

文章编号:1006-9941(2009)01-0036-06

基于 MD 方法的增塑剂扩散行为的模拟研究

李红霞, 强洪夫, 王 广, 武文明

(西安第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

摘要:为克服实验手段的不足,用分子动力学方法模拟丁羟推进剂粘接体系中增塑剂癸二酸二辛酯(DOS)的扩散行为。利用分子模拟软件 Materials Studio 4.3 构建增塑剂和粘接体系的分子模型,选用 COMPASS 力场,对经几何优化后的混合体系进行分子动力学模拟,得到增塑剂在粘接体系中的均方位移,通过爱因斯坦方程得到其扩散系数。环境温度为 273, 298, 310, 323, 348 K 时, DOS 在丁羟推进剂粘接体系中的扩散系数分别为 0.0010, 0.0020, 0.0025, 0.0031, 0.0043; DOS 含量为 23%, 37.5%, 47%, 60% 时,扩散系数分别为 0.0025, 0.0020, 0.0018, 0.0015(单位 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。结果表明:随着温度的升高,扩散系数逐渐增大;随着增塑剂含量的增加,扩散系数依次略有下降。

关键词:物理化学;分子动力学模拟;增塑剂;粘接体系;扩散

中图分类号:TJ55; O642; TB324

文献标识码:A

1 引 言

目前对于固体推进剂组分扩散迁移研究,多以现象分析和实验为主。如徐思羽^[1]分析了二茂铁衍生物在固体推进剂中的迁移问题;尹华丽^[2-3]用加速老化试验研究 NEPE 推进剂界面迁移组分含量的变化,还用浸泡增重法和气相色谱仪考察了 HTPB 衬层、绝热层对 DOS 和 T27 的吸收以及 DOS、辛基二茂铁(T27 和 GFP)的迁移。由于推进剂成分多、贮存时间长、反应复杂,实验中常常简化研究对象,设置极端条件,往往只能得到定性的结果,很少研究其迁移机理。正因为实验花费大,事倍功半,所以急需一种更好的研究方法,既能省时省力省钱达到实验目的,还能提供物质的微观信息,为机理分析提供理论依据。近年来兴起的分子模拟方法正好满足这样的需求,现已成功应用于推进剂领域^[4-5]。但是,有关增塑剂扩散的模拟研究尚未见公开报道。

作为两种重要的分子模拟方法,分子动力学(molecular dynamics, MD)方法比蒙特卡罗(Monte Carlo)方法更容易得到扩散性质。MD 方法已广泛应用于小分子物种在弹性高分子材料中的扩散研究中^[6-9]。在此基础上,本文尝试用 MD 方法探讨丁羟

推进剂中增塑剂的扩散行为。利用分子模拟软件 Materials Studio 4.3 构建增塑剂和粘接体系的分子模型,选用 COMPASS 力场,用分子力学方法对各模型进行几何优化,对优化后的体系进行分子动力学模拟,得到增塑剂在粘接体系中的均方位移,通过爱因斯坦方程得到其扩散系数,考察环境温度和增塑剂含量对其扩散行为的影响,以期为固体推进剂/衬层界面增塑剂迁移问题的解决提供参考依据。

2 增塑剂在丁羟推进剂/衬层界面的迁移

癸二酸二辛酯(DOS)是丁羟推进剂常用的增塑剂之一,与推进剂组分相容性好,其含量达到粘合剂的 20% ~ 35%^[10],而在丁羟衬层中其含量极低,甚至为零^[11],增塑剂在丁羟推进剂/衬层界面发生迁移^[1,3,12],其扩散迁移示意图如图 1 所示。

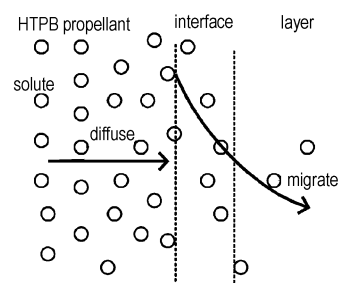


图 1 扩散迁移示意图

Fig. 1 Abridged general view of diffusion and migration

从力学角度分析发生这种迁移的原因可能有两点。一是由亲合性拉力^[1]引起的扩散运动,增塑剂与

收稿日期:2008-07-18;修回日期:2008-09-19

基金项目:国家教育部 NCET 资助项目;国家 973 资助项目(973-61338);第二炮兵工程学院创新性探索研究资助项目(EPXY0806)

作者简介:李红霞(1979-),女,博士,研究方向为纳米材料应用与含能材料模拟。e-mail:lhxlhngxia@163.com

推进剂粘接体系相容性好^[10],增塑剂不参与固化系统的反应,在分子链段运动产生的间隙中(即自由体积孔穴之间)以“跳跃”方式发生空间位置迁移^[13]。二是界面处浓度差引起的一种拉曳力,增塑剂含量约为推进剂中粘合剂的 20% ~ 35%,而衬层中其含量极低,甚至为零,这样增塑剂在推进剂和衬层之间存在浓度梯度,从而在界面处产生一种拉曳力^[1],使增塑剂从推进剂迁移到衬层中。图 1 是扩散迁移示意图。其迁移速度主要取决于增塑剂在推进剂的含量和扩散系数,而扩散系数既是材料的属性又是温度的函数^[3],因此本文主要研究环境温度和增塑剂含量对丁羟推进剂粘接体系中增塑剂扩散行为的影响。

3 模拟方法及步骤

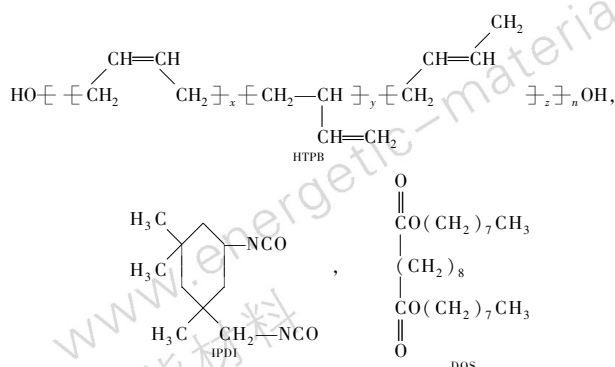
3.1 模拟方法

MD 模拟就是利用牛顿力学基本原理,先通过求解运动方程得到所有原子的运动轨迹,再对计算出的轨迹进行统计平均得到所需的各种性质,如得到分子的均方位移,最后通过爱因斯坦关系式求得扩散系数。分子力场是用经典力学进行分子模拟的基石,本文选择 COMPASS 力场,因为它是第一个基于 Ab initio 的力场,不但能够模拟孤立分子的结构、振动频率、热力学性质等,而且可利用广泛的数据对凝聚态分子进行参数化,得到相关的结构与性质。整个模拟程序均在分子模拟软件 Materials Studio 4.3 上运行,全部计算在西安高科技研究所的高性能计算平台 IBM Blade 上完成。

3.2 模拟步骤

3.2.1 构建模型

HTPB、IPDI、DOS 的分子简式分别为:



用 Visualizer 模块构建 DOS、IPDI、HTPB 的分子模型,分别用分子力学法进行几何结构优化。构建 HTPB 分子模型时,选取美国 R-45M 型 HTPB,其基本性质见表 1^[11]。数均分子量为 2800,推算出预聚物单体数约为 50;考虑到由自由基聚合生成 R-45M 时,发生的

副反应容易产生侧链式羟基,参照 OH 值和数均官能度,推算出侧链式羟基数为 5。然后根据预聚物单体的微观构造情况用 Build Polymers 构建含有 9 个顺式丁二烯重复单元、25 个反式丁二烯重复单元、11 个 1,2-丁二烯重复单元和 5 个含羟基的侧链式单元、并以羟基封端的无规共聚物,即 HTPB 高分子链。

表 1 R-45M 型 HTPB 的某些性质
Table 1 Some properties of R-45M HTPB

R-45M HTPB		
numerical average molecular weight \overline{M}_n		2800
OH value/mmole $\cdot g^{-1}$		0.75 ± 0.05
numerical average function degree \overline{f}_n		2.2 - 2.4
density/ $g \cdot cm^{-3}$		> 0.87
microscopic	c-butadiene	10% - 25%
conformation	t-butadiene	50% - 60%
of monomer	1,2-butadiene	20% - 30%

根据增塑剂在粘接体系中所占的百分比,以及 IPDI 和 HTPB 的摩尔数的关系,同时考虑到商业软件中 MD 模拟的最多原子数,用 Amorphous Cell 在周期箱中构造由 10 个 DOS、5 个 IPDI、5 个 HTPB 分子组成的混合物(共 3566 个原子)模型,其体系密度 $\rho = 0.91 g \cdot cm^{-3}$,胞元模型的 a 、 b 、 c 都是 3.29 nm。对混合物结构进行几何优化,对优化过的结构进行弛豫,图 2 是 DOS、IPDI、HTPB 混合体系弛豫后的结构图,DOS、IPDI、HTPB 分别显示为球棍模型,棍形模型和线形模型。

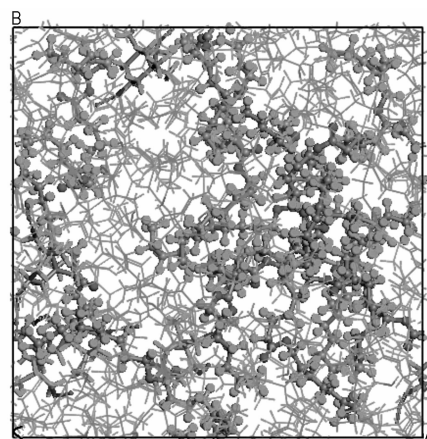


图 2 DOS-IPDI-HTPB 混合物模型
Fig.2 Amorphous model of DOS-IPDI-HTPB

3.2.2 MD 模拟

在 Discover 模块下,选择恒温恒压系综(NPT),在 $1.01 \times 10^5 Pa$ 下,分别在 273, 298, 310, 323, 348 K 下进行 MD 模拟,达到平衡后在相同条件下再进行

1000 ps 的 MD 模拟,保存全运动轨迹,分析不同温度下 DOS 在混合体系中的均方位移。

根据增塑剂在推进剂中的含量为 3%, 6%, 9%, 15%, 用 Amorphous Cell 在周期箱中分别构建由 DOS、IPDI、HTPB 不同分子数组成的混合物模型。选择恒温恒压系综(NPT),在 1.01×10^5 Pa、298 K 温度下,对混合体系进行 MD 模拟,达到平衡后在相同条件下再进行 1000 ps 的 MD 模拟,分析不同含量的 DOS 在混合体系中的均方位移。

3.2.3 模拟细节

优化方法采用 Smart Minimization 方法,分别用 atom-based 和 Ewald 方法求范德华作用和静电作用。模拟过程中位能采用球形截断法,截断半径(cutoff)取 0.95 nm, spline width 取 0.1 nm,缓冲宽度(buffer width)取 0.05 nm,时间步长为 1 fs,截断距离之外的分子间作用按平均密度近似方法进行校正。在真空条件下,采用 Andersen 控温方法和 Berendsen 控压方法,各分子起始速度按 Maxwell-Boltzmann 分布取样,MD 模拟积分方法为 Velocity Verlet 算法。

4 结果与讨论

4.1 模拟体系平衡的判定

判别 MD 模拟达到平衡的标准^[14]有两个:一是温度平衡,温度变化的标准偏差应小于 5%,本文的模拟温度变化的波动应在 ± 15 K;二是能量平衡,能量恒定或沿恒定值上下波动较小。以 298 K 温度下 10 个 DOS、5 个 IPDI、5 个 HTPB 分子组成的混合物(共 3566 个原子)模型为例进行分析,如图 3 和图 4 所示,经过 MD 模拟,体系的温度和能量均达到其平衡标准,可以认为该体系的 MD 模拟已经达到平衡。其它体系模拟平衡的判定同此法。

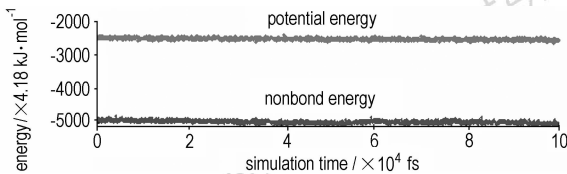


图 3 温度随时间变化曲线

Fig. 3 Curves of temperature vs simulation time

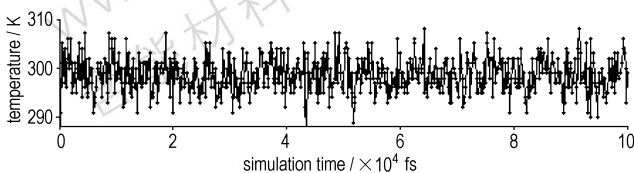


图 4 能量随时间变化曲线

Fig. 4 Curve of energy vs simulation time

4.2 扩散系数的计算

Einstein^[15]法将扩散系数 D 与分子的均方位移(MSD)进行关联。

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

其中, N 是扩散物质粒子的个数, $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 是扩散粒子 i 的质心在时间步长 t 下的起始和最终位置,尖括号 $\langle \rangle$ 表示对所有分子和起始时间取平均。Einstein 方程假设物质在分子中自由运动,在这种情况下 MSD 与 D 呈线性关系,相应的自扩散系数是长时间的均方位移对时间的变化率。本文增塑剂 DOS 在粘接体系中的扩散系数就是通过这种方法由均方位移曲线的斜率获得的。

由于实验测定增塑剂在粘接体系中的扩散系数比较困难,至今未见其实验值的文献报道,因此对其扩散系数的验证工作有待进一步深入。在其他研究领域^[8,16],扩散系数的模拟结果得到了实验验证。如乙醇在聚硅氧烷(PDMS)中扩散系数的分子模拟结果 $4.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 与实验结果 $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 接近;用分子动力学模拟得到的甲基丙烯酸甲酯寡聚物在分子量的聚甲基丙烯酸甲酯母体中扩散系数的模拟结果,与实验得到的数值在趋势上符合得很好。

4.3 温度对扩散系数的影响

图 5 是在 273, 298, 310, 323, 348 K 下 DOS 的均方位移随时间的变化曲线,经拟合得到的直线斜率(见表 2)即是 DOS 在粘接体系中不同温度下的扩散系数,分别为 0.0010, 0.0020, 0.0025, 0.0031, 0.0043(单位 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。很明显,DOS 在粘接体系中的扩散系数随温度的升高而逐渐增大。分析其原因,主要有两点:一是对于粘接体系,随着温度的升高,运动单元热运动能量随之提高,聚合物链段间的活动性增加,分子间距离增加,聚合物中的自由体积膨胀、溶胀度升高,使得增塑剂 DOS 进行扩散的有效空间增大;二是温度升高,增塑剂分子的活动性增加,加上粘接体系的粘度下降,使得 DOS 的扩散行为更活跃。

表 2 不同温度下 MSD-t 曲线的拟合直线方程

Table 2 The fitting line equations of MSD-t at different temperatures

temperature/K	fitting linear equation
273	$y_{273 \text{ K}} = 0.0010x + 0.2810$
298	$y_{298 \text{ K}} = 0.0020x + 0.3169$
310	$y_{310 \text{ K}} = 0.0025x + 0.3920$
323	$y_{323 \text{ K}} = 0.0031x + 0.3898$
348	$y_{348 \text{ K}} = 0.0043x + 0.4082$

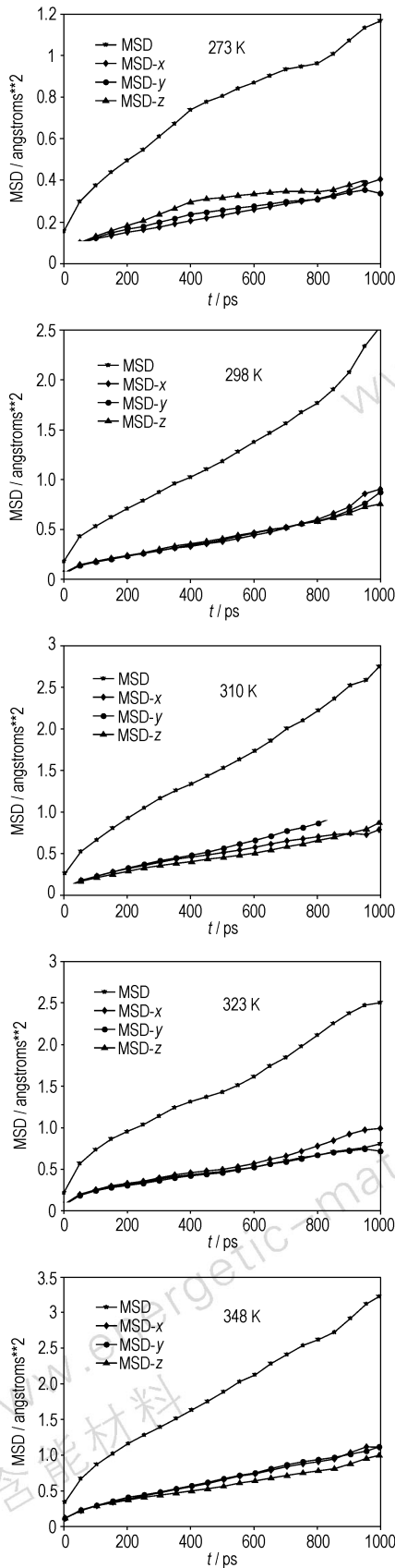


图 5 不同温度下 DOS 的 MSD-t 曲线

Fig. 5 MSD-t curves of DOS at different temperatures

4.4 含量对扩散系数的影响

增塑剂在推进剂中的含量为 3%、6%、9%、15%，而粘接体系约占推进剂的 10%，所以增塑剂约占模拟体系的含量分别为 23%、37.5%、47%、60%（质量比），图 6 是不同含量 DOS 的均方位移随时间的变化曲线，经拟合得到的直线斜率（见表 3）即是不同含量的 DOS 在粘接体系中的扩散系数，分别为 0.0025、0.0020、0.0018、0.0015（单位 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ）。随着增塑剂含量的增大，扩散系数反而下降。

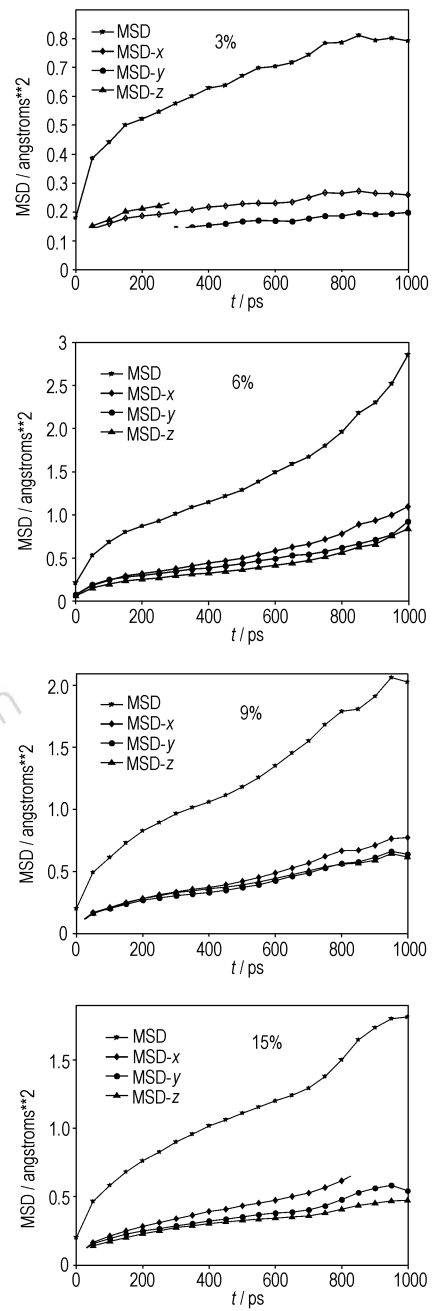


图 6 不同含量 DOS 的 MSD-t 曲线

Fig. 6 MSD-t curves of DOS at different contents

表3 不同含量 DOS 的 MSD-t 曲线的拟合直线方程

Table 3 The fitting line equations of MSD-t of DOS at different contents

content/%	fitting linear equation
23	$y_{3\%} = 0.0025x + 0.4326$
37.5	$y_{6\%} = 0.0020x + 0.3757$
47	$y_{9\%} = 0.0018x + 0.4137$
60	$y_{15\%} = 0.0015x + 0.4141$

真实体系中增塑剂约占粘合剂含量的 20%~35%，这可能是增塑剂在粘接体系的共容增塑限量^[1]。在交联聚合物的溶胀过程中，存在着两种相反趋势的平衡过程：增塑剂力图渗入高聚物内部使高聚物体积膨胀，引起分子网交联点之间分子链的伸展，降低高聚物的构象熵值；构象熵值降低又必然引起分子网的弹性收缩力，力图使分子网收缩。当粘接体系中 DOS 含量超过共容增塑限量后，DOS 的增加对溶胀度的影响很小，几乎保持不变；过量的 DOS 占据大量空间，不仅束缚分子网的伸展，而且促使分子网收缩，使其自由体积减少，降低 DOS 的扩散活动；所以扩散系数有所下降。

但是，增大推进剂中增塑剂的含量会造成推进剂与衬层界面处浓度差增大，从而加大界面处 DOS 的迁移动力，加速 DOS 在粘接界面的扩散迁移。由于计算资源限制，目前尚不能实现增塑剂在推进剂与衬层界面处的迁移的分子水平的模拟，其扩散迁移模拟工作有待进一步深入。

5 结论

丁羟推进剂内部发生组分扩散，用分子动力学方法模拟不同环境温度下、不同含量的增塑剂 DOS 在丁羟推进剂粘接体系中的扩散运动，可以得到以下几点结论：

(1) 环境温度为 273, 298, 310, 323, 348 K 时，DOS 在丁羟推进剂粘接体系中的扩散系数分别为 0.0010, 0.0020, 0.0025, 0.0031, 0.0043 (单位 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。随着温度的升高，粘接体系中 DOS 的扩散活动加强，扩散系数逐渐增大。

(2) 当 DOS 含量约占模拟体系的 23%、37.5%、47%、60% (质量比) 时，DOS 的扩散系数分别为 0.0025, 0.0020, 0.0018, 0.0015 (单位 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。随着增塑剂含量的增大，扩散系数依次略有下降。

(3) 扩散系数的验证工作以及增塑剂在推进剂与衬层界面的迁移模拟工作有待进一步深入。

参考文献：

- [1] 徐思羽, 唐大森. 二茂铁衍生物在固体推进剂应用中的迁移问题 [J]. 推进技术, 1983, 28(3): 40-45.
XU Si-yu, TANG Da-sen. The problem of migration of ferrocene derivatives in solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1983, 28(3): 40-45.
- [2] 尹华丽, 李东峰, 王玉, 等. 组分迁移对 NEPE 推进剂界面粘接性能的影响 [J]. 固体火箭技术, 2005, 28(2): 126-129.
YIN Hua-li, LI Dong-feng, WANG Yu, et al. Effect of ingredient migration on interface bonding properties of NEPE propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(2): 126-129.
- [3] 尹华丽, 李东峰, 张纲要, 等. 丁羟推进剂粘接体系中的组分迁移 [J]. 固体火箭技术, 2007, 30(5): 416-419.
YIN Hua-li, LI Dong-feng, ZHANG Gang-yao, et al. Ingredient migration in the bond system of HTPB propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(5): 416-419.
- [4] 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.
- [5] 杨月诚, 焦东明, 强洪夫, 等. HTPB 推进剂组分溶度参数的分子模拟研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(2): 191-195.
YANG Yue-Cheng, JIAO Dong-Ming, QIANG Hong-Fu, et al. Molecular simulation of solubility parameter of HTPB solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 191-195.
- [6] Irene Yarovsky, Evan Evans. Computer simulation of structure and properties of crosslinked polymers: Application to epoxy resins [J]. *Polymer*, 2002: 963-969.
- [7] Hofmann D, Fritz L, Ulbrich J, et al. Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides [J]. *Computational and theoretical Polymer Science*, 2000, 10: 419-436.
- [8] LIU Qing-lin, HUANG Yu. Transport behavior of oxygen and nitrogen through organasilicon-containing polystyrenes by molecular simulation [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 100: 17375-17382.
- [9] Saeed Yeganegi, Muhammad Shadman. Thermal diffusion factor of model 2CLJD mixtures from non-equilibrium molecular dynamics [J]. *J Phys Chem L*, 2008, 451: 209-212.
- [10] 张景春. 固体推进剂化学及工艺学 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1987: 36.
ZHANG Jing-chun. Chemistry and Technics of Solid Propellant [M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 1987: 36.
- [11] 侯林法. 复合固体推进剂 [M]. 北京: 宇航出版社, 1994.
- [12] Levi Gottlieb. Analysis of DOA migration in HTPB AP composite propellant [R]. ICT(1994): 90.
- [13] 潘福生. 高分子-无机杂化膜扩散特性的分子动力学模拟 [D]. 天津: 天津大学, 2006.
PAN Fu-sheng. Molecular dynamics simulation on diffusion properties

- of polymer-inorganic hybrid membranes [D]. Tianjing: Tianjing University, 2006.
- [14] 马秀芳. 高聚物粘结炸药结构与性能的计算模拟研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- MA Xiu-fang. Computational simulation study on structure and performance of polymer bonded explosives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2006
- [15] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids [M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [16] 于坤千, 李泽生, 李志儒, 等. 寡聚物在高分子母体中的扩散: 分子动力学模拟研究 [J]. 等学校化学学报, 2002, 23 (7): 1327 - 1330.
- YU Kun-Qian, LI Ze-Sheng, LI Zhi-Ru, et al. Diffusion of oligomeric penetrants in rubbery polymer matrixes: A study of simulation of molecular dynamics [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2002, 23 (7): 1327 - 1330.

Molecular Dynamics Simulation of Plasticizer Diffusion

LI Hong-xia, QIANG Hong-fu, WANG Guang, WU Wen-ming

(The Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: To overcome the disadvantage of experimental methods, plasticizer diffusion in the bond system of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) propellant was simulated by the molecular dynamics (MD) method. The molecular models of plasticizer and the bond system were constructed in the software of Materials Studio 4.3. The mixture system performed geometry optimization was simulated under the condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies (COMPASS) force field. The mean square displaces of plasticizer in the bond system were obtained by statistical average. The plasticizer diffusion was obtained by Einstein equation. The diffusion coefficients ($10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) of dioctyl sebacate (DOS) are respectively 0.0010, 0.0020, 0.0025, 0.0031, 0.0043 at the temperature of 273, 298, 310, 323, 348 K; and are respectively 0.0025, 0.0020, 0.0018, 0.0015 at the content of 23%, 37.5%, 47%, 60%. The results show that the diffusion coefficients gradually increase with increasing of environmental temperature and decrease a little with increasing of the DOS content.

Key words: physical chemistry; molecular dynamics simulation; plasticizer; bond system; diffusion

(上接 35 页)

基于 Morse 势函数的含金属双原子分子的热力学性能计算

徐杨森, 卢 专, 王明良, 田德余, 刘剑洪

(深圳大学化学与化工学院, 深圳 518060)

摘要: 采用密度泛函 B3LYP 方法在 6-311G(d,p)、LANL2DZ-6-311G(d,p) 和 SDD 水平上优化和计算了含金属 (Cu, Fe, Pb, Cr, Sn, Ge) 双原子分子的平衡几何结构、简谐振动频率和温度在 300 K 到 5000 K 时的热容和熵, 并采用自编的 Fortran 程序 (基于 Morse 势函数的方法), 计算了上述双原子分子的热容和熵。计算结果表明, 基于 Morse 势函数的方法得到的 CuO, CuCl, FeO 和 CrO 的热容和熵, 与文献中的结果一致, 其中最大偏差为 $0.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 计算的 GeX, SnX 和 PbX (X = S, Se, Te) 的热容和熵与文献值的最大偏差为 0.75%。

关键词: 物理化学; 双原子分子; Morse 势; 密度泛函理论; 热容; 熵

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A