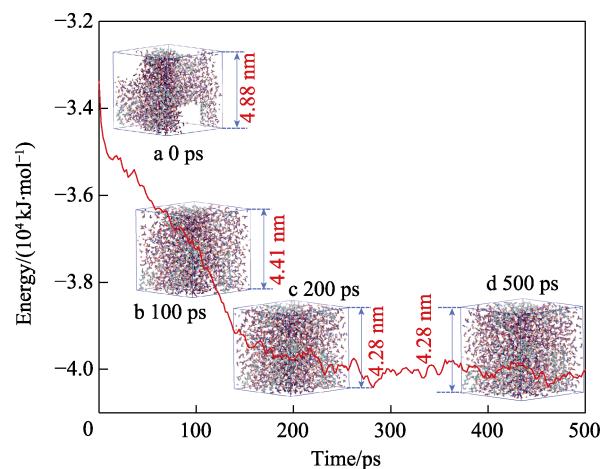


图 4 平衡相体系能量及盒子变化
Fig.4 Energy and box change diagram of equilibrium phase system

凝胶模型产生相在 Nose-Hoover 热浴和 Parrinello-Rahman 压浴下进行 NPT 模拟时能量的变化趋势如图 5 所示, 虚线表示产生相能量的平均值。从图 5 可以看出, 体系能量相对平均值的周期性波动不超过 7%, 说明该结构的能量变化幅度很小, 且结构的稳定性好。

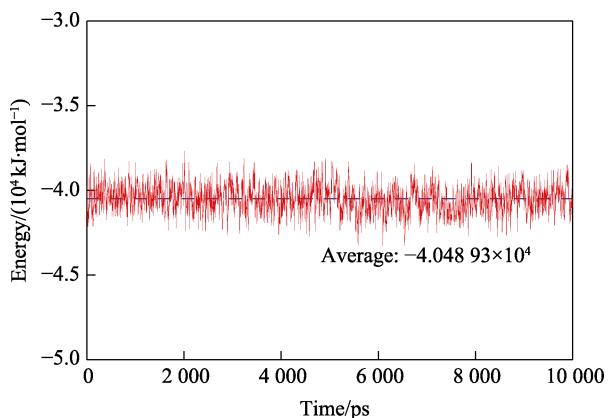


图 5 产生相体系的能量变化
Fig.5 Energy variation diagram of the phase system

2.2 扩散系数

均方位移 (Mean Square Displacement, MSD)

是衡量经过 t 时间粒子位移量平方的平均值, 其定义为:

$$MSD(t) = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (4)$$

式中: $r(t)$ 表示 t 时刻分子的坐标; $r(0)$ 表示初始时刻分子的坐标。分子的扩散系数 (Diffusivity) 可以表示分子的扩散能力, 根据 Einstein 公式可以得到扩散系数的表达式:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD(t)}{t} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{t} \quad (5)$$

由于实际模拟中时间不可能无限长, 因此通常取 MSD 较为平直的区域来计算。ECSP 模型中, H_2O 和 HAN 分子的 MSD 曲线及其线性拟合如图 6 所示, 2 条 MSD 曲线的拟合效果均很好, 残差平方和 (RSS) 均较小, 拟合系数平方 (R^2) 接近 1。由图 6 可知, H_2O 分子的扩散系数约为 HAN 分子的 2 倍, 根据扩散系数的表达式可知, 该体系中 H_2O 分子的扩散系数为 $1.87 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, HAN 分子的扩散系数为 $0.82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。由于凝胶中 H_2O 不再是以液态形式存在, 所以相对液态 H_2O 分子的扩散系数 ($2.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) 要小得多。

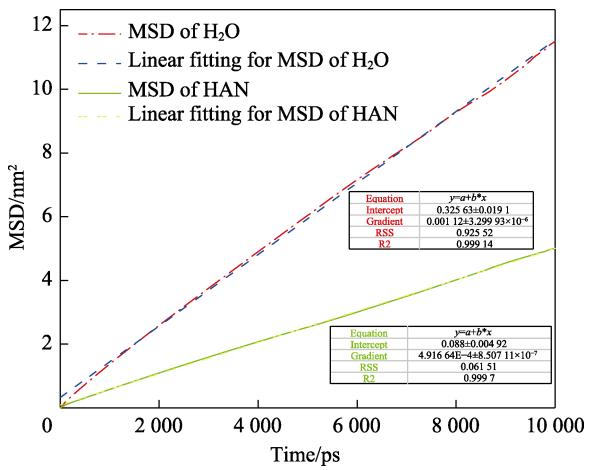
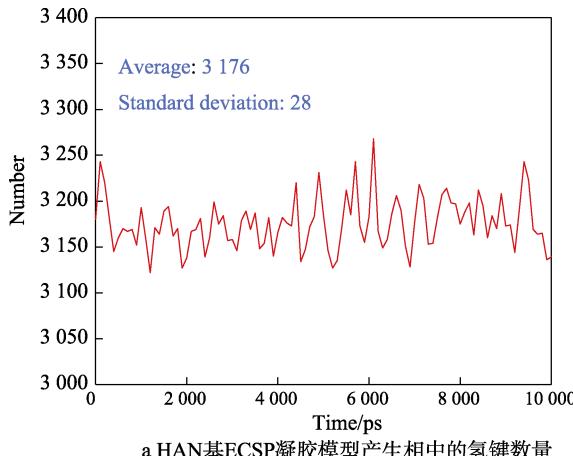
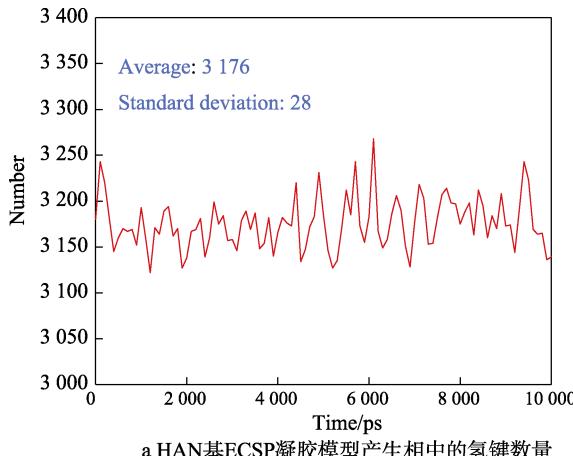


图 6 ECSP 模型中 H_2O 和 HAN 分子的 MSD 曲线及其线性拟合

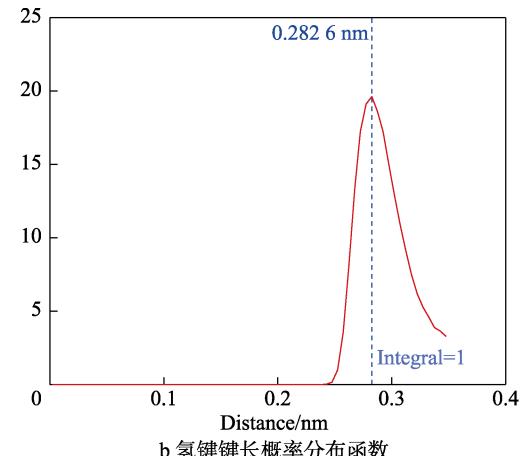
Fig.6 MSD curves and linear fitting of H_2O and HAN molecules in the ECSP model

2.3 氢键分析及径向分布函数

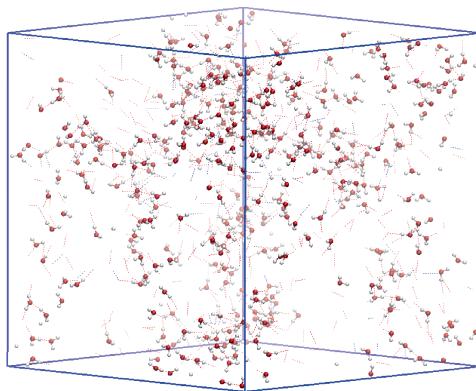
采用文献[24]中关于氢键的键长、键角判据对 HAN 基 ECSP 凝胶模型产生相中的氢键数量进行统计, 结果如图 7a 所示, 氢键数量在 3 176 个上下波动。



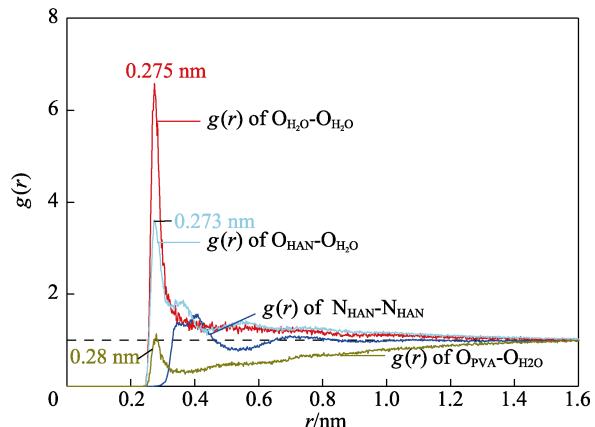
a HAN基ECSP凝胶模型产生相中的氢键数量



b 氢键键长概率分布函数



c HAN基ECSP凝胶模型产生相的氢键分布



d HAN基ECSP凝胶模型产生相中部分原子的RDF曲线

图 7 HAN 基 ECSP 凝胶模型的氢键分析及 RDF 曲线

Fig.7 Hydrogen bond analysis and RDF curve of HAN based ECSP gel model: a) number of hydrogen bonds in the phase generated by HAN based ECSP gel model; b) probability distribution function of hydrogen bond length; c) hydrogen bond distribution diagram of the phase generated by HAN based ECSP gel model; d) RDF curves of some atoms in the phase generated by HAN based ECSP gel model

动, 标准偏差为 28 个。氢键键长概率的分布函数如图 7b 所示, 曲线积分为 1, 氢键在键长 0.282 6 nm 时的概率最大, 在概率最大键长上下 10% 的范围内, 键长分布占比为 74%。HAN 基 ECSP 凝胶模型产生相的氢键分布如图 7c 所示, 虚线代表氢键。为了便于显示, 图中只显示了 H_2O 分子, 可以观察到大部分 H_2O 分子形成了氢键, 剩余的悬空氢键来自 PVA 和 HAN 分子。径向分布函数 (Radial Distribution Function, RDF) 可以反映粒子的局部分布情况, 其定义为:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (6)$$

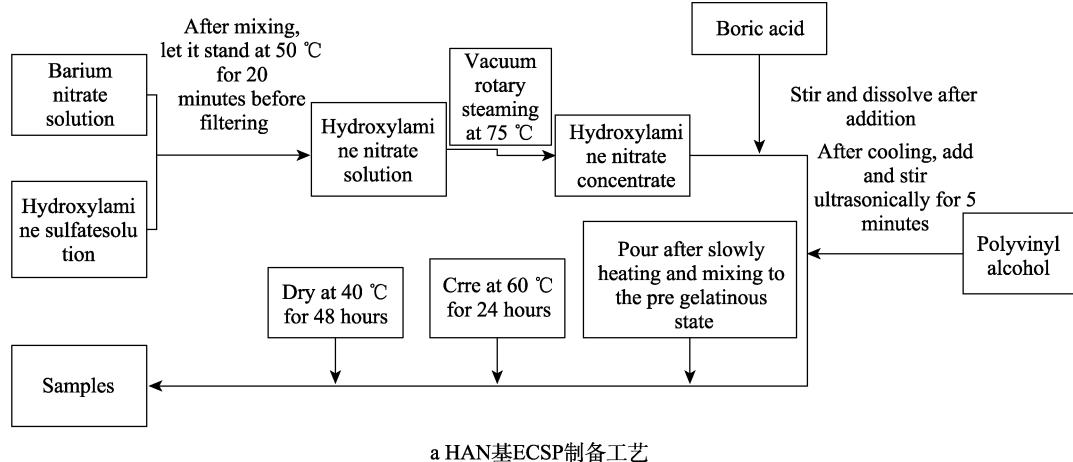
式中: $\rho(r)$ 表示距离参考粒子 r 处被统计粒子的区域密度; ρ_0 表示被统计粒子的全局密度。

HAN 基 ECSP 凝胶模型产生相中部分原子的 RDF 曲线如图 7d 所示, $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 曲线代表 H_2O 分子间 O 原子的 RDF 曲线, 在 0.275 nm 处有一个尖峰, 这说明 H_2O 分子之间形成了很多氢键, 且键长在 0.275 nm 附近。 $\text{O}_{\text{HAN}}\text{-O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 曲线代表 HAN 分子羟基

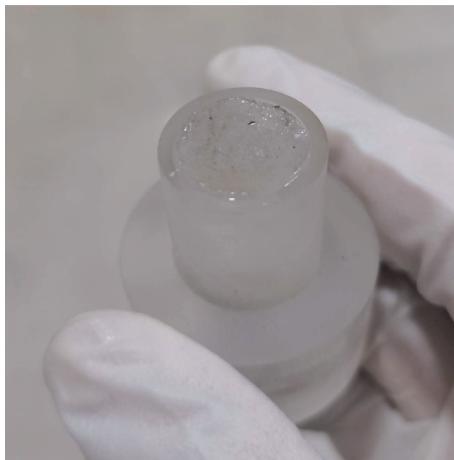
与 H_2O 分子间 O 原子的 RDF 曲线, 在 0.273 nm 处有一个尖峰, 这说明 HAN 分子与 H_2O 分子之间也形成了很多氢键, 且键长在 0.273 nm 附近。 $\text{O}_{\text{PVA}}\text{-O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 曲线代表 PVA 分子羟基与 H_2O 分子间 O 原子的 RDF 曲线, 在 0.28 nm 处有一个尖峰, 但是该峰值接近 1, 这说明 PVA 分子与 H_2O 分子之间氢键很少。 $\text{N}_{\text{HAN}}\text{-N}_{\text{HAN}}$ 曲线代表 HAN 分子间硝酸分子的 N 原子的 RDF 曲线, 该曲线在 0.4 nm 左右有一段大于 1 的分布, 且值较小, 说明在 HAN 基 ECSP 凝胶模型中 HAN 构型不唯一。由于 HAN 分子内部由氢键连接, 并不稳定, 所以容易断开或者构型改变。

2.4 热力学参数计算

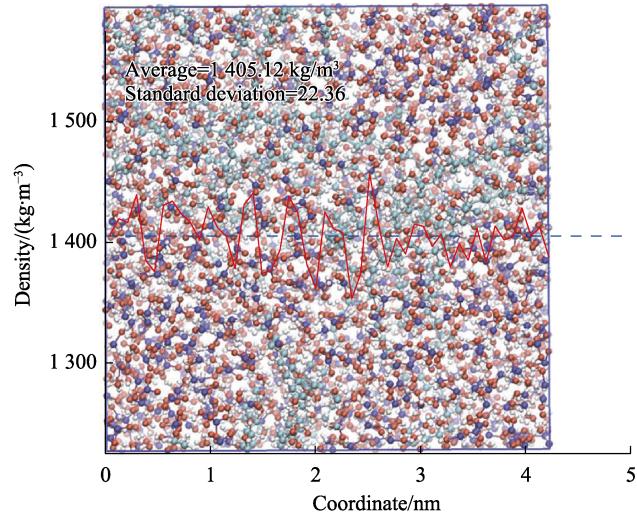
对 HAN 基 ECSP 凝胶模型产生相的热力学参数进行模拟计算。根据文献[25]设计了如图 8a 所示的制备工艺。根据文献[25]设计了如图 8a 所示的制备工艺, 忽略微量添加剂的质量, 将 HAN、PVA 和 H_2O 按照 7:2:1 的质量比制备的 HAN 基 ECSP, 其密度实验值为 1.42 g/cm^3 , 样品如图 8b 所示。其中,



a HAN基ECSP制备工艺



b 模具中的HAN基ECSP样品



c HAN基ECSP凝胶模型产生相沿z方向的平均密度分布

图 8 HAN 基 ECSP 样品和及其凝胶模型产生相沿 z 方向的平均密度分布

Fig.8 HAN based ECSP sample and average density distribution of phase generated by HAN based ECSP gel model along the z direction: a) preparation process of HAN based ECSP; b) HAN based ECSP sample in the mold; c) average density distribution of phase generated by HAN based ECSP gel model along the z direction

HAN 基 ECSP 凝胶模型产生相沿 z 向的平均密度波动曲线的平均值为 1.405 g/cm^3 , 如图 8c 所示。图片背景为产生相的 yz 视图, HAN 基 ECSP 凝胶模型沿 z 轴的平均密度在均值上下周期性波动, 标准偏差为 22.36, 密度分布很稳定, 且实验密度值与模拟密度值接近, 说明该模型较为准确。其他热力学参数目前还没有可以参考的测试数据, 因此可以通过模拟计算的方式加以预测, 采用体积热膨胀系数 (Volume Thermal Expansion Coefficient) 来衡量 HAN 基 ECSP 凝胶模型随温度增加尺寸的变化程度。经对 HAN 基 ECSP 凝胶模型产生相的体积热膨胀系数计算可得, 其值为 $0.001\ 150\ 84\ \text{K}^{-1}$ 。采用等温可压缩系数 (Isothermal Compressibility Coefficient) 来衡量 HAN 基 ECSP 凝胶模型在外压下相对体积的改变程度, 经对 HAN 基 ECSP 凝胶模型产生相的等温可压缩系数计算可得, 其值为 $3.955\ 19 \times 10^{-6}\ \text{MPa}^{-1}$ 。

3 HAN 基 ECSP 凝胶模型力学性能的温度影响性分析

3.1 不同温度下的力学性能模拟

由广义胡克定律可知, HAN 基 ECSP 凝胶模型的静态力学性能可由式 (7) 表示。

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (7)$$

式中: C_{ij} 为弹性系数矩阵元; σ 为正应力; τ 为剪切应力; ε 为应变。假设 HAN 基 ECSP 凝胶模型为各向异性线弹性体, 且具有 1 个弹性对称面, 同时由于弹性矩阵为对称阵, 因此式 (7) 可简化为:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ & & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ \tau_{yz} & & & C_{44} & 0 & C_{46} \\ \tau_{zx} & & & & C_{55} & 0 \\ \tau_{xy} & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (8)$$

文献[25]中固化前的工艺温度为 $50\text{--}60\ \text{℃}$, 为了模拟 ECSP 制备结束后冷却过程中的环境温度对其力学性能的影响, 在 $333\ \text{K}$ ($55\ \text{℃}$) 下对 HAN 基 ECSP 凝胶模型的产生相进行 $1\ \text{ns}$ 的 MD 模拟。然后控制 $5\ \text{K}/600\ \text{ps}$ 的降温速率模拟固化时样品的降温过程, 使温度分别下降至 283 、 293 、 $303\ \text{K}$, 然后再对 HAN

基 ECSP 凝胶模型进行 $3\ \text{ns}$ 的 MD 模拟, 不同温度下 HAN 基 ECSP 凝胶模型的力学性能参数见表 2。从表 2 中可以看出, 随着温度的升高, E 逐渐减小。其中, $293\ \text{K}$ 相比 $283\ \text{K}$ 的降幅为 5.25% , 而 $303\ \text{K}$ 相比 $293\ \text{K}$ 的降幅高达 24.08% 。随着温度升高, G 先增大、后减小。其中, $293\ \text{K}$ 相比 $283\ \text{K}$ 的增幅为 10.56% , 而 $303\ \text{K}$ 相比 $293\ \text{K}$ 的降幅为 36.32% 。这表明 ECSP 制备结束后冷却过程中的环境温度不宜过高。

表 2 不同温度下 HAN 基 ECSP 凝胶模型的力学性能参数

Tab.2 Mechanical property parameters of HAN based ECSP gel model at different temperature

Elastic coefficient	283 K	293 K	303 K
C_{11}	15.519 3	13.506 2	14.682 3
C_{22}	19.475 0	17.634 3	14.225 5
C_{33}	23.241 6	10.638 5	17.112 1
C_{44}	6.740 6	6.382 6	3.755 2
C_{55}	4.729 1	6.368 7	2.933 6
C_{66}	4.896 5	5.343 3	4.833 3
C_{12}	4.705 5	5.780 2	5.269 0
C_{13}	6.077 4	4.818 2	6.358 4
C_{23}	8.770 9	5.716 3	6.222 3
C_{15}	-0.401 5	-0.100 7	-0.424 1
C_{25}	0.040 1	0.634 5	-0.477 7
C_{35}	-0.088 7	0.048 5	-0.457 5
C_{46}	-0.094 5	0.098 6	-0.025 3
E/GPa	14.233 8	13.486 5	10.239 3
G/GPa	5.455 4	6.031 5	3.840 7

注: C 表示弹性系数; E 表示拉伸模量; G 表示剪切模量。

3.2 不同冷却速率下的力学性能模拟

文献[25]中采用了冷冻工艺来加大降温速率, 以提高 ECSP 的力学性能。为了模拟 ECSP 制备结束后冷却速率对其力学性能的影响, 在 $333\ \text{K}$ 下对 HAN 基 ECSP 凝胶模型的产生相进行 $1\ \text{ns}$ 的 MD 模拟, 然后以 $15\ \text{K}/600\ \text{ps}$ 的降温速率使温度下降至 $303\ \text{K}$, 再对 HAN 基 ECSP 凝胶模型进行 $3\ \text{ns}$ 的 MD 模拟。2 种降温速率下, HAN 基 ECSP 凝胶模型的力学性能参数对比见表 3。由表 3 可知, 相比冷却速率 $5\ \text{K}/600\ \text{ps}$, 在 $15\ \text{K}/600\ \text{ps}$ 冷却速率下, 所得 HAN 基 ECSP 凝胶模型的 E 和 G 分别增大 41.98% 和 47.89% , 这表明快速冷却有利于增强 ECSP 的力学性能。

表 3 不同降温速率下 HAN 基 ECSP 凝胶模型的力学性能参数

Tab.3 Mechanical property parameters of HAN based ECSP gel model at different cooling rates

Elastic coefficient	15 K/600 ps	5 K/600 ps
C_{11}	11.511 5	14.682 3
C_{22}	23.441 1	14.225 5
C_{33}	20.761 3	17.112 1
C_{44}	6.747 5	3.755 2
C_{55}	5.007 2	2.933 6
C_{66}	5.285 5	4.833 3
C_{12}	4.310 7	5.269 0
C_{13}	6.009 6	6.358 4
C_{23}	8.162 5	6.222 3
C_{15}	-0.751 6	-0.424 1
C_{25}	0.167 9	-0.477 7
C_{35}	-1.178 9	-0.4575 2
C_{46}	0.2668 8	-0.025 3
E/GPa	14.537 6	10.239 3
G/GPa	5.680 1	3.840 7

4 结论

本文开展了 HAN 基 ECSP 凝胶模型的构建、稳定性分析、参数计算以及力学性能的温度影响性研究, 得出如下主要结论:

1) HAN 分子构型 II 比 HAN 分子构型 I 的稳定性高, 但是在凝胶模型产生相中, 由于分子热运动会导致更多构型的出现, 同时氢键容易发生断裂。

2) 凝胶模型产生相中, H_2O 分子的扩散系数被明显削弱。这是由于在凝胶模型中, H_2O 不再以液体形式存在, 而是被包裹在三维的 PVA 链连接结构中。

3) 氢键分析和径向分布函数表明, 氢键键长主要分布在 0.282 6 nm 附近, PVA 与 H_2O 间的氢键较少, H_2O 与 HAN、 H_2O 与 H_2O 之间的氢键较多。

4) 凝胶模型产生相的模拟密度为 1.405 g/cm³, 与实验值吻合度高, 不同温度下的模拟结果说明, ECSP 制备结束后, 冷却过程中的环境温度不宜过高, 其容易造成 ECSP 力学性能的快速下降。不同冷却速率下的模拟结果说明, ECSP 制备结束后, 快速冷却可以提高 ECSP 的力学性能。

参考文献:

[1] 吴建军, 胡泽君, 何志成, 等. 电控固体推进技术研究进展[J]. 航空学报, 2023, 44(15): 53-73.
WU J J, HU Z J, HE Z C, et al. Research Progress of Electrically Controlled Solid Propulsion Technology[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2023, 44(15): 53-73.

[2] KATZAKIAN A, GRIX C. High Performance Electrically Controlled Solution Solid Propellant: US 08317952B2[P]. 2012-11-27.

[3] CHARLES E G, WAYNE N S. Family of Modifiable High Performance Electrically Controlled Propellants and Explosives: US 20110067789A1[P]. 2011-03-24.

[4] 张伟, 鲍立荣, 沈瑞琪, 等. 一种高能高力学性能电控固体推进剂: CN 110759800A[P]. 2020-02-07.
ZHANG W, BAO L R, SHEN R Q, et al. A High-Energy and High Mechanical Performance Electrically Controlled Solid Propellant: CN 110759800A[P]. 2020-02-07.

[5] BAO L R, ZHANG W, ZHANG X J, et al. Impact of MWCNT/Al on the Combustion Behavior of Hydroxyl Ammonium Nitrate (HAN)-Based Electrically Controlled Solid Propellant[J]. Combustion and Flame, 2020, 218: 218-228.

[6] 黄印, 陈宗山, 王拯, 等. 一种高强度电控固体推进剂: CN106365935A[P]. 2017-02-01.
HUANG Y, CHEN Z S, WANG Z, et al. A High-Strength Electrically Controlled Solid Propellant: CN106365935A[P]. 2017-02-01.

[7] JAMES K V, RICHARD D L. Electrically Operated Propellants: US 20140174313A1[P]. 2014-06-26.

[8] 何志成, 夏智勋, 胡建新, 等. 铝粉对高氯酸盐基电控固体推进剂感度的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(1): 52-55.
HE Z C, XIA Z X, HU J X, et al. Effect of Aluminum Powder on Sensitivity of Perchlorate-Based Electrical Controlling Solid Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(1): 52-55.

[9] GNANAPRAKASH K, YANG M, YOH J J. Thermal Decomposition Behaviour and Chemical Kinetics of Tungsten Based Electrically Controlled Solid Propellants[J]. Combustion and Flame, 2022, 238: 111752.

[10] GOBIN B, HARVEY N, YOUNG G. Combustion Characteristics of Electrically Controlled Solid Propellants Using Polymer Electrolytes[J]. Combustion and Flame, 2022, 244: 112291.

[11] 张伟, 王志文, 鲍立荣, 等. 一种低点火延迟时间 ADN 基电控固体推进剂及其制备方法: CN114835535B[P]. 2023-06-16.
ZHANG W, WANG Z W, BAO L R, et al. A Low Ignition Delay Time ADN Based Electrically Controlled Solid Propellant and Its Preparation Method: CN114835535B[P]. 2023-06-16.

[12] MA X Y, JIN S H, XIE W X, et al. A Novel Green Electrically Controlled Solid Propellant with Good Electrical Response and High Energy Performance[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 641: 128550.

[13] SHI L X, HAN Q. Molecular Dynamics Study of the Influence of Solvents on the Structure and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Gels[J]. Journal of Molecular Modeling, 2018, 24(11): 325.

[14] ASTHANA N, PAL K, ALJABALI A A A, et al. Polyvinyl Alcohol (PVA) Mixed Green-Clay and Aloe Vera Based Polymeric Membrane Optimization: Peel-off Mask Formulation for Skin Care Cosmeceuticals in Green Nanotechnology[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1229: 129592.

[15] 石立欣. 聚乙烯醇物理凝胶结构及其力学性质的分子动力学模拟[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.

[16] SHI L X. Molecular Dynamics Simulations of Structure and Mechanical Properties of Physically Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol) Gels[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.

[17] WANG B H, ZHU M X, LIU M Z, et al. Design of Novel Dual Functional Ionic Liquids and DFT Study on Their CO₂ Absorption Mechanism[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 366: 120340.

[18] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16, Revision A.03[K]. Wallingford: Gaussian Inc, 2016.

[19] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.

[20] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual Molecular Dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.

[21] 章凯倩, 王志伟, 曾少甫, 等. 再生聚乙烯中挥发性气味物质扩散的分子动力学模拟[J]. *材料导报*, 2023, 37(22): 247-254.

[22] ZHANG K Q, WANG Z W, ZENG S F, et al. Molecular Dynamics Simulation of Volatile Odors Diffusion in Recycled Polyethylene[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(22): 247-254.

[23] ABRAHAM M J, MURTOOLA T, SCHULZ R, et al. GROMACS: High Performance Molecular Simulations through Multi-Level Parallelism from Laptops to Supercomputers[J]. *Software X*, 2015, 1/2: 19-25.

[24] 卢天, 陈飞武. 原子电荷计算方法的对比[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(1): 1-18.

[25] LU T, CHEN F W. Comparison of Computational Methods for Atomic Charges[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(1): 1-18.

[26] DONG D J, WANG T R, SUN Y, et al. Hydrotropic Solubilization of Zinc Acetates for Sustainable Aqueous Battery Electrolytes[J]. *Nature Sustainability*, 2023, 6(11): 1474-1484.

[27] LU T, TAN H W, LEE D, et al. New Insights into the Activation of Escherichia Coli Tyrosine Kinase Revealed by Molecular Dynamics Simulation and Biochemical Analysis[J]. *Biochemistry*, 2009, 48(33): 7986-7995.

[28] 黄印, 张小平, 庞爱民, 等. 一种电控固体推进剂及其制备方法: CN 110054537B[P]. 2022-03-04.

[29] HUANG Y, ZHANG X P, PANG A M, et al. An Electrically Controlled Solid Propellant and Its Preparation Method: CN 110054537B[P]. 2022-03-04.