

文章编号: 1006-9941(2008)04-0446-04

叠氮纤维素结构和溶度参数的分子模拟

黄锐, 姚维尚, 谭惠民

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 为了研究叠氮纤维素(AC)的结构及其与增塑剂的混溶性, 运用分子力学(MM)和分子动力学(MD)法结合COMPASS力场对其结构和溶度参数进行了模拟。结果表明, 模拟得到的红外光谱数据和X射线衍射谱图与实验数据吻合较好; 298 K时叠氮纤维素的溶度参数模拟值为 $20.86 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。预测其与常见增塑剂的混溶性优良次序为: 硝化三乙二醇(TEGDN) > 硝化乙二醇(DEGDN) \approx 丙酮(acetone) > 硝化甘油(NG) > 1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)。

关键词: 高分子化学; 叠氮纤维素; 分子力学; 分子动力学; 溶度参数; 混溶性

中图分类号: TJ55; O63; V512

1 引言

叠氮纤维素(AC)是一种新型含能粘合剂, 国内外对AC的研究主要集中在合成方面, 目前取得了初步的进展^[1-4], 但AC与增塑剂混溶性的表征尚未见公开报道。研究混溶性较为简便的方法是溶度参数法, 但是聚合物溶度参数的测定通常费时费力, 而分子模拟法则简便快捷。分子模拟在分子领域中的应用已到了一个崭新的阶段, 不仅能提供定性的描述, 而且能对高分子体系的一些结构与性能进行定量预测^[5-6]。国内外利用分子模拟技术研究高分子材料已取得了一些成果^[7-11]。

本文利用分子模拟软件Materials Studio, 采用分子力学(MM)和分子动力学(MD)方法^[5]结合适用于凝聚态模拟的COMPASS力场^[12], 对AC和硝化纤维素(NC)的结构和溶度参数 δ 进行模拟, 进而依据 δ 对AC与增塑剂的混溶性进行预测。

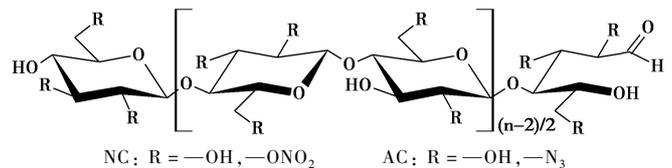
2 模拟原理与方法

2.1 单链结构的模拟

由于计算机硬件和模拟软件的限制, 模拟体系的原子数目有限, 且体系越大, 所需机时越长。但国内外一些研究^[13-14]表明, 即使模拟体系大小有限, 模拟结果仍有较好的参考性。经过一定的摸索, 综合考虑精确度和机时, 本文确定NC、AC的分子量为5000。NC、AC分子结构式见Scheme 1, 据此运用Visualizer模块, 搭建NC(含氮量12.6%)、AC(取代度为1)分子链。

在实际的体系中, 分子链是以稳定的构象即能量较低的构象存在。为得到稳定的构象, 先在COMPASS力场下采用非周期性边界条件, 对初始模型进行MM结构优化, 然后采用NVT系综的MD退火模拟。模拟中范德华和静电非键作用均选用Atom Based方法, 即以体系中各个原子为圆心, 截断距离(cutoff distance)为半径画定截断区域, cutoff distance取 9.5 \AA , spline width取 1.00 \AA , buffer width取 0.50 \AA 。MM优化选用smart minimizer方法, 收敛标准为 $0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。MD退火模拟步骤: 取温度298 K到598 K再回到298 K为一个退火循环, 时间步长为1 fs, 每一温度下的模拟步数为10万步, 采用Anderson恒温器^[15], 每次提高或降低温度间隔为50 K。每一次退火循环结束, 再对结构进行MM优化。这样重复若干次, 直至体系能量基本不再变化, 此时可获得单链的稳定构象, 即最优化单链。

用Discover模块, 通过最优化单链分子的偶极相关函数^[5]计算红外光谱, 得到一系列不连续的基团振动频率及振动强度, 这些模拟的红外数据与实验数据相比较, 可用于验证单链模型的正确性以及力场选择的合理性。



Scheme 1

2.2 无定形结构的模拟

聚合物的性能由其聚集态决定, 故成功模拟无定形结构是模拟计算其性能的关键。首先, 采用3D周期性边界条件, 利用Amorphous Cell模块, 分别将1.1中获得的NC、AC最优化单链堆砌入指定密度的无定

收稿日期: 2007-12-07; 修回日期: 2008-02-29

基金项目: 国家“973”项目(51340010203)

作者简介: 黄锐(1982-), 女, 硕士, 从事新型叠氮粘合剂的分子模拟研究。e-mail: huangruixr@yahoo.com.cn

形单元中,即得到模拟的初始结构。由于高分子构型的多样性,为了得到计算性质有效的平均,建立 10 个构型不同的无定形单元,作为下一步研究的对象。

对上述初始结构进行 MM 优化和 NPT 系综的 MD 退火模拟,以使内应力得到充分的松弛,密度得到优化以接近实际密度。范德华和静电非键作用分别选用 Atom Based 方法和 Ewald^[16] 方法。MM 优化方法和 MD 退火模拟步骤同上一节所述,MD 模拟时选用 Berenden^[14] 控压法。重复若干次 MM 优化和 MD 退火模拟,直至体系能量基本不再变化,即得到 298 K 的最优化密度和最优化无定形结构。图 1 为 NC、AC 最优化无定形结构。利用 Discover 模块模拟其 X 射线衍射谱图,可验证无定形结构模型的正确性。

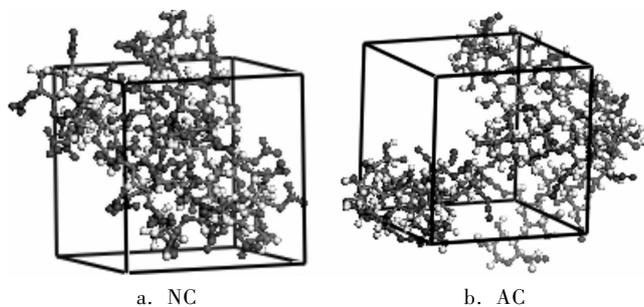


图 1 NC、AC 最优化无定形结构

Fig.1 Amorphous cells after anneal simulation

2.3 溶度参数的计算

利用上节得到的最优化无定形结构,在 298 K 下进行 NVT 系综的 MD 模拟,采用 Anderson 恒温器,时间步长为 1 fs,总模拟步数为 20 万步,其中前 10 万步用于体系平衡,后 10 万步用于采集数据进行统计分析,每 100 步记录一次轨迹文件。以温度的标准偏差小于 15 K 和能量沿恒定值上下波动为平衡判断标准,如图 2 所示,本体系 MD 模拟已达到较好的平衡。针对平衡后的轨迹数据,利用 Analysis 按下式计算溶度参数

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{\text{内聚}}}{V}} = \sqrt{\frac{(E_s - E_b) \times C}{V_c}}$$

其中, $E_{\text{内聚}}/V$ 是内聚能密度, E_s 是单链时的能量, E_b 是同一个链在周期性边界条件存在时的能量, V_c 是以埃为单位的立方格子的体积, C 是单位转换因子。分别对 10 个构型不同的无定形单元进行模拟和溶度参数的计算,所得溶度参数即为这 10 个单元计算结果的平均值。

3 结果与讨论

3.1 单链结构的模拟

图 3a 为 298 K 时 AC 单分子链的初始构象,经 1.1

所述的 MM 和 MD 循环优化后得到图 3b 所示稳定构象,从图可以看出,在进行退火模拟后分子链发生卷曲,以使能量降低,与实际相符。其能量由初始构象 $-452.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降到稳定构象 $-4245.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

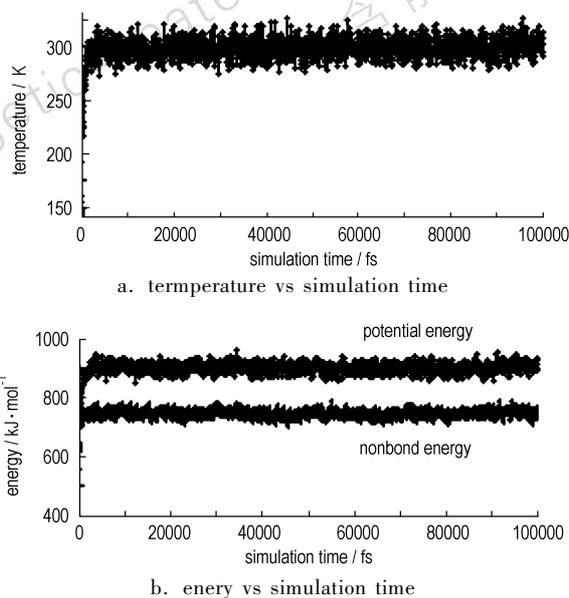


图 2 温度和能量随模拟时间的变化曲线

Fig.2 Profiles of temperature-simulation time and energy-simulation time of AC

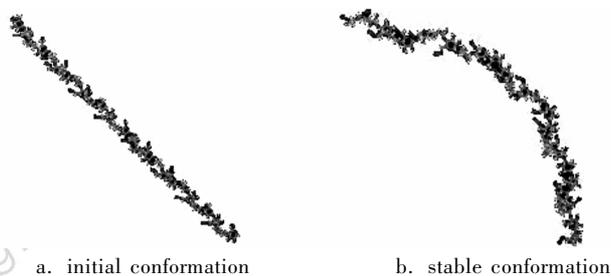


图 3 AC 单分子链的构象

Fig.3 The conformations of single-chain AC

对 AC 最优化单链进行红外表征,得到一系列基团的振动频率及振动强度,由于数据较多,只选择振动强度较大的列于表 1 中,并将相关的文献值列于表中以便比较。

表 1 AC 的红外振动频率

Table 1 IR vibrational frequencies of AC

atom group	simulation/ cm^{-1}	reference/ cm^{-1}
C—O—C	1077	1064 ^[3]
—N ₃	2140	2113 ^[3]
	1429	1456 ^[4]
—OH	3424	3419 ^[3]

由表 1 可看出,通过分子力学模拟得到的叠氮纤维素主要基团的红外振动频率和实验值吻合得较好,—N₃

大约在 2100 cm^{-1} 处有较强振动。这说明单链模型搭建合理,分子力学和 COMPASS 力场对本体系的适用性。

3.2 无定形结构分析

在弹性力学^[17]中,物体中一点的应力状态可用笛卡儿坐标系下9个应力分量所构成的张量式来表示:

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

由于应力张量的对称性 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$,只需讨论6个应力分量。对退火模拟后得到的 AC 最优化无定形结构的内应力进行分析计算(见表2),各个方向的内应力均趋于0,说明模型的内应力得到了充分的松弛。对最优化无定形结构进行 X 射线衍射计算得到如图4所示的谱图,实验测定 AC 的 X 射线衍射谱图与计算得到的谱图很接近, 2θ 值分别为 22.5° ^[3] 和 18.6° 。模拟计算是较理想的情况,而真实样品存在分子量不统一、含杂质等复杂性,从而造成这一偏差,但这一偏差是允许的,在可接受范围内。因此可以判断,退火模拟后得到的 AC 最优化无定形模型正确。

表2 AC 最优化无定形结构的各项平均内应力
Table 2 Average internal stress components of AC

direction	XX	YY	ZZ	XY	YZ	XZ
σ/MPa	0.028	-0.015	0.020	0.014	0.048	0.080

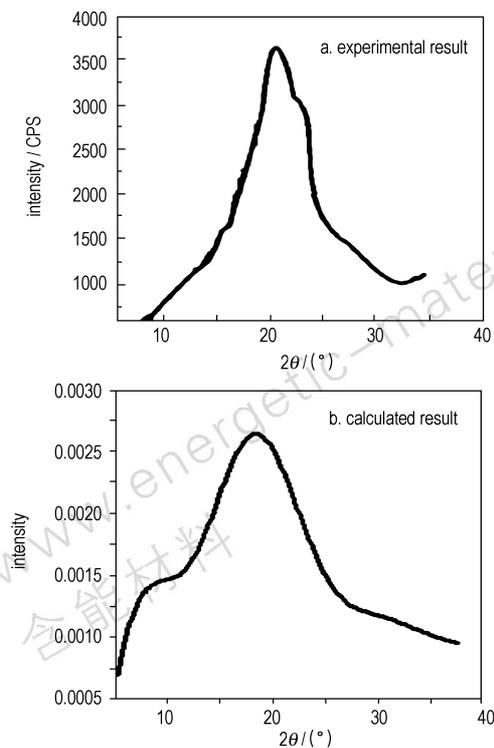


图4 实验测定(a)和模拟计算(b)的X射线衍射谱图
Fig.4 XRD spectra of experimental (a) and calculated (b)

3.3 溶度参数

溶度参数是衡量物质间混溶性的重要物理量,其定义为内聚能密度的平方根。内聚能密度(CED)是零压力下单位体积的液体变成气体的气化能,其大小反映了分子间作用力的大小。由于高聚物不能气化,所以实验手段测定 CED 及溶度参数比较困难,而通过分子模拟计算非常容易。天然纤维素是无定形态和部分结晶组成的聚合物,将其硝化和叠氮化后,会破坏其结晶,主要表现为无定形结构。因此,主要对 NC、AC 的无定形结构进行 MD 模拟,计算其溶度参数 δ ,模拟计算结果和相关文献值 δ' 列于表3中。

NC 溶度参数模拟值为 $19.46\text{ (J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$,与实验计算结果^[18]吻合较好,说明模拟结果可用于本体系的定量分析。AC 溶度参数模拟值为 $20.86\text{ (J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$,大于 NC 溶度参数,说明 AC 的分子间作用力较 NC 强,这是 AC 中—OH 较 NC 多,从而分子间氢键作用力较大所致。NC、AC 与增塑剂的溶度参数差见表4。

表3 NC、AC 的溶度参数

Table 3 Solubility parameters of NC and AC

polymer	$\delta/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$	
	this work	reference [18]
NC	19.46	19.13 ^[1]
AC	20.86	-

Note: 1) The value was calculated on the basis of solubility parameter of 1[#] N and 2[#] NC in the reference [18] by linear interpolation method.

表4 NC、AC 与增塑剂的溶度参数差值

Table 4 Differences of solubility parameters between plasticizers, NC and AC

compound	$\delta/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$	$\Delta\delta/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$	
		NC	AC
acetone	20.2 ^[18]	0.74	0.66
BTTN	23.42 ^[19]	3.96	2.56
TEGDN	21.31 ^[19]	1.85	0.45
DEGDN	21.52 ^[19]	2.06	0.66
NG	23.16 ^[19]	3.70	2.30

根据高分子物理的相关内容^[20]可知,若聚合物和溶剂的溶度参数分别表示为 δ_p 和 δ_s ,则根据 Hildebrand 和 Scatchard 的论点,混合热可由下式得出

$$\Delta H_{\text{mix}} = V_s(\delta_s - \delta_p)^2 \nu_p^2$$

式中, V_s 为溶剂的摩尔体积, ν_p 为聚合物的摩尔体积。混溶性主要取决于混合热 ΔH_{mix} , ΔH_{mix} 越小,混溶越容易。根据上式,若 δ_p 和 δ_s 相差越小, ΔH_{mix} 就越小,则聚合物与溶剂的混溶性越好。因此,可根据溶度参数差值 $\Delta\delta$ 来判断聚合物与溶剂的混溶性。

由表4中溶度参数差值 $\Delta\delta$ 的大小可知,常见增塑剂与NC的混溶性优良次序为:丙酮(acetone) > 硝化三乙二醇(TEGDN) > 硝化二乙二醇(DEGN) > 硝化甘油(NG) > 1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN),这与实验情况^[18]吻合较好,说明了模拟的正确性。同样,依据 $\Delta\delta$ 可以预测增塑剂与AC的混溶性优良次序为:TEGDN > DEGDN \approx Acetone > NG > BTTN。

4 结论

(1) 模拟得到的红外光谱数据和X射线衍射图与文献中实验数据吻合较好,COMPASS力场适用于本体系。

(2) 模拟得到298 K时AC的溶度参数为 $20.86 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$,预测AC与常见增塑剂的混溶性优良次序为:TEGDN > DEGDN \approx Acetone > NG > BTTN。

参考文献:

- [1] Carignan, Gilbert, Everett E. Azidodeoxycellulosenitrate: USP H430 [P], 1988.
- [2] Gilbert, Everett E. Process for making azidodeoxycellulose: USP 4849514 [P], 1989.
- [3] 邵自强,王飞俊,王文俊,等. 叠氮纤维素的均相合成[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 47-49.
SHAO Zi-qiang, WANG Fei-jun, WANG Wen-jun, et al. Homogeneous synthesis of azidodeoxycellulose [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 47-49.
- [4] 邵自强,王文俊,王飞俊,等. 硝化纤维素叠氮甘油醚的制备及表征[J]. 火炸药学报, 2004, 27(1): 36-39.
SHAO Zi-qiang, WANG Wen-jun, WANG Fei-jun, et al. Synthesis and characterization of nitrocellulose azidonitrate glycidyl ether [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(1): 36-39.
- [5] Leach A R. Molecular Modelling Principles and Applications [M]. Beijing: World Publishing Corporation, 2003. 1-2, 165-406.
- [6] Vassilios Galiatsatos. Molecular Simulation Methods for Predicting Polymer Properties [M]. New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [7] 李倩,姚维尚,谭惠民. 叠氮粘合剂与硝酸酯溶度参数的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 370-373.
LI Qian, YAO Wei-shang, TAN Hui-min. Molecular dynamics simulation of solubility parameter of azide binders and nitrate ester [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 370-373.
- [8] 杨华. 高分子体系共混和结晶及正庚烷层在石磨表面熔化的分子动力学模拟[D]. 吉林: 吉林大学, 2005.
- [9] Patricia Gestoso, Jose'e Brisson. Towards the simulation of poly(vinyl-phenol)/poly(vinyl methyl ether) blends by atomistic molecular modeling [J]. *Polymer*, 2003(44): 2321-2329.
- [10] 卢凌彬,黄可龙. 二氧化碳/环氧丙烷/ γ -丁内酯三元共聚物结构与载药性能的分子模拟[J]. 高分子学报, 2007, 9: 802-809.
LU Ling-bin, HUANG Ke-long. Molecular simulation of structure and drug-loading properties of carbon dioxide/propylene oxide/ γ -butyrolactone terpolymer [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2007, 9: 802-809.
- [11] Bunte S W, Sun H. Molecular modeling of energetic materials: The parameterization and validation of nitrate esters in the COMPASS force field [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 2477-2489.
- [12] San D C. Materials Studio 4.2 [CP]. Accelrys Software Inc., 2007.
- [13] 王慧. CF/PPEK复合材料界面微观结构的分子模拟[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [14] Brown D, Clarke J H R. Molecular dynamics simulation of an amorphous polymer under tension. 1. Phenomenology [J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 2075.
- [15] Andersen H C. Dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *J Chem Phys*, 1980, 72: 2384-2393.
- [16] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Lipids [M]. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [17] 陈明祥. 弹塑性力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [18] 任玉立,陈少镇. 关于硝化纤维素浓溶液的研究: 体系溶度参数与相溶性 [J]. 火炸药学报, 1981(1): 9-16.
REN Yu-li, CHEN Shao-zhen. Study on concentrated solution of nitrocellulose: solubility parameters and system compatibility [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1981(1): 9-16.
- [19] Brandrup J. Polymer Handbook [M]. 2nd Edition. New York: Wiley-Interscience, 1974. IV-1-113.
- [20] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990.

Molecular Simulation on Structure and Solubility Parameter of Azidodeoxycellulose

HUANG Rui, YAO Wei-shang, TAN Hui-min

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To investigate the structure of azidodeoxycellulose (AC) and the miscibility of AC with plasticizers, structure and solubility parameters were simulated by molecular mechanics (MM) method and molecular dynamics (MD) method with COMPASS force field. Results show that the excellent agreement is obtained between the simulated and experimental data for vibrational frequencies and X-ray diffraction (XRD) spectra; the simulation value of solubility parameter for AC is $20.86 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ at 298 K. The predicted order of miscibility of AC with plasticizers is: triethylene glycol dinitrate (TEGDN) > diethylene glycol dinitrate (DEGDN) \approx acetone > nitroglycerin (NG) > 1,2,4-butanetriol trinitrate (BTTN).

Key words: polymer chemistry; azidodeoxycellulose; molecular mechanics; molecular dynamics; solubility parameter; miscibility