

文章编号:1006-9941(2021)01-0053-09

# DBP 和 NA 在发射药中扩散性能的分子动力学模拟

丁银凤<sup>1,2</sup>, 梁昊<sup>1,2</sup>, 丁亚军<sup>1,2</sup>, 肖忠良<sup>1,2</sup>

(1. 南京理工大学化工学院, 南京 210094; 2. 南京理工大学特种能源材料教育部重点实验室, 南京 210094)

**摘要:** 针对钝感剂在发射药贮存期间的扩散迁移影响发射药服役寿命的问题,采用分子动力学模拟(MD模拟)比较了小分子邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、聚新戊二醇己二酸酯(NA)在发射药体系中的扩散系数,探究了温度和硝化甘油(NG)含量对DBP、NA在双基发射药中扩散的影响,并分析了扩散机理。结果表明:5℃时DBP和NA在NC基体中的扩散能力相当,扩散系数均在 $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级,25℃时DBP与NA的扩散系数分别为 $1.13 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $5.13 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,65℃时DBP与NA的扩散系数分别为 $1.88 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $7.57 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,85℃时DBP与NA的扩散系数分别为 $3.42 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $1.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,在相同温度下,钝感剂扩散系数的大小顺序为DBP>NA,这说明NA具有较好的抗迁移特性,该特性在高温时更为凸显;从微观角度分析温度对扩散机理的影响为:高温使原子间氢键作用峰值减小,即DBP、NA与NC的相互作用力减弱,并且体系的自由体积分数也变大,增大了分子运动的有效活动空间,更有利于DBP、NA扩散。DBP、NA的扩散能力随着增塑剂NG含量的增加而增强,添加NG使得DBP、NA与NC的相互作用减弱,因此DBP、NA运动更活跃,扩散能力增强。

**关键词:** 钝感剂;扩散系数;径向分布函数;自由体积分数

中图分类号: TJ55; TQ562

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020191

## 1 引言

表面钝感是实现发射药燃烧高渐增性的常用途径之一,钝感剂通过扩散作用渗入发射药基体,在发射药表层呈由表及里下降的趋势,以降低燃烧初期的气体生成速率。当前中小口径武器所使用的钝感发射药,主要采用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、樟脑等作为钝感功能组分,取得了较好的弹道效果。但是DBP、樟脑分子量较低,在长时间贮存过程中易迁移,引起钝感剂浓度和分布的变化,对发射药的性能稳定性和使用寿命产生负面影响<sup>[1]</sup>。为降低钝感剂在发射药贮存过程中的迁移速率,提高发射药的使用寿命,目前高分子钝感剂(聚新戊二

醇己二酸酯NA)已成功应用到EI发射药(改性单基发射药)中,较高的分子量提高了发射药的长储稳定性<sup>[2-4]</sup>。

但发射药贮存过程中,DBP和NA的迁移现象仍然存在,国内外主要采用显微红外光谱<sup>[5]</sup>以及激光显微共聚焦拉曼光谱<sup>[6]</sup>等实验手段测定钝感剂的浓度梯度分布数据,并依据Fick第二定律的高斯解进行曲线拟合从而得到扩散系数,但存在耗时长、检测不准确、操作复杂等不足。目前,也有国外文献报道Bertrand R通过等温实验确定扩散系数与温度的关系,并考虑发射药基体膨胀效应的影响,建立方程,利用AKTS-SML软件预测扩散系数,但目前在非稳定实验条件下(例如老化期间的温度波动、膨胀效应),模拟计算钝感剂在发射药的迁移速率具有一定的局限性,而且对于其扩散的机理也没有研究<sup>[7]</sup>。

近年来,分子动力学模拟(MD模拟)已成功应用于含能材料领域,尤其在力学性能<sup>[8]</sup>、相容性<sup>[9]</sup>等方面已经取得一系列研究成果,同时MD模拟也成为预测扩散性能、研究扩散微观机理的有效手段,可以得到扩散运动的直观过程并计算扩散系数<sup>[10]</sup>。李红霞<sup>[11]</sup>等

收稿日期:2020-07-20;修回日期:2020-08-12

网络出版日期:2020-11-16

基金项目:国家自然科学基金资助(2140316)

作者简介:丁银凤(1995-),女,在读研究生,主要从事含能材料模拟与计算研究。e-mail:3095518124@qq.com

通信联系人:丁亚军(1990-),男,讲师,主要从事发射药及装药研究。e-mail:djy@njjust.edu.cn

引用本文: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(1):53-61.

DING Yin-feng, LIANG Hao, DING Ya-jun, et al. Molecular Dynamics Simulation of DBP and NA Diffusion Properties in Gun Propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1):53-61.

采用分子动力学方法模拟增塑剂在丁羟粘合剂体系中的运动,通过爱因斯坦关系式求得扩散系数,再与采用加速老化实验方法计算得到的扩散系数对比,模拟值和实验值基本一致,数量级为  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。MD模拟也能够从物质的微观信息角度提供理论支持,还具有耗时短、花费低等优点。

本研究针对发射药贮存过程中钝感剂的迁移现象影响发射药的使用寿命,采用分子动力学方法比较DBP和NA两种不同分子量的钝感剂在发射药中的扩散性能及机理,并探究温度、硝化甘油(NG)含量对钝感剂扩散性能的影响,以期钝感发射药寿命的预估提供理论指导。

## 2 模拟计算

### 2.1 物理建模

依据NC(含氮量为13.1%)、NG、DBP与NA的化学结构式,利用Materials Studio软件的Visualizer模块,分别建立分子模型,相对分子量分别为11273、

228、277、3000;然后根据配方组成,利用Amorphous Cell模块构建含有11个DBP分子、5个NC分子链组成的DBP/NC体系,两种组分的质量比为1:19;另外构建含有1个NA分子、5个NC分子链组成的NA/NC体系,两种组分的质量比为1:19;构建DBP/NG/NC、NA/NG/NC体系,组分之间的质量比见3.1.2节的表1。所构建的DBP/NC、NA/NC、DBP/NG/NC、NA/NG/NC体系模型见图1。

表1 DBP、NA在双基发射药体系中的扩散系数

Table 1 Diffusion coefficients of DBP and NA in double base gun propellant

system			$T / ^\circ\text{C}$	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
deterrent	NG / %	NC / %		
DBP	0	100		$7.03 \times 10^{-12}$
	10	90	25	$8.05 \times 10^{-12}$
	15	85		$14.1 \times 10^{-12}$
NA	0	100		$4.05 \times 10^{-12}$
	10	90	25	$6.96 \times 10^{-12}$
	15	85		$9.33 \times 10^{-12}$

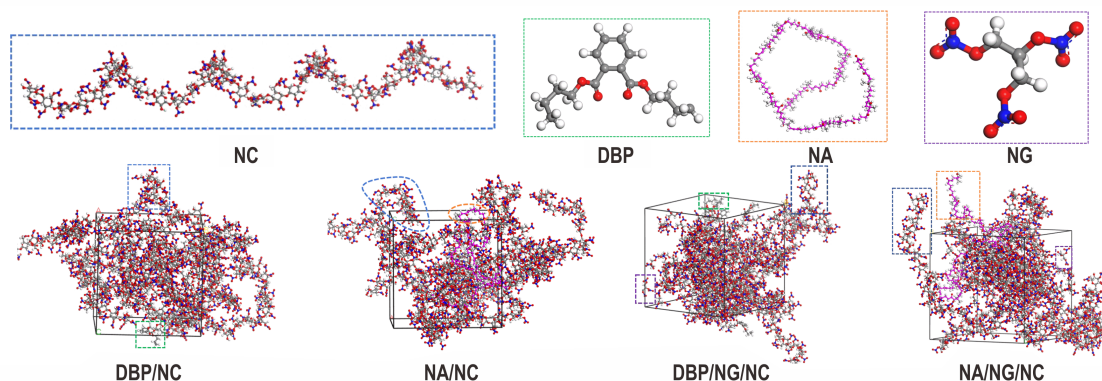


图1 DBP/NC、NA/NC、DBP/NG/NC、NA/NG/NC体系模型

Fig.1 The system models of DBP/NC, NA/NC, DBP/NG/NC and NA/NG/NC

### 2.2 MD模拟细节

采用Amorphous Cell构建DBP/NC、NA/NC共混体系时,应用周期性边界条件,即以立方元胞为中心,周围有26个相邻的镜像立方元胞,以达到利用较少分子模拟宏观性质的目的。利用Forcite模块对建立的体系模型先进行几何优化(Geometry Optimization),几何优化是为了寻找局部最优构型,优化过程均采用Smart Minization方法,选用COMPASS立场和Fine精度,分别用Atom-based<sup>[12]</sup>和Ewald<sup>[13]</sup>方法求范德华作用和静电作用;其次利用Anneal进行若干次退火处理,退火可以使分子跨过局部能垒、寻找全局最优构型,退火的初始温度为300 K、中间温度为800 K、最终

温度为300 K,每次退火后自动进行几何优化,这是在全局最优构型中进一步寻找,从中选取能量最低的一帧构型作为输出的最优构型。模拟过程中位能均采用球形截断法,非键截断半径(cutoff distance)取1.5 nm,样条宽度(spline width)取0.1 nm,缓冲宽度(buffer width)取0.05 nm,时间步长为1 fs,采用Andersen控温方法<sup>[14]</sup>和Berendsen控压方法<sup>[15]</sup>。

利用Forcite模块的Dynamic进行动力学模拟,先运行50 ps的正则系综NVT(系统的粒子数 $N$ 、体积 $V$ 和温度 $T$ 恒定)进行弛豫,然后选择恒温恒压系综NPT(系统的粒子数 $N$ 、压强 $p$ 和温度 $T$ 恒定),在1个标准大气压下,分别在5, 25, 65, 85  $^\circ\text{C}$ 下进行1000 ps的

MD 模拟,保存全运动轨迹,后 400 ps 体系已达到温度和能量平衡(温度和能量随时间的变化率小于 5%),选择后 400ps 期间的轨迹进行分析均方位移、径向分布函数、自由体积。用同样方法构建 DBP/10NG/NC、DBP/15NG/NC、NA/10NG/NC、NA/15NG/NC 体系,并采用同样的参数进行能量优化、MD 模拟。

### 2.2.1 扩散系数

扩散系数是表征分子扩散迁移能力的重要参数,指的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。分析 MD 模拟过程中所得到的粒子的运动轨迹,可以得到均方位移曲线(MSD 曲线)。均方位移(MSD)反映模拟体系中分子的空间位置对初始位置的偏移程度,MSD 与时间( $t$ )的关系式如方程(1):

$$MSD = s(t) = \langle |r_t - r_0|^2 \rangle \quad (1)$$

式中, $r_t$ 表示  $t$  时刻分子的坐标; $r_0$ 表示分子的初始坐标。

通过 MSD 曲线拟合计算出均方位移-时间斜率( $m, m^2 \cdot s^{-1}$ ),将其代入计算分子扩散系数  $D$  的 Einstein-Smoluchowski<sup>[16]</sup>方程,如方程(2):

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r_t - r_0|^2 \rangle}{6t} = \frac{s(t)}{6t} = \frac{m}{6} \quad (2)$$

### 2.2.2 径向分布函数

径向分布函数(RDF)是反映材料微观结构的特征物理量,表示在离所研究原子距离为  $r$  处其他原子出现的概率,概率越大,说明这几种原子间的相互作用力越强。通常情况分子间作用力包括氢键和范德华力,氢键长度为 0.21~0.31 nm,强范德华力相互作用键长范围为 0.31~0.50 nm,弱范德华力相互作用键长大于 0.50 nm。从径向分布函数的峰值位置  $r$  可以判断相

互作用的类型,从峰值  $g(r)$  的高低进行推断作用力的强弱<sup>[17]</sup>。 $g(r)$  计算式如方程(3)为:

$$g(r) = N_{AB} / \rho 4\pi r^2 \quad (3)$$

式中, $N_{AB}$ 表示与中心粒子 A 距离  $r$  到  $r+dr$  处粒子 B 数目; $\rho$ 表示粒子 B 的平均数目密度。

### 2.2.3 自由体积分数

体系内的自由体积为分子运动和扩散提供空间,MD 中自由体积表示如方程(4):

$$V_f = V_{sp} - V_o \quad (4)$$

式中, $V_f$ 表示自由体积, $V_{sp}$ 表示周期箱体积, $V_o$ 表示分子占据体积,单位均为  $nm^3$ 。

自由体积是指除去 NC 分子和钝感剂分子共同占据体积后体系的剩余体积,采用 Atom Volumes & Surfaces 工具,选取 0~0.2 nm 的探针半径,对 DBP/NC、NA/NC 体系的自由体积进行计算。因为各体系的总体积大小不一样,为了能够比较这 DBP、NA 的相对运动空间,定义自由体积分数  $FFV$ <sup>[18]</sup>为自由体积与各周期箱体积的比值,如方程(5):

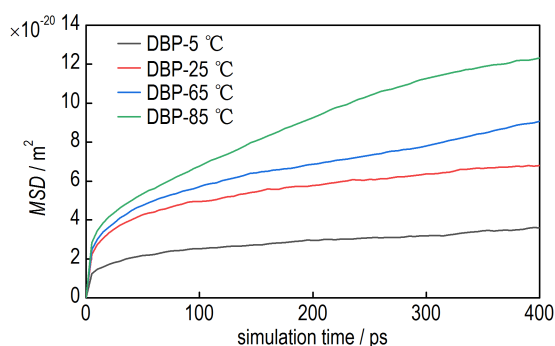
$$FFV = \frac{V_f}{V_{sp}} \times 100\% \quad (5)$$

## 3 结果与讨论

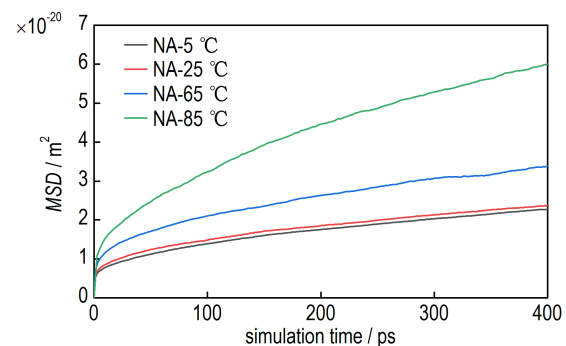
### 3.1 扩散系数

#### 3.1.1 DBP、NA 在纯 NC 体系中的扩散系数

为了探究温度对 DBP 和 NA 在 NC 体系中扩散性能的影响,主要取决于发射药钝感、储存、使用的温度环境,比如钝感温度 65~85 °C,冬天低温 0 °C 左右,常温是 25 °C,所以 DBP/NC、NA/NC 体系选取 5、25、65、85 °C 四个代表温度进行 MD 模拟,模拟得到的 DBP、NA 的 MSD 曲线,如图 2 所示。



a. MSD of DBP in NC at different temperatures



b. MSD of NA in NC at different temperatures

图 2 DBP 和 NA 在 NC 中不同温度下的均方位移

Fig.2 MSD curves of DBP and NA in NC at different temperatures

将图2的MSD曲线进行拟合得到的斜率代入方程(2)求得扩散系数 $D$ ,结果如图3所示。从图3可以看出,在相同温度下,DBP的扩散系数一直高于NA,表明高分子NA的迁移率低于小分子DBP,这是由于钝感剂分子的大小会影响扩散,分子越小,越容易在聚合物孔洞中跳跃,2种钝感剂分子的大小顺序为 $NA > DBP$ ,这与扩散系数大小的顺序在逻辑上是一致的,即DBP分子越小,越容易扩散。此外,随着温度升高,DBP、NA的扩散系数也随着增加,并且DBP的MSD值随温度的升高的增幅高于NA,尤其65℃、85℃高温下,DBP的扩散系数约是NA的2倍,比如85℃时DBP与NA的扩散系数分别为 $3.42 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。如图4所示,采用指数方程拟合扩散系数 $D$ 与温度 $t$ 的关系, $t$ 越高, $D$ 的增长趋势也越大, $t$ 无穷小时, $D$ 接近于0。因此,与DBP相比,NA具有较好的抗迁移特性,该特性在高温时更为显著。

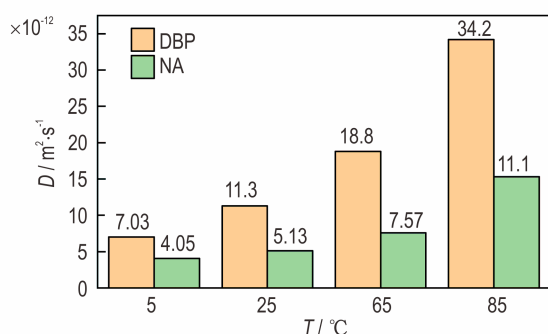


图3 不同温度下DBP和NA在NC中的扩散系数

Fig.3 Diffusion coefficients of DBP and NA in NC at different temperatures

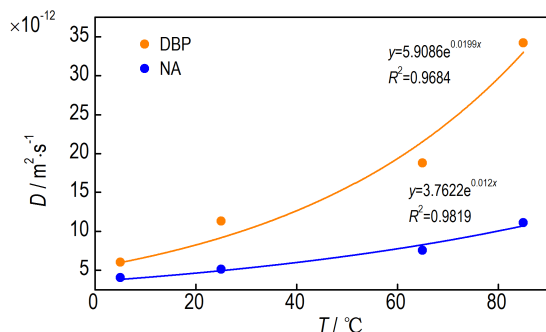


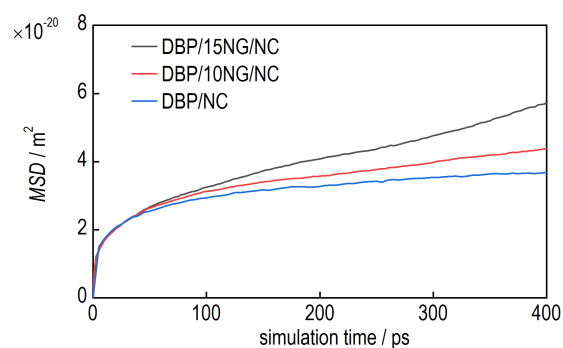
图4 DBP和NA的扩散系数与温度的指数拟合

Fig.4 Exponential fittings of the diffusion coefficient of DBP and NA to temperature

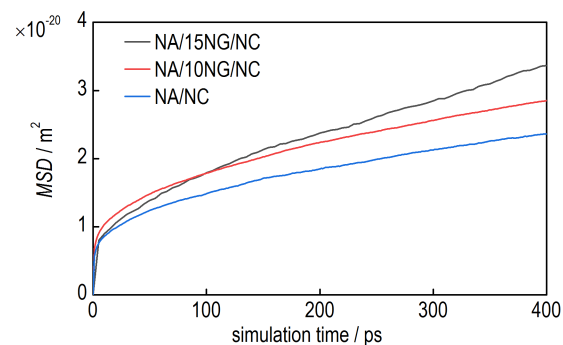
### 3.1.2 DBP、NA在双基发射药体系中的扩散系数

NG既是发射药中的能量组分,又对NC起到增塑的作用,提高加工性能,但NG的存在也会对钝感

剂的扩散迁移产生影响。通常中小口径武器一般用含有10%NG左右的发射药,所以选取10%、15%NG含量的双基发射药体系研究NG含量对钝感剂扩散的影响具有实际意义。外加5%DBP和5%NA在双基发射药体系中的物理模型,分别为DBP/10NG/NC、DBP/15NG/NC、NA/10NG/NC、NA/15NG/NC体系,由于温度较多,仅选取25℃作为代表进行MD模拟,得到的MSD曲线如图5所示。将图5均方位移随时间的变化曲线,经拟合得到各直线斜率,代入方程(2)计算,得到的扩散系数结果如表1所示。从表1中可以看出,在相同温度下,DBP、NA的扩散系数均随着NG含量增加而增大,在含有15%NG的双基发射药体系中运动最快,扩散系数分别为 $6.96 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $9.33 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。因此,提高NG含量将会加速钝感剂的扩散迁移,从而降低钝感发射药的使用寿命。



a. MSD of DBP in NC with different NG contents



b. MSD of NA in NC with different NG contents

图5 DBP、NA在双基发射药体系中的均方位移

Fig.5 MSD curves of DBP and NA in double base gun propellant

### 3.2 径向分布函数

为了直观地探讨NC与DBP、NC与NA、NC与NG之间的相互作用,选取有可能形成氢键作用的NC(O、H、N)与DBP(O、H)、NA(O、H)、NG(H)原子对

进行了径向分布函数分析。根据原子的力场类型,NC 硝基中的 O 原子、H 原子、N 原子分别标记为 o12、

o2n、h1、n3o,NA、DBP 的 O 原子和 H 原子都标记为 o1=和 h1,NG 的 H 原子标记为 h1,如图 6 所示。

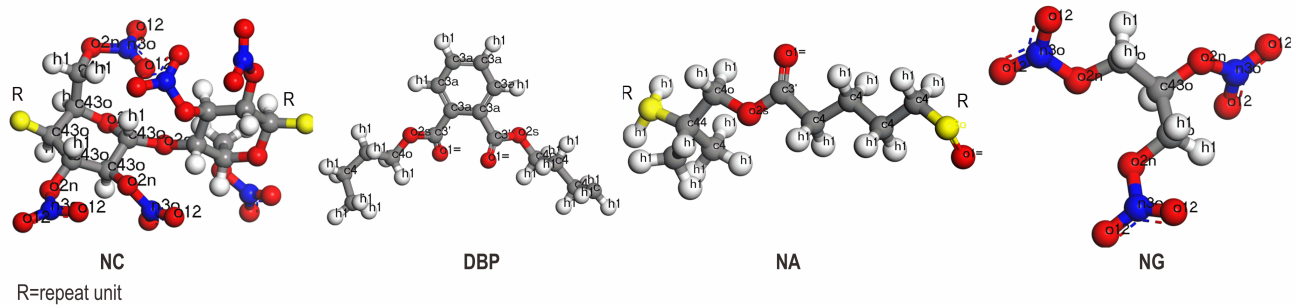


图 6 NC、DBP、NA、NG 的原子分布

Fig.6 Atomic distributions of NC, DBP, NA and NG

### 3.2.1 DBP、NA 在纯 NC 体系的径向分布函数

根据氢键形成的原理,可以推测 NC 分子中的 h1、o12、o2n、n3o 原子可能与 DBP、NA 分子的 o1=原子形成氢键,5 种原子对的径向分布函数如图 7 所示。

从图 7a 可看出, h1(NC)-o1=(DBP) 原子对在 0.265 nm 附近出现峰,  $g(r)$  值为 2.27; o2n(NC)-o1=(DBP) 原子对在 0.315 nm 附近出现峰,  $g(r)$  值为 2.8; 由图 7b 看出, h1(NC)-o1=(NA) 原子对在 0.275 nm 附近出现峰,  $g(r)$  值为 1.96; o2n(NC)-o1=(NA) 原子对在 0.355 nm 附近出现峰,  $g(r)$  值为 1.41。表明 NC 与 DBP、NC 与 NA 之间存在较强的分子间作用力。

根据图 7a 和图 7b 的峰值位置  $r$  和  $g(r)$  的强度,与 h1(NC)-o1=(NA) 相比, h1(NC)-o1=(DBP) 的  $g(r)$  峰值更大,表明 NC 与 DBP 之间的氢键作用比 NC 与 NA 强。h1(NC)-o1=(DBP)、o12(NC)-h1(DBP)、n3o(NC)-o1=(DBP)、h1(NC)-o1=(NA)、o12(NC)-h1(NA) 原子对的  $g(r)$  最大时所对应的  $r$  值均在 0.21~0.31 nm 范围内,表明它们的相互作用力均属于氢键作用力,其它原

子对的  $g(r)$  最大时的  $r$  值均大于 0.31 nm,表明它们的相互作用力均属于范德华力。结果表明,NC 与 DBP 之间的氢键和范德华力均比 NC 与 NA 之间的大,意味着 NC 与 DBP 分子间的作用力比 NC 与 NA 之间的强,表明 DBP 更易受到 NC 的束缚,从而不利于 DBP 扩散。虽然分子间作用力具有阻碍或者减弱扩散的作用,但是 DBP 分子量小更容易扩散,通过比较 3.1.1 节的扩散系数的结论可知:两者共同的作用结果是分子量影响更大。

进一步分析在不同温度下(5、25、65、85 °C) NC 与 DBP、NA 之间的作用力,由于篇幅有限,因此仅选取 NC(h1)与 DBP(o1=)、NA(o1=)形成氢键作用力最大的径向分布函数进行分析,见图 8。

如图 8 所示,随着温度的升高,NC 与 DBP、NA 的原子间氢键作用的峰值变低,意味着 NC 与 DBP、NA 的分子间作用力减弱,这说明高温使 NC 与钝感剂之间的相互作用变弱,因此 DBP、NA 扩散速度随着温度的升高而加快。

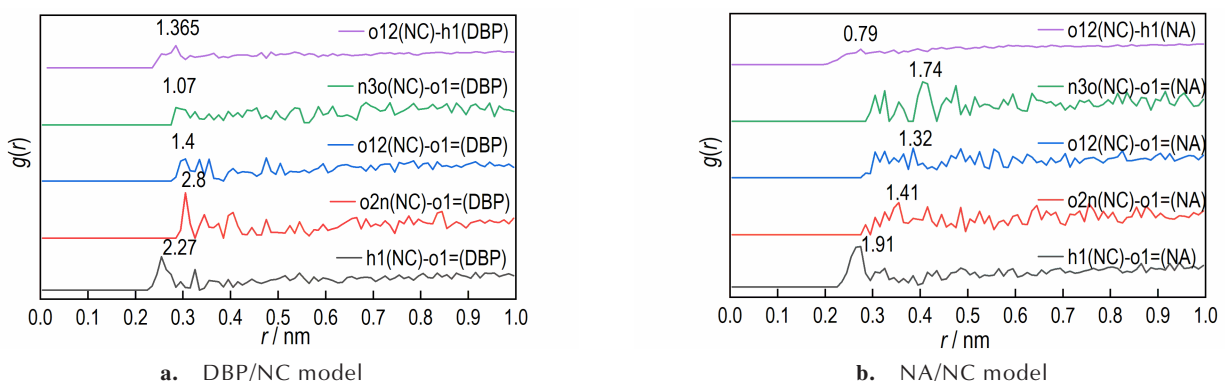


图 7 DBP/NC、NA/NC 模型的径向分布函数

Fig.7 Radial distribution functions of DBP/NC and NA/NC model

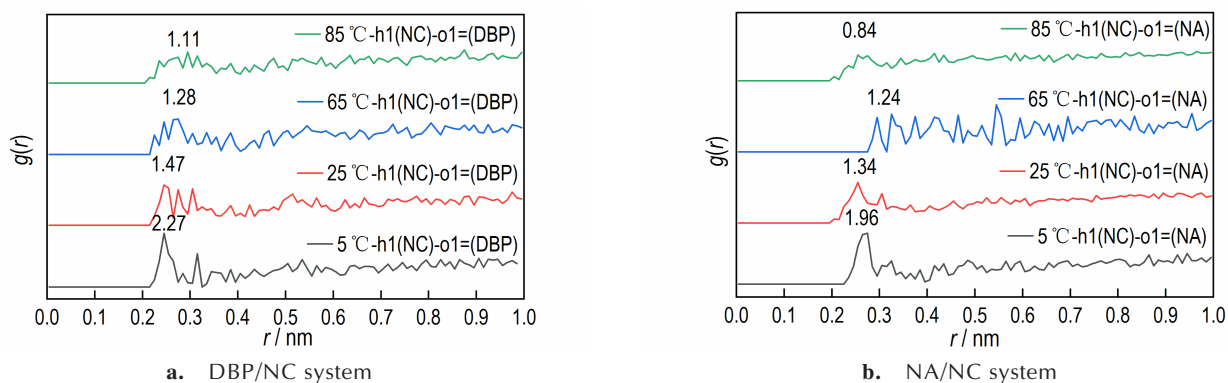


图8 DBP/NC、NA/NC体系在不同温度下的径向分布函数

Fig.8 Radial distribution functions of DBP/NC and NA/NC model at different temperatures

### 3.2.2 DBP、NA在双基发射药体系中的径向分布函数

由于篇幅有限,因此仅选取形成氢键作用力最大的NC(h1、o12)与DBP(o1=)、NA(o1=)、NG(h1)原子对进行径向分布函数分析,进一步探究DBP、NA在不同NG含量的双基发射药体系扩散能力不同的原因。由图9可见,h1(NC)-o1=(NA)、h(NC)-o1=(DBP)的峰值 $g(r)$ 均随着体系中的NG含量增加而减小,这是由于NG的h1原子与NC的-ONO<sub>2</sub>基团的o12原子形成氢键,使得NC与DBP、NA之间的作用力相对微弱很多。如图10所示,不同NG含量的双基发射药体系的h1(NG)-o12(NC)的峰值 $g(r)$ 均随着NG的含量增多而增强。由此推测,增塑剂NG的添加

减弱了NC与DBP、NA之间的作用力,因此DBP、NA的运动更活跃,扩散能力增强。

### 3.3 自由体积分数

通过分子动力学模拟分析,分别得到了5,25℃和65℃下DBP/NC、NA/NC的自由体积分布,结果如图11所示。

$V_{\text{occupied}}(V_o)$ 是NC和钝感剂DBP、NA共同所占的体积, $V_{\text{free}}(V_i)$ 表示分子间的间隙,即自由体积。如图11所示,NC/DBP的 $V_i$ 均大于相同温度下的NA/NC。此外,DBP/NC、NA/NC的 $V_i$ 值均随温度的升高而显著增加,而 $V_o$ 值均随温度的升高而略有减小。

体系的自由体积分数越大,提供给钝感剂运动的有效活动空间就越大,扩散也就越容易发生。由图12可以

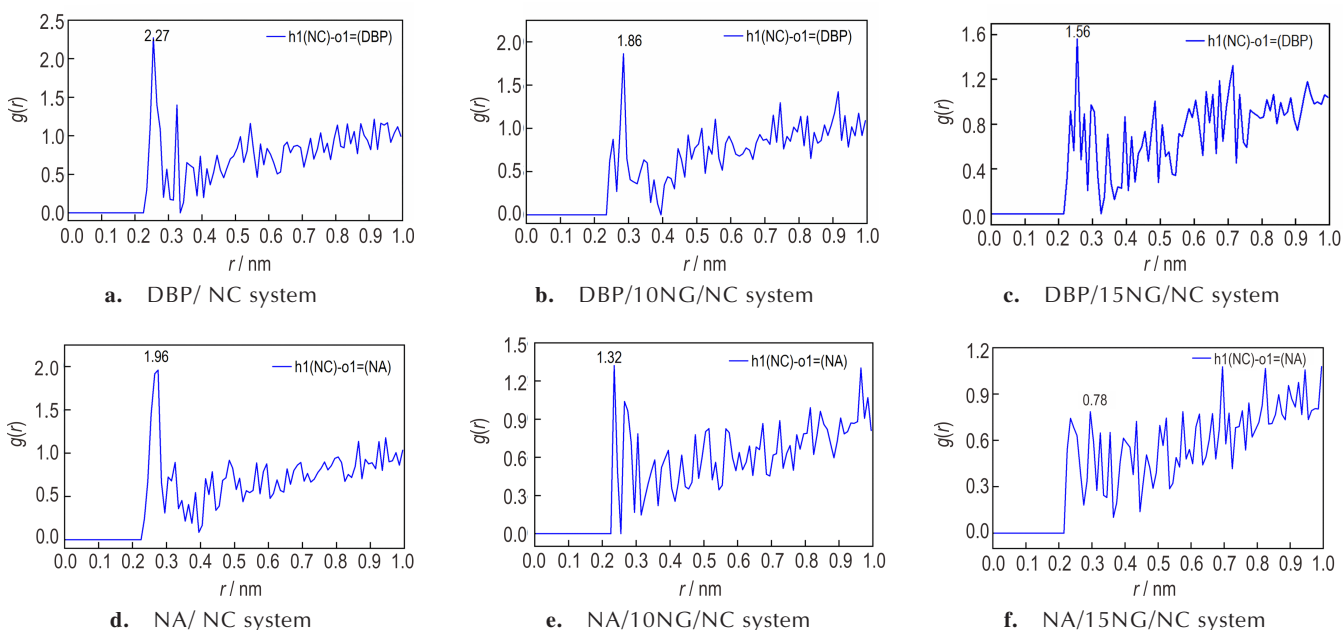


图9 DBP、NA在双基发射药体系的径向分布函数

Fig.9 Radial distribution functions of DBP and NA in double base propellant

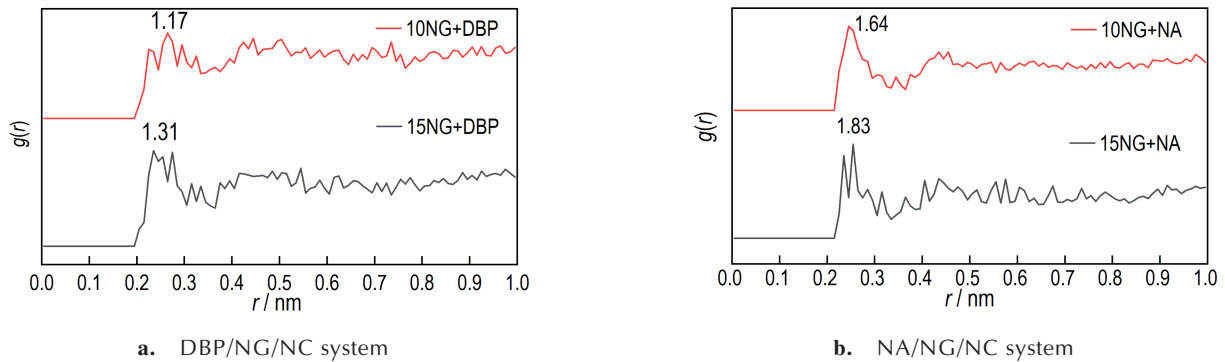


图 10 NG(h1)与NC(o12)在不同体系中的径向分布函数

Fig.10 Radial distribution functions of NG(h1) and NC(o12) in different systems

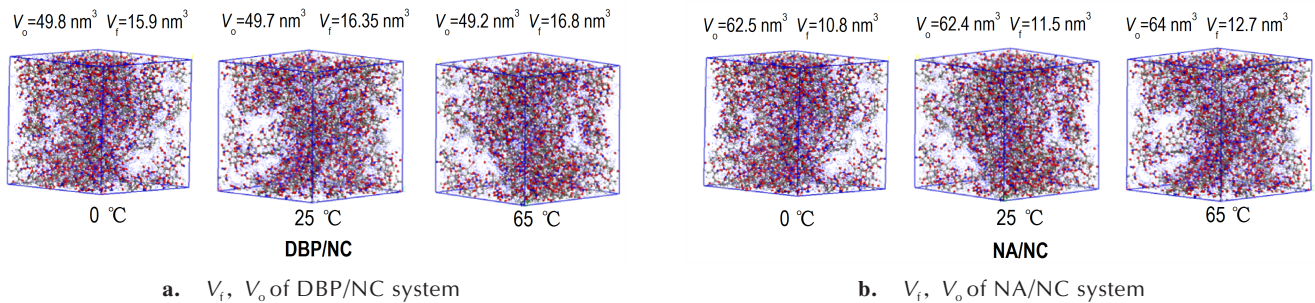
图 11 DBP/NA、NA/NC 在不同温度下的  $V_f$ 、 $V_o$ 

Fig.11 Free volume, occupied volume of DBP/NA and NA/NC at different temperatures

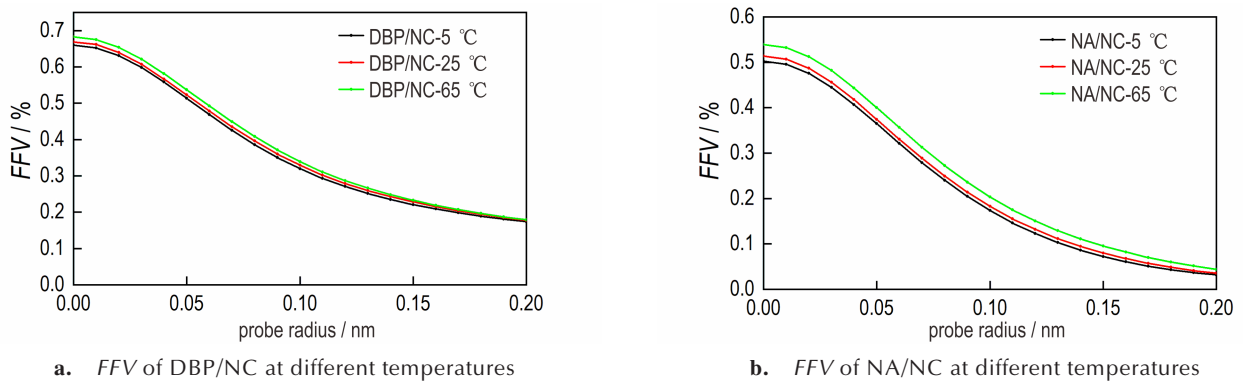


图 12 DBP/NA、NA/NC 在不同温度下的自由体积分数

Fig.12 Fractional free volume of DBP/NA and NA/NC at different temperatures

看出,相同温度下,体系内自由体积分数的大小顺序为 DBP/NC>NA/NC,可见 DBP 的相对运动空间比 NA 的大,这与扩散系数的顺序在逻辑上是一致的;此外,随着温度升高,DBP/NC、NA/NC 体系的自由体积分数也在增大,意味着分子的有效活动空间随着温度的升高而增大,这是由于高温使 NC 的活动性增强、分子间距离增加,从而增加了体系的自由体积分数,这给

DBP、NA 提供了更大的活动空间,这使 DBP、NA 更易发生扩散。

#### 4 结论

对 DBP、NA 在 NC 体系中扩散进行了分子动力学研究。研究结果表明:

(1) 在相同温度下,钝感剂在发射药中的扩散系数大小顺序为:DBP>NA,这说明NA具有较强的抗迁移能力;此外,在25℃下,DBP与NA的扩散系数分别为 $1.13 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $5.13 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,但在高温85℃下,DBP与NA的扩散系数分别为 $3.42 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,因此NA相较于DBP具有的抗迁移特性在高温时更为凸显。

(2) 从NC与DBP、NA的分子间相互作用、体系的自由体积分数2个方面分析了钝感剂扩散性能的微观机理。从微观角度解释扩散系数随着温度的升高而增大的原因:高温导致NC与DBP、NA的分子间作用力减弱,DBP、NA的运动变得更加活跃,同时体系的自由体积分数也在增大,增大了分子运动的有效活动空间,这均是DBP、NA扩散能力增强的原因。

(3) 在25℃下,DBP、NA的扩散系数均随着NG含量的增加而增加,当双基发射药体系中NG含量分别为0%、10%、15%,DBP的扩散系数分别为 $7.03 \times 10^{-12}$ , $8.05 \times 10^{-12}$ , $1.41 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;NA的扩散系数分别为 $4.05 \times 10^{-12}$ , $6.96 \times 10^{-12}$ , $9.33 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。这是由于NG含量的增加使得NC与DBP、NA之间的分子作用力均减小,DBP、NA的运动变得更加活跃,扩散能力增强。

#### 参考文献:

- [1] Böhnlein-Mauß J, Kröber H. The react impact on gun propellant formulations [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(1): 54-61.
- [2] 魏伦,于慧芳,韩冰,等.一种新型聚酯钝感剂在发射药中的应用[J].*火炸药学报*,2012,35(3):91-94.  
WEI Lun, YU Hui-fang, HAN Bing, et al. Application of a novel deterrent polyester in gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(3): 91-94.
- [3] Ding Y, Ying S, Xiao Z, et al. Microcellular oblate propellant with skin-core structure deterred by poly(neopentandiol adipate) [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2020, 17(1): 49-65.
- [4] 刘少武,刘波,郑双,等.高分子钝感剂在两种发射药中的迁移性能[J].*含能材料*,2010,18(6):635-638.  
LIU Shao-wu, LIU Bo, ZHENG Shuang, et al. Migration properties of polymer deterrent in two propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 635-638.
- [5] Beat V, Bruno O, Ernst B. The diffusion of deterrents into propellants observed by FTIR microspectroscopy-quantification of the diffusion process [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21(6): 330-336.
- [6] Steve T, Joseph S, Christopher T. Determination of deterrent profiles in nitrocellulose propellant grains using confocal Raman microscopy [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 36(5): 451-458.
- [7] Bertrand R, Rainer B, Patrick F, et al. Simulation of deterrent diffusion in double base propellant under diffusion different temperature profiles [J]. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download>, 2020, 7: 15.
- [8] Hang G, Yu W, Wang T. Theoretical investigations on structures, stability, energetic performance, sensitivity, and mechanical properties of CL-20/TNT/HMX cocrystal explosives by molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2019, 25(1): 10-25.
- [9] Li J, Jin S, Lan G, et al. Molecular dynamics simulations on miscibility, glass transition temperature and mechanical properties of PMMA/DBP binary system [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2018, 84: 182-188.
- [10] 王晓,姚大虎,白森虎,等.NG在聚氨酯中扩散性能分子动力学模拟[J].*含能材料*,2013,21(5):594-598.  
WANG Xiao, YAO Da-hu, BAI Sen-hu, et al. Molecular dynamics simulation of NG diffusion performance in polyurethane [J]. *Chinese Journal of Energy Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 594-598.
- [11] 李红霞,强洪夫,武文明.丁羟推进剂黏结体系中增塑剂迁移的分子模拟[J].*火炸药学报*,2008,31(5):74-78.  
LI Hong-xia, QIANG Hong-fu, WU Wen-ming. Molecular simulation of plasticizer migration in HTPB propellant bonding system [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(5): 74-78.
- [12] Karasawa N, Goddard W A. Force fields, structures and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(26): 7268-7281.
- [13] Ewald P. Die Berechnung optischer unter elektrostatischer Gitterpotentiale [J]. *Annalen der Physik*, 1921, 369(3): 253-287.
- [14] Andersen H. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [15] Berendsen H, Postma J, Gunsteren W, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. *Journal of Chemistry Physics*, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [16] 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.
- [17] Xenides D, Randolph B, Rode B. Hydrogen bonding in liquid water: An ab initio QM/MM MD simulation study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2006, 123(2): 61-67.
- [18] Peng F, Jiang Z, Eric M. Tuning the molecular structure, separation performance and interfacial properties of Poly(vinyl alcohol)-polysulfone interfacial composite membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 368: 26-33.



## Molecular Dynamics Simulation of DBP and NA Diffusion Properties in Gun Propellant

DING Yin-feng<sup>1,2</sup>, LIANG Hao<sup>1,2</sup>, DING Ya-jun<sup>1,2</sup>, XIAO Zhong-liang<sup>1,2</sup>

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

**Abstract:** As the diffusion and migration of the deterrents affect the service life of gun propellants during the storage period, the molecular dynamics simulation (MD simulation) was applied to compare the diffusion rate of the small molecule dibutyl phthalate (DBP) and polyneopentyl glycol adipate (NA) in gun propellants. Meanwhile, the effect of nitroglycerin (NG) content on the diffusion of DBP and NA in double base gun propellants was explored and the diffusion mechanism was analyzed. The results indicate that the diffusivity of DBP and NA in nitrocellulose (NC) is equivalent at 5 °C and the diffusion coefficients are both in the order of  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . The diffusion coefficients of DBP and NA are  $1.88 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $7.57 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 65 °C, respectively. The diffusion coefficients of DBP and NA are  $3.42 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $1.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 85 °C, respectively. At the same temperature, the order of the diffusion coefficient of the deterrents is  $\text{DBP} > \text{NA}$ , which shows that NA has better anti-migration properties, which are more prominent at high temperatures. Owing to the high temperature, the peak value reduces, thus weakening interaction between DBP, NA and NC, meanwhile, the fractional free volume of system increases, which is conducive to the diffusion of DBP and NA. The diffusion capacity of DBP and NA increases with the increase of NG content. Adding NG weakens the interaction between DBP, NA and NC, so DBP and NA move more actively and the diffusion ability increases. The molecular dynamics simulation method is used to study the diffusion properties of the deterrents in gun propellants, which provides important theoretical guidance for predicting the life of gun propellants.

**Key words:** deterrent; diffusion coefficient; radial distribution function; free volume fraction**CLC number:** TJ55; TQ562**Document code:** A**DOI:** 10.11943/CJEM2020191

(责编:王艳秀)



## 向审稿人致谢

2020年,在各级领导的关心和各位同行专家的帮助下,本刊得以顺利出版发行,为此,编辑部特向在2019年11月28日~2020年12月3日为本刊审阅稿件的各位审稿人致谢!(以汉语拼音为序)

教文 霸书红 白亮飞 毕福强 蔡水洲 曹端林 曹威 曹一林 曾贵玉 曾庆轩 陈建波 陈科全 陈朗 陈丽珍  
 陈鹏万 陈荣 陈三平 陈思同 陈思彤 陈小伟 陈智刚 陈智群 程广斌 程贺 程扬帆 褚恩义 丛昱 崔平  
 代晓淦 丁黎 董海平 董奇 杜仕国 杜忠华 段晓惠 段卓平 樊学忠 范桂娟 方秦 方东 方文军 冯顺山  
 冯晓军 付秋菠 付一政 傅华 高大元 高海翔 高红旭 高立龙 葛红光 葛震 巩飞艳 贡雪东 缙慧阳 顾文彬  
 郭广平 郭效德 郭永胜 郭子如 韩克华 韩勇 何春林 何卫东 洪滔 侯凌云 胡炳成 胡春波 胡海波 胡宏伟  
 胡岚 胡松启 黄靖伦 黄明 黄石亮 黄文尧 黄振亚 黄正祥 黄志萍 黄佐华 姜炜 姜毅 姜再兴 蒋建伟  
 蒋榕培 解立峰 金波 晋苗苗 居学海 兰琼 李闯 李高春 李洪珍 李金山 李军 李明 李群 李生华  
 李伟兵 李霄羽 李晓杰 李孝斌 李阳 李永祥 李志敏 厉刚 梁泰鑫 简向阳 刘波 刘大斌 刘庚冉 刘建  
 刘建忠 刘宁 刘睿 刘少武 刘天林 刘祥莹 刘亚青 刘英哲 刘渝 刘玉存 刘志永 卢芳云 卢光明 芦艾  
 陆明 路中华 罗军 罗胜年 罗运军 吕珂臻 马海霞 孟子晖 南宝江 聂福德 潘功配 潘伦 潘仁明 潘勇  
 庞维强 裴翠祥 裴重华 钱华 钱立新 强洪夫 乔相信 譙志强 秦凤 任炜 邵自强 沈飞 沈瑞琪 宋锦泉  
 宋浦 孙宝平 孙成辉 孙光爱 孙杰 孙全兆 孙宇新 孙占峰 索志荣 谭碧生 汤成龙 汤永兴 唐维 汪营磊  
 王伯良 王伯周 王桂吉 王海洋 王建华 王晶禹 王康才 王黎明 王宁飞 王鹏程 王乾有 王晓峰 王玄玉 王燕兰  
 王毅 王尹军 王育维 王召巴 王志刚 王志军 魏光辉 温玉全 文尚刚 文尚刚 文玉史 吴立志 吴熙 吴艳青  
 吴耀国 伍波 武双章 光明春 肖才伟 肖正刚 肖忠良 徐金江 徐抗震 徐培渝 闫石 严彪 严楠 严启龙  
 炎正馨 杨光成 杨红伟 杨建兴 杨俊清 杨鹏 杨伟涛 杨毅 杨玉林 杨志剑 杨宗伟 姚维尚 姚熊亮 叶迎华  
 叶志文 仪建华 易文斌 尹建平 余永刚 郁卫飞 张昌华 张朝阳 张国防 张建国 张建国 张江波 张俊林 张蕾  
 张龙 张蒙正 张明安 张楠 张奇 张祺 张庆华 张蕊 张树海 张同来 张伟斌 张炜 张文全 张先锋  
 张延强 张勇 张远波 张增明 赵凤起 赵省向 赵玉龙 郑保辉 郑贤旭 智小琦 钟发春 周集义 周霖 周伟良  
 周阳 周遵宁 朱朋 朱顺官 朱卫华 朱锡 邹吉军

《含能材料》编辑部

二〇二〇年十二月