

固体推进剂及其力学性能的探究

张楚伦¹ 温正城^{1,*}

(1. 杭州电子科技大学理学院, 杭州 310018)

摘要 本研究聚焦于 NEPE 推进剂中固化交联模型的力学性能模拟, 特别是 NPBA 对增强界面相互作用的影响。本文构建了 N100-PEG、N100-NPBA 及 N100-PEG-NPBA-HMX 多层界面模型, 通过动态交联网络模拟和单轴拉伸实验揭示了微观机理。研究结果表明, 增加交联度能够有效提升 N100-PEG 和 N100-NPBA 复合模型的力学性能, 而 PEG 的链长为 5 时表现出最优的力学性能, 富含 CN 官能团的 NPBA 具有优异的力学性能。通过构建三层 NEPE 结构模型, 我们发现适量添加 NPBA 可以显著提高体系的抗拉强度, 同时也会导致脆性的增加, 且较低的温度有助于改善固化交联模型的力学性能。本研究深化了对高能推进剂界面设计理论的理解, 不仅揭示了 NPBA 在增强 NEPE 推进剂力学性能方面的作用机制, 还为 NPBA 分子的设计及其在 NEPE 推进剂配方中的应用提供了重要指导。

关键词 NEPE 推进剂; 分子动力学模拟; NPBA; 界面相互作用; 高能推进剂界面设计
中图分类号: V435 **文献标识码**: A

An investigation of solid propellants and their mechanical properties

ZHANG Chulun¹ WEN Zhengcheng¹

(1. College of Science, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract This study focuses on the simulation of mechanical properties of cured crosslinking models in NEPE propellants, especially the effect of NPBA on the enhanced interfacial interactions. In this paper, N100-PEG, N100-NPBA and N100-PEG-NPBA-HMX multilayer interfacial models were constructed, and the micro-mechanisms were revealed through dynamic crosslinking network simulations and uniaxial tensile experiments. The results show that increasing the cross-linking degree can effectively enhance the mechanical properties of the N100-PEG and N100-NPBA composite models, whereas PEG exhibits the optimal mechanical properties with a chain length of 5, and CN-functional group-rich NPBA has excellent mechanical properties. By constructing a three-layer NEPE structural model, we found that the moderate addition of NPBA can significantly increase the tensile strength of the system, which also leads to an increase in brittleness, and the lower temperature helps to improve the mechanical properties of the cured cross-linking model. This study deepens the understanding of the interface design theory of high-energy propellants and not only reveals the mechanism of NPBA's role in enhancing the mechanical properties of NEPE propellants, but also provides important guidance for the design of NPBA molecules and their application in NEPE propellant formulations.

Key words NEPE propellant; Molecular dynamic simulation; NPBA; Interface interaction; High-energy propellant interface design

1 引言

固体推进剂是一类利用自身化学能, 通过快速燃烧释放高温高压燃气, 为火箭, 导弹等提供推力的

含能材料, 且无需外部氧化剂。其燃料于氧化剂以固态的形式预先混合, 固化成型, 具有结构简单, 可靠性高, 快速响应等优势, 被广泛应用于国防军事和航天领域中。因而, 固体推进剂的研发和生产在我国应

收稿日期: 2025-06-15; 修订日期: 2025-06-18

作者简介: 张楚伦 (2002--), 男, 硕士研究生, 主要从事固体推进剂力学性能研究。

通信作者: 温正城 (1982--), 男, 副教授, 主要从事燃烧模拟计算和新能源技术开发研究, E-mail: wenzc@hdu.edu.cn。

对国防问题,增强军事方面的实力,稳固大国地位,以及宇宙探索,航天航空,具有非常重要的作用。武器系统的高能化和远程化发展需求也对固体推进剂提出了更高的能量水平和更宽的燃烧性能调控范围要求^[1,2]。

硝酸酯增塑聚醚 (NEPE) 推进剂是新一代复合固体推进剂,作为新一代高能复合推进剂,其创新的核心在于发掘了诸如脂肪族聚酯、脂肪族聚醚(如 PEG)等可被硝酸酯有效增塑的合成高分子物质^[3]。NEPE 推进剂自从 20 世纪 80 年代初开始投入使用,目前,美国已将由 PEG、NG、HMX、AP 以及金属燃料 Al 制成的 NEPE 推进剂应用到国防武器中。我国也展开了对 NEPE 推进剂的研究和应用,应用的火箭发动机的结构如图所示^[4]。

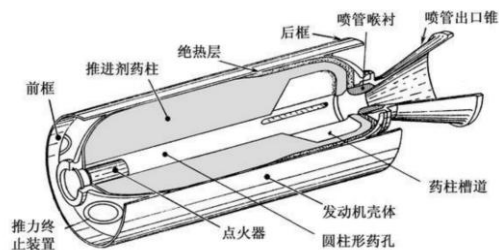


图 1.1 火箭发动机内部结构图

NEPE 推进剂因其优异的性能将在各类国防武器发动机中发挥越来越重要的作用。凭借其高能量密度和优异的燃烧性能,已成为战略导弹及航天运载器的核心动力源,随着化学、材料等学科不断发展以及火箭技术的不断进步,对固体推进剂的性能要求越来越高,高能和优异的力学性能成为复合固体推进剂发展的主要目标。

计算化学以及计算机模拟技术的迅速发展促使越来越多的研究者开始应用计算机模拟技术对固体推进剂的结构、性能和微观反应机理进行研究,以弥补实验手段和理论研究在这方面的一些不足之处^[5]。分子模拟已成为含能材料研究的重要工具。

Kendrick^[6]等人早在 1997 年就通过分子动力学方法,发展特定的力场参数,证明了分子模拟能够准确描述含能材料的关键固态性质。展示了计算模拟在含能材料早期设计阶段,特别是在关联微观结构与宏观性能方面的指导价值。

近年来, NPBA 对固体推进剂的改性效应引发广泛关注。Kim 等人引入了 NPBA 的概念,它是一种含有大量氰基和羟基的中性聚合物。这些高极性氰基与硝胺填料表现出强大的亲和力,使 NPBA 分子能够牢固地结合在填料表面。在实验中已经证

实,在含有 HMX 和极性粘合剂的推进剂中, NPBA 能达到填料增强的效果^[7-8]。王北海^[9]进一步探索了 NPBA 的分子设计策略。Eva Landsem^[10]等人研究 NPBA 在 HMX/GAP/BuNENA 基无烟复合火箭推进剂中的应用,合成了含羟基及甲氧基改性的 NPBA。实验表明,即使低至 0.001wt% 的 NPBA 也能显著提升推进剂的拉伸强度和弹性模量,羟基减少的 NPBA 与传统 NPBA 效果相近,证实反应性基团即可通过与异氰酸酯固化剂作用增强界面粘结。吴文辉团队^[11]通过溶胀比测试和原位拉伸扫描电镜观测,系统研究了 NPBA 对硝胺推进剂界面行为的影响。实验表明 NPBA 能够在 HMX 填料表面形成高模量中间相,显著增强了界面结合能力。然而,传统实验手段难以解析 NPBA 分子构型、官能团配比与界面能量耗散间的定量关系,制约了配方的精准设计,并且如何有效提升界面结合强度并实现力学性能的显著提升仍是研究难点。

分子动力学 (MD) 模拟技术的突破为推进剂研究提供了新范式。该方法通过构建原子精度模型,可动态追踪组分间氢键演化、链段缠结及应力应变分析。张平安^[12]等建立 NPBA/RDX/PEG 多相界面模型,计算界面结合能等力学参数,发现 NPBA 能显著提高推进剂力学性能,发现氰基 (-CN) 与硝胺晶面的结合能相比羟基 (-OH) 提升 28%; La Shi 团队^[13]通过交联网络拓扑分析,模拟构建了聚乙二醇 400 (PEG400) 分别与异氰酸酯 (N100) 等不同固化剂的交联结构模型,模拟了各种组分变化对性能的影响,模拟结果与动态热机械分析 (DMA) 实验的误差小于 5%。

目前,研究主要集中在 NPBA 对 NEPE 推进剂相互作用的整体增强作用上,目前还缺乏对增强机制的详细和深入研究,例如 NPBA 上的哪些官能团增强了界面相互作用。HMX 是 NEPE 推进剂中的典型填料颗粒。揭示 NPBA 与 HMX 的界面增强机制对于准确构建接近现实的复杂固化交联模型和模拟其机械性能至关重要^[14]。本文研究内容主要为理论模拟计算,构建不同的分层模型,采用分子动力学模拟的方法,研究粘结剂不同链长、体系不同交联度对模型力学性能的影响;研究 NPBA 官能团的比例对 HMX 所形成的界面力学性能的影响,最后,使用前面模拟中力学性能表现最优的 NPBA 和 PEG,与 N100 分子进行交联,并使其与 HMX 进行界面分离模拟,并分析界面分离过程的力学行为,得出 NPBA-PEG-N100 交联网络中 NPBA 与 PEG

不同的比例所带来的力学性能的变化。研究结果将深化高能推进剂界面设计理论，为也有助于 NPBA 分子的设计和 NEPE 推进剂的配方。

2 研究方法与细节

2.1 分子动力学模拟方法和力场

分子动力学方法（MD）是一种计算机模拟的实验方法，同时也是一个好用的对象来研究凝聚态系统。该技术不但能够获得原子的轨迹，还可以观察到原子运动过程中的各种微观变化。在本研究中，MD 模拟的建模部分使用 Materials Studio 模拟软件，计算部分是通过大规模原子/分子大规模并行模拟器（LAMMPS）进行的，MD 模拟结果通过 OVITO 可视化^[15]。

分子力场根据量子力学的波恩-奥本海默近似，一个分子的能量可以近似看作构成分子的各个原子的空间坐标的函数，我们可以采用聚合物一致性力场 PCFF 来描述原子之间的共价和非键合相互作用。PCFF 是基于 CFF91 开发的，是一种专门为聚合物或有机材料设计的全原子经验力场，广泛应用于材料科学和生物分子模拟领域，它令人满意地再现了聚合物材料的热机械和相变行为^[16]。

Pcff 数学表达式如下所示，包括由共价键伸缩（E_{bond}）、键角弯曲（E_{angle}）、二面角扭转（E_{dihedral}）以及膺扭曲（E_{improper}）产生的能量。非键相互作用（E_{nonbond}）则涵盖范德华力（Lennard-Jones 势）和静电力，用于描述分子间或远距离原子的吸引与排斥效应（如氢键和离子相互作用）。

$$E_{total} = E_{bond} + E_{angle} + E_{dihedral} + E_{improper} + E_{nonbond} \quad (1)$$

2.2 推进剂组分固化交联模型

通过 MD 模拟，可以有效的研究 NPBA 对 NEPE 推进剂的界面强化作用，模拟体系所需要用的分子结构如图 2.1 所示。整个推进剂模型可以选用粘结剂的聚乙二醇（PEG）和固化剂异氰酸酯（N-100），这两个组分可以通过交联反应形成固化的网状结构。NPBA 分子是由 Kim^[13]等人提出的中性聚合物键合剂，分子结构是由丙烯腈(x)、丙烯酸甲酯(y)和丙烯酸-2-羟基乙酯(z)单体以一定的比例共聚而成^[17]。我们可以选择高能炸药奥克托今（HMX）作为硝胺氧化表面。

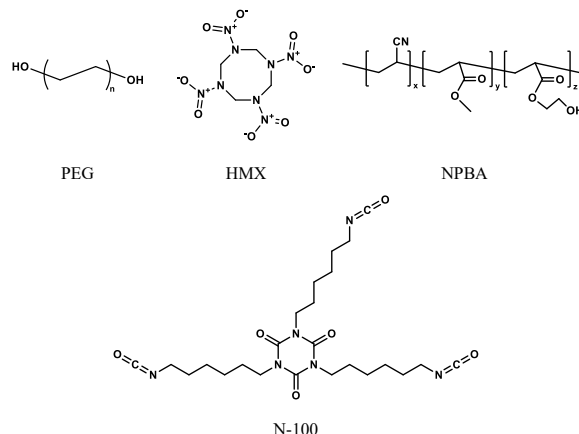


图 2.1 粘结剂、硝胺氧化剂、键合剂和固化剂的分子结构

本文使用的 NPBA 分子是 Kim 等人提出的模型。齐晓飞等人^[18]进一步研究了官能团不同比例的三种 NPBA 与 HMX 的界面作用，结果表明富含-CN 官能团的 NPBA，结构中氰基能够与 HMX 晶体产生较强的非键作用力，能有效增强 NEPE 推进剂总体的力学性能，而带有甲基部分起到的作用较小。所以在接下来的研究中，我们没有加入由丙烯酸甲酯构成的 NPBA(y)结构。

模型的绘制是使用 Material studio 软件先构建 NPBA 的单体，随后使用 Amorphous Cell 模块将若干个 NPBA 链放入模拟势箱中，调整其密度为 1g/cm³，并使用 Confined Layer 设置，让箱子 Z 方向周期性边界上没有分子链的伸出，以便接下来构造多层模型和后续的计算操作。

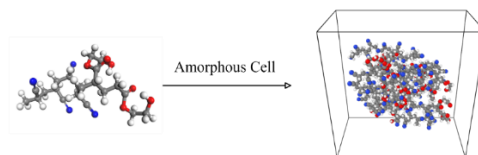


图 2.2 NPBA 分子模型箱的构建过程

氧化剂在固体推进剂中含量占比最大，其性能直接影响到推进剂的能量输出，硝胺类含能氧化剂的研究起步较早，目前已经设计、合成了 RDX、HMX、CL-20 等多种硝胺类含能氧化剂。此外，基于 1,1-二氨基 2,2-二硝基乙烯（FOX-7）也衍生出许多新型硝胺类含能氧化剂^[19-20]。

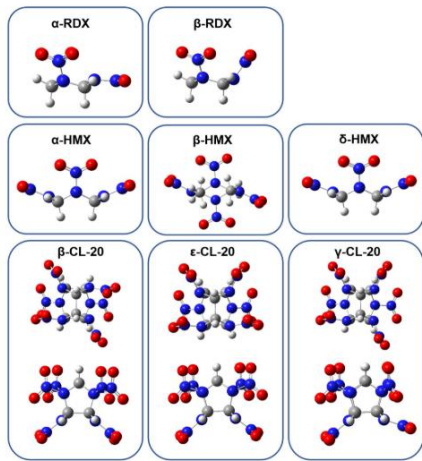


图 2.3 硝胺类含能氧化剂及其构型

RDX（环三亚硝胺）具有高能量、高密度、热稳定性以及与推进剂成分的兼容性。刘欢等人^[21]发现 RDX 作为高能硝胺类氧化剂的引入，显著改变了推进剂的燃烧行为与微观反应机制，适量引入 RDX 可有效提升推进剂的能量密度，改善低温热反应性，并具有降低压强指数的效果，有助于推进剂在高压燃烧条件下实现更平稳的燃烧特性。HMX 在推进剂中的引入，主要用于提升体系能量密度、增强比冲与爆轰性能，同时作为高性能氧化剂部分替代传统组分（如 AP），以实现更优的推进剂性能调控^[22]。HMX 具有多种晶型，其中 β -HMX 在常温下最为稳定、感度最低，广泛作为工程应用中首选形式。Eva Landsem 等人的研究表明，HMX（环四亚甲基四硝胺）作为高能硝胺类化合物，能够显著提升推进剂的能量水平，常被用于制造高能固体推进剂、无烟改性双基推进剂、少烟复合推进剂以及高能低烧蚀的固体发射药等。该研究团队通过合成中性聚合物粘结剂 NPBA，并将其应用于基于 HMX-GAP-BuNENA 的无烟复合火箭推进剂中，为 HMX 在推进剂中的应用提供了重要支持。此外，该研究还探讨了 NPBA 的作用机制，发现其通过增强填料（HMX）与粘结剂（GAP）之间的界面相互作用，提升了推进剂的整体性能^[10]。

CL-20（六硝基六氮杂异伍兹烷）作为高能氧化剂，在 NEPE 推进剂中替代传统 RDX，显著提升了推进剂的能量性能。涂成银^[23]进行的研究可以分为两个方面：一是通过 CL-20 在配方中 40% 的质量占比（与 HMX 共同组成高能炸药组分）直接提高比冲，降低特征信号；二是通过独特的分解机制优化燃烧过程。

下图列出了各硝胺类含能氧化剂的性能指标。

其中，熔点 T_m 为固态氧化剂转变为液态的温度，低熔点氧化剂（如 TNNA, 91°C）利于熔铸炸药加工，但高熔点材料（如 CL-20 202°C）更适用于高温环境武器^[24]。分解温度 T_{dec} 是材料开始化学分解的临界温度。高分解温度的材料表明其热稳定性强，适用于火箭发动机等高温场景。 ΔH_f 是生成焓，是化合物从其元素合成时吸收/释放的能量。负值越大（如 HMX: -74.8 kJ/mol），释放能量越多。单位质量值（kJ/g）直接决定爆炸威力，CL-20 达 0.83 kJ/g，约为 TNT 的 1.5 倍。爆速 D 是爆轰波在炸药中的传播速度，爆轰产生的瞬时压力可以用 p 表征。撞击感度 IS 是引发爆炸所需的最小冲击能量，数值越低越敏感（如 CL-20 为 4 J），摩擦感度 FS 是引发爆炸的最小摩擦力。CL-20 摩擦感度 48 N（低于 RDX 的 120 N）。 Ω 为炸药完全燃烧生成一氧化碳或者二氧化碳时氧含量盈亏值（最常用氧平衡标准）。RDX/HMX 的一氧化碳氧平衡均为 0%，表明其分子结构不含富余氧支持生成 CO，CL-20 为显著正平衡（10.9%），意味其分子内富余氧可促进一氧化碳生成，但实际应用中需通过配方设计抑制 CO 毒性。RDX/HMX 在二氧化碳氧平衡强负平衡说明燃烧易产生碳烟与未完全氧化产物，CL-20 的负平衡显著改善（-10.9%），虽仍缺氧，但较 RDX/HMX 提升 10.7 个百分点，更接近完全燃烧的理想状态。最后的比冲 I_{sp} 是最关键的，单位质量推进剂产生的冲量，决定导弹射程与载荷能力。

Compound	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{dec}/^\circ\text{C}$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta H_f/[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1})]$	$D/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	p/GPa	IS/J	FS/N	$\Omega_{\text{CO}}/\%$	$\Omega_{\text{CO}_2}/\%$	I_{sp}/s
RDX	205	204	1.82	70.3 (0.32)	8 661	32.6	7.0	120	0	-21.6	265
HMX	281	287	1.90	74.8 (0.25)	9 010	39.0	7.0	120	0	-21.6	262
CL-20	202	195	2.04	365.4 (0.83)	9 580	45.2	4.0	48	10.9	-10.9	270

图 2.4 硝胺类含能氧化剂的性能指标

3 固化交联反应的原理与计算过程

3.1 反应原理

N100 固化剂，即多官能度异氰酸酯，具有三个异氰酸酯基团（ $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ）。由于氧和氮原子上电子云密度较大，其电负性较大，NCO 基团的氧原子电负性最大，是亲核中心，可吸引含活性氢化合物分子上的氢原子而生成羟基。碳原子电子云密度最低，呈较强的正电性，为亲电中心，易受到亲核试剂的进攻。当异氰酸酯与醇、酚、胺等含活性氢的亲核试剂反应时， $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团中的氧原子接受氢原子形成羟基，但不饱和碳原子上的羟基不稳定，经过分子内重排生成氨基甲酸酯基。反应如下图 3.1 所示。其中红色

的原子为氧原子，蓝色的原子为氮原子，白色的原子的氢原子。

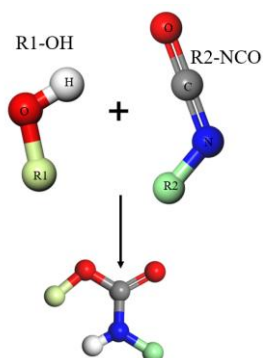


图 3.1 固化交联反应原理

在 NEPE 推进剂中，NPBA 分子和 PEG 分子都具有活性羟基。NPBA 分子在其侧链上具有 1 个及以上的羟基，PEG 分子在其链长的两端各具有一个羟基。在 NEPE 推进剂中，N100 分子能够与 PEG 分子发生交联反应，形成复杂的网络结构，而 NPBA 侧链的羟基也能够交联反应嫁接到这个网络结构中，可以通过先构建 N100-PEG、N100-NPBA 的交联网络双层模型，随后构建含有 N100-NPBA-PEG 的交联网络模型，并对交联模型的界面力学性能进行分子动力学模拟，探究影响其力学性能的一些因素。

3.2 层模型的构建

双层模型的构建是通过交联模拟建立了两种动态交联模型来进行进一步的力学性能分析，一种是 N100 分子与 PEG 分子的交联模型，另一种是 N100 分子与 NPBA 分子的交联模型。通过控制变量的方法改变双层模型中一些可能改变力学性能的成分，可以为三层模型的配方选择提供指导性意见。

以 NPBA-HMX 界面的构建过程为例，图 2.2 已经示意了使用 Material studio 软件先构建 NPBA 的单体，接着随后使用 Amorphous Cell 模块将若干个 NPBA 链放入模拟势箱中。HMX 众多构型中， β -HMX 因其其在环境温度和大气压下具有最高的密度和最大的稳定性而被广泛生产和广泛使用。在 β -HMX 晶体中 (011) 晶面最大，约占比 61.1%，所以在仿真模拟中都会采用 (011) 晶面进行计算分析。因此我们以使用 (011) 晶面为基础建立模型，使用 Material studio 切割晶面并扩胞为周期性超级晶体，其过程如图 3.2 所示^[25-26]。

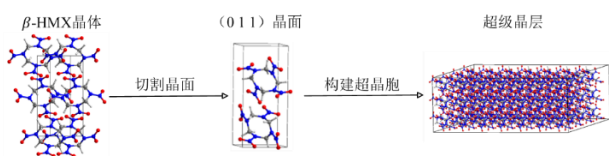


图 3.2 HMX 晶体模型的构建过程

接下来把 HMX 晶体层长宽改成与 NPBA 势箱一致，添加至 NPBA 结构底部，中间留有 5 Å 的真空层即可。构建过程如图所示：

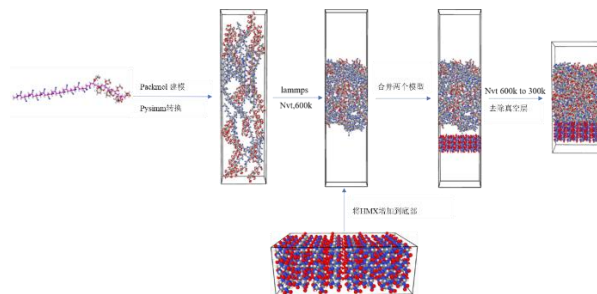
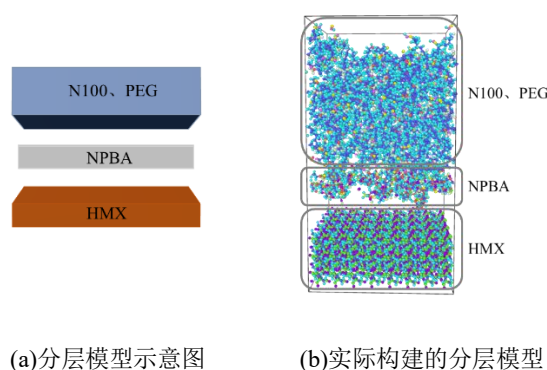


图 3.3 NPBA-HMX 界面的构建过程

在 NEPE 中，中性粘结剂 NPBA 介于 HMX 基底以及 NEPE 其他填料之间，它能与 HMX 基底产生较强的非键相互作用力，同时其侧链上的羟基可以通过固化剂与粘结剂网络利用交联反应结合在一起，形成一个整体，增强 NEPE 推进剂的力学性能^[27]。

三层 NEPE 结构模型的结构示意图如图 3.4a 所示，最底层为作为强氧化剂的 HMX 晶体，顶层则为粘结剂 PEG、N100 交联剂，中间层为 NPBA，作为嫁接的桥梁。构建完成之后，在模拟中将 HMX 设置为刚体，使用 pcff 力场，系综设置为 nvt，温度调整为 300k，弛豫模型中非 HMX 的部分。

使用前文中的动态交联的构建方法，将中间层 NPBA 与顶层的 N100、PEG 部分进行交联，使用前文中的动态交联的构建方法，构建了相对真实的 NEPE 交联模型。



(a) 分层模型示意图 (b) 实际构建的分层模型

图 3.4 分层模型的概念图和实际构建图

3.3 计算流程

建模时力场参数采用使用 pcff 力场的自动参数分配。在构建好模型之后，使用 insight2lammps 工具把结构文件转化为带有 pcff 力场参数的数据文件，可供 lammps 软件进行后续计算。

胡伟^[28]等人通过差示扫描量热计测量，NPBA 链段在 329 K 左右呈现玻璃化转变温度 T_g 。随后他们

使用固体核磁共振全面研究了不同温度和样品处理条件下 NPBA 的结构和动力学性能, 研究表明, NPBA 的主链和侧链在 T_g 以下仍保持相对刚性, 而分子侧链在更高温度下变得柔性。

所以在模拟中, 弛豫操作是先固定 HMX 晶体结构, 将 NPBA 分子整体温度控制在 300K, 在 NVT 系综下, 使用 Nose-Hover 控温器对其进行数百皮秒的平衡弛豫, 压强设置为 1 个大气压。弛豫的过程会发生的情况是 NPBA 分子在分子间作用力的作用下, 紧密附着于 HMX 晶体的上表面。接下来使用弛豫后的模型, 对所有的 N100-PEG 模型执行单轴拉伸, 这里我们还是使用 nvt 系综, 温度设定为 300 K, 并设置应变速率为 $5\text{e-}9/\text{fs}$, 总应变率为 1.0。

张俊杰^[29]等人的研究表明, 采用如图 3.4 所示的应力分离模式, 即界面变形模式, 此种拉伸方式可以确保所得的力学数据和分离行为更为准确, 可以保证界面处的完整分离。拉伸的过程是将 HMX 块体整体以固定的速度往下移动, 固定 NPBA 的非界面部分, 以防止 NPBA 整体被驱动在一起, 通过计算施加在 HMX 上的作用力并处以模拟盒子的 x,y 方向的面积, 得到界面的数据。这种方法经常被用来讨论通过固定固体推进剂本体和不受约束剩余的界面区域来讨论界面粘附强度, 这可以消除推进剂块体在界面张力过程中粘聚变形的影响。

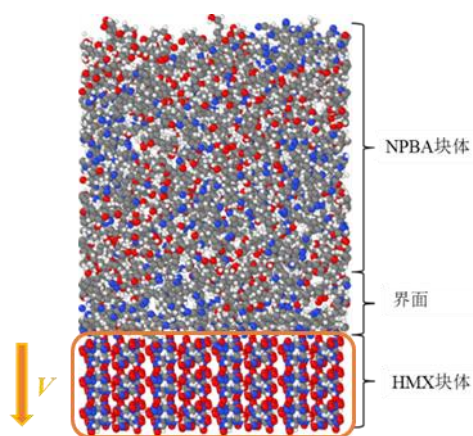


图 3.5 界面分离方式

拉伸结束后, 我们将会输出应力应变曲线来初步研究力学性能。曲线的形状反应材料在外力作用下发生的脆性、塑性、屈服、断裂等各种形变过程。应力是材料单位面积上承受的内力, 应变是指单位长度的伸长量。在最开始的弹性阶段内, 应力与应变呈线性关系, 该阶段的斜率即为杨氏模量。材料若承受越来越大的拉力, 应力会增加到超过比例极限, 所以可以使用材料的屈服强度来确定其抗负载能力。

如果载荷大于屈服强度, 结果将是不需要的塑性变形。在计算机运算时, 通过计算拉伸过程中施加在 HMX 上的牵引力提取界面粘附应力, 并除以截面接触面积, 绘制了应力应变曲线, 通过拟合前半段曲线计算其杨氏模量, 取曲线的最高值, 计算屈服强度。

当聚合物链达到足够的长度时, 它们开始相互缠结, 由此产生的链运动的拓扑障碍被称为聚合物缠结, 在机械性能方面, 缠结在增强韧性方面已被实验证明是特别关键的^[30]。聚合物的缠结分为化学缠结和物理缠结, 物理缠结即聚合物链在由于空间上相互交错所形成的缠结, 化学缠结则是由于聚合物之间形成了化学键导致的聚合物链的缠结。这两种缠结均能在一定程度上增加聚合物的力学性能, 它们受力时所产生的区别在于物理缠结在拉伸的过程中可能被解开, 而化学缠结由于具有化学键的作用, 在拉伸过程中不易解开。

分子的回转半径 R_g 表示分子各部分到分子中心的距离, 代表分子结构的弯曲程度。回转半径越大则说明分子更加伸展, 弯曲程度较小; 回转半径越小则说明分子弯曲程度越大。其计算公式如下:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^N m_i S_i^2 / \sum_{i=1}^N m_i} \quad (2)$$

其中 S 表示分子的回转半径, m_i 表示分子内第 i 个原子的质量, S_i 表示第 i 个原子到分子质量中心的距离, N 表示分子内所有原子的个数。使用 OVITO basic 中 cluster analysis 工具进行可视化并分析分子量排名前 2 的团簇的回转半径在单轴拉伸前后的影响。Zlplus 是用来量化分析聚合物缠结程度的一个工具, 它能够计算分子的回转半径, 分析端到端的距离等各种参数, 并以此来量化计算聚合物体系的缠结程度。

粘附功 W_{ad} 是指在相邻两相界面相互接触时, 能够形成黏附时所需要的能量, 黏附功是表征界面参数的重要参数之一, 界面黏附性能的好坏直接关乎固化交联结构的整体强度及性能。因此, 通过建立黏附功与分子动力学模拟参数的定量关系, 可深入揭示 NPBA 含量对界面黏附性能的调控机制。

使用黏附功指标可以量化在三层模型中, NPBA 在氧化剂表面中的键合作用, 也就是 NPBA 与 HMX 界面之间的黏附强度。该值越大, 表明二者黏附性越强。计算 NPBA-HMX 之间的黏附功公式为:

$$W_{ad} = \frac{\Delta E_{in} \cdot K}{A} \quad (3)$$

其中:

$$\Delta E_{in} = E_{npba} + E_{hmx} - E_{total} \quad (4)$$

式中 W_{ad} 为 NPBA-HMX 界面的黏附功; ΔE_{in} 为 NPBA-HMX 界面间的相互作用能; E_{npba} 为弛豫模拟之后吸附在 HMX 表面上固化交联结构的势能; E_{hmx} 为氧化剂 HMX 的总势能, E_{total} 为整个体系的总能量。 K 为单位换算因子($1 \text{ kcal/mol}=694.7695 \text{ mJ/m}^2$)^[31]。

本文将通过分子动力学模拟系统研究 NPBA-HMX 界面的力学特性。画出应力-应变曲线揭示了材料从弹性变形到屈服的全过程,分析聚合物链缠结现象和计算多层结构的黏附功,来对固化交联模型进行力学性能分析,验证模型选择和配方的准确性

4 展望

随着计算化学与分子模拟技术的飞速发展,分子动力学(MD)已成为揭示固体推进剂微观机理、优化配方设计的关键工具。基于当代研究及当前领域瓶颈,未来研究可重点关注以下方向:

1. 多尺度建模与损伤机制量化

建立融合分子尺度(NPBA 官能团作用、交联网络)与细观尺度(颗粒脱湿、孔洞演化)的多尺度本构模型。通过引入界面损伤函数,定量表征大变形下 NEPE 推进剂的内部损伤(如 HMX 颗粒脱湿、粘结剂裂纹扩展),突破现有模型局限于小应变的不足。结合原位拉伸 MD 模拟与机器学习算法,构建微观缺陷(氢键断裂、链滑移)→细观损伤(孔洞、裂纹)→宏观力学响应的映射关系,实现损伤演化的动态可视化与量化分析。

2. 高效计算范式的创新

最小代表体元(RVE)优化:通过各态历经性分析确定满足统计均匀性与各向同性的最小 RVE 尺寸。以单颗粒相 RVE 尺寸的最大值为基准,显著降低计算量(预计节约 30–50%资源),同时保证精度^[32]。采用图神经网络(GNN)或深度势能(DeePMD)替代传统力场(如 PCFF),在保持量子力学精度的前提下提升计算效率,实现万原子级体系纳秒级模拟的可行性。

3. 界面强化机制的深度探索

官能团动态作用解析:

利用增强采样 MD 追踪 NPBA 中氰基(-CN)与羟基(-OH)在拉伸过程中的动态重排行为,揭示官能团比例对界面能垒的调控规律。

交联网络拓扑优化:

建立交联度-缠结密度-韧性的定量模型,区分化学交联与物理缠结对大变形能耗散的贡献,指导 NPBA-PEG-N100 网络的高韧化设计。

4. 采用多维的计算手段

桑丽鹏^[33]等人采用密度泛函理论,针对推进剂/衬层界面处竞争固化反应展开了详细的机理研究,例如固化剂 TDI、IPDI 和 N-100 参与的不同固化反应。所以可以通过计算固化反应过程中可能出现的基元反应的路径与过渡态结构,确定基元反应的反应速率常数,从而进一步了解 NEPE 推进剂/衬层界面处不同固化反应的差异,为揭示界面粘结的主要反应和 NEPE 推进剂/衬层粘结界面的设计优化提供理论基础。

参考文献

- [1] 李上文,赵凤起,袁潮, et al. 国外固体推进剂研究与开发的趋势 [J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 36-42.
- [2] 李瑞勤,姜一帆,张明,等. 固体推进剂含能燃烧催化剂研究现状与发展趋势[J]. 火炸药学报, 2023, 46(1): 1-15.
- [3] 王显锋,许元刚,陆明. 固体推进剂用含能氧化剂的研究进展[J]. 固体火箭技术, 2025, 48(1): 9-26.
- [4] 庞维强,张教强,国际英,等. 21 世纪国外固体推进剂的研究与发展趋势[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(3): 16-20.
- [5] 苗瑞珍,高晓敏,郝明颇,孟勇. 分子动力学模拟在复合固体推进剂研究中的应用[C]. OSEC 首届兵器工程大会, 2017.
- [6] Chen J, Meng D qian, Zhang P an, et al., 2024. Interactions between a neutral polymeric bonding agent and nitramine explosives and their influencing factors[J]. Energetic Materials Frontiers, 5(3): 248-256.
- [7] Kendrick J, Robson E, Leeming W, et al., 1998. Molecular modelling of novel energetic materials[J]. Waste Management, 17(2): 187-189.
- [8] 沈鸿宾. 含能极性推进剂中加入中性聚合物键合剂的填料增强机理[J]. 固体火箭技术, 1993, (04): 64-73.
- [9] 王北海. 中性聚合物键合剂的分子设计和合成 [J]. 推进技术, 1995, (04).
- [10] Landsem E, Jensen T L, Hansen F K, et al., 2012. Neutral polymeric bonding agents (NPBA) and their use in smokeless composite rocket propellants based on HMX - GAP - BuNENA[J]. Propellants, Explosives,

Pyrotechnics, 37(5): 581-591.

[11] 吴文辉,黎玉钦,张聪,罗明树.中性聚合物键合剂对硝胺推进剂相界面的作用[J].推进技术,2001,(04):337-340.

[12] Zhang P A, Li T Q, Liu S M, et al., 2020. Effects of NPBA on interface interaction and mechanical properties of NEPE propellant: insight from molecular dynamics simulation[J]. Computational Materials Science, 171: 109135.

[13] Shi L, Ren L, Li Y, et al., 2022. A study of the mechanical properties of the NEPE binders by molecular dynamic simulations and experiments[J]. RSC Advances, 12(25): 16319-16328.

[14] Feng Z, Wen Z, Li H, et al., 2024. Mechanism study on the interface enhancement effect of NPBA functional groups on NPBA-HMX[J]. Materials Today Communications, 40: 110052.

[15] Ak İ, Adin H, Arafat A, et al., 2025. Mechanical properties of cu-ni alloys: comparison of experimental and MD simulation approaches[J]. Physica B: Condensed Matter, 700: 416928.

[16] Moon J, Choi J, Cho M, 2016. Programmed shape-dependence of shape memory effect of oriented polystyrene: a molecular dynamics study[J]. Polymer, 102: 1-9.

[17] KIM C S, YOUN H, NOBLE P N, et al. Developement of neutral polymeric bonding agents for propellants with polar composites filled with organic nitramine crystals [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, 17(1): 38-42.

[18] 齐晓飞, 谢五喜, 严启龙, et al. 中性聚合物键合剂与奥克托今的界面作用 [J]. 兵工学报, 2017, 38(10): 1942-9.

[19] 王显锋,许元刚,陆明.固体推进剂用含能氧化剂的研究进展[J].固体火箭技术,2025,48(01):9-26.

[20] Song S, Tian X, Wang Y, et al. Theoretical insight into density and stability differences on RDX, HMX and CL-20[J].

[21] Liu H, Ao W, Hu Q, et al. Effect of RDX content on the agglomeration, combustion and condensed combustion products of an aluminized HTPB propellant[J]. Acta Astronautica, 2020, 170: 198-205.

[22] 田贝贝. HMX 基晶体的结构与热性能的理论研究[D].太原:中北大学, 2019.

[23] Tu C. Investigation of CL-20/NEPE propellant: thermal decomposition, ignition and combustion characteristics[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2025, 70: 106147.

[24] Vo T T, Parrish D A, Shreeve J M. Tetranitroacetimidic acid: a high oxygen oxidizer and potential replacement for ammonium perchlorate[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(34): 11934-11937.

[25] Xu, S. et al. Thermodynamic properties of β -HMX in binary mixed solvent systems and its microscopic mechanisms [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024,412:125836.

[26] ZHANG H-R, XUE Z-H, FU X, et al. Detailed high temperature pyrolysis mechanisms of stabilized hybrid HMX crystals by intercalation of 2D energetic polymer [J]. Fuel, 2022, 324: 124646.

[27] 张林,唐泉,汪越,等. 嵌段型中性聚合物键合剂在 NEPE 推进剂中的初步应用[J]. 化学推进剂与高分子材料,2017,15(6):50-53.

[28] Hu W, Su Y, Zhou L, et al. Molecular dynamics of neutral polymer bonding agent (NPBA) as revealed by solid-state NMR spectroscopy[J]. Molecules, 2014, 19(1): 1353-1366.

[29] Zhang, J., Huang, W., Su, Y., Luo, P. & Shi, L. Unraveling and in-situ observation on the interfacial mechanical behavior of the NEPE propellant reinforced by NPBA via molecular dynamics simulation [J]. Chemical Engineering Science,2024,299:102463.

[30] Wang F S, Kosovsky L M, Krist E C, et al., 2024. Trapped entanglements in polymer networks: formation and characterization[J]. Trends in Chemistry, 2024,6(8): 447-458.

[31] Kisin S, Božović Vukić J, van der Varst P G Th, et al. Estimating the polymer-metal work of adhesion from molecular dynamics simulations[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(4): 903-907.

[32] 韩若寒,付小龙,蔚红建,等. 复合固体推进剂细观力学性能模拟研究进展[J]. 兵器装备工程学报,2024,45(8):290-300.

[33] 桑丽鹏,李慧,闵辉海,等. NEPE 推进剂/衬层界面固化反应机理的理论研究[J]. 固体火箭技术,2024,47(4):493-500.