

文章编号: 1003-1480 (2022) 02-0043-05

梯度硝基球扁药中NG的扩散及对燃烧性能的影响

史莹¹, 范红蕾¹, 任欣¹, 肖忠良^{2,3}, 吴晓青¹

(1. 中北大学理学院, 山西 太原, 030051; 2. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京, 210094; 3. 南京理工大学 特种能源材料教育部重点实验室, 江苏 南京, 210094)

摘要: 为了研究梯度硝基球扁药中硝化甘油 (NG) 的迁移现象及其对燃烧性能的影响, 本研究通过分子动力学模拟计算 5°C、25°C、50°C、70°C 下 NG 在 NC 体系中的扩散系数; 并将不同条件下制备的梯度硝基球扁药放在 70°C 的水浴烘箱里老化 7d、14d、21d、28d, 通过密闭爆发器试验探究其燃烧性能。结果表明: NG 在 5°C、25°C、50°C、70°C 下的扩散系数分别为 $8.47 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $9.52 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $15.1 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $17.03 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 老化并不会对梯度硝基球扁药的结构产生影响; 由于 NG 的迁移存在一个平衡的问题, 因此分子动力学模拟的 NG 的迁移结果仅能反映梯度硝基球扁药中 NG 的扩散达到平衡之前的迁移现象。

关键词: 硝化甘油; 分子动力学模拟; 扩散; 燃烧渐增性

中图分类号: TQ562 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.02.010

Diffusion of NG in Nitro Gradiently Distributed Spherical Pellets and Its Influence on Combustion Performance

SHI Ying¹, FAN Hong-lei¹, REN Xin¹, XIAO Zhong-liang^{2,3}, WU Xiao-qing¹

(1. School of Science, North University of China, Taiyuan, 030051; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, 210094; 3. Key Laboratory of the Ministry of Education of Special Energy and Materials, Nanjing University of Technology, Nanjing, 210094)

Abstract: In order to study the migration phenomenon of nitroglycerin (NG) in nitro gradiently distributed spherical pellets and its effect on combustion performance, molecular dynamics simulation was used to study the diffusion coefficients of NG in the nitrocellulose (NC) system at 5°C, 25°C, 50°C and 70°C. The nitro gradiently distributed spherical pellets prepared under different conditions were treated by accelerated aging experiments at 70°C for 7d, 14d, 21d, 28d, and the combustion performance was explored through the closed bomb vessel. The results show that the diffusion coefficients of NG at 5°C, 25°C, 50°C and 70°C are $8.47 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $9.52 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $15.1 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $17.03 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. The aging does not affect the structure of the gradient nitrosphere tonates. Due to the diffusion balance of NG in NC system, the migration results of molecular dynamics simulation of NG only can describe the migration of NG before the diffusion balance of NG in NC system.

Key words: NG; Molecular dynamics simulation; Diffusion; Incremental combustion

双基球扁药的主要成分为硝化纤维素 (NC) 和硝化甘油 (NG), 因其流散性好, 能有效提高装填密度、增加装药量, 且制造工艺简单、生产成本低, 一直是轻武器特别是小口径身管武器装配的主要发射

药^[1]。然而, 球扁药由于其椭球型的药型结构, 存在减面性燃烧的现象, 不利于枪炮初速的提高。提高装药总能量和能量利用率是提高炮口动能的有效方法, 其中采用渐增性装药技术是提高发射药能量利用率

收稿日期: 2021-11-01

作者简介: 史莹 (1997-), 女, 在读硕士研究生, 从事新型含能材料的合成与应用研究。

通讯作者: 吴晓青 (1959-), 女, 教授, 主要从事新型材料的合成与应用研究。

的关键技术^[2-3]。目前,改善发射药减面性燃烧,实现发射药渐增性燃烧的方法有钝感及包覆技术、多孔发射药技术和梯度硝基发射药技术^[4-6]。其中,梯度硝基发射药是一种新型能量释放渐增性发射药,其利用化学的方法脱除发射药表层的硝酸酯基,使发射药中硝酸酯基含量形成由表及里的递增性分布,实现渐增性燃烧^[5]。由于硝酸酯基在梯度硝基球扁药表面呈由表及里梯度增加的趋势,梯度硝基球扁药中的 NG 就会在浓度差和温度驱使下逐步向外部扩散,温度越高,浓度差越大,扩散速率也越大。由于发射药能量大小与其氮含量密切相关^[7],含氮量越高,燃速越快,因此研究梯度硝基球扁药中 NG 的迁移现象,对研究梯度硝基球扁药的燃烧性能具有重要意义。

分子动力学模拟方法安全可靠,能为机理分析提供理论依据,在火炸药领域中,研究者们已经利用分子动力学模拟研究了 NG 在聚氨酯中的扩散性能及 DBP 和 NA 在发射药中扩散性能^[8-9]。本研究通过分子动力学模拟计算出了不同温度下 NG 在 NC 体系中的扩散系数,以探究温度对 NG 扩散系数的影响,并结合密闭爆发器试验探究梯度硝基球扁药中 NG 的迁移现象以及 NG 的迁移对燃烧性能的影响,为梯度硝基球扁药中 NG 迁移过程的预估提供理论指导。

1 计算方法

1.1 物理建模

利用 Materials Studio 软件中的 Visualizer 模块,根据 NC、NG 的化学结构式,分别建立相对分子量为 11 273、227 的分子模型,并利用 Discover 模块对 NC 分子模型进行结构优化;根据球扁药中的配方组成^[5],利用 Amorphous Cell 模块构建含有 8 个 NG 分子和 2 个 NC 分子链组成的 NG/NC 体系,2 种组分的质量比为 1 : 13,所构建的 NG/NC 体系模型如图 1 所示。

1.2 MD 模拟过程与细节

利用 Amorphous Cell 模块构建 NG/NC 体系,在构建过程中,应用周期性边界条件以达到用较少分子模拟宏观性质的目的。

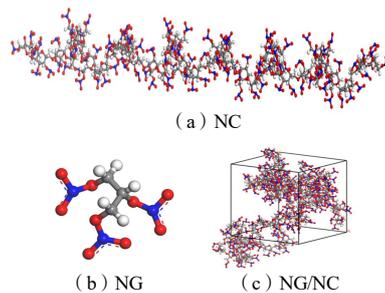


图 1 NG/NC 体系模型

Fig. 1 NG/NC system model

利用 Forcite 模块对建立的体系模型进行结构优化以寻找局部最优构型,采用 Smart minimizer 优化方法,选用 COMPASS 立场和 Fine 精度,用 Atom Based^[10]求范德华作用,Ewald^[11]求静电作用。位能计算采用球形截断法,非键截断半径(cutoff distance)和样条宽度(spline width)取值均为 0.95nm,缓冲宽度(buffer width)取值为 0.05nm,时间步长为 1fs,对 NG/NC 体系进行结构优化。

采用 Forcite 模块下的 Dynamic 进行动力学模拟,选用 COMPASS 立场,Anderson 控压方法^[12]、Berendson 控温方法^[13],在恒温恒压系综(NPT)下对优化后的 NG/NC 体系进行 200ps 的密度优化,使其接近混合体系的真实密度;然后选择恒温恒容系综(NVT),采用 Berendson 控温方法,在 101.325kPa (1atm)的初始状态下,分别在 5℃、25℃、50℃、70℃ 下进行总模拟步长为 20×10^5 步的分子动力学计算,每 100 步记录 1 次全轨迹文件。

1.3 扩散系数

扩散系数是表征分子扩散迁移能力的重要参数,根据菲克定律,扩散系数是沿扩散方向,在单位时间每单位浓度梯度的条件下,垂直通过单位面积所扩散某物质的质量或摩尔数。通过分析在分子动力学模拟过程中 NG 的运动轨迹,可以得到其均方位移(MSD)曲线,表示粒子随时间移动后的位置相对于参考位置的偏差的量度。MSD 与时间的关系如式(1)所示:

$$MSD = \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

式(1)中: $r(t)$ 为 t 时刻的分子坐标, $r(0)$ 为初始时刻的坐标,尖括号表示系综平均。将得到的 MSD 曲线进行拟合得到 MSD— t 斜率(m, $m^2 \cdot s^{-1}$),代入 Einstein-Smoluchowski^[14]方程计算扩散系数:

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

式(2)中: D 为扩散系数, N 为扩散粒子个数。

2 结构表征

2.1 扫描电镜

将梯度硝基球扁药和老化28d的梯度硝基球扁药切断,用双面胶固定在样品台上,表面喷金,利用JSM-6360LV型扫描电子显微镜对其断面结构进行观察。

2.2 密闭爆发器试验

利用密闭爆发器试验测试球扁药、梯度硝基球扁药以及老化7d、14d、21d、28d的梯度硝基球扁药的燃烧性能,装药量为 $(21.2000 \pm 0.0005) \text{ g}$,密闭爆发器的体积为 106 cm^3 ,点火压力为 9.8 MPa ,点火药包为2#硝化棉,质量为 $(0.9850 \pm 0.0002) \text{ g}$,装填密度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

试验中通过压力传感器采集压力—时间(p — t)曲线,根据公式(3)计算出动态活度—相对压力(L — B)曲线:

$$L(t) = \frac{dp(t)/dt}{p(t) \cdot p_m} \quad (3)$$

进一步取动态活度曲线(L — t)上的最大值,记作 L_m ,老化 t 时间后的动态活度最大值为 $L_m(t_{\text{老化}})$,未老化样品的动态活度最大值为 $L_m(t_0)$ 。老化 t 时间后发射药动态活度最大值的升高百分比^[15]记作 $R_L(t_{\text{老化}})$,即:

$$R_L(t_{\text{老化}}) = \frac{L_m(t_{\text{老化}}) - L_m(t_0)}{L_m(t_0)} \times 100\% \quad (4)$$

3 结果与讨论

3.1 扩散系数

根据球扁药老化、贮存和使用的温度环境^[9],选取 5°C 、 25°C 、 50°C 、 70°C 4个代表温度进行MD模拟,模拟得到的NG的MSD曲线如图2所示。将所得的MSD曲线进行拟合,斜率代入 Einstein-

Smoluchowski 方程中可得扩散系数,不同温度下NG在NC中的扩散系数如表1所示。由表1可知,温度越高,NG在NC体系中的扩散系数越大。图3为采用指数方程拟合的NG的扩散系数与温度的关系图,由图3可知,温度越高,扩散系数的增长速率越大。这是因为NG是小分子物质,温度越高,小分子物质的运动越快,因此扩散速率也越大。

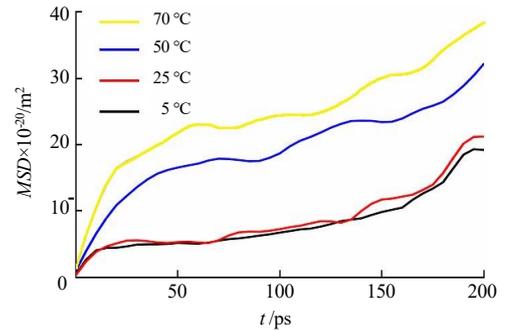


图2 NG在NC中不同温度下的均方位移

Fig.2 Mean square displacement of NG at different temperatures in NC

表1 NG在NC体系中的扩散系数

Tab.1 Diffusion coefficient of NG in NC system

$T/^\circ\text{C}$	5	25	50	70
$D/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	8.47×10^{-11}	9.52×10^{-11}	15.1×10^{-11}	17.03×10^{-11}

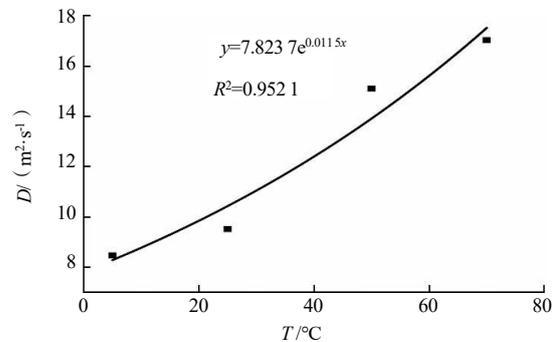


图3 NG的扩散系数与温度的指数拟合

Fig.3 Exponential fitting of NG's diffusion coefficient and temperature

3.2 结构表征

老化前后的梯度硝基球扁药的SEM图见图4。通过对比图4(a)和图4(b)可见,老化28d后的梯度硝基球扁药颜色发黄。为了验证其结构是否也发生变化,采用扫描电子显微镜分析梯度硝基球扁药老化前后的微观结构,由图4(c)和图4(d)可见,老化前后的梯度硝基球扁药均为致密结构,因此,老

化过程中仅是 NG 在梯度硝基球扁药中产生了扩散,并未对梯度硝基球扁药的微观结构产生影响。

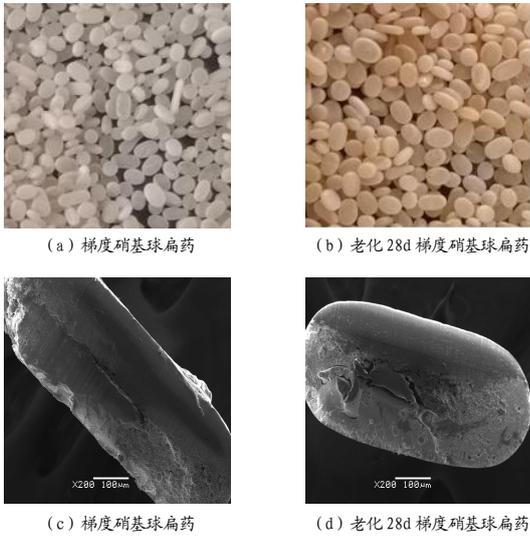


图 4 老化前后的梯度硝基球扁药 SEM 图

Fig.4 SEM image of gradient nitrospheroid before and after aging

3.3 燃烧性能

采用 1[#]和 2[#] 2 种工艺制备梯度硝基球扁药, 1[#]和 2[#]工艺条件使用的是同种类同浓度的脱硝试剂, 只是 1[#]工艺条件的温度低于 2[#]。图 5 为球扁药和 1[#]、2[#]工艺条件下制备的梯度硝基球扁药在 70°C 下老化 0d、7d、14d、21d、28d 的 $p-t$ 和 $L-B$ 曲线图。由图 5 (a) 和图 5 (c) 可知: 梯度硝基球扁药的最大燃烧压力较球扁药有所降低, 并且达到最大燃烧压力的时间相对延迟, 但老化后由于 NG 向外部迁移, 其最大燃烧压力略有增加。

由图 5 (b) 和图 5 (d) 可知: 梯度硝基球扁药的前期动态活度降低, 并且随着相对压力 B 值的增大, 其动态活度 L 值也相应增加, 球扁药在 $B=0.1$ 时其 L 值最大, 为 10.253 4, 并且在 $B>0.1$ 时 L 值开始递减; 而 1[#]工艺制备的梯度硝基球扁药在 $B=0.4$ 时其 L 值最大, 为 5.082 2, 2[#]工艺制备的梯度硝基球扁药在 $B=0.4$ 时其 L 值最大, 为 4.312 6, 并且都在 $B>0.6$ 时才出现递减。说明梯度硝基球扁药大幅度增加了发射药的燃烧递增区间, 表现出良好的渐增性燃烧。

表 2 为 1[#]、2[#]工艺条件下制备的梯度硝基球扁药老化后的动态活度最大值的升高百分比。其中, 1[#]工艺条件较 2[#]工艺条件温和, 因此球扁药表面上硝酸酯

基的还原程度低。由表 2 可知, 2[#]工艺条件下由于球扁药表面硝酸酯基被还原的程度大, 导致梯度硝基球扁药内部和外部硝酸酯基的浓度梯度较大, 因此在老化过程中 NG 向外部的扩散量大, 进而动态活度最大值升高百分比比较 1[#]工艺条件下的大。1[#]工艺条件下老化 7d 和 2[#]工艺条件下老化 7d、14d 的动态活度最大值升高百分比与分子动力学模拟的 NG 扩散结果相一致, 表明 NG 的扩散速率在不断增大, 但 1[#]梯度硝基球扁药在老化时间大于 7d, 以及 2[#]梯度硝基球扁药在老化时间大于 14d 的动态活度最大值升高百分比明显下降, 表明 NG 在梯度硝基球扁药中的扩散达到了平衡, 且浓度差越大, 达到平衡的时间越晚, 在这一老化阶段中的动态活度最大值升高百分比表明此时 NG 的迁移现象不能用分子动力学模拟的结果来反映。

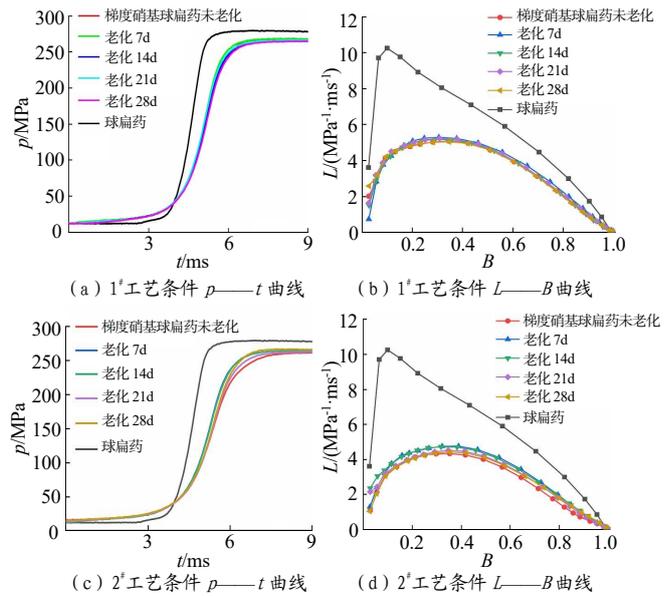


图 5 不同工艺条件下的 $p-t$ 和 $L-B$ 曲线图

Fig.5 $p-t$ and $L-B$ curves under different process condition

表 2 不同老化时间下的动态活度最大值的升高百分比 (%)

Tab.2 Percentage increase in the dynamic activity maximum at different aging times

工艺条件	老化时间/d			
	7	14	21	28
1 [#]	4.14	1.54	2.99	0.66
2 [#]	9.76	9.10	4.42	2.39

4 结论

(1) 采用分子动力学模拟计算出了 5°C、25°C、

50℃、70℃下球扁药中 NG 的扩散系数,结果表明:随着温度的升高,NG 在 NC 体系中的扩散系数先缓慢升高,再急剧增大。

(2) 通过老化前后形貌对比可知老化后的梯度硝基球扁药明显变黄;通过 SEM 可知老化过程中 NG 的迁移不会破坏 NC 的骨架结构,也不会影响球扁药的结构。

(3) 老化过程中 NG 的迁移会影响梯度硝基球扁药的燃烧曲线,使其相对压力和动态活度有所升高,但当 NG 的迁移达到平衡时,其燃烧曲线与未老化时基本一致。因此,NG 的迁移量未对梯度硝基球扁药燃烧性能产生大的影响。除此之外,分子动力学模拟的 NG 的迁移结果仅能反映出梯度硝基球扁药中 NG 的扩散达到平衡之前的迁移现象。

参考文献:

- [1] 尹汪龙.微孔球扁药的制备及其应用[D].南京:南京理工大学,2014.
- [2] 李文祥.径向变密度球扁药制备工艺和燃烧性能研究[D].南京:南京理工大学,2009.
- [3] 薛稟伟,杭祖圣,应三九.钝感球扁药及其混合装药燃烧性能研究[J].弹道学报,2011,23(03): 96-99.
- [4] 肖正刚,应三九,徐复铭.深钝感球扁药发射装药膛内实际燃烧规律[J].兵工学报,2001(02): 161-164.
- [5] 李世影,丁亚军,梁昊,等.梯度硝基发射药的设计原理与实现方法[J].兵工学报,2020,41(11): 2 198-2 205.
- [6] 李东林,王吉贵,仲绪玲.推进剂中硝化甘油向包覆层迁移的研究[J].火炸药学报,1995(02): 1-4.
- [7] 李泽瀚,赵鹏程,何海洋,等.发射药氮含量检测方法研究[J].山东化工,2021,50(09): 90-91,93.
- [8] 王晓,姚大虎,白森虎,等.NG 在聚氨酯中扩散性能的分子动力学模拟[J].含能材料,2013,21(05): 594-598.
- [9] 丁银凤,梁昊,丁亚军,等.DBP 和 NA 在发射药中扩散性能的分子动力学模拟[J].含能材料,2021,29(01): 53-61.
- [10] Karasawa N,Goddard W A.Force fields,structures and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals[J]. Macromolecules,1992,25(26): 7 268-7 281.
- [11] Ewald P. Die berechnung optischer unter elektrostatischer gitterpotentiale[J]. Annalen der Physik,1921,369(3): 253-287.
- [12] Andersen H. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature[J]. Journal of Chemical Physics,1980,72(4): 2 384-2 393.
- [13] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J].Journal of Chemistry Physics,1984,81(8): 3 684-3 690.
- [14] Hofman D, Fritz L, Ulbrich J, et al. Molecular simulation of small molecules diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides[J]. Computational and Theoretical Polymer Science,2000,10(5): 419-436.
- [15] 梁昊,丁亚军,李世影,等.钝感双基发射药老化迁移机理及动力学过程[J].含能材料,2021(11): 1 080-1 088.