文章编号:1006-9941(2025)11-1281-07

聚丙烯酰胺诱导的硝酸羟胺基推进剂凝胶化机制

仝瑞杰[1],孙臻琦[1],张 恒[2],苑世领[2]

(1. 内蒙动力机械研究所, 内蒙古 呼和浩特 010000; 2. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100)

摘 要: 为了探究硝酸羟胺基凝胶推进剂的凝胶化机制,采用分子动力学(MD),在分子水平上研究了聚丙烯酰胺(PAM)分子在硝酸羟胺/聚丙烯酰胺/甲醇/水凝胶推进剂体系中的微观行为、最终交联构型以及影响体系稳定性的氢键分布及其对体系动力学性质的影响。计算结果表明PAM分子主要通过分子间氢键相互作用形成相互作用节点,进一步促使分子链铺展并构建三维网状骨架。随着PAM质量分数从2.7%增加到10.7%,PAM分子间形成的氢键数目从11.98增加到109。范德华力相互作用和氢键共同驱动PAM分子进行自促进交联过程。硝酸羟胺中羟胺基团和硝酸根离子的径向分布呈双峰特性,PAM的引入减弱了第一峰的强度,因其通过交联"域"降低了局部相互作用和能量密度,从而提高了推进剂的稳定性。

关键词: 硝酸羟胺(HAN);绿色单组分推进剂;凝胶化;黏度;聚丙烯酰胺(PAM)

中图分类号: TJ55;O64 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2025096

0 引 言

基于含能离子液体基的绿色单组分推进剂,因可替代传统高毒性肼基航天推进剂,而被广泛研究[1-2]。其中基于硝酸羟胺(HAN)的推进剂具有较高能量密度、低冰点、可调配性和燃烧产物绿色无毒等优点,是未来重要发展的绿色推进剂[3-4]。然而,实际应用中HAN基推进剂仍面临着稳定性和控制性的挑战[5-6]。因此,研究者们开展了推进剂配方的开发和改良,从而提升HAN基推进剂的综合性能[7]。

典型HAN组分推进剂配方以HAN基水溶液为基础原料,再引入其他的燃料,如醇类、硝酸铵等[8-10]。Chang等[8]配制了基于HAN、硝酸铵、甲醇和水混合物的配方,0.8~7 MPa内表现出2种不同的燃烧模式,降低甲醇含量后燃烧模式发生转变。表明了HAN基推进对甲醇具有较高的敏感性。McCown和Petersen[11]研究了水性HAN溶液(HAN质量分数为82.4%)和水性HAN/甲醇混合物(HAN质量分数为70.1%、甲醇质量分数为14.9%)在最高22 MPa压力下的燃烧特性,发现在较低的燃烧室压力下,添加质量分数为14.9%的甲醇可使燃烧速率比基线速率快12.5倍以上。

将HAN基推进剂凝胶化,可提升推进剂在极端环境下的稳定性和及降低应用过程的泄漏风险,是HAN基推进剂配方改良的另一重要方向[12-13]。曲等[14]通过密闭爆发器实验评估了不同水含量HAN水溶液凝胶的燃烧特性。结果发现,燃烧时间为52.30 ms时,水含量为34.92%(质量分数)的HAN凝胶能量高达757.58 J·g^{-1}。聚丙烯酰胺(PAM)作为一种常见的凝胶剂,具有优异的聚合性和热稳定性,分解温度较低,HAN基推进剂与PAM混合物凝胶化后可保持稳定[15-16]。Ferguson等[16]制备了HAN/PAM/甲醇/水复合推进剂,发现受流体力学的影响,PAM增加了推进剂的稳定性。

尽管相关文献针对PAM对HAN基推进剂性能的影响开展了相应的研究探讨,但在分子及原子层面上对PAM加入HAN基推进剂后的空间结构、影响及可视化研究尚未见到相应的报道。为此本研究采用分子动力学模拟方法,对比不同PAM质量比条件下凝胶系统的分子结构、聚集态及动力学行为,研究了PAM对HAN基推进剂凝胶分子特性及动力学特征的影响。

收稿日期: 2025-05-03; **修回日期:** 2025-06-13

网络出版日期: 2025-11-04

作者简介: 仝瑞杰(1989-),男,高级工程师,主要从事凝胶动力研究。e-mail:455744307@qq.com

通信联系人: 苑世领(1970-),男,教授,主要从事分子模拟研究。e-maill: shilingyuan@sdu.edu.cn

引用本文: 仝瑞杰,孙臻琦,张恒,等. 聚丙烯酰胺诱导的硝酸羟胺基推进剂凝胶化机制[J]. 含能材料,2025,33(11):1281-1287.

TONG Rui-jie, SUN Zhen-qi, ZHANG Heng, et al. Gelation Mechanism of Hydroxylammonium Nitrate-based Propellants Induced by Polyacrylamide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(11):1281-1287.

1 模拟研究与验证

1.1 模型的建立

MD模拟用GROMACS 2019软件[17],选择GAFF力场[18],所有电荷采用RESP电荷,水分子模型应用TIP3P模型[18]。鉴于GAFF力场在有机聚合物模拟中的广泛应用及其对酰胺类官能团的良好描述能力[19],研究选用GAFF以合理模拟PAM分子的构象行为与分子间相互作用。

在300 K和0.1 MPa条件下对HAN分子采用1.2节中的参数进行模拟,计算得到了基于GAFF力场的HAN密度为1.62 g·cm^{-3},与文献报道的实验密度值1.70 g·cm^{-3}[1]具有良好一致性,误差在合理范围内(约4.7%),验证了所选力场在该类含氢键和极性基团体系中的适用性。

为研究PAM在硝酸羟胺/水中的聚集状态,将不同数目的HAN、水、甲醇和PAM分子放入一个大盒子中(15 nm×15 nm×15 nm),详细数据如表1所示。鉴于研究关注的是分子间作用及聚集行为,15 nm×15 nm×15 nm的模拟盒尺寸在配合周期性边界条件后已具备良好的统计代表性,能充分反映PAM分子自聚集及三维网络结构的形成过程。其中HAN质量分数70.5%、甲醇分子质量分数为10.5%不变,PAM质量分数分别为0,2.7%,5.4%,8.1%,10.7%,随后进行了100 ns的NPT系综模拟。HAN、水、甲醇和PAM的分子构型,以及模拟格子的初始形状如图1所示。其中PAM的聚合度为23,其具有23个酰胺基团。

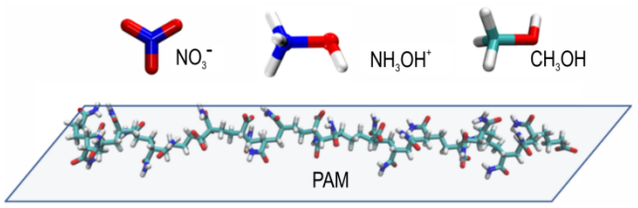
表1 各模拟体系组分

Table 1 Components of each simulation system

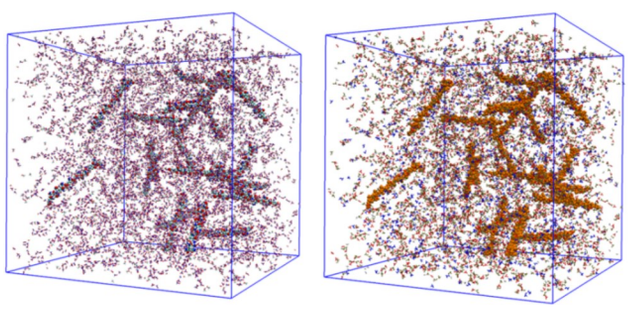
case	number of H_2O	number of CH_3OH	number of HAN	number of PAM	mass fraction of PAM
1	3435	1296	3000	0	0%
2	2828	1296	3000	5	2.7%
3	2220	1296	3000	10	5.4%
4	1613	1296	3000	15	8.1%
5	1004	1296	3000	20	10.7%

1.2 模拟参数的设置

周期性边界条件应用于模拟盒子的所有方向。采用最速下降法和共轭梯度法进行体系能量最小化[20-21]。标准被设定为小于1000 kJ·mol^{-1}·nm^{-1}以达到收敛标准。选择300 K和0.1 MPa下的NPT系综,



a. molecular model used in the simulation



b. initial configuration of the molecular dynamics simulation

图1 模拟的初始设置(蓝色代表氮原子,红色代表氧原子,灰色代表碳原子)

Fig.1 Initial setup of the MD simulation (N: blue, O: red, C: gray)

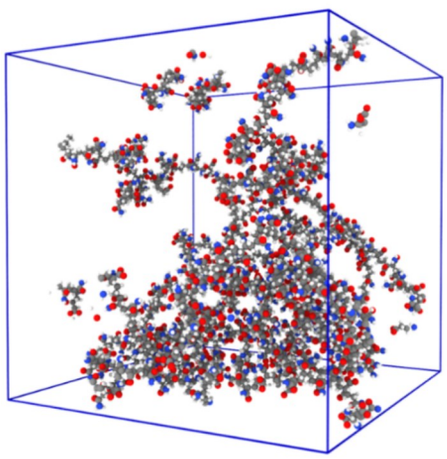
等温压缩系数设定为4.5 Pa^{-1}。时间步长为2 fs,LINCS算法用于约束键长。压力耦合选择Parrinello-Rahman压力耦合器和1.0 ps的时间常数[18-22]。温度耦合为velocity rescaling thermostat,时间常数是0.1 ps。库仑相互作用使用Particle Mesh Ewald (PME)求和方法。非键相互作用中的范德华力通过Lennard-Jones势函数计算,其截断半径设定为1.4 nm。初始原子速度依赖于Maxwell Boltzmann分布,每10步刷新一次Verlet列表,模拟中选用蛙跳Verlet算法[19-20]。通过GROMACS的内置程序分析动态特性,并通过VMD观察轨迹[20-24]。

2 结果与讨论

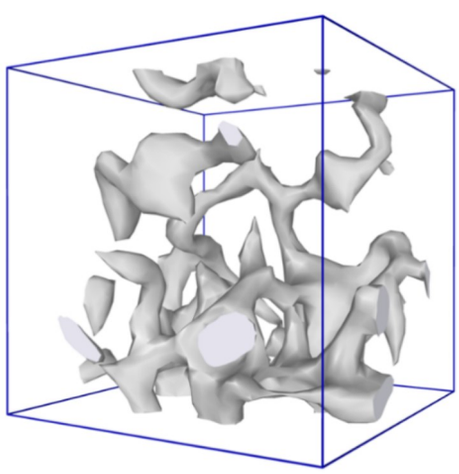
2.1 胶体构型

对PAM分子的组装状态进行了分子动力学模拟,在模拟完成时得到PAM分子的组装快照,结果如图2所示。由图2a可知,PAM分子呈现出交联的三维网状结构。PAM分子的组装模型如图2b所示,PAM分子的末端发生组装,彼此接触。在这些稳定的接触节点基础上,PAM分子沿着这些接触节点铺展。这些延展的分子链逐渐相互交织,形成了一个连续的三维网状骨架结构,推进剂中其他组分如甲醇和水分子等则在骨架的空隙中分布。

对羟胺基团和硝酸根离子在PAM“域”中的分布进行了可视化分析，结果如图3所示，图中灰色为羟胺基团，粉色为硝酸根离子。从图中可以看出连续相的羟胺基团和硝酸根离子被PAM分子所截断，羟胺基团和硝酸根离子分布在PAM交联形成的空腔内部。PAM分子通过形成交联“域”有效地改变了体系的微观环境，这些交联“域”切断了羟胺基团和硝酸根离子间的联系。这种减弱的局部能量密度意味着PAM分子的引入有效地提高了推进剂的稳定特性[16]，也有助于改善推进剂的贮存稳定性，降低自燃和爆炸的风险。



a. PAM molecules at the end of the simulation



b. molecular skeleton of PAM

图2 模拟结束时PAM分子的状态

Fig.2 Box state of PAM molecules at the end of the simulation

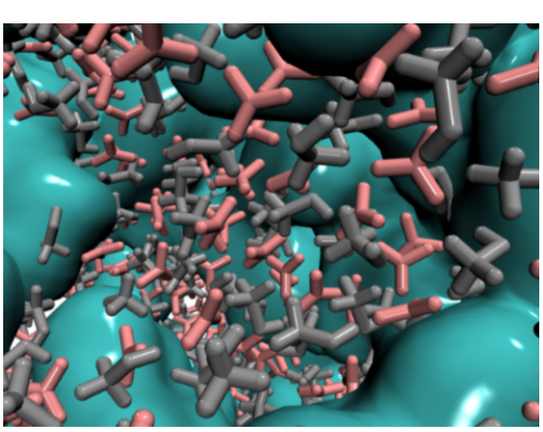


图3 HAN在PAM构成“域”中的模拟快照

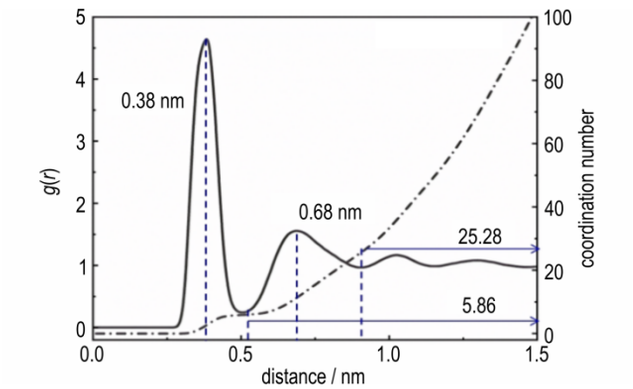
Fig.3 Snapshot of HAN in the PAM domain

进一步采用径向分布法研究PAM骨架对于HAN分子微观结构的影响。径向分布是分析分子之间的分布，是衡量两者间的相互作用的一种很好的分析方法。分别对含有PAM和不含PAM体系中两种工况下的HAN中的羟胺基团(NH_3OH^+)和硝酸根离子(NO_3^-)间径向分布函数进行计算。设参考原子为A，被统计的原子为B，则A-B型径向分布函数(Radial distribution function，RDF)体现距离A原子r距离壳层内B原子的密度相对于整个盒子中B原子的平均密度[25]，计算式见式(1)：

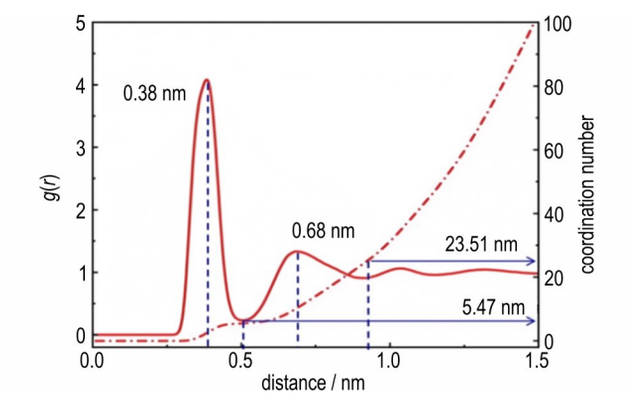
$$g_{AB}(r)=\frac{\langle\rho_B(r)\rangle}{\langle\rho_B\rangle_{\text{local}}}=\frac{1}{\langle\rho_B\rangle_{\text{local}}}\frac{1}{N_A}\sum_{i\in A}^{N_A}\sum_{j\in B}^{N_B}\frac{\sigma(r_{ij}-r)}{4\pi r^2} \tag{1}$$

式中，$\langle\rho_B(r)\rangle$为A类型粒子周围距离r处B类型粒子的密度，nm^{-3}；$\langle\rho_B\rangle_{\text{local}}$为所有以A粒子为中心，半径为$r_{max}$的壳层内B粒子的平均密度，$nm^{-3}$。$N_A$为A粒子数目，$N_B$为B粒子数目。

根据计算式(1)计算了不同体系中羟胺基团和硝酸根离子的径向分布函数。如图4所示，在所有研究的体系中，羟胺基团和硝酸根离子间的径向分布函数$g(r)$呈现出两个明显的分布峰。第一个峰对应于紧密堆积区域，整体峰值分布在约0.4 nm处，这表明羟胺基团和硝酸根离子在0.4 nm范围内发生了较强的相互作用，形成了紧密的局部结构。第二个峰的分布在约0.68 nm处，这一峰值反映了羟胺基团和硝酸根离子之间的相对较弱的相互作用。相较于不含PAM的体系，羟胺基团和硝酸根离子间的第一分布峰在含有PAM体系中由4.6降低到4.1。对比径向分布函数区域积分得到的配位数(coordination number)，可以得出不含PAM体系中无论是第一分布峰还是第二分布峰的配位数均小于含有PAM体系(5.86 vs 5.47以及25.28 vs 23.51)。结合图2分析可知，PAM分子在体系中的交联改变了HAN分子的空间分布和相互作用模式。



a. without PAM



b. with 10% PAM

图 4 羟胺基团和硝酸根离子间径向分布函数

Fig.4 RDF analysis between NO_3^- and NH_3OH^+

2.2 成胶机理及 PAM 含量影响

为了获取驱动 PAM 形成三维网状骨架结构的作用力,对 PAM 分子间的相互作用能进行计算,并对其进行能量分解分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知,PAM 分子间的相互作用能随着 PAM 质量分数的增加而显著增强。随着 PAM 质量分数的增加,PAM 分子之间的相互吸引力变得更为强烈,进一步推动了凝胶三维网状骨架的形成和稳定。对比 PAM 分子之间存在的范德华力(vdW interaction)和静电作用力(Coul interaction),可以发现 PAM 分子间的相互作用能主要由静电相互作用所主导。且随着 PAM 质量分数的增加,PAM 分子间静电相互作用力大幅度增加,进一步巩固了凝胶的三维网状结构。这种主要由静电相互作用驱动的自促进交联过程,是理解凝胶性能优化的关键因素。

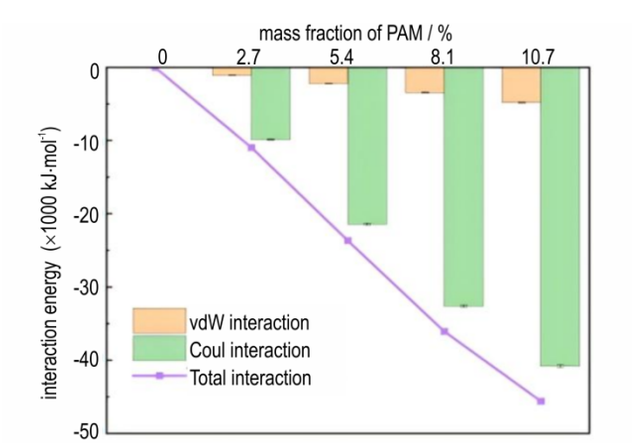
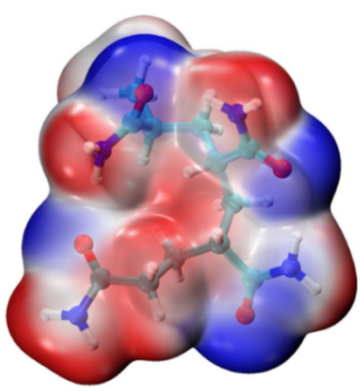


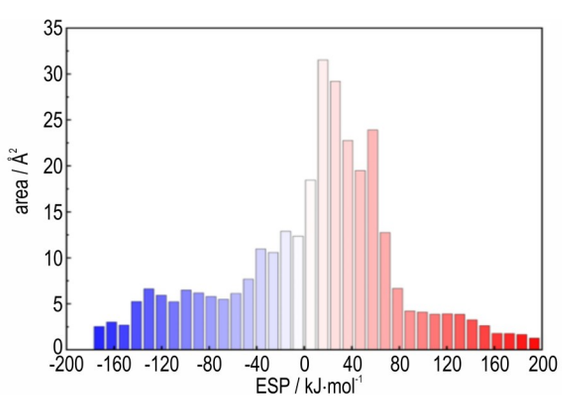
图 5 PAM 分子间相互作用能及相互作用能分解

Fig.5 Intermolecular interaction energy and decomposition of interaction energy of PAM molecules

为了进一步获取 PAM 相互作用的静电载体,采用 Multiwfn 软件计算了 PAM 分子的静电势分布,结果如图 6 所示,图 6 中红色区域代表静电势正值区域,而蓝色区域代表静电势负值区域。由图 6b 可知,PAM 分子表面静电势区域范围从-200 kJ·mol^{-1} 到 200 kJ·mol^{-1},表明 PAM 分子表面存在着广泛的电荷分布区域。这种电荷分布在分子内部产生了局部极性,使分子之间在接触时产生强烈的静电相互作用。由图 6a 可知强的静电势区域分布主要集中在 PAM 分子上的酰胺基团,其中负的静电势区域位于酰胺基团的羰基上,正的



a. electrostatic potential of PAM



b. distribution of electrostatic potential

图 6 PAM 分子单元表面静电势及其积分单元分布

Fig.6 Surface electrostatic potential and integral unit distribution of PAM molecular unit

静电势区域位于酰胺基团的氨基上。当PAM分子相互接近时，带负电荷的羟基区域和带正电荷的其他区域之间的重叠会增加分子间的静电吸引力。这种正负区域的重叠效应显著增强了分子间的静电相互作用，巩固了分子间的结合力，促使更多的PAM分子参与到网络结构的形成过程。

对PAM交联结构的相互作用节点进行可视化分析，结果如图7所示。从图7中可以看出，PAM分子间存在着单一（图7右图）或者多个氢键（图7左图）在不同点位的相互作用。酰胺基团充当中间连接器，其中羰基中的氧为一个氢键的受体，连接另一个聚合物中酰胺基团的氨基氢。

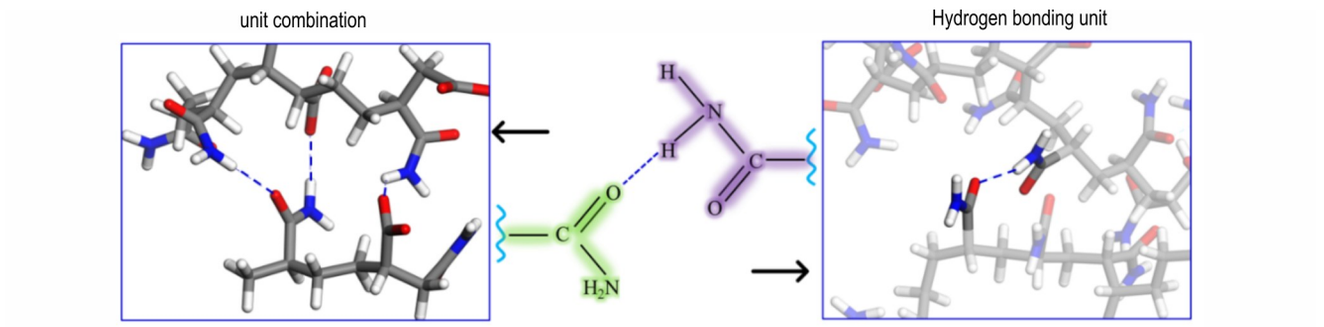


图7 模拟过程中三维网络节点处形成的氢键结构

Fig.7 Hydrogen bond structure formed at the three-dimensional network nodes during the simulation

进一步分析PAM之间形成氢键数目随PAM质量分数变化的规律，氢键数取平衡后的产出相最后2 ns轨迹的平均值，同时计算了标准差以反映其动态波动性，结果如图8所示。由图8可以看出，随着PAM质量分数从2.7%增加到10.7%，PAM分子间形成的氢键数目从12增加到109。整体氢键数目的增加，不仅是因PAM分子总量的增加，所导致的接触机会增多，更重要的是因为每个PAM分子之间形成的氢键数目也同步增加。PAM分子随着质量增加表现出了一种自促进效应[26]，主要原因在于其酰胺基团具备多位点氢键结合能力，能够形成稳定的方向性氢键网络，从热力学与动力学上均更有利于构建三维骨架结构。随着交联的进行，已经形成的氢键网络会进一步稳定并吸引更多PAM分子上的其它酰胺基团参与交联，增加了每个分子间形成的氢键数目。这些多重氢键增强了聚合物单体间相互作用，提高了三维网状的骨架稳定性。

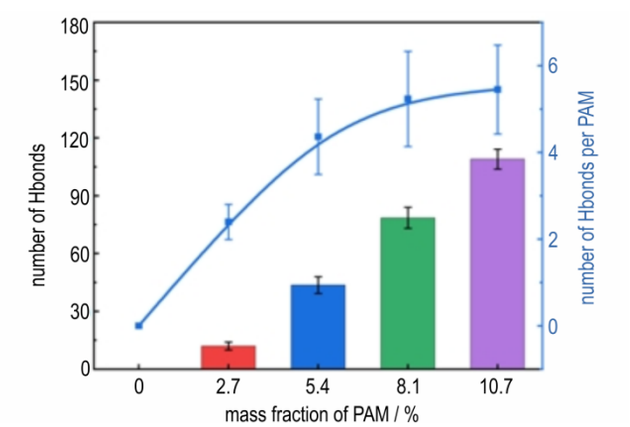


图8 不同质量分数PAM体系氢键数目

Fig.8 Number of hydrogen bonds in PAM systems with different mass fractions

进一步计算不同质量分数PAM对于凝胶黏度的影响。凝胶的黏度决定了其在使用过程中的行为，包括在混合、灌装和推进剂发动机中的流动情况。凝胶的黏度还影响其在极端环境条件下的表现，如高温和高压下的流动行为，这对于确保推进剂的可靠性和安全性至关重要。在确保模拟体系已达到平衡稳定状态之后，使用周期性微扰方法（PPM）计算凝胶的黏度，当凝胶达到平衡状态形成稳定的凝胶结构之后，沿模型x方向施加剪切力。该剪切力沿z方向呈正弦式变化，通过z方向体系的速度梯度计算出剪切黏度，计算式见式（2）：

$$\rho\frac{\partial u_x(z)}{\partial t}=\rho a_x(z)+\eta\frac{\partial^2 u_x(z)}{\partial z^2} \tag{2}$$

式中，ρ为流体密度，kg·m^{-3}；$u_x(z)$为沿x方向速度，m·s^{-1}；$a_x(z)$为沿x方向施加的加速度，m·s^{-2}；t为时间，s；η为黏度；Pa·s^{-1}。

最终得到在不同振幅Λ下计算剪切黏度，黏度的计算式见式（3）：

$$\eta=\frac{\Lambda}{V}\frac{\rho}{k^2} \tag{3}$$

式中，Λ为进行周期性扰动的振幅，m·s^{-1}；k由周期性扰动决定的波矢，s^{-1}。

利用式（2）和式（3）计算了各粒子在施加0.05 nm·ps^{-2}剪切加速度下的体系黏度，结果如图9所示。由图9

可知,随着PAM质量分数的增加,体系的黏度也随之显著增加。这一现象主要归因于PAM在推进剂体系中形成了更为完善的三维网状结构。具体而言,PAM分子通过氢键在体系中自发地交联并形成稳定的网络。随着PAM质量分数的提高,网络结构的密度和复杂性增加,使得推进剂的内部粘性阻力增大,从而提升了整体黏度。

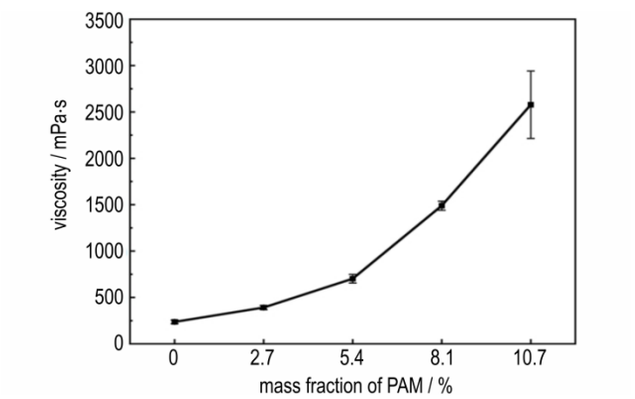


图9 黏度与PAM质量分数的关系

Fig. 9 Relationship between viscosity and mass fraction of PAM

3 结 论

本研究从微观层面系统的研究了PAM在硝酸羟胺基推进剂中的作用。其研究的主要结论如下:

(1)PAM在硝酸羟胺基推进剂中可形成交联的三维网状结构,硝酸羟胺、甲醇和水分子填充其中。

(2)PAM分子间的氢键作用推动了凝胶三维网状骨架的形成和稳定。随着交联的进行,已经形成的氢键网络会进一步稳定并吸引更多的PAM分子以及自身酰胺基团参与交联。PAM为2.7%时,仅有12个氢键,但在PAM为10.7%时,则有109个氢键。凝胶推进剂黏度随着PAM质量分数的增加而大幅增加,在PAM为2.7%时,黏度约为400 mPa·s,但在PAM为10.7%时,则为2600 mPa·s。

(3)PAM形成的空间网络增加了推进剂中羟胺基团和硝酸根离子间之间径向分布距离,在PAM为0%时,第一分布峰为5.47 nm,但在PAM为10%时,则为为5.87 nm。PAM引入使羟胺基团和硝酸根离子间的第一分布峰强度减弱,显著降低了局部相互作用强度和能量密度。

参考文献:

[1] 李森, 白梅杉, 姚天亮. 硝酸羟胺推进技术发展现状与趋势[J]. 中国航天. 2024, (01): 63-69.
LI Sen, BAI Mei-shan, YAO Tian-liang. Development status and trend of hydroxylammonium nitrate propulsion technology [J]. *Aerospace China*, 2024,(01): 63-69.

[2] CHAI W, CHEAH K, WU M, et al. A review on hydroxylammonium nitrate (HAN) decomposition techniques for propulsion application[J]. *Acta Astronautica*, 2022, 196:194-214.

[3] CHOWDHURY A, THYNELL S. Kinetics of decomposition of energetic ionic liquids. propellants, explosives[J]. *Pyrotechnics*, 2010, 35:572-581.

[4] WUCHERER E, CHRISTOFFERSON S, REED B. Assessment of high performance han-monopropellants. in 36th aiaa/asme/sae/asee joint propulsion conference and exhibit[C]//American Institute of Aeronautics and Astronautics: 2000.

[5] SMITH J, WEBBER G, WARR G, et al. Rheology of protic ionic liquids and their mixtures[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117: 13930-13935.

[6] CHATEL G, PEREIRA J, DEBBETI V, et al. Mixing ionic liquids-"simple mixtures" or "double salts"?[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 2051-2083.

[7] 管江雯. HAN基推进剂化学反应动力学机理及推力器工作过程研究[D]. 北京:北京交通大学, 2022.
GUAN Jiang-wen. Chemical Reaction Kinetics Mechanism of HAN-Based Propellants and Working Process of Thruster[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2022.

[8] CHANG Y, JOSTEN K, KUO K, et al. Combustion characteristics of energetic han/methanol-based monopropellants. In 38th Aiaa/Asme/Sae/Asee Joint Propulsion Conference & Exhibit [C]//American Institute of Aeronautics and Astronautics: 2002.

[9] ZHU D, LAW C. Aerothermochemical studies of energetic liquid materials: 1. combustion of han-based liquid gun propellants under atmospheric pressure[J]. *Combustion and Flame*, 1987, 70: 333-342.

[10] HORI K, KATSUMI T, SAWAI S, et al. Han-Based Green Propellant, Shp163-Its R&D and Test in Space[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44: 1080-1083.

[11] MCCOWN III K, PETERSEN E. Effects of methanol and fumed silica on linear burning rates of aqueous hydroxylammonium nitrate [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2015, 14: 1-12.

[12] 赵新祥. 聚乙烯醇的磺化与硝化及在硝酸羟胺水凝胶中的应用[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2022.
ZHAO Xin-xiang. Sulfonation and nitration of polyvinyl alcohol and its application in hydroxylammonium nitrate hydrogel [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.

[13] 方继君. 聚乙烯醇基硝酸羟胺凝胶的制备与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
FANG Ji-jun. Preparation and performance study of polyvinyl alcohol-based hydroxylammonium nitrate gel [D]. Taiyuan: North University of China, 2023.

[14] 曲艳斌,肖忠良. 硝酸羟胺(HAN)水凝胶性能研究[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 168-170.
QU Yan-bin, XIAO Zhong-liang. Study on properties of hydroxylammonium nitrate (HAN) hydrogel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2004, 12(3): 168-170.

[15] SUN Y, ZHU B, DANG H, et al. Study on the flash pyrolysis

of polyacrylamide: Accelerator of al-h2o-based propellants[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46: 4471−4478.
[16] FERGUSON R, SHAFIROVICH E. Combustion of gelled han/methanol/water propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46: 1672−1678.
[17] ABRAHAM M J, MURTOLA T, SCHULZ R, et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers[J]. *SoftwareX*, 2015, (1−2): 19−25.
[18] WANG J, WOLF R, CALDWELL J, et al. Development and testing of a general amber force field [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2004, 25: 1157−1174.
[19] EL-SAMMAN A, BAERDEMACKER S. "Amide − amine + alcohol = carboxylic acid." chemical reactions as linear algebraic analogies in graph neural networks [J]. *Chemical Science*, 2025, 16: 10895−10908.
[20] MEZA J. Steepest descent[J]. *WIREs Computational Statistics*, 2010, 2(6): 719−722.
[21] POWELL M. Restart procedures for the conjugate gradient method[J]. *Mathematical Programming*, 1997, 12: 241−254.
[22] PARRINELLO M, RAHMAN A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52:7182−7190.
[23] BUSSI G, DONADIO D, PARRINELLO M. Canonical sampling through velocity rescaling[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126: 014101.
[24] HUMPHREY W, DALKE A, Schulten K. Vmd: Visual Molecular Dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14: 33−38.
[25] YUAN S, ZHANG H, YUAN S. Molecular Insights into Cyclodextrin-Adamantane-Modified Copolymer Host-Guest Interactions[J]. *Langmuir*, 2023, 39: 3619−3627.
[26] ZHANG H, ZHUANG X, WANG Y, et al. Viscosity-thickening mechanism of polyethylene isobutyl ether in supercritical carbon dioxide [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025: 137346.

Gelation Mechanism of Hydroxylammonium Nitrate-based Propellants Induced by Polyacrylamide

TONG Rui-jie[1], SUN Zhen-qi[1], ZHANG Heng[2], YUAN Shi-ling[2]

(1. *Inner Mongolia Power Machinery Institute, Hohhot* 010000, *China*; 2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan* 250100, *China*)

Abstract: To explore the gel mechanism of hydroxylamine nitrate-based gel propellant, the molecular dynamics (MD) simulations were employed to investigate the microscopic behavior, final crosslinking configuration, and the hydrogen bonding distribution that influences the stability of the hydroxylammonium nitrate/polyacrylamide (PAM)/methanol/water propellant gel system of PAM molecules. Results show that PAM molecules primarily form interaction nodes through intermolecular hydrogen bonding interactions, further promoting the expansion of molecular chains and the construction of a three-dimensional network framework. As the mass fraction of PAM increases from 2.7% to 10.7%, the number of hydrogen bonds formed between PAM molecules increases from 11.98 to 109. Both Van der Waals force interactions and hydrogen bonding jointly drive a self-accelerating crosslinking process of PAM molecules. The radial distribution of hydroxylammonium groups and nitrate ions in hydroxylammonium nitrate shows a bimodal characteristic. The introduction of PAM weakens the intensity of the first peak, as it reduces local interaction and energy density by forming crosslinking "domains", thereby enhancing the stability of the propellant.

Key words: hydroxylammonium nitrate (HAN); green monopropellants; gelation; viscosity; polyacrylamide (PAM)

CLC number: TJ55; O64 **Document code:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2025096

(责编: 姜 梅)