

编号 072051225



南京航空航天大学

# 本科毕业设计（论文）

题目

航空管道减振涂层材料防水性能的分  
子动力学模拟方法

学生姓名	韩英杰
学号	072051225
学院	通用航空与飞行学院
专业	交通运输（民航维修工程）
班级	2021203
指导教师	陈果 教授

二〇二五年六月



## 南京航空航天大学

### 本科毕业设计（论文）诚信承诺书

本人郑重声明：所呈交的毕业设计（论文）是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的内容外，本设计（论文）不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本设计（论文）所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

作者签名：

韩莫杰

日期：2025年5月18日

## 南京航空航天大学

### 毕业设计（论文）使用授权书

本人完全了解南京航空航天大学有关收集、保留和使用本人所送交的毕业设计（论文）的规定，即：本科生在校攻读学位期间毕业设计（论文）工作的知识产权单位属南京航空航天大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交毕业设计（论文）的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅，可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编论文。保密的论文在解密后适用本声明。

论文涉密情况：

不保密

保密，保密期（起讫日期：\_\_\_\_\_）

作者签名：

韩莫杰

导师签名：

江

日期：2025年5月18日

日期：2025年5月18日

## 摘 要

当前研究发现喷涂水性阻尼涂层的航空管道阻尼性能、力学性能和降噪性能等方面均有所提高，然而在实际应用中，水性阻尼涂层会出现水分扩散引起的涂层结构劣化问题，因此解决水性阻尼涂层材料的防水问题迫在眉睫，为了能够揭示涂层防水性能的失效机理，本文从微观角度利用分子动力学方法对涂层进行了研究，并从宏观角度通过试验对分子动力学计算结果进行了有效验证，本文的研究内容和创新工作为：

(1) 首先本文简单介绍了涂层材料制备关键原料及制备流程，制备了一种绿色环保的防水涂层材料。

(2) 本文通过 MS (Materials Studio) 软件利用聚氨酯 (PU)、聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA)、白云母 (Muscovite) 和航空用铝 (Al) 所制备完成了无涂层模型以及有涂层模型的构建，并基于分子动力学模拟方法对模型进行仿真计算。然后结合水分扩散系数以及材料结合能两种微观指标，结合软件 Origin 对计算结果进行定量分析，以进行涂层材料防水性能的研究以及涂层—基底之间稳定性的研究，从而达到了从微观角度模拟水性阻尼涂层在水分子入侵后出现涂层结构劣化的现象。

(3) 进行了涂层耐盐水试验，从宏观角度定性的验证了涂层遇水会出现结构劣化，证明了分子动力学仿真的有效性及工程实用性。

**关键词：** 航空管道，涂层材料，防水性能机理，分子动力学模拟

## ABSTRACT

Current research has demonstrated significant improvements in damping performance, mechanical properties, and noise reduction capabilities of aviation pipelines coated with water-based damping coatings. However, in practical applications, structural degradation of such coatings induced by moisture diffusion remains a critical challenge. Addressing the waterproofing limitations of water-based damping coatings is therefore an urgent priority. To elucidate the failure mechanisms underlying the waterproof performance of the coatings, this study employs molecular dynamics simulations at the microscopic scale, while macroscopic experimental validation provides rigorous verification of the computational results. The research constitutes innovative contributions through:

(1) This study delineates the core raw materials and synthesis protocol for coating fabrication, developing an environmentally sustainable waterproof coating system through optimized material selection and process engineering.

(2) Utilizing Materials Studio (MS) simulation software, this research establishes atomic-scale models of both uncoated and coated systems, incorporating polyurethane (PU), poly(ethyl methacrylate) (PEMA), muscovite, and aeronautical-grade aluminum (Al). Molecular dynamics simulations were subsequently performed to investigate moisture diffusion dynamics and interfacial binding energies. Quantitative analysis of the computational results was conducted via Origin software, focusing on two key microscopic indicators: moisture diffusion coefficients and material binding energies. This integrated approach successfully simulates the structural degradation mechanisms of water-based damping coatings under water molecule intrusion, particularly elucidating coating-substrate delamination phenomena at the nanoscale.

(3) Conducted saltwater resistance tests on the coating, qualitatively verifying from a macroscopic perspective that the coating shows structural degradation upon exposure to water, proving the effectiveness and practical applicability of molecular dynamics simulations.

**KEY WORDS:** Aviation Pipeline, Coating Materials, Waterproof Performance Mechanism ,Molecular Dynamics Simulation

# 目 录

第一章 绪论.....	1
1.1. 课题研究背景及意义.....	1
1.2. 涂层材料及其防水性能研究现状.....	2
1.2.1. 聚氨酯/聚丙烯酸酯阻尼材料研究现状.....	2
1.2.2. 涂层材料防水性能试验研究现状.....	3
1.3. 分子动力学在材料研究中的应用研究现状.....	4
1.3.1. 分子动力学在水性涂层材料中的研究现状.....	4
1.3.2. 分子动力学在氧化石墨烯中的研究现状.....	5
1.4. 课题研究目的与内容.....	6
第二章 减振涂层材料制备及分子动力学模拟方法.....	8
2.1. 涂层材料的制备.....	8
2.1.1. 试验原料.....	8
2.1.2. 试验设备.....	9
2.1.3. 制备流程.....	10
2.2. 分子动力学模拟方法.....	10
2.2.1. 分子动力学模拟简介.....	11
2.2.2. 模拟软件简介.....	11
2.2.3. 数据分析方法.....	12
2.3. 本章小结.....	12
第三章 基于分子动力学研究的减振涂层材料防水性能研究及试验验证.....	13
3.1. 引言.....	13
3.2. 减振涂层材料水分传输性能的研究.....	13
3.2.1. 模拟方法.....	13
3.2.2. 水分在孔道中传输行为的分子动力学计算.....	21
3.2.3. 涂层的防水机理对比分析.....	28
3.3. 减振涂层材料防水性能试验.....	28
3.3.1. 测试方法.....	28
3.3.2. 结果与讨论.....	29
3.4. 本章小结.....	29
第四章 总结与展望.....	31
4.1. 总结.....	31
4.2. 展望.....	31
参考文献.....	32
致谢.....	34

## 第一章 绪论

### 1.1. 课题研究背景及意义

航空管道是飞机动力系统、燃油系统和液压系统的最重要的结构，其稳定性直接决定了飞机的安全性和可靠性。然而飞机会在飞行过程中受到复杂的外部影响（如气流扰动、发动机振动、起降冲击等），易导致管道系统长期处于高频振动状态。这种振动不仅会导致管道疲劳损伤，裂纹扩展甚至有破裂的风险，还可能因共振效应加剧振动幅值，造成灾难性事故<sup>[1]</sup>。

传统情况下管道减振技术主要依赖机械卡箍、阻尼器或结构优化设计。但是这些方法存在重量增加，安装复杂，维护成本高等局限性。近年来水性阻尼涂层因其轻量化、易施工和优异的减振性能成为研究热点。通过在管道表面喷涂水性阻尼涂层，可以显著降低振动能量传递，提升管道的阻尼性能、力学性能和降噪性能。目前，课题组内已成功利用水性阻尼涂层对航空管道振动进行了明显抑制，研究发现喷涂水性阻尼涂层的航空管道阻尼性能、力学性能和降噪性能等方面均有所提高。

然而水性阻尼涂层在实际应用中面临关键问题：水分扩散从而导致的结构劣化。但由于涂层材料的多孔性和亲水性，水分子易渗入涂层内部，导致聚合物链水解、填料界面劣化，最终引起涂层机械性能下降甚至剥落。这一问题在航空环境中尤为突出。研究表明，涂层防水性能的不足会直接缩短其使用寿命，甚至引起飞机结构的破坏。

由于水性涂层防水性能的关键性来源于内部的微观结构和分子作用力，在分子水平研究下具有一定优势：

- (1) 揭示涂层内部结构和防水机制，理解微观-宏观关系；
- (2) 可以通过调整材料组成、结构设计优化防水性能；
- (3) 密切结合分子动力学、表面化学理论，提高预测能力；
- (4) 减少对环境因素（如湿度、温度）的依赖实验设计相对简单，减少对外部条件的干预；

此外在宏观实验角度下，实验只能够提供整体的信息，因此无法深入了解微观原因；同样也不能调整关键的性能参数（如空隙大小，分子排列），易受到外界环境的影响，无法验证理论模型的合理性，而且宏观实验也需要结合微观分析才能够准确理解结果。

因此，从分子尺度揭示涂层防水性能的失效机理，并通过材料改性提升其疏水性，已成为航空管道减振技术亟待解决的关键课题。

## 1.2. 涂层材料及其防水性能研究现状

随着技术的快速发展，加快了机械的高速、高效的运转，在航空管道系统运行过程中面临着声噪污染、能耗增加以及设备老化等一系列问题，其中最为突出的便是管道内部环境的复杂性导致涂层材料性能下降、漏水现象频发等问题，该研究以航空管道减振涂层材料及其防水性能为核心，分析了减振涂层材料在防水性能方面的特性及应用现状。聚氨酯通常由两个或者多个活泼氢化物通过逐渐的聚合反应从而形成聚合物，由于其氨基甲酸酯（-NHCOO-）结构的存在，使其能在高分子链间形成氢键，并通过微相分离作用，使得聚氨酯具有良好的耐磨性和柔韧性，随着聚氨酯及其涂层的加工技术不断提升，使得聚氨酯材料逐渐成为涂层材料的应用材料之一<sup>[2]</sup>，同时聚丙烯酸酯具有良好的机械性能、耐光性、耐候性、耐腐蚀等，而且其原料的丰富、价格低廉、合成工艺的便利，且其聚合物的涂膜任性好被广泛应用于涂料、建筑、化学等领域。但是单一聚氨酯性能不佳，因此目前将其应用于丙烯酸酯，将二者结合制备成复合乳液，使得这种复合结构的性能得到改善<sup>[3]</sup>，因此涂层材料目前多数采用聚氨酯及聚丙烯酸酯相结合的复合材料。

### 1.2.1. 聚氨酯/聚丙烯酸酯阻尼材料研究现状

现在振动与噪声严重危害到人们的生活和工作，从房屋建筑、装修和汽车等生活方面，到高速列车、地铁、船舶和航空航天等领域，处处都受到振动噪声的影响，因此合理使用阻尼材料来抑制和减弱振动和噪声的影响是非常有必要的<sup>[4]</sup>。阻尼材料是通过将吸收到的声能和机械能，并将其转化为热能耗散掉，以此来减弱振动和噪声。目前，聚合物阻尼材料是最广泛使用的粘弹性阻尼材料。粘弹性是聚合物在变形过程中一个至关重要的特性，当聚合物在交变应力下表现出应变滞后时，粘弹性显现，从而导致滞后现象的出现。因此，聚合物的阻尼机制与其动态机械松弛特性直接相关。当聚合物与振动物体相互作用时，它们不可避免地吸收振动能量并将其转化为热能，从而对振动产生阻尼效果。阻尼性能的大小取决于变形过程中的滞后程度。这种滞后使得聚合物在拉伸-恢复周期中必须克服大分子链之间的内部摩擦阻力，从而产生能源耗散。正是这种在循环变形-恢复过程中的内部能量消耗将机械能转化为热能，从而实现了阻尼效果<sup>[5]</sup>。朱正国<sup>[6]</sup>开发了一种以水性聚氨酯为基体的阻尼涂料，通过添加纳米二氧化硅填料显著提升了涂层的力学性能。张晓君<sup>[7]</sup>也研究出通过乳液共混法将不同  $T_g$  的丙烯酸酯乳液进行共混并加入填料和助剂配制成涂料。



通过动态力学谱结果，可以发现在乳液按照丙烯酸乳液与苯乙烯-丙烯酸酯乳液配比为 40 : 10 共同进行混合时，因此可以拓宽阻尼温域，所得到的使用温度域值能够满足  $T_g$  和室温相同。王颖等<sup>[8]</sup>采用分子动力学模拟研究聚氨酯（PU）以及聚丙烯酸酯（PEMA）材料，经过模拟计算后发现 PU/PEMA 中存在两者氢键：第一种为氨基甲酸酯的氢原子与另一个氨基甲酸酯中羰基所构建的分子内部的氢键；第二种为聚氨酯中氨基的 H 原子与聚甲基丙烯酸酯中的羰基所形成的分子内氢键。结果表明 PU/PEMA 两者混合物，在 PEMA 比例的增加时，混合物中氢键总数呈上升趋势，而且氢键类型由上述第一种氢键类型逐渐过渡到第二种氢键类型，慢慢的第二种氢键成为关键的结构，氢键的产生与裂变的整个过程能够将整个体系的能量大幅提升，从而能够加强整个混合物体系阻尼性能。Zhang 等<sup>[9]</sup>研究基于实验和分子动力学（MD）模拟研究了聚氨酯（PU）对沥青高温和低温性能的改性机理。使用原位聚合法制备 PU 改性沥青。通过一系列实验室测试研究了含有各种 PU 含量的沥青的高低低温特性。沥青分子模型、PU 分子模型和 PU-沥青混合料系统使用软件进行建模。基于合理的模型，使用 MD 模拟研究了 PU 含量对高温下沥青物理模量和分子运动的影响。利用软件获得不同掺量 PU 改性沥青的玻璃化转变温度，并利用自由体积理论和分子扩散运动解释 PU 掺量对沥青低温性能的改善机制。结果表明，PU 可以有效改善沥青的高低低温性能。PU 对沥青的物理模量有显著的积极影响，随着 PU 含量的增加，这种影响变得更加显著。此外，PU 可以与沥青形成紧密结构，增加沥青系统的稳定性。自由体积确保 PU 分子在沥青中的自由移动，使 PU 能够均匀地分散在沥青中。马驰等<sup>[10]</sup>改性炭黑掺杂聚氨酯/聚乙基甲基丙烯酸酯（M-CB@PU/PEMA）复合材料通过两步法合成。研究了 M-CB 含量和分散对复合材料阻尼性能、热稳定性和介电性能的影响。利用分子动力学模拟分析了 M-CB 掺入后复合材料中径向分布函数和相对自由体积等参数的变化。结果表明，添加 M-CB 提高了复合材料的阻尼性能、热稳定性和介电性能。当 M-CB 的质量分数达到 5.0%时，M-CB 在 PU 基体中的分散效果最佳，损耗因子为 0.44，与纯聚合物相比，初始分解温度提高了 20.51°C。在 5.0% M-CB 含量下，复合材料的结合能增加了 235.48 kJ/mol，而相对自由体积达到了最小值。改性炭黑的加入使聚合物链更紧密地堆积，并增强了分子间的结合力，从而改善了复合材料的阻尼性能。

### 1.2.2. 涂层材料防水性能试验研究现状

防水性能研究目前一方面是基于试验对涂层材料防水性能的测试研究，另一方面是通过改进材料来提升防水性能。满海双和廖国胜<sup>[11]</sup>采用扫描电镜（SEM）观察了不同细度的重质碳酸钙（GCC）和粒化高炉矿渣粉（GS）以不同比例双掺时制备的涂层表面，发现

GCC/GS 的细度及双掺比例会对改性沥青防水涂料的性能产生显著影响。陈克琴<sup>[12]</sup>采用半连续滴加工工艺合成了系列苯丙乳液，通过研究了乳液玻璃化温度和乳化剂用量对防水涂料的影响，发现乳化剂的类型会对吸水率产生明显影响，相较于阴离子乳化剂 DB 45，能够提升漆膜的吸水率。石丹丹<sup>[13]</sup>通过硅烷/氧化石墨烯进行改性的复合乳液研究以及改性后的复合乳液对泡沫混凝土防水性能的影响，发现模型中氧化石墨烯与 C-S-H 以及 Os-Ca-O 这两化学键能够形成稳定的离子键，同时硅烷与 C-S-H 有氢键，因此这三个离子键紧紧相互连接，从而形成很强的空间关联性，进一步导致水冲刷硅烷的数量大幅减少，所以疏水烷基最多，水侵入速度最慢，疏水效果最好。YUHUA YIN 等<sup>[14]</sup>通过自乳化法成功制成了一种新型且绿色环保的水性聚氨酯-聚丙烯酸酯在十八胺-氧化石墨烯改性后所得的 (ODA-GO/WPUA) 乳液，水性聚氨酯-聚丙烯酸酯 (WPUA) 是一种柔韧、高弹性的多功能聚合物，但是所得的 WPUA 薄膜存在机械缺陷以及防水性的稳定性问题，YUHUA YIN 等团队研究了另一种材料-石墨烯，通过引入石墨烯可以改变改性 WPUA 的物理和化学性质，提高原始 WPUA 薄膜的防水性能和机械性能。

### 1.3. 分子动力学在材料研究中的应用研究现状

分子动力学模拟 (MD) 是一种通过计算机模拟体系中分子随着时间变化而改变运动状态的一种理论研究方法，分子动力学模拟随着不断地改变，可以让我从微观角度发现宏观角度难以察觉的状态和信息，能够更加清楚地了解微观变化及分子运动的状态和轨迹，也可以根据计算数据，通过分析软件可以得到体系变化的具体结果，同时可以解决宏观试验上遇到的困难<sup>[15]</sup>。

#### 1.3.1. 分子动力学在水性涂层材料中的研究现状

水性涂层材料因其以水作为分散介质，能够显著降低有机溶剂的使用，具有安全环保、节约资源的优点。此外，水性涂料对材质表面的适应性好，拥有良好的涂层附着力，施工方便，工具可以直接用水清洗，无需消耗清洗溶剂，逐渐在市场中占据主导地位。

Zhou 等<sup>[16]</sup>通过分子动力学模拟研究低浓度水在聚氨酯涂层中的扩散，发现孔隙的不同，水分子的扩散系数不同，空隙 > 10% 时，水分子扩散系数上升。张海涛<sup>[17]</sup>从分子动力学模拟角度出发，结合材料结合能计算聚合物和水分子以及基底界面的相互作用力，经分析软件完成了能量饱和吸水率之间关系的拟合计算；研究了水分子扩散系数的变化是否与聚合物内部氢键作用有关，能够为后续研究做准备。Wu 等<sup>[18]</sup>基于一种水性聚氨酯 (WPU) 与商用水性聚丙烯酸酯 (SETAQUA 6754) 混合制备的水性聚氨酯/聚丙烯酸酯 (WPUA)

乳液，同时乳液与吸声聚酯纤维（PFs）开发了一种 PF/WPUA 阻尼涂层，团队利用分子动力学模拟计算后，表明商用水性聚丙烯酸酯的添加，在组分比例、交联度和分子侧链长度的变化调节了玻璃化转变温度、氢键和自由体积，从而改善了 WPUA 乳液的  $\text{Tan } \delta$  值和阻尼温度范围。Cui 等<sup>[19]</sup>合成了一种可交联的氧化石墨烯（GO）并用作水性聚氨酯（WPU）复合涂料的增强材料，以改善防腐性能。聚碳二亚胺（PCD）被选为水性聚氨酯（WPU）的交联剂，以改性氧化石墨烯（GO），从而产生三种不同的功能化石墨烯构象：葡萄簇、网络和尾状构象，这些构象主要随着 PCD/GO 比的变化而变化。通过实验和分子动力学模拟研究了 PCD/GO 比、功能化石墨烯构象和石墨烯层的分散状态之间的关系。功能化石墨烯具有尾状构型，可以与 WPU 分子在界面上交联。电化学阻抗谱数据显示，在浸泡 120 天后，含有 0.2 wt% 可交联石墨烯的 WPU 涂层保持了最大阻抗模量为  $10^9 \Omega \text{ cm}^2$ ，没有任何减少。这种卓越的抗腐蚀性能归因于分散良好的石墨烯层的屏障效应、功能化石墨烯/WPU 界面上的交联结构以及涂层增强的防水性。Chen 等<sup>[20]</sup>将氧化石墨烯（GO）引入环氧树脂（EP）中，制备 GO/PVB/EP 复合涂层。通过接触角和电化学实验研究了复合涂层的疏水性和抗腐蚀性能。实验数据表明，接触角为  $60.43^\circ$ ，PVB/EP 涂层的耐腐蚀性达到 84.03%。添加 0.89 wt% GO 后，复合涂层的耐腐蚀率达到 92.57%，比 PVB/EP 涂层高 8.54%，接触角达到  $114.66^\circ$ 。此外，提出了构建的 GO/PVB/EP 涂层分子动力学模型，并分析了 GO 的排水和防腐性能。由 GO 单层的堵塞，GO/PVB/EP 层中的有效水分子穿透表面积小于 PVB/EP 层中的水分子渗透表面积。由于 GO/PVB-EP 层的接触角与 PVB/EP 涂层的小接触角相遇，因此 GO/PLB/EP 涂层由于 PVB/EP 涂层具有很高的耐腐蚀性。

### 1.3.2. 分子动力学在氧化石墨烯中的研究现状

氧化石墨烯（Graphene Oxide, GO）是石墨烯经过氧化反应后生成的一种复杂化合物，经过氧化后，氧化石墨烯上含氧官能团的引入使得性质相较于石墨烯更加稳定，能够改善石墨烯与其他材料的相容性以及反应活性。因此氧化石墨烯在能源、生物医学和复合材料等各个领域具有巨大潜力的应用前景<sup>[21]</sup>。

黄立新等<sup>[22]</sup>通过分子动力学模拟来研究氧化石墨烯改性沥青界面力学性能，利用 MS 软件建立氧化石墨烯沥青复合材料模型，进行模拟计算发现含氧官能团中羧基占比越高，GO-沥青界面应力最大值就越小，相对于羟基来说，羧基的亲水性比较弱，所以 GO-沥青界面的粘结性能随着羧基的比例增加而降低。段玉莹<sup>[23]</sup>选用异丁基三乙氧基硅烷（IBTS），通过氧化石墨烯（GO）对其进行改性，制备得到 IBTS/GO 复合乳液，利用分子动力学模

拟的方法将宏观性能和微观本质连接起来，宏观方面进行实验提供建模依据，然后通过分子动力学探索分子的行为，结果发现氧化石墨烯（GO）的引入可有效降低水泥基材料的表面能，从而增强其疏水性。Fan 等<sup>[24]</sup>为了研究氧化石墨烯在水泥-多壁碳纳米管重要的水化加速期的水化产物和层间应力传递的作用，通过分子动力学模拟探讨其微观结构，水化机制和层间应力传递，结果发现 GO 层的存在显著增加了层间应力传递和键角（与键能成正比），同时减少了键长（与键能成反比）。另外分子动力学模拟进一步验证了纤维与水泥基体界面之间的 GO 显著增强了应力传递，缩短了键合长度，并增加了界面能。Deshpande 等<sup>[25]</sup>主要为了研究环氧树脂复合材料的应用，发现脆性环氧树脂基体通常是主要的失效点，但是可以通过优化聚合物组合以最大限度地提高分子间相互作用或引入填料来实现基质增强。虽然粘土、橡胶、碳纳米管和纳米片等纳米填料可增强机械性能，但它们会导致团聚、空隙和载荷传递不良等问题。量子点是最小的纳米填料，具有更高的分散性和促进分子间相互作用的潜力，同时增强刚度、强度和韧性。本研究采用分子动力学模拟设计石墨烯量子点（GQD）增强环氧树脂纳米复合材料。通过用羟基羟基、环氧化物、羧基和混合化学功能化 GQDs，系统评价了它们对纳米复合材料机械性能的影响。结果表明，羟基官能化 GQD 提供最佳性能，刚度和屈服强度分别提高了 18.4% 和 56.1%。结构分析显示，这些 GQD 提供了紧密堆积的分子构型，导致自由体积减少。Miriam 等<sup>[26]</sup>研究探讨了小型铜氧化物（CuO）簇如何与不同的石墨烯基材料相互作用，采用分子动力学（MD）模拟。研究的主要目的是了解石墨烯氧化以及聚乙二醇（PEG）链修改石墨烯表面如何影响这些相互作用的强度和动态性。所使用的分子模型包括原始石墨烯（PG）、低氧化石墨烯氧化物（GOL）、高氧化石墨烯氧化物（GOH）和（PEG）修饰石墨烯氧化物（GOH-PEG）。模拟结果显示，簇的扩散行为随每种石墨烯材料的表面特性而变化。具体而言，PG 表面的簇表现出较高的移动性，而功能化表面，特别是 PEG 修饰的 GO，因更强的相互作用显著限制了簇的移动性。这些发现与计算的相互作用能量相关联，显示出簇的动态性增加与相互作用能量降低有关。对时间均方位移（MSD）的分析巩固了这些结论，揭示出簇表现出亚扩散行为，这是一种在限制粒子位移的环境中运动的特征。本研究提供了影响金属纳米簇在石墨烯基材料上相互作用和动态行为的分子机制的重要见解，这对于推动生物医学应用中新型高效材料的应用至关重要。

#### 1.4. 课题研究目的与内容

针对目前水性阻尼涂层会出现水分扩散引起的涂层结构劣化的问题，为了能够揭示涂

层防水性能的失效机理，本文从微观角度利用分子动力学模拟方法对涂层进行研究，并从宏观角度通过试验对分子动力学计算结果进行有效验证。

课题主要研究流程图如图 1.1 所示，课题主要内容如下：

第一章，主要概述此论文的研究背景及意义，分析目前航空管道减振涂层发展和涂层的防水性能研究，以及分子动力学在涂层防水性能研究中的作用。

第二章，第一部分介绍试验材料及研究方法；第二部分介绍了分子动力学模拟方法以及课题所用软件的介绍和数据分析方法的介绍。

第三章，本章节对减震涂层材料防水性能机理进行了研究，解释了防水性能机理和水分子传输之间的必然联系，并从结合能定量计算涂层稳定性和水分子扩散速率定量计算防水性能两个方面进行对比分析，揭示了涂层的防水机理。最后进行了减振涂层的防水性能试验，验证了分子动力学仿真方法的有效性。

第四章，对论文工作的总结以及对后续工作进行了展望。

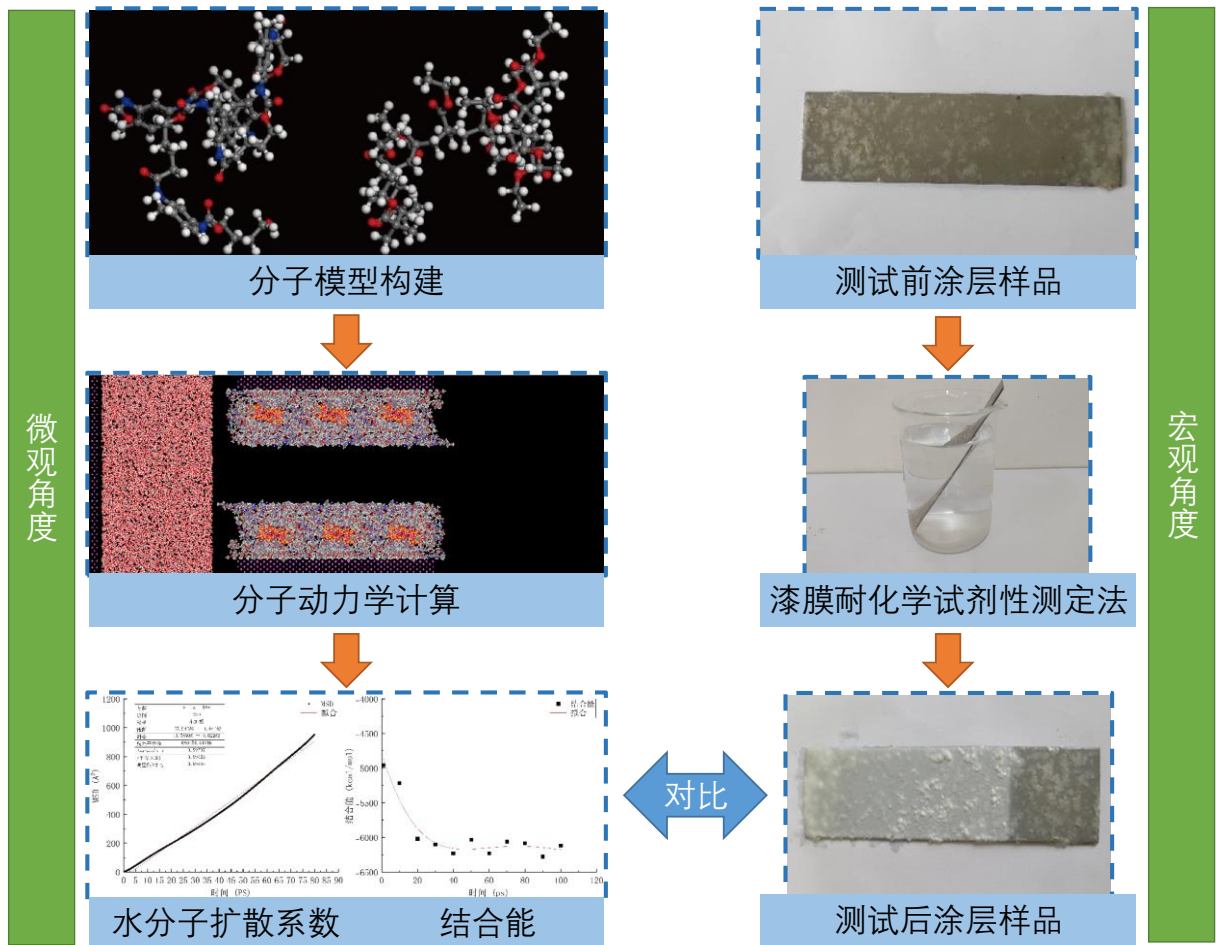


图 1.1 研究流程图

## 第二章 减振涂层材料制备及分子动力学模拟方法

### 2.1. 涂层材料的制备

航空液压管道减振涂层是由乳液、填料以及多功能助剂等制备而成，其中填料的选择非常关键，其成分、含量以及尺寸对于涂层材料的阻尼性能影响非常大。涂层制备工艺是制备涂层的另一个关键，较好的工艺能够保证涂层一次成型且能够优化其外观形貌等参数。此外，恰当的性能表征方法能够反映出涂层材料的各种性质，是优化涂层材料配方及制备工艺的必然选择。

#### 2.1.1. 试验原料

基于课题组早期研究成果<sup>[27]</sup>，本试验所需材料如表 2.1 所示，材料的性质指标如表 2.2 所示。本实验首选的乳液材料为丙烯酸聚氨酯复合乳液，其作为高分子材料具有优良的耐化学性能、耐候性能已经高附着力等优点。同时在振动产生时，高分子链段和高分子链段间会产生相互摩擦，将吸收的部分机械能以热能的形式释放出去，起到一定减振作用。溶液采用去离子水，保证实验结构不受离子影响。填料采用云母粉，能够大幅提高材料整体的阻尼性能。水性消泡剂采用硅聚醚，其具有较好的消泡和抑制起泡的作用。多功能助剂采用聚氨酯流变改性剂，能够让材料具有不错的流平、流动和增稠的效果。分散剂采用聚羧酸钠盐，成膜助剂采用醇酯十二。材料自身 VOC（挥发性有机化合物）含量为 0，材料不含有苯和二甲苯等挥发性有机物，符合环保安全绿色的需求。

表 2.1 减振涂层试验原料

类别	乳液	溶液	填料	水性消泡剂	多功能助剂	分散剂	成膜助剂
材料	丙烯酸聚氨酯	去离子水	云母粉	硅聚醚	聚氨酯流变改性剂	聚羧酸钠盐	醇酯十二

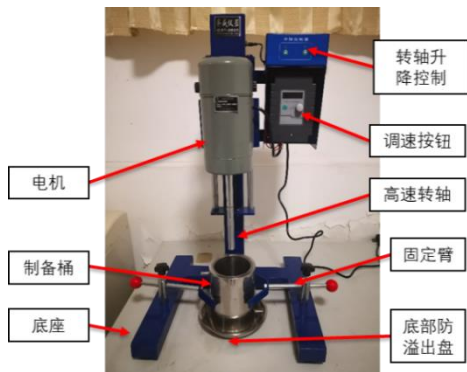
表 2.2 减振涂层试验原材料性质指标

材料	外观	性质
丙烯酸聚氨酯	乳白色液体	水性；pH 7.0-8.5；成膜温度为 10°C
去离子水	无色透明液体	纯水
云母粉	白色片状固体	尺寸分别为 10 目、40 目、400 目
硅聚醚	乳白色粘稠液体	固体含量为(24.0±1.0)%；pH6.5-8.5
聚氨酯流变改性剂	浑浊液体	固体含量为 (19.0-21.0)%；良好的流平性
聚羧酸钠盐	淡黄色透明液体	固体含量:(24.0~26.0)%；pH:10.0-10.5
醇酯十二	无色透明液体	沸点:255°C；冰点:-50°C

### 2.1.2. 试验设备

试验研究将采用高速搅拌的方法制备绿色减振涂层材料，该方法在本试验中的有点在于第一点是能够对样品进行快速并且均匀的分散，能够有利于多种添加材料以及涂料的均匀混合；第二点是能够对流程进行简化，同时试验的设备也能够较易获取。本试验采用的是高速搅拌机，其转速能够达到 8000r/min，配备转轴升降控制器以及调速装置，可以根据实际需求通过电机调节升降转轴以及转动速度，另外，还配备了专用的制备桶以及底部防溢出盘等。

此外,本试验还需具备干燥箱、电子天平、烧杯、玻璃棒、胶头滴管等实验仪器，如图 2.1 所示。干燥箱是用于减振涂料的固化，干燥箱可以在一定范围内调节温度，能够减少涂层固化的时间。电子天平用于各种材料以及填料的称量，保证试验材料的配比。烧杯和胶头滴管以及玻璃棒等用于涂层材料过程制备。



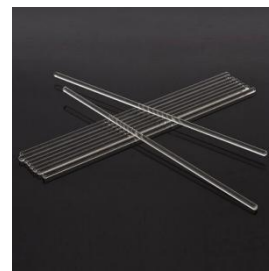
(a) 高速搅拌机



(b) 电子天平



(c) 干燥箱



(d) 玻璃棒



(e) 胶头滴管



(f) 烧杯



图 2.1 试验设备

### 2.1.3. 制备流程

#### 2.1.3.1. 试验样品制备

片状样片采用统一规格的铝片,该铝片尺寸为  $150\text{mm} \times 60\text{mm} \times 1\text{mm}$ ,质量为 25.2 克;

#### 2.1.3.2. 试验涂料制备

原材料称量配比:按照试验设计配比,通过烧杯、电子天平等仪器精准称量去离子水、丙烯酸聚氨脂、多功能助剂以及填料等。此外,各种助剂的添加比例要准确,才能最大程度的优化减振涂料的各项基本性能。

水性乳液配制:室温下,将称量好的去离子水以及丙烯酸聚氨脂乳液依次加入专用的制备桶中,开启高速搅拌机,将搅拌速度设置为  $800\text{r}/\text{min}$ ,搅拌时间设置为  $15\text{min}$ ,使得去离子水和丙烯酸聚氨脂乳液充分混合均匀。

填料分散混合:等待去离子水和丙烯酸聚氨脂乳液充分混合均匀后,依次将称量好的填料、消泡剂以及分散剂添加入制备桶,将搅拌速度加快至  $8000\text{r}/\text{min}$ ,搅拌时间设置为  $40\text{min}$ 。

多功能助剂与成膜:在填料分散混合完成后,通过观察涂料状态,加入一定量的多功能助剂以及成膜助剂,降低搅拌速度为  $800\text{r}/\text{min}$ ,搅拌时间设置为  $15\text{min}$ ,最终可得到减振涂料。

制备流程如图 2.2 所示

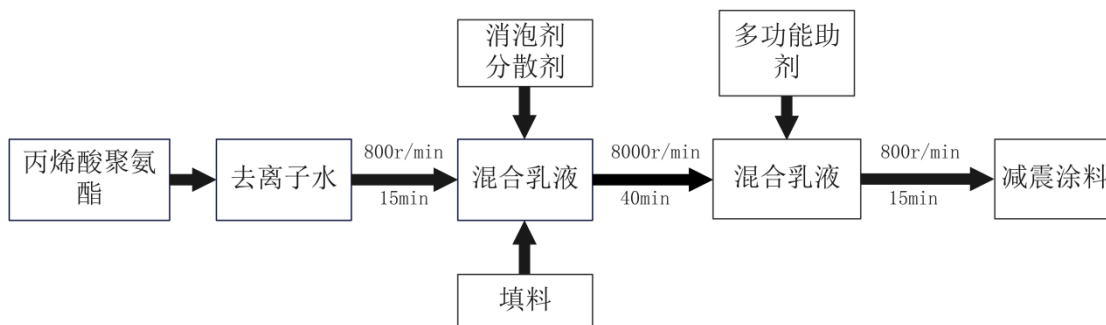


图 2.2 绿色减振涂料制备工艺流程

## 2.2. 分子动力学模拟方法

随着科学技术的飞速发展,材料科学在各个领域的应用越来越广泛,从电子信息、生物医学到能源储备方面,都对高性能材料提出了更高的要求。在这种过程中,传统的实验方法虽然能够提供宏观性质的数据,但是对于分子或晶体的微观行为及其相互作用机制,



却往往难以获得深入的理解和控制。目前分子动力学模拟（MD）作为一种高效的计算工具，在材料研究中发挥了越来越重要的作用<sup>[28]</sup>。

### 2.2.1. 分子动力学模拟简介

分子动力学模拟（MD）作为计算化学领域的核心工具，其核心思想是通过计算分子的位置、速度和力，以描述分子之间的相互作用和系统内的能量状态变化<sup>[29]</sup>，以及通过数值方法追踪粒子体系的动态演化过程，现已成为揭示微观机理的重要研究手段。该方法基于经典力学框架，通过牛顿运动方程，以 PS 级时间步长记录每个原子的轨迹信息，为实验观测提供理论补充。核心算法体系包括分子力学（MM）、蒙特卡罗（MC）、分子动力学（MD）等，这些方法均以分子或分子体系的经典力学模型为基础。实际应用中，该方法展现出跨学科研究价值。这一技术最初应用于液态分子的研究，但随着计算机性能的提升以及算法的优化，其应用范围逐渐扩展到材料、化工、生物分子等复杂系统的研究。

### 2.2.2. 模拟软件简介

本文所使用的模拟软件为 MS（Materials Studio），MS 是由 Accelrys 开发的具有多尺度跨平台技术，专为材料科学、化学研究的一款分子动力学模拟计算软件。目前软件被广泛应用于石化、化工、制药、航空航天等工业领域。MS 软件的核心功能包括量子化学计算、分子动力学模拟、聚合物研究等，该软件能够让我们更加方便的建立三维结构模型，并对各种晶体、无定型以及高分子材料的性质以及相关过程进行深入研究带来帮助，同时多种先进算法的总是应用也使得 MS 成为一种强有力的模拟工具，无论是结构的优化，性质的预测以及复杂的动力学模拟和量子力学计算，都能够通过软件来获得切实可靠的数据以及运动轨迹的模拟结果。

#### （1）软件模拟过程：

明确所需建立的模型：选择模拟方法（分子动力学），然后根据所要求以及材料结构建立模型，选择正确的分子结构，长度，数量等。

设定初始条件：对初始模型进行参数设置，通过选择力场和参数，设置模拟条件（如温度、压力等）生成模拟。

结构优化：模型优化需要多次进行修改已达到所要求，如调整原子的位置、键角、键长等几何参数，确保模型结构符合已知数据或实验结果。

动力学模拟运行：根据优化后的模型设置系综（NVT/NPT）、温度、时间步长、总模拟时间（ps-ns 级），运行模拟。

数据分析：观察分子运动情况，进行动力学行为分析以及通过可视化工具观察动态轨迹，然后通过模拟分析所得数据，可以得到模型的各种性质，如温度、密度、能量、体积等。得到的数据可以通过分析软件进行汇总可以更加详细，如分析工具 Origin 等。

### 2.2.3. 数据分析方法

本文主要采用水分子扩散系数以及材料结合能来进行描述。具体方法如下：

#### 2.2.3.1. 扩散系数

水分子扩散系数是描述水分子基于单位时间内，通过单位面积的膜的扩散通量与是分子浓度的比值，这个系数是描述水分子在材料中扩散能力的重要参数，系数值越大，表示水分子在这些材料中的扩散速度越快，防水性能越差；系数值越小，表示水分子在这些材料中的扩散速度越慢，防水性能越好。本文主要通过对水分子进行 MSD 分析，计算出水分子的扩散系数，从而定量比较疏水性能，其水分子扩散系数计算公式为：

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

#### 2.2.3.2. 结合能

结合能是物质内部的相互作用能，是用于描述分子、原子、离子等为微观粒子之间的结合能。在化学中，结合能是表示化合物中原子之间的相互作用力，是保证化合物结构稳定的重要因素。本文主要通过计算各个阶段（ps）中涂层材料和铝金属基底之间的吸附能大小，定量确定涂层材料和铝金属基底之间的稳定性，结合能数值负值表示界面稳定，正值表示界面容易剥离，其计算公式为：

$$E_{\text{int}} = E_{A-B} - (E_A + E_B) \quad (2-2)$$

其中， $E_{A-B}$  为 A 与 B 组合体的总能量， $E_A$  为组合体中单独 A 的能量， $E_B$  为组合体中单独 B 的能量。

## 2.3. 本章小结

针对航空管道减振涂层制备技术及性能表征进行了讨论与分析，从试验材料、试验仪器、减振涂层及测试样品的制备以及减振涂层性能表征方法设计四个方面开展了详细的论述，为后续制备减振涂层以及机理研究提供了理论基础以及具体操作方法。然后对分子动力学模拟方法和软件使用进行介绍，以及对本文所使用的数据分析方法进行介绍。

## 第三章 基于分子动力学研究的减振涂层材料防水性能研究及试验验证

### 3.1. 引言

减振涂层的动态防水性能衰减主要源于水分子扩散-界面结合能减小的协同失效机制。在稳定环境即稳态环境中，涂层防水性主要依赖于疏水表面对水的物理阻隔和致密结构对扩散速率的抑制作用。然而，涂层材料由于消泡烘干后的制备流程而存在大量纳米级的微孔，外界环境中的水分和离子会在内部开放性孔道产生非饱和性传输，在正常使用环境或实际工况情况下，水分传输呈现显著动态特性，外部作用力下导致涂层内部孔隙不断地形变，从而促使微裂纹动态扩展，进而迫使水分子扩散速率增长引起涂层结构劣化，同时水分子在涂层-基底界面处的吸附也会削弱化学键间的作用力，引发界面结合能强度随着水分子扩散通量增加而衰退。

### 3.2. 减振涂层材料水分传输性能的研究

本节主要通过建立纳米孔道模型的方式，采用分子动力学方法，研究了无涂层及有减振涂层的情况下在水分运输作用下的多界面相互作用，分析聚氨酯（PU）、聚甲基丙烯酸乙酯（PEMA）、白云母（Muscovite）和航空用铝（Al）界面的粘合机理以及涂层的疏水机理，为水分作用下涂层内部孔隙不断地形变而导致微裂纹扩展，从而引起涂层结构劣化提供理论基础。

#### 3.2.1. 模拟方法

##### 3.2.1.1. 模型的建立

##### （1）铝质基底的构建

在 MS 软件中导入铝晶胞（Al，元素名称为 Aluminium 为金属中的铝，其中铝的电荷数为 0）（如图 3.1（a）），然后通过寻找最小的对称晶胞结构，构建出铝晶胞的对称模型（如图 3.1（b））通过 Build-Surfaces-Cleave Surface 功能对晶胞的对称模型进行（110）方式的表面切割，因铝晶体经（110）切割得到的晶面原子排列与特性为晶格常数为  $2.86\text{\AA}$ ，原子沿对角线方向排列，密度较低，具有高可塑性且易于微调和加工，应用领域适用于航空航天零部件（如飞机蒙皮等）和汽车部件（如轻量化结构），所以选用（110）方式进行切割，然后得到铝晶体表面（切割厚度为  $8\text{\AA}$ ，如图 3.1（c）），最后进行扩胞构建，X 方向增大 36 倍，Z 方向增大 8 倍（如图 3.1（d）），将构建好的超胞模型分别固定在上下底，完成纳米孔的构建（如图 3.1（e））。

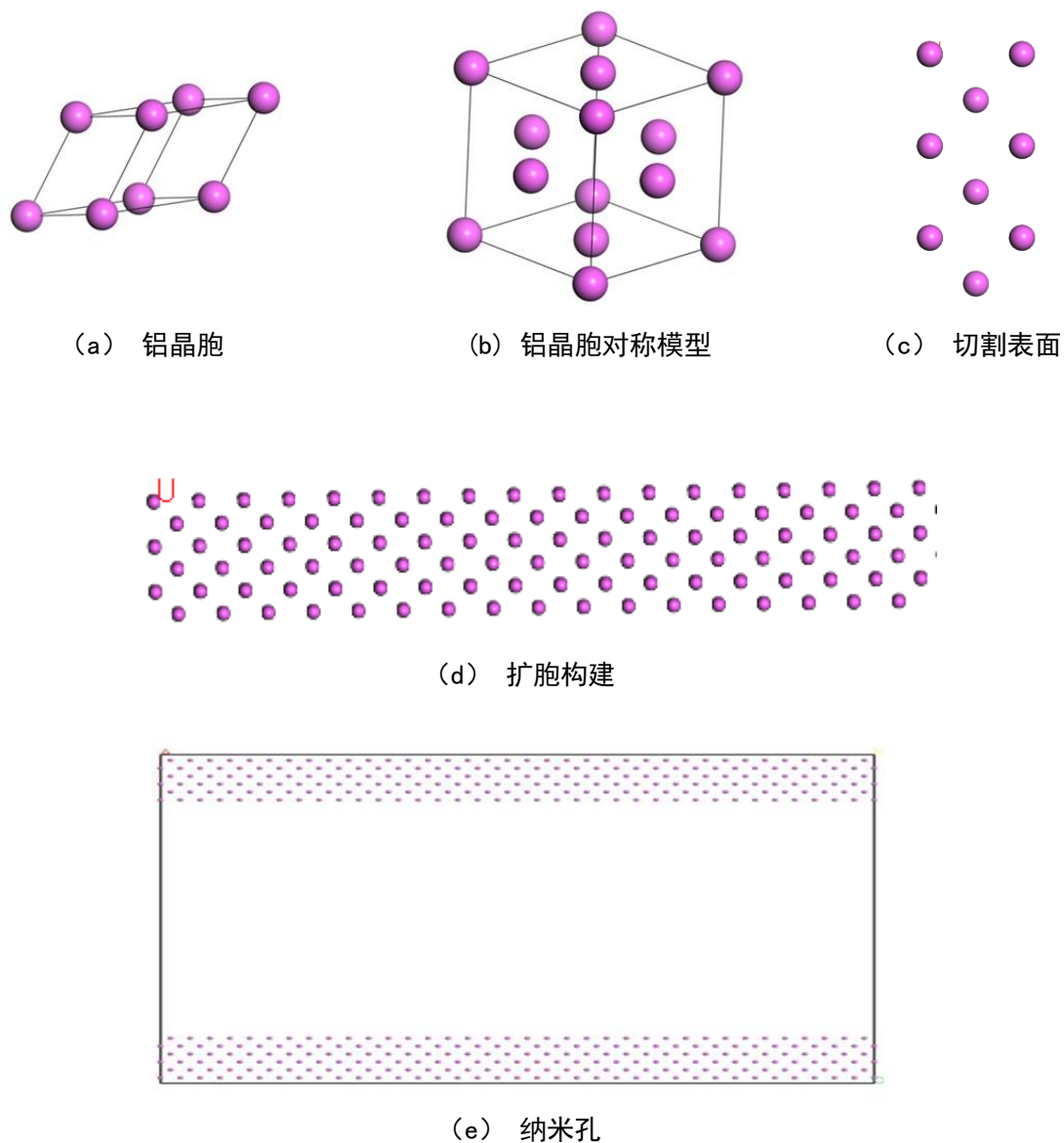
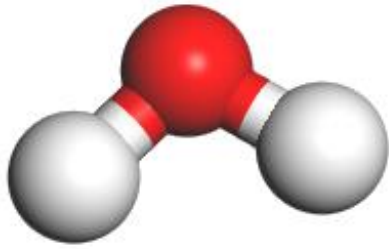


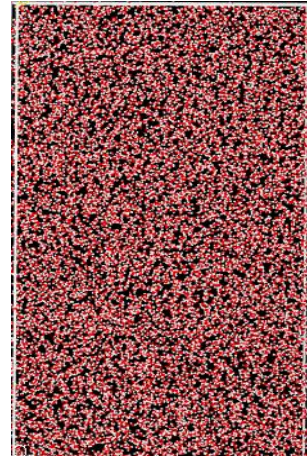
图 3.1 铝质基底构建分步图

## (2) 水分子聚团的构建

在 MS 中导入水分子模型（如图 3.2（a）），水分子中的 O 原子力场类型为 o2\*，电荷数为-0.82；H 原子的力场类型为 h1o，电荷数为 0.41。基于 ACC (Amorphous Cell Calculation) 模块，进行水分子聚团设计，设置的参数为：密度设置是  $0.997\text{g}/\text{cm}^3$ ，水分子数目为 10000 个，同时模型的 ABC 三边长度各为  $37.1 \times 119.0 \times 68.0 (\text{Å})$ ，完成水分子聚团模型的构建。（如图 3.2（b））



(a) 水分子模型



(b) 水分子聚团模型

图 3.2 水分子聚团模型分步图

### (3) PU 高聚物的构建

PU（聚氨酯）分子式为  $C_{13}H_{16}N_2O_5$ （如图 3.3（a）），根据王颖<sup>[8]</sup>等在聚氨酯/聚丙烯酸酯阻尼材料的分子动力学模拟与实验研究中，可得 PU 和 PEMA 质量比为 1:1 配比时涂层阻尼性能较高。

表 3.1 PU 和 PEMA 分子量比

	分子式	分子量	聚合数	计算分子量	聚合分子式	聚合实际分子量	质量比
EMA	$C_6H_{12}O_2$	116.16	5	580.8	$C_{30}H_{52}O_{10}$	572.736	1.0835739
PU	$C_{13}H_{16}N_2O_5$	282.296	2	564.592	$C_{26}H_{32}N_4O_8$	528.562	
EMA	$C_6H_{12}O_2$	116.16	11	1277.76	$C_{66}H_{112}O_{22}$	1257.6	0.9875845
PU	$C_{13}H_{16}N_2O_5$	282.296	5	1411.48	$C_{65}H_{80}N_{10}O_{17}$	1273.41	

根据表中数据，发现第二种及 11 个 EMA 和 5U 配比时，两者质量比更加接近于 1。因此 PU 聚合物的构建为 5 个 PU 单体组合而成（如图 3.3（b））。对 PU 聚合物进行结构优化，通过定义分子为 COMPASS II 力场，并对每个原子定义电荷，设置最大优化步骤为 5000 步,同时进行 100 万步的能量优化，并对每次模型结果均进行结构优化操作，可从（图 3.4）中明显看出优化后的能量逐渐稳定，其中图 3.4（a）为初始结构优化能量收敛曲线，（b）为退火优化输入载荷谱，（c）退火优化能量收敛曲线。最终得到优化后的聚合物（如图 3.5）。

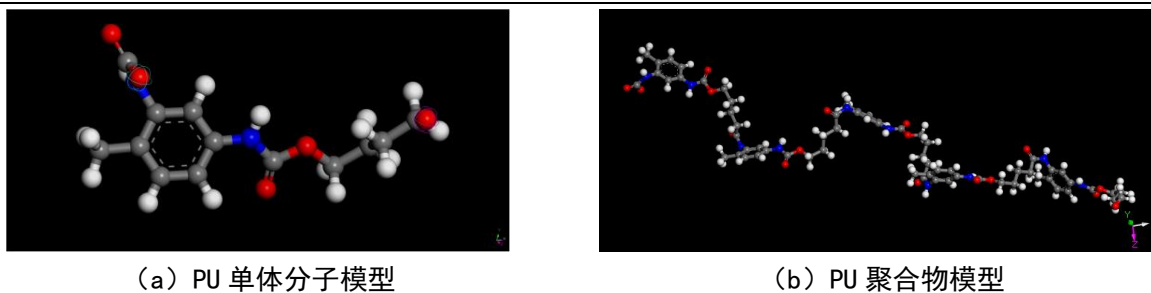


图 3.3 PU 高聚物建模

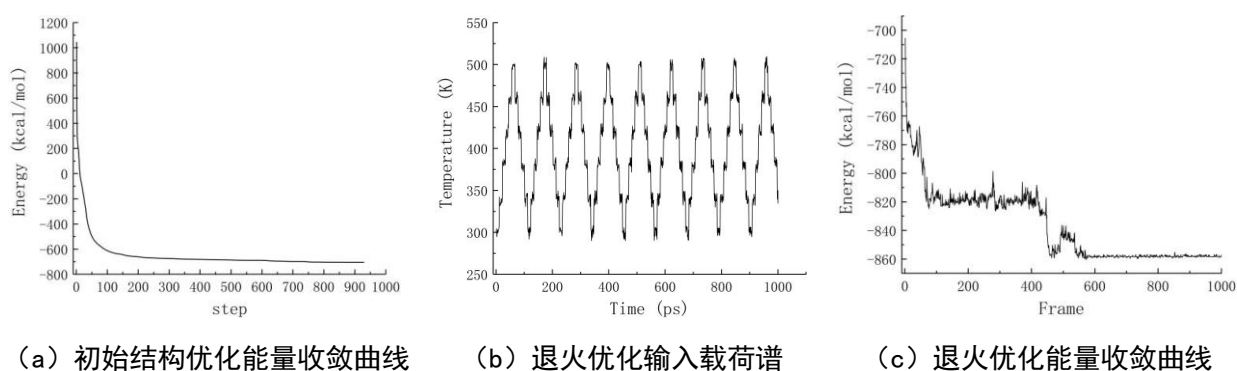


图 3.4 PU 聚合体模型结构优化

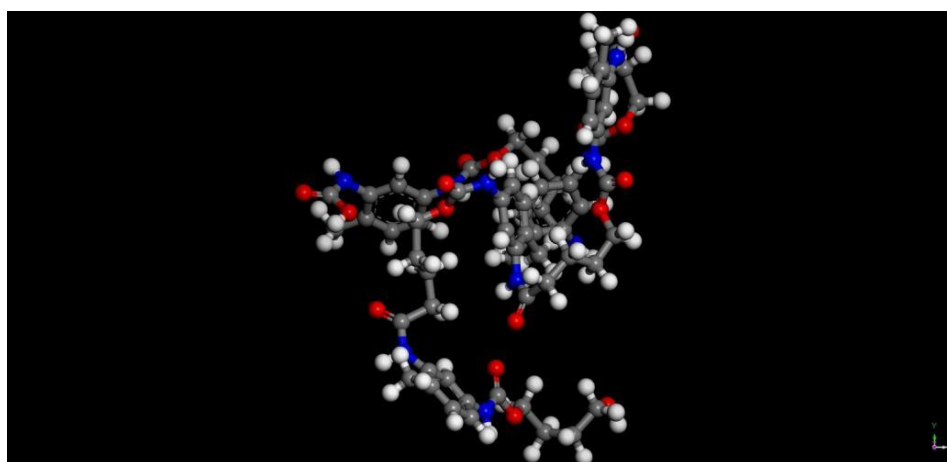
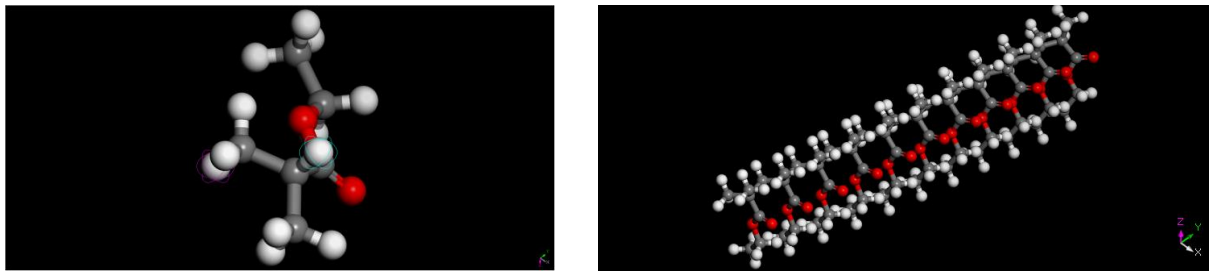


图 3.5 优化后的 PU 聚合物模型

#### (4) PEMA 高聚物的构建

PEMA (聚甲基丙烯酸乙酯) 分子式为  $C_6H_{12}O_2$  (如图 3.6 (a)), 根据 (表 3.1) 结果可见, 高聚物的构建是选用 11 个 EMA 单体构成 (如图 3.6 (b))。同样对 PEMA 聚合物结构进行优化, 通过定义分子为 COMPASS II 力场, 并对每个原子定义电荷, 设置最大优化步骤为 5000 步, 同时进行 100 万步的能量优化, 并对每次模型结果均进行结构优化操作, 根据图 3.7 可见, 优化后的模型能量也是趋向于稳定能量达到最小化, 其中图 3.7 (a)

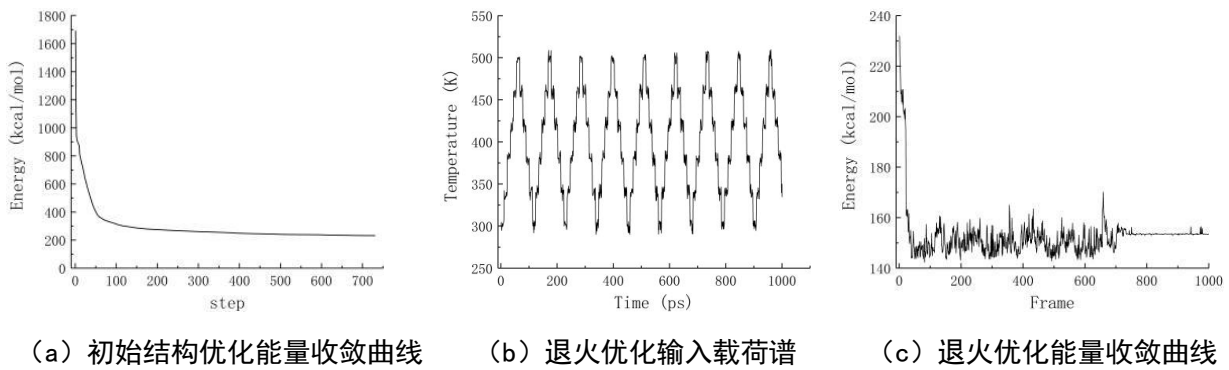
为初始结构优化能量收敛曲线，（b）为退火优化输入载荷谱，（c）退火优化能量收敛曲线。最终得到优化后的高聚物模型。（如图 3.8）



(a) PEMA 单体分子模型

(b) PEMA 聚合物模型

图 3.6 PEMA 高聚物建模



(a) 初始结构优化能量收敛曲线

(b) 退火优化输入载荷谱

(c) 退火优化能量收敛曲线

图 3.7 PEMA 聚合体模型结构优化

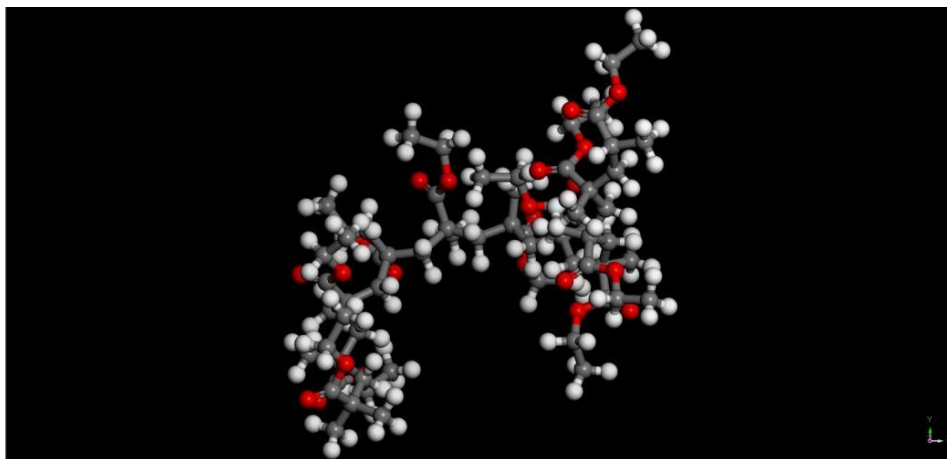


图 3.8 优化后的 PU 聚合物模型

### (5) 白云母填料模型的构建

从 MS 中导入白云母晶胞结构（如图 3.9（a））（化学式为  $\text{KA}l_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ），其属于单斜晶系，空间群为  $C2/c$ ，典型晶胞参数为： $a \approx 5.19 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 8.99 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 20.09 \text{ \AA}$ ；角度为： $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta \approx 95.18^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。然后需构建铝氧八面体结构，铝氧八面体是由  $(\text{AlO}_6)$



八面体构成，铝作为中心，其化学形式电荷为 3 及  $\text{Al}^{3+}$ ，通过 Build—Atoms 添加 Al 和 O 原子，调整位置形成八面体，然后还需构建硅氧四面体及一个 Si 原子链接着 4 个 O 原子（化学式为  $\text{SiO}_4$ ），然后通过 O-O 相连将铝氧八面体和硅氧四面体结合，最后在单独 O 原子上链接一个 H 原子及形成羟基（ $\text{OH}^-$ ），然后进行层状结构构建（PACKING），使用 Build—Layers—Stack Layers 工具设置层间距，同时在层间插入  $\text{K}^+$  离子，最后进行对称性检查，确保符合 C2/c 空间群，然后通过 Forcite Calculation 进行能量最小化，优化模型，得到最终模型。（如图 3.9（b））

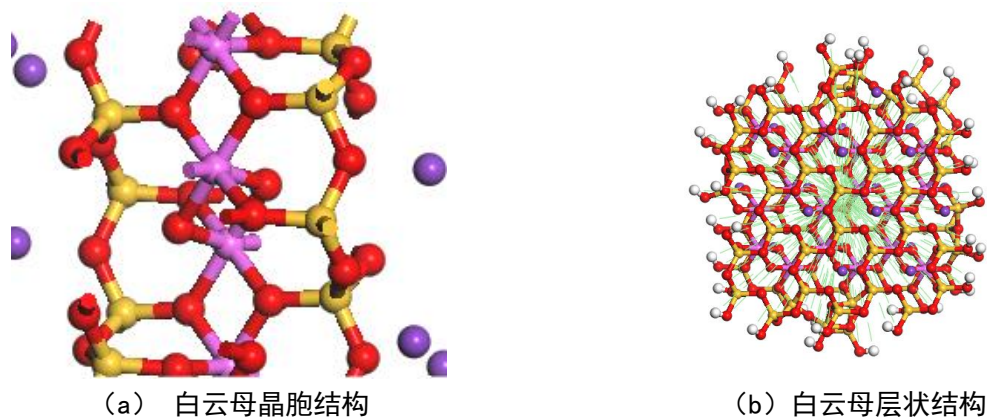


图 3.9 白云母填料模型建模

#### （6）涂层模型的构建

最终涂层模型构建如下，将 PU 聚合物和 PEMA 聚合物填充到白云母填料周围，使其成为一个整体涂层模型（如图 3.10），然后对模型进行弛豫化处理，进行涂层优化计算，采用 1000ps，100 万步的退火计算（如图 3.11（a）、（b）、（c）、（d））。

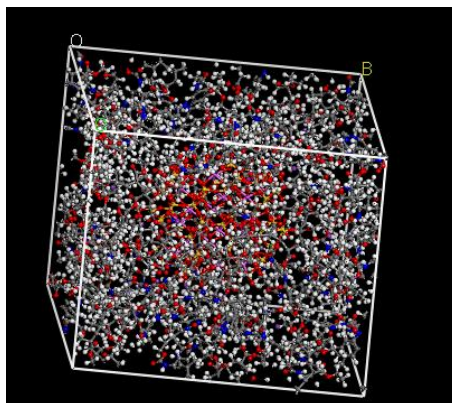


图 3.10 涂层模型



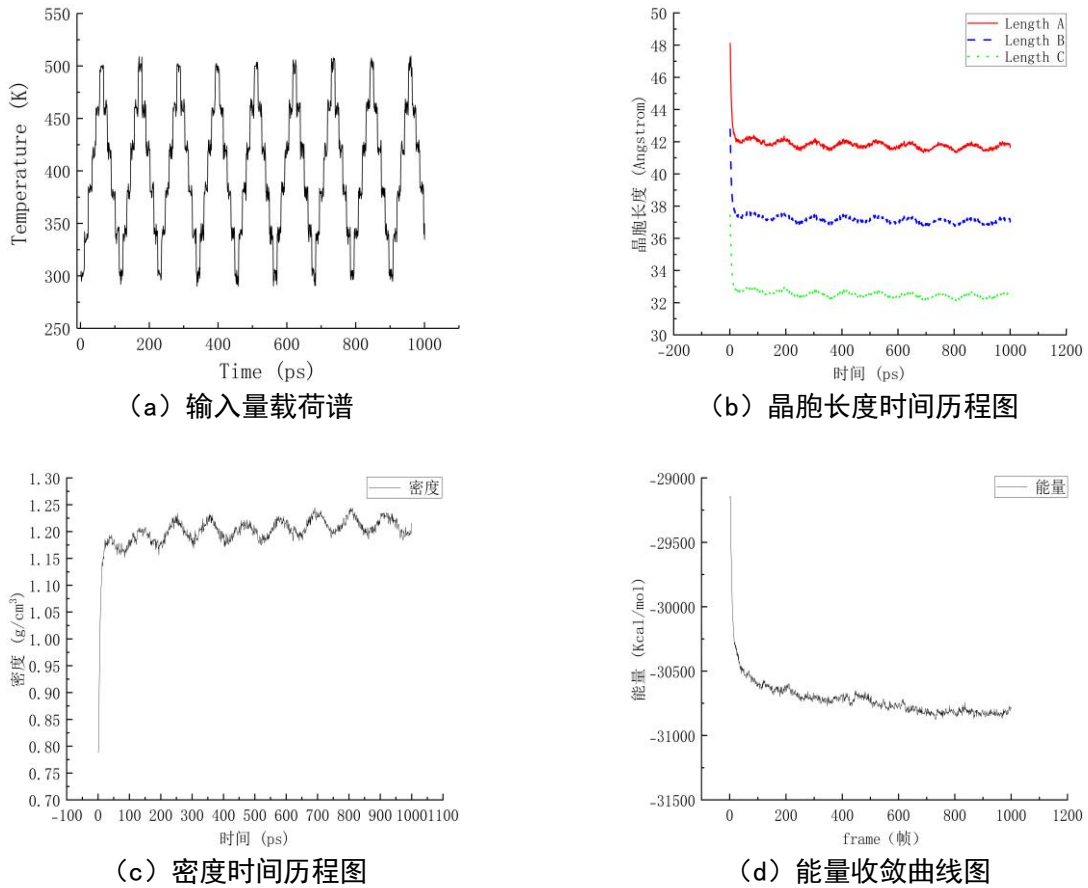


图 3.11 优化计算结果

观察 Hamiltonian 函数计算（Hamiltonian 函数描述了物体的动能和位能之和，也就是物体的总能量。它的符号通常表示为 H。在经典力学中，哈密尔顿函数可以用来描述一个系统的能量，包括运动能量和势能。而在量子力学中，描述了量子系统的总能量，包括了电子在原子中的能量、电子间的相互作用能量以及电子与原子核之间的相互作用能量）结果（如图 3.12），发现能量最低的为第 731069 步，第 732 个模型结构其能量为  $H=-30877.6$  Kcal/mol，该晶胞结构为  $37.76 \times 41.35 \times 32.16 \text{ \AA}$ 。

	A	B	C	D	E	F	G
1	Structure	Frame step	Frame number	Hamiltonian	Total kinetic energy	Total potential energy	Bond energy
2	model Anneal - 732	731069	732	-3.09E+04	4.43E+03	-3.09E+04	456.2521
3	model Anneal - 729	728090	729	-3.09E+04	4.33E+03	-3.09E+04	455.7540
4	model Anneal - 730	729075	730	-3.09E+04	4.43E+03	-3.09E+04	454.1656
5	model Anneal - 868	867098	868	-3.09E+04	4.42E+03	-3.09E+04	453.0468
6	model Anneal - 968	967058	968	-3.09E+04	4.43E+03	-3.09E+04	451.0482
7	model Anneal - 731	730073	731	-3.09E+04	4.29E+03	-3.09E+04	457.3514
8	model Anneal - 757	756077	757	-3.09E+04	4.29E+03	-3.09E+04	452.3719
9	model Anneal - 728	727075	728	-3.09E+04	4.38E+03	-3.09E+04	455.0141
10	model Anneal - 967	966082	967	-3.09E+04	4.39E+03	-3.09E+04	453.1479
11	model Anneal - 909	908066	909	-3.09E+04	4.43E+03	-3.09E+04	449.7009
12	model Anneal - 733	732064	733	-3.09E+04	4.36E+03	-3.09E+04	454.750
13	model Anneal - 893	892100	893	-3.09E+04	4.30E+03	-3.09E+04	452.7234
14	model Anneal - 877	876032	877	-3.09E+04	4.41E+03	-3.09E+04	452.8742

图 3.12 Hamiltonian 函数计算

继续将模型逐渐添加在铝质基底表面，同时设置上下涂层间距离设置为  $30\text{\AA}$ ，同时发现可对初步模型的构建进行平整化优化，能够有效提升模型结构稳定和美观，在保证两个模型中间孔道的宽度均为 30 埃，基底铝制的厚度也均相同。平整前的晶格大小为  $37.0995 \times 154.275 \times 121.077\text{\AA}$ ，平整后的大小为  $37.0995 \times 118.960 \times 121.077\text{\AA}$ ，而且能够将体积减少 30%，从而使水分子聚团减少 30%，在原有模型基础上，经过模型平整化，能够有效的精简模型，增加模型模拟计算速度，加快工作的有效性，且平整后的模型，更加贴近水分子经过流平的表面，如图（3.13（a）、（b））。在最初模型优化模拟计算时，发现水分子传输会发生回流现象，因此最终模型构建时为了使水分子单项传输，只能采用左侧约束方式通过在水分子聚团左侧添加一层铝晶体表面进行约束，完成涂层模型构建（如图 3.14）。

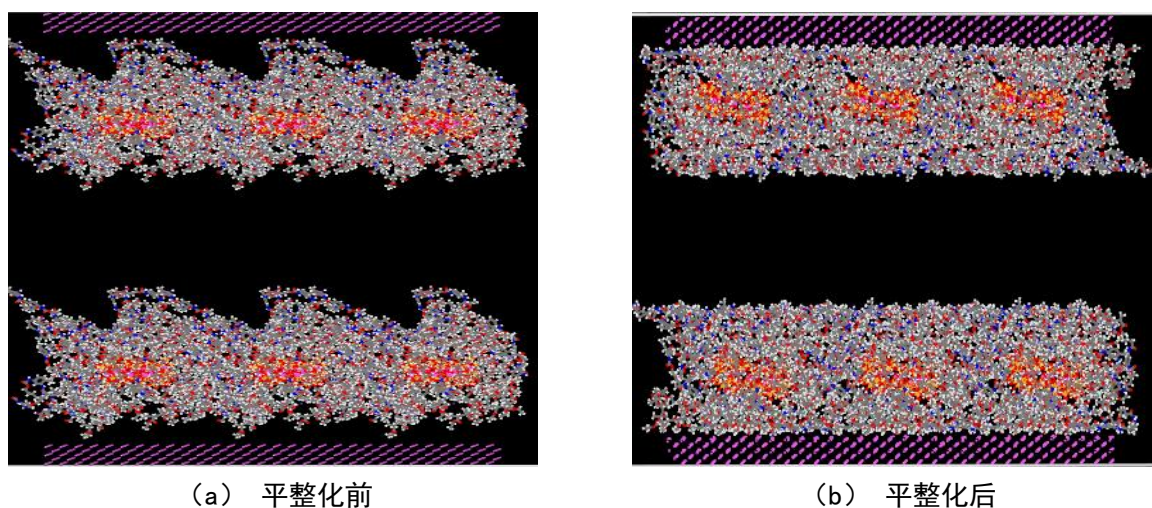


图 3.13 模型平整化

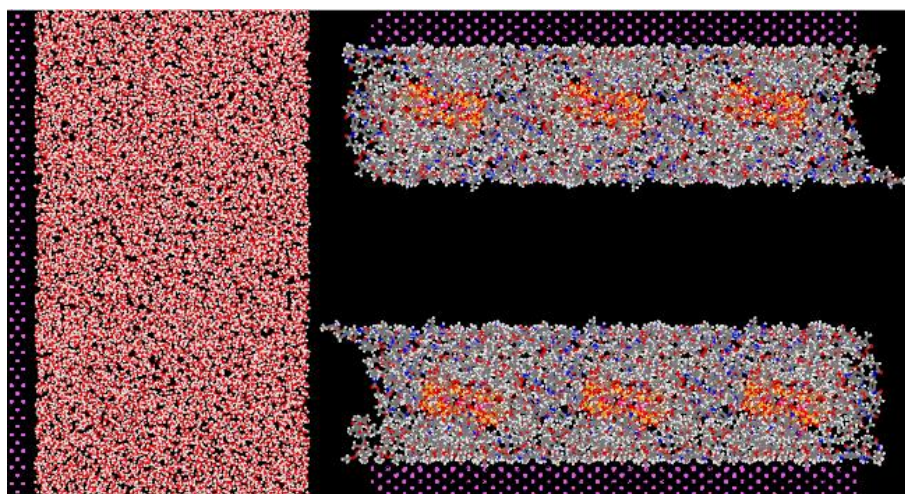


图 3.14 最终有涂层模型

### 3.2.1.2. 力场和模拟细节

在无涂层模型和有涂层模型中均使用的是 COMPASS II 力场，COMPASS 也是第一个 ab initio（从头计算法）力场，能够准确地同时预测各种分子和聚合物的性质，不仅包括了单分子的量子力学计算结果，还充分结合了其凝聚态性能。COMPASS II 也是对 COMPASS 的重大拓展，其参数基于更多的实验数据和计算结果，而且 COMPASS II 元素的覆盖更加全面，很适用于聚合物链的分析，力学性能的模拟和预测。本节主要通过 COMPASS II 用于描述 涂层材料与水分子直接的相互作用。MD 模拟计算使用 Forcite Calculation 进行，对于温度和时间步长设置为 287.0K 和 0.1fs，使用 NVT（微正则系踪）此系踪保证系统中原子数量、体系总体积和体系总温度能够保持不变。同时在所有方向上都采用周期性边界条件来消除尺寸效应。

### 3.2.2. 水分在孔道中传输行为的分子动力学计算

本节通过观察无涂层试验组孔道和有涂层试验组孔道中水分的传输行为，然后提取两个体系在各个相同 ps 下的传输行为快照，通过分子动力学模拟得到结果，然后将数据通过分析软件 origin 进行分析，最后采用水分子扩散系数公式和材料结合能公式，进行计算总结得出结果。

#### 3.2.2.1. 无涂层的水分运输的分子动力学计算

##### （1）无涂层的水分子扩散系数计算

通过 MS 软件进行无涂层试验组的扩散系数计算，经过 Forcite Analysis 模块中进行 MSD（Mean square displacement）计算得出 Forcite MSD 结果（如图 3.15），然后直接复制数据，导入到分析软件 Origin 中，在数据处理中需要截去整体数据后面一小段，因为后面数据通常会出现不稳定和异常。根据图 3.15 中显示，在 0ps 到 70ps 时处于较为稳定的状态，所以在数据处理中截取 0ps-70ps 这段时间的数据导入分析软件 Origin 中进行数据处理，制成散点图，然后进行分析—线性拟合，完成图表（如图 3.16）得出拟合后方程的斜率，根据扩散系数方程（2-1），在 Origin 导入数据后，对线性方程部分进行拟合结构所得斜率  $k=41.28906$  及经过  $D = \frac{k}{6}$  可得结果  $D \approx 6.88151$ 。

Forcite Analysis - Mean Square Displacement (Layer 2)

Diffusion coefficient: 22.5548 A<sup>2</sup>/ps R<sup>2</sup>: 0.8805

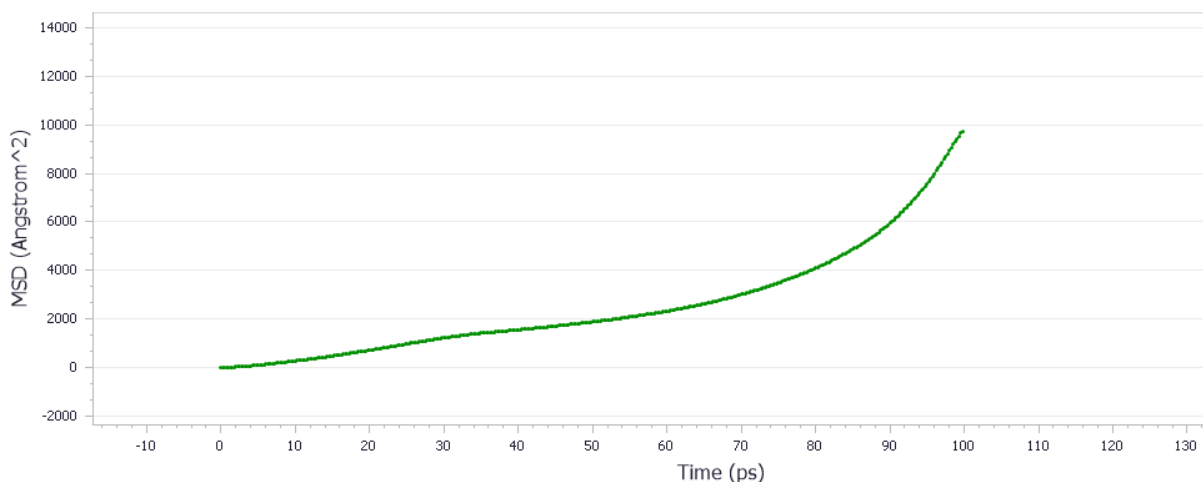


图 3.15 MS 软件计算所得 MSD 图

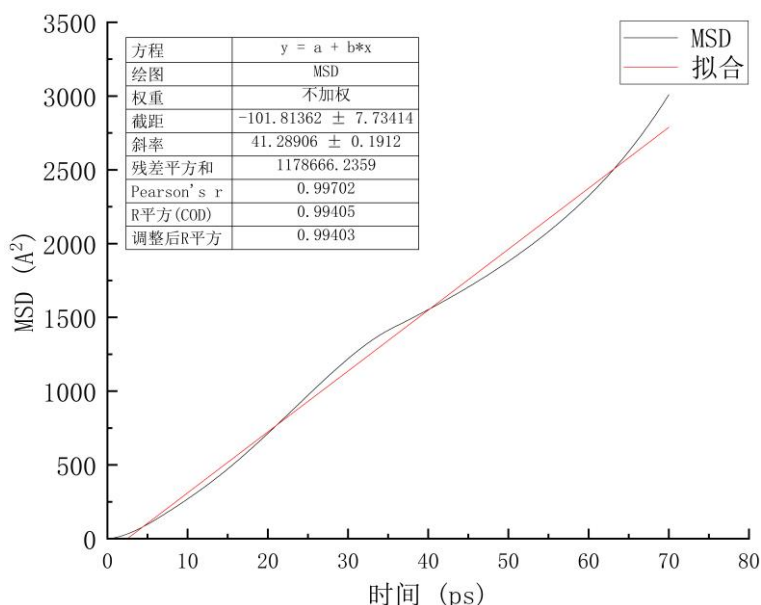


图 3.16 Origin 软件拟合结果

(2) 无涂层的材料结合能计算

经 MS 软件进行无涂层模型的结合能计算，通过提取无涂层模型在 0ps、10ps、20ps、30ps、40ps、50ps、60ps、70ps、80ps、90ps、100ps 时的传输快照（如图 3.17），然后分别计算这十一个不同 ps 传输行为快照的下的结合能，根据结合能公式（2-2），分别计算水分子和铝质基底各自的能量以及两者共同的能量，最后算出各个 PS 下的结合能(表 3.2)，通过分析软件 Origin 进行结合能分析和制成图表（如图 3.18）。



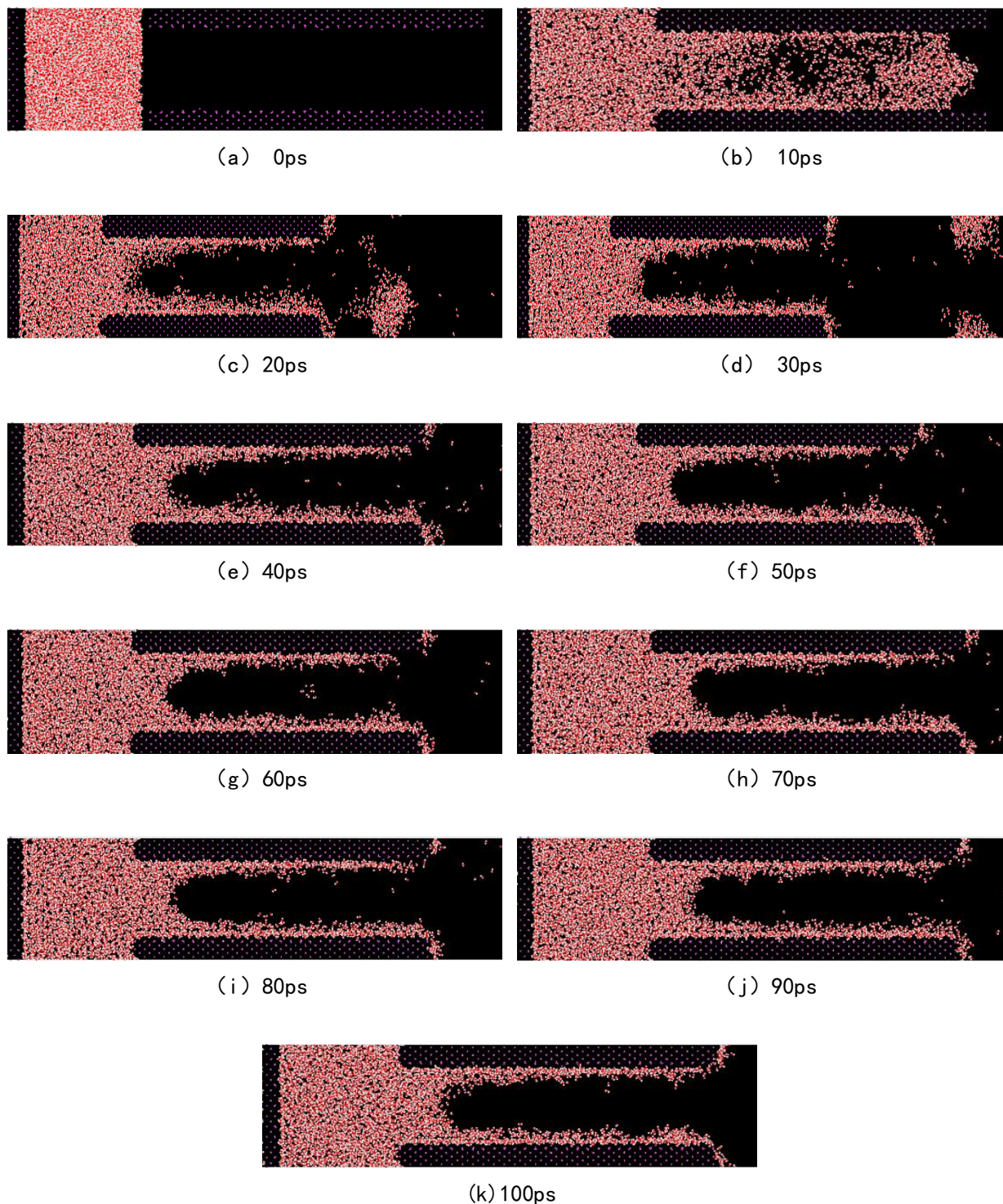


图 3.17 11 个体系的水分子运输行为快照

表 3.2 无涂层模型结合能

时间/Ps	总能量/mol	铝质基底能量/mol	水分子能量/mol	结合能/mol
0	-62504.640012	-84448.483311	22155.535551	-211.692252
10	-128811.384443	-85648.290156	-41247.750265	-1915.344022
20	-128931.319777	-85279.148804	-41160.258574	-2491.912399
30	-129029.487485	-85230.057553	-41197.477824	-2601.952108

40	-128556.134137	-85306.451081	-40610.484714	-2639.198342
50	-128512.644371	-85331.101153	-40532.872704	-2648.670514
60	-128493.792149	-85355.279225	-40457.958421	-2680.554503
70	-128496.959959	-85392.503222	-40429.038297	-2675.418440
80	-128523.699392	-85530.502831	-40254.475826	-2738.720735
90	-128446.411174	-85525.424124	-40176.10338	-2744.88367
100	-128679.747424	-85669.425804	-40269.02755	-2741.29407

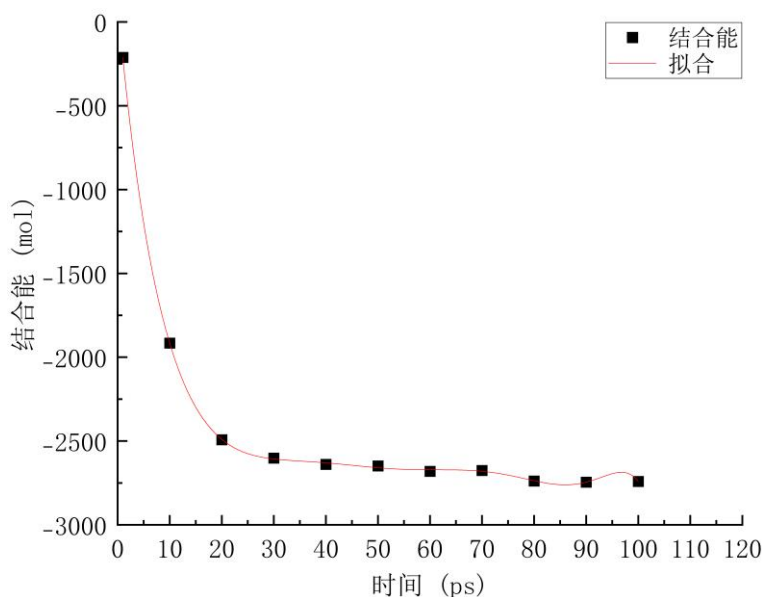


图 3.18 结合能随时间变化图

因此根据图 3.18 图像同时结合结合能结果为负值表示界面稳定,可见在模拟时间逐渐增长时,结果变化越来越小,随着时间的推长可见物质间相互作用能越来越稳定。

### 3.2.2.2. 有涂层的水分运输的分子动力学计算

#### (1) 有涂层的水分子扩散系数计算

通过 MS 软件进行无涂层试验组的扩散系数计算,经过 Forcite Analysis 模块中进行 MSD (Mean square displacement) 计算得出 Forcite MSD 结果(如图 3.19),然后复制数据,导入到分析软件 Origin 中,在数据处理中需要截去整体数据后面一小段,因为后面数据通常会出现不稳定和异常,根据图 3.19 中显示,在 0ps 到 80ps 时处于较为稳定的状态,所以在数据处理中截取 0ps-80ps 这段时间的数据导入分析软件 Origin 中进行数据处理制成散点图,然后进行分析—线性拟合,完成图表(如图 3.120)得出拟合后方程的斜率,根据扩散系数方程(2-1),在 Origin 导入数据后,对线性方程部分进行拟合结构所得斜率  $k=11.78906$  及经过  $D = \frac{k}{6}$  可得结果  $D \approx 1.96484$ 。

Forcite Analysis - Mean Square Displacement (Layer 2)

Diffusion coefficient: 3.3883 Å<sup>2</sup>/ps R<sup>2</sup>: 0.9357

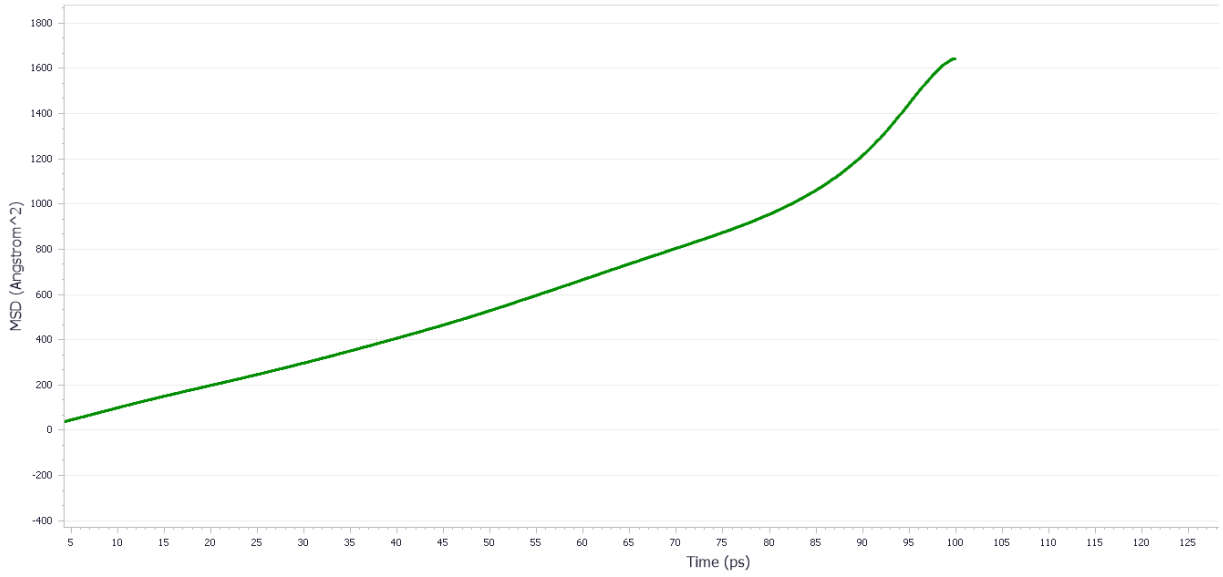


图 3.19 MS 软件计算所得 MSD 图

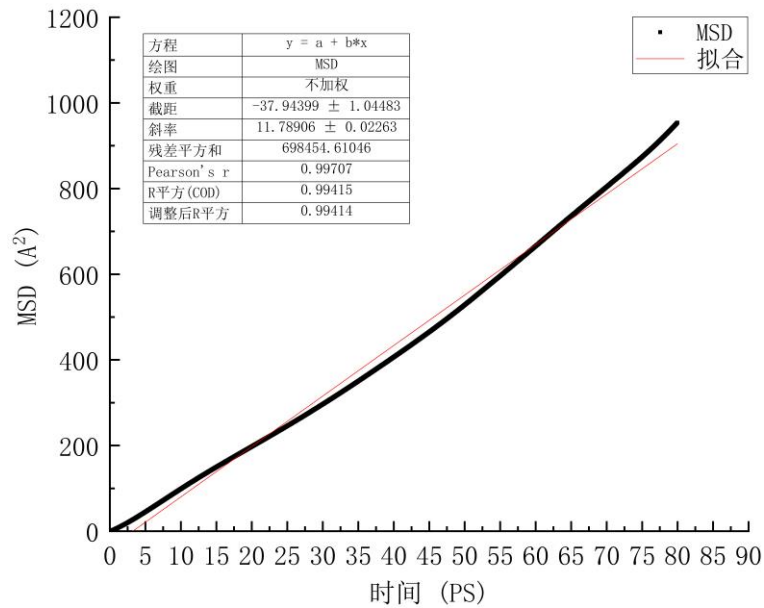
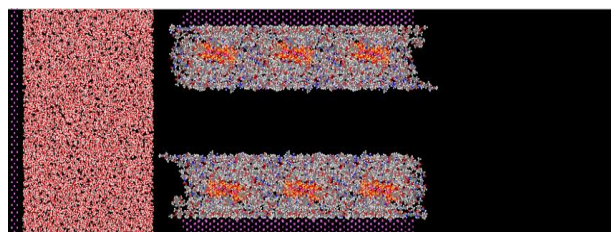


图 3.20 Origin 软件拟合结果

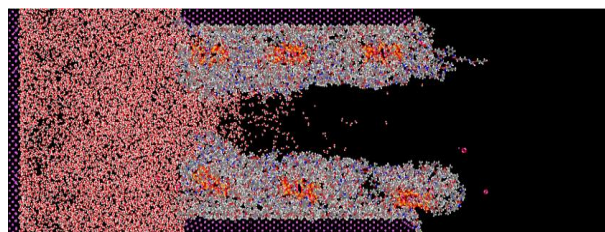
(2) 有涂层的材料结合能计算

经 MS 软件进行无涂层模型的结合能计算，通过提取无涂层模型在 0ps、10ps、20ps、30ps、40ps、50ps、60ps、70ps、80ps、90ps、100ps 时的传输快照（如图 3.21），然后分别计算这个十一个不同 ps 传输行为快照的下的结合能，根据结合能公式（2-2），分别计算水分子和铝质基底各自的能量以及两者共同的能量，最后算出各个 PS 下的结合能（表 3.3），通过分析软件 Origin 进行结合能分析和制成图表（如图 3.22）。

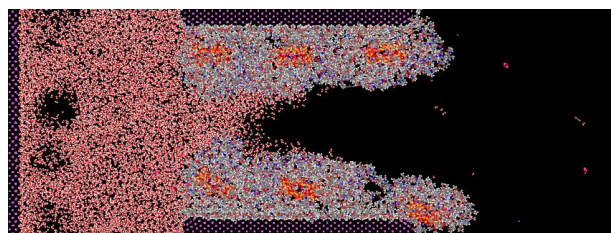




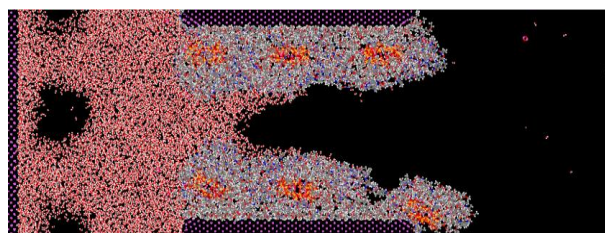
(a) 0ps



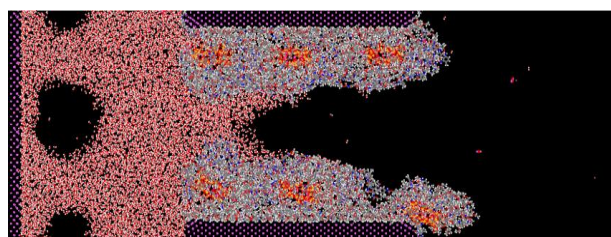
(b) 10ps



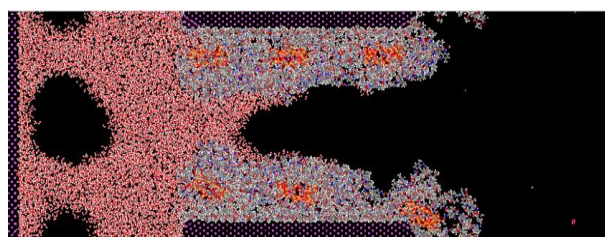
(c) 20ps



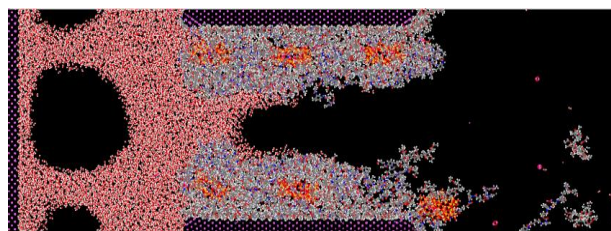
(d) 30ps



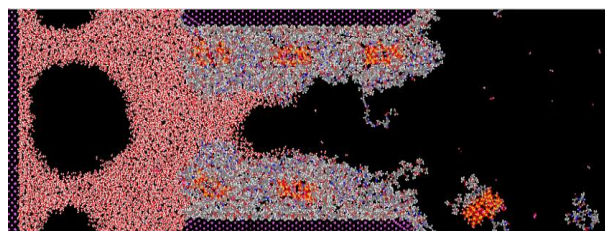
(e) 40ps



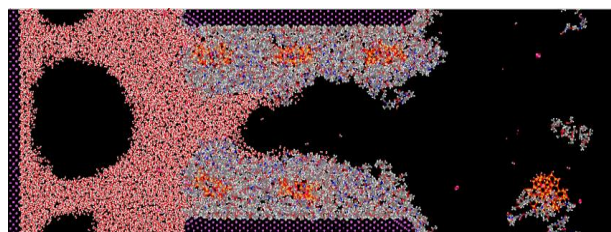
(f) 50ps



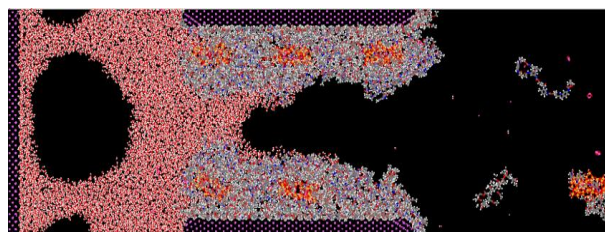
(g) 60ps



(h) 70ps

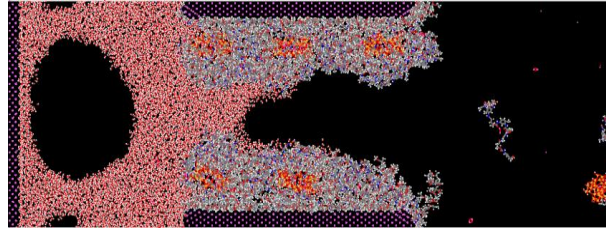


(i) 80ps



(j) 90ps





(k) 100ps

图 3.21 11 个体系的水分子运输行为快照

表 3.3 有涂层模型结合能

时间/ps	总能量/mol	铝质基底/mol	涂层能量/mol	结合能/mol
0	-168790.620812	-84158.285895	-79675.177335	-4957.157582
10	-202330.948813	-85598.337489	-110935.270798	-5215.029438
20	-202330.948813	-87683.824392	-110712.947845	-6019.663479
30	-203017.044019	-85669.745377	-111246.093951	-6101.204691
40	-202570.37843	-85618.5456	-110719.204781	-6232.628049
50	-188137.940322	-86246.073025	-95859.045689	-6032.821608
60	-180529.898459	-85844.211391	-88456.260971	-6229.426097
70	-178768.934534	-85864.947424	-86842.117048	-6061.870062
80	-181561.198968	-85904.275562	-89574.394199	-6082.529207
90	-178655.178762	-85659.532661	-86718.484243	-6277.161858
100	-178460.257866	-85795.507543	-86543.809326	-6120.940997

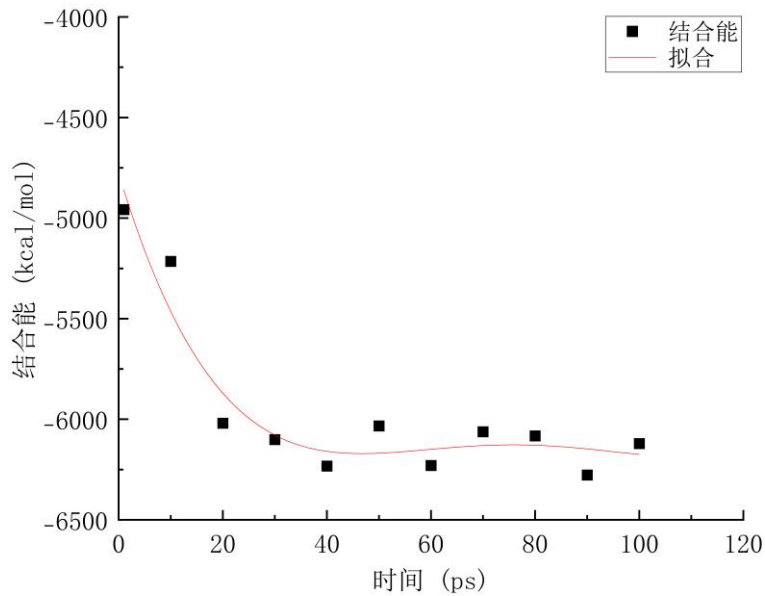


图 3.22 结合能图表

根据图 3.22 图像同时结合结合能结果为负值表示界面稳定，可见在模拟时间逐渐增长，结果变化越来越小，随着时间的推长可见涂层与基底间越来越稳定。

### 3.2.3. 涂层的防水机理对比分析

#### (1) 从扩散系数角度分析

根据上文扩散系数的结果，无涂层模型的扩散系数  $D \approx 6.88151$  而有涂层模型的扩散系数  $D \approx 1.96484$ ，因此可见水分子传输在有涂层模型中受到阻碍，表明减振涂层可以起到部分疏水作用，同时根据上图 3.16 和图 3.20 的扩散系数分析拟合结果，可见在有涂层模型中，直线上升相较于无涂层模型结果中更加平缓，上升趋势更加缓慢，也体现了有涂层模型中涂层的疏水性能更加优异。

#### (2) 从结合能角度分析

首先利用两个体系中在相同 PS 下的传输行为快照（图 3.17 和图 3.21）进行对比，能够从轨迹方面观察出，在有涂层模型中，水分子在涂层中渗透深度变化小，同时相较于相同时间下水分子传输速率明显的下降，同时观察图 3.21 有涂层模型的时间快照，可见涂层因为水分子的侵入而大量遭到破坏。再根据图 3.22 和表 3.3 中结合能计算结果，有涂层模型，在水分子扩散的情况下，随着时间增加，涂层与基底之间的相互作用力趋向于稳定性。

#### (3) 结果讨论

从上述两种角度分析结果中，可以表明在聚氨酯 (PU)、聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA)、白云母 (Muscovite) 和航空用铝 (Al) 所制备的涂层模型中，涂层与基底之间能够保持很好的稳定连接，也表明了此制备的涂层材料能够有效的抑制水分子的传输速率，涂层的表面涂覆处理具有较好的疏水性能，然而也从微观角度观察到了水分子在侵入水性涂层一段时间后，出现涂层结构的劣化现象。但由于计算时间有限，还有大量水分子未能够完全侵入涂层，未能观察在完全达到稳定状态后的涂层结构。

## 3.3. 减振涂层材料防水性能试验

### 3.3.1. 测试方法

主要测试方法参考 GB/T 1763 《漆膜耐化学试剂性测定法》，采用常温耐盐水法对减振涂层材料进行研究。通过使用分析纯氯化钠以及蒸馏水配置成 3%（重量）的氯化钠水溶液，在室温为  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  的环境下，将具有减振涂层的试验样片放入溶液中，水位保证浸没过样片的三分之二，保持 24 小时之后将试验样品从容器中取出，用蒸馏水将盐迹洗除，再使用滤纸吸干试验样片表面的水分，随后观察试验样片的表面是否出现剥落、起泡、生锈和变色等现象。具体实验过程如下图 3.23-3.25 所示，图 3.23 表示试验前的样片表面，图 3.24 表示为试验样片在耐盐水试验过程中，图 3.25 表示为试验后样片。



图 3.23 试验前样片



图 3.24 样片耐盐水试验过程中



图 3.25 试验后样片

对比上图中试验前后样片的表面可看出，经过 24 小时的浸泡后，减振涂层没有出现剥落的情况，也没有出现任何生锈的部位，但是，可以发现试样经浸泡后的位置发生了明显的变色现象，由最开始接近无色的状态转变为了白色。此外，在涂层起泡方面，对比试验前后，浸泡后的位置有少数地方出现了鼓起起泡，产生起泡的原因可能是涂层在长时间盐水浸泡状态下，水可以由涂层外部渗透到涂层内部，当聚集的水达到一定程度后便形成了水泡，出现了涂层劣化的现象。

### 3.3.2. 结果与讨论

试验结果证明，本研究中制备的减振涂层在耐盐水性能方面具备不剥落、不生锈的优良性能，但是会出现变色以及少量起泡的现象，因此后续在实际工程等应用中以及研究过程中，可以考虑通过搭配氧化石墨烯共同使用，防止水的渗透。变色及少量气泡的试验结果也验证了微观角度方法中涂层结构出现劣化，白云母分子从核壳结构互穿网络中脱落现象的有效性，通过宏观实验对微观实验达到一个定性角度的验证。

## 3.4. 本章小结

本章节主要进行涂层材料水分传输性能的研究以及进行材料防水性能试验。首先从微观角度进行无涂层和有涂层模型的构建，然后通过 MS (Materials Studio) 进行分子动力学模拟，然后导出数据，通过数据分析法从结合能和水分子扩散系数角度进行计算分析。

### (1) 从扩散系数角度分析

无涂层模型的扩散系数  $D \approx 6.88151$  而有涂层模型的扩散系数  $D \approx 1.96484$ ，此可见水分子传输在有涂层模型中受到阻碍，表明阻尼涂层可以起到部分疏水作用，同时根据扩散系数分析拟合结果，可见在有涂层模型中，直线上升相较于无涂层模型结果中更加平缓，上升趋势更加缓慢，也体现了有涂层模型中涂层的疏水性能更加优异。

### (2) 从结合能角度分析

首先利用两个体系中在相同 PS 下的传输行为快照进行对比,能够从轨迹方面观察出,在有涂层模型中,水分子在涂层中渗透深度变化小,同时相较于相同时间下水分子传输速率明显的下降,同时观察有涂层模型的时间快照,可见涂层因为水分子的侵入而大量遭到破坏。再根据结合能计算结果,有涂层模型,在水分子扩散的情况下,随着时间增加,涂层与基底之间的相互作用力趋向于稳定性。

### (3) 防水性能试验结果讨论

试验结果证明,制备的减振涂层在耐盐水性能方面具备不剥落、不生锈的优良性能,但是会出现变色以及少量起泡的现象,变色及少量气泡的试验结果也验证了微观角度方法中涂层结构出现劣化,白云母分子从核壳结构互穿网络中脱落现象的有效性,通过宏观实验对微观实验达到一个定性角度的验证。

## 第四章 总结与展望

### 4.1. 总结

本文对减振涂层材料进行制备，同时完成无涂层模型和有涂层模型的构建，通过 MS (Material Studio) 对无涂层模型和有涂层模型进行防水性能的仿真模拟以及涂层材料稳定性的研究，且完成了宏观角度下涂层耐盐水的测试实验，本文具体完成工作如下：

(1) 对航空管道涂层材料的制备方法进行讨论与分析，同时对试验材料、试验仪器、对涂层材料样品进行试验制备过程结果进行论述。

(2) 采用聚氨酯 (PU)、聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA)、白云母 (Muscovite) 和航空用铝 (Al) 进行无涂层和有涂层模型的构建过程和模型优化。

(3) 进行了涂层材料耐盐水试验测试，以及实验结果进行讨论分析，为后续工作提供有效的参考。

(4) 通过 MS (Materials Studio) 软件利用聚氨酯 (PU)、聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA)、白云母 (Muscovite) 和航空用铝 (Al) 所制备完成了无涂层模型以及有涂层模型的构建，并基于分子动力学模拟方法对模型进行仿真计算。然后结合水分扩散系数以及材料结合能两种微观指标，结合软件 Origin 对计算结果进行定量分析，进行了涂层材料防水性能的研究以及涂层—基底之间稳定性的研究，达到了从微观角度模拟水性阻尼涂层在水分子入侵后出现涂层结构劣化的现象。

### 4.2. 展望

本文工作主要利用 MS 软件进行仿真计算，但由于工作计算机的局限性，计算数据的庞大以及时间长等问题，本文主要对涂层模拟进行了 100PS 计算得出了初步结果，因此希望后续能够对模型进行更大数据的计算，进行研究。同时在本文讨论初期，还有一个理想模型为在现有涂层模型的结构上增加一层氧化石墨烯的防水膜，来进行更进一步通过材料优化的方式提升涂层的疏水性。

## 参考文献

- [1] 赵紫豪.飞机管道水性阻尼减振涂层材料制备及减振机理研究[D].南京航空航天大学,2022.
- [2] 黄益, 马军翔, 金曦等.环保型聚氨酯仿皮涂层材料研究进展[J].现代纺织技术, 2021,29(05): 116-128.
- [3] 马长坡.纳米粒子改性丙烯酸酯复合材料及其在超疏水涂层中的应用[D].南昌大学, 2021.
- [4] 孙豪,彭超义,孙湘民,等.聚氨酯阻尼材料的改性与设计研究进展[J].弹性体,2023,33(01):81-90.2023.01.004.
- [5] 李明俊,程燕,徐泳文,等.丙烯酸酯橡胶阻尼材料研究进展[J].实验技术与管理,2012,29(01):30-32+35.2012.01.012.
- [6] 朱正国. 水性阻尼涂料及其制备方法[P]: 中国, 2010, CN201010233557.1.
- [7] 张晓君. 乳液共混法制备水性阻尼涂料的研究[D]. 湖南工业大学. 2007: 1-50.
- [8] 王颖,马驰,焦健健,等.聚氨酯/聚丙烯酸酯阻尼材料的分子动力学模拟与实验研究[J].沈阳化工大学学报,2022,36(05):420-427.
- [9] Zhang,Huang,Sun,et al.Laboratory Study and Molecular Dynamics Simulation of High- and Low-Temperature Properties of Polyurethane-Modified Asphalt[J],Journal of Materials in Civil Engineering,Volume35,Issue8.
- [10] 马驰,陈静怡,焦健健,等.改性炭黑掺杂聚氨酯/聚甲基丙烯酸乙酯阻尼复合材料的制备与分子动力学模拟,2023,51(07):1-6.DOI:10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2023.07.001.
- [11] 满海双, 廖国胜, 刘秋秋, 等.重质碳酸钙/粒化高炉矿渣粉复合对沥青防水涂料性能的影响[J].涂料工业, 2025, 55(1): 31-37.
- [12] 陈克琴.单组分防水涂料用苯丙乳液的制备与研究[J].上海涂料,2024,62(01):18-22.
- [13] 石丹丹.氧化石墨烯改性硅烷复合乳液对泡沫混凝土防水性能的影响及机理研究[D].青岛理工大学,2022.
- [14] Yuhua Yin, Yaseen Muhammad,et al.Synthesis and properties of octadecylamine-graphene oxide modified highly hydrophobic waterborne polyurethane emulsion[J].Progress in Organic Coatings,2018,125:234-241.
- [15] 李建军.纳米管内水分运输行为的分子动力学模拟研究[D].北京化工大学, 2024.
- [16] Diwen Zhou, Phillip Choi.Molecular dynamics study of water diffusivity at low concentrations in non-swollen and swollen polyurethanes.Polymer,Volume 53, Issue 15,2012,Pages 3253-3260.
- [17] 张海涛.聚丙烯酸酯水性涂料性质预测及耐水性多尺度建模[D].吉林大学,2010.
- [18] X.Wu, X.Cao, C.Miao, Y.Yuan, X.Yang,L.Shu,J.Appl.Polym.A waterborne polyurethane-based noise-reducing material and factors influencing its damping and noise-reducing performance[J].Sci.2024,141(20),e55371.
- [19] Cui J ,Xu J ,Li J,et al.A crosslinkable graphene oxide in waterborne polyurethane anticorrosivecoatings:Experimentsandsimulation[J].CompositesPartB,2020,188107889-107889.
- [20] Long Chen, Xuweilai Ni,et al.Experimental and simulation investigation on hydrophobicity and corrosion resistance of graphene oxide reinforced composite coating[J] , Applied Surface Science,Volume 648,2024,159072.
- [21] 冷嘉恒.基于分子动力学的不同官能团对 GO 力学性能影响研究[D].沈阳建筑大学,2024.
- [22] 黄立新,苏广厦,罗伟伦. 基于分子动力学模拟的氧化石墨烯改性沥青界面力学性能研究[J].武汉科技大学学报.
- [23] 段玉莹.硅烷/氧化石墨烯改性硫铝酸盐水泥基材料疏水与力学性能的分子动力学研究[D].青岛理工大学,2023.

- [24] Fan L ,Zheng J ,Wu C , et al.Graphene oxide at carbon nanotubes/cement matrix abnormally enhance its hydration products and interlayer stress transfer at an important hydration accelerated period: Experimental study and molecular dynamics simulation[J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2025,717136830-136830.
- [25] Özgür Keleş, Prathamesh P. Deshpande,Mechanical behavior of graphene quantum dot epoxy nanocomposites: Amoleculardynamics study[J],Materials Letters,Volume 362,2024,136206.
- [26] Miriam Roldán-Matilla, Arisbel Cerpa-Naranjo, Isabel Lado-Touriño,Impact of graphene functionalization on CuO cluster behavior: insights from molecular dynamics[J],ACADEMIA NANO:SCIENCE,MATERIALS,TECHNLOGY.2025-02-21.
- [27] 金根.航空液压管道绿色减振涂层制备技术及减振降噪机理研究[D].南京航空航天大学,2023.
- [28] 陈敏伯.计算化学-从理论化学到分子模拟[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [29] 陈正隆,徐为人,汤立达,等.分子模拟的理论与实践[M].北京:化学工业出版社,2007.

## 致 谢

行文至此，把最温柔的落笔，留给我最澄澈的青春，在此谨以最诚挚的谢意，献给所有曾给予我指导、支持与陪伴的人。

首先，衷心感谢我的导师陈果教授，您以严谨的治学态度和耐心的指导在每周例会中对我的论文工作提出建议和改进，为我的论文提供了很大的帮助。

感谢我的师兄赵紫豪，在论文内容上给我提供很多帮助和指引，让我能后在学校的最后一段时间又学到了更多的知识，也非常感谢师兄不辞辛劳的帮我修改论文，耐心且细致认真的为我解答了很多问题，让我受益匪浅。

最后感谢我的父母与家人，感谢你们支持和包容我在求学路上的每一次选择，感谢你们给予我的鼓励，让我充满信心不断前行。