

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-10

含硝化甘油挥发物在固体表面的凝结行为的分子动力学模拟

黄超然¹,潘葆²,李果¹,王玉¹,谢林生¹,刘所恩²,赵俊波²,刘云章²,谭凯鑫²

(1. 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237; 2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原 030000)

摘要: 针对推进剂压延过程中产生的含硝化甘油(NG)挥发物在多种固体表面凝结积聚、存在安全隐患的问题,基于分子动力学模拟方法,通过构建含NG挥发物和固体表面的混合体系模型,开展含NG挥发物在固体表面的凝结行为研究,探讨了NG质量分数、固体表面材质、固体表面粗糙度对含NG挥发物在混合体系中的径向分布函数、均方位移和扩散系数、相对密度分布等分子动力学特征参数的影响。结果表明:随着NG质量分数的增加,挥发物在固体表面的凝结物团簇尺寸逐渐减小,然而挥发物凝结比例则呈现先增加后降低的趋势,当NG质量分数为70%时,扩散系数为0.0364,挥发物凝结比例最大;当采用不同材质固体表面时,含NG挥发物在二氧化硅(SiO₂)表面的凝结量明显大于材质为铜(Cu)、氧化钙(CaO)和铁(Fe)的表面,但SiO₂表面凝结物团簇的均匀性较差;表面粗糙度因素的引入对于SiO₂表面和Fe表面挥发物凝结量的影响相反,当SiO₂表面从光滑到粗糙度为0.4 nm时,扩散系数从2.1228增加到10.7156,挥发物在表面的凝结量上升;然而,当Fe表面从光滑到粗糙度为0.4 nm时,扩散系数从17.5673减小至1.8462,其表面挥发物的凝结量则有所下降。

关键词: 硝化甘油(NG); 固体表面; 凝结行为; 分子动力学模拟; 粗糙度

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024178

0 引言

含能材料生产过程中,含能的硝化甘油(NG)等往往会随有机溶剂或水蒸气挥发到生产环境中^[1]。在实际生产中需要定期对设备和生产环境进行清理,避免含NG挥发物凝结后在设备间隙、狭缝处过度积聚,在一定条件下产生燃爆现象。当前对于含NG挥发物在生产环境中不同材料表面、不同位置的凝结量和凝结行为以生产经验和肉眼判断为主,无法制定有针对性的安全检测和处理方案。该挥发物收集难度较大且收集过程存在安全隐患,难以开展相关实验,因此需要一种新的方法,既可以降低安全风险、节省实验成本,又可以体现含NG挥发物在不同表面等条件下凝结行为,为安全检测和处理环节提供理论依据。分子

动力学模拟技术可以满足上述需求,在火炸药领域已有采用该技术的研究^[2-4],但对于含能挥发物凝结过程的模拟研究尚未见公开报道。

分子动力学模拟技术是一种基于牛顿力学原理模拟原子和分子的物理运动轨迹和状态的方法,能够从微观角度对高分子体系内相关组分及其相互作用提供例如能量、原子分布等分子层面的信息^[5]。分子动力学模拟技术在解决挥发物在固体表面的凝结问题方面具有一定的优势,建立含NG挥发物、固体表面混合体系的简化模型,研究挥发物在整个凝结过程中的结构演变及分子间相互作用,能够得到许多实验中无法获得的数据^[6-10]。例如:Hiratsuka等^[11]利用分子动力学模拟技术,分析了纳米级结构对冷凝的影响,发现液滴的接触角和凝结动力学依赖于壁结构和壁表面的吸附,纳米结构的存在可以显著影响水滴在壁面上的凝结行为。宋粉红等^[12]采用分子动力学方法模拟了水蒸气在纳米级硅颗粒表面的凝结过程,并用团簇分析法描述该凝结过程,分析发现水蒸气凝结具有过程性,凝结初期形成由几个水分子组成的小团簇,然后小团簇聚并形成较大团簇,最后较大团簇继续长大成为大

收稿日期:2024-07-08; 修回日期:2024-08-02

网络出版日期:2024-09-23

作者简介:黄超然(2000-),男,博士研究生,主要从事含能材料数值模拟研究。email:hcrhave@163.com

通信联系人:王玉(1992-),女,讲师,主要从事含能材料数值模拟研究。email:wangyu_ecust@ecust.edu.cn

引用本文:黄超然,潘葆,李果,等.含硝化甘油挥发物在固体表面的凝结行为的分子动力学模拟[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2024178.

HUANG Chao-ran, PAN Bao, LI Guo, et al. Molecular Dynamics Simulations of the Condensation Behavior of Nitroglycerine-containing Volatiles on Solid Surfaces [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024178.

团簇。Li等^[13]利用分子动力学模拟技术模拟了超疏水纳米阵列上液滴的成核和生长过程,发现随着纳米阵列柱高和柱间隙比的提升,液滴成核位置由柱间隙底部逐渐移动到柱上表面。

在以上研究基础上,本研究基于对含NG挥发物在生产设备、厂房墙面积聚,存在极大安全隐患等方面的考虑,借助Materials Studio(MS)软件,通过对含NG挥发物在不同固体表面的凝结行为进行分子动力学模拟,探究NG质量分数、固体表面材质和固体表面粗糙度对凝结行为的影响,为安全检测和处理在生产过程中产生的含NG挥发物提供技术支撑。

1 模型构建与模拟

1.1 分子动力学模拟物理模型的建立

模拟体系由固体表面和混合气组成。固体表面晶胞结构为MS软件标准模型或由查询ICSD数据库绘制得到,晶胞结构通过超晶胞过程构成 $12.6\text{ nm}\times 12.6\text{ nm}$ 的表面。将该表面堆叠2层作为光滑的固体表面;将该表面堆叠4层,然后进行不同尺寸长方体粗糙度柱的切割,作为粗糙的固体表面;混合气设定为90个分子构成,密度设定为 $0.01\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,由硝化甘油(NG)和水分子组成,混合气的初始温度设定为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ (353 K),并对体系进行几何优化。如图1所示,将固体表面和混合气组装成完整的模拟体系,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 K)的环境温度下进行混合气凝结的分子动力学模拟。

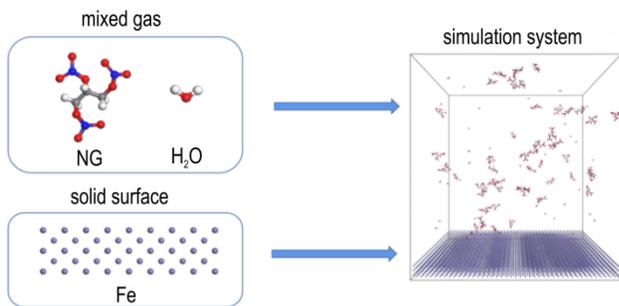


图1 MD模拟体系模型示意图

Fig.1 Schematic representation of the MD simulation system model

1.2 分子动力学模拟参数设置

选择COMPASS力场作为模拟力场,这是因为COMPASS力场适用于包括有机大分子和无机分子等多种类型的分子系统,在预测分子动力学性质上有较高的准确性,特别适用于模拟分子在固相、液相和固液界面中的行为^[10];模拟过程采用正则系综NVT^[14],因

为该过程不涉及跟外界的物质交换、体系体积和温度稳定;边界条件设置为周期性边界条件;采用Velocity-Verlet算法求解运动方程^[15];选用Bredersen热浴进行控温^[16];利用Ewald方法^[17]对静电相互作用和范德华相互作用能进行计算。整个模拟程序均在分子模拟软件Materials Studio 4.3上运行^[18]。

1.3 分子动力学模拟方案

为了研究NG质量分数对含NG挥发物在固体表面凝结行为的影响,调整挥发物混合气中NG的质量分数对凝结过程进行模拟,NG质量分数由低到高分别设置为46%、58%、70%、82%和94%,其余为水蒸气。此方案中固体表面设定为Fe表面。

为了研究固体表面材质对含NG挥发物在固体表面凝结行为的影响,根据加工工艺实际场景的需求,选择4种固体表面材质进行模拟:铁(Fe)主要用于仿真生产设备以及通风管道表面;铜(Cu)主要用于仿真热管表面;氧化钙(CaO)主要用于仿真厂区空间内的墙面;二氧化硅(SiO_2)主要用于仿真探测空气中NG浓度的传感器芯片表面。此方案中NG质量分数设置为94%,以保证凝结量足以在不同表面产生差异。

为了研究固体表面粗糙度对含NG挥发物在固体表面凝结行为的影响,在固体表面构建纳米级长方体粗糙度柱对凝结过程进行模拟^[13,19]。长方体粗糙度柱的顶面为正方形,粗糙柱顶面边长(以下简称柱边长)和柱间隙宽度之比设定为1:1。考虑气体分子尺寸及体系整体尺寸,设置柱边长分别为0.4 nm、0.8 nm、1.6 nm和3.2 nm,以此数值描述粗糙固体表面的粗糙度。生产现场凝结物多在设备表面积聚、燃烧,设备表面材料为Fe;针对该安全隐患,设计检测挥发物中NG浓度的传感器,传感器基片材料为 SiO_2 。选取这两种材料进行表面粗糙度有关研究,为解决现有安全隐患和设计安全检测传感器提供理论依据。如图2所示为分别具有0.8 nm长方体粗糙度柱的Fe表面和 SiO_2 表面示意图。

1.4 分子动力学模拟评价参数的确定

径向分布函数(RDF): RDF为某一特定原子附近另外一个原子出现的概率^[20],当只标记一种原子时,可以反映这种原子沿径向的密度变化信息。在含NG挥发物在固体表面凝结的体系中,标记挥发物NG分子中的C原子,得到的径向分布函数在去除分子内部峰值后,出现的峰值位置可以反映凝结物团簇中相邻NG分子间的距离和团簇密度^[10],峰值的高度反映凝结物团簇的均匀性^[21]。

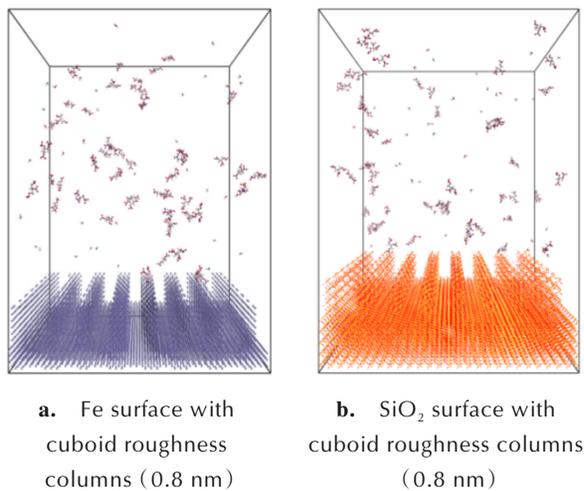


图2 具有长方体粗糙度柱(0.8 nm)的表面

Fig.2 Surfaces with cuboid roughness columns (0.8 nm)

相对密度分布(z向):相对密度分布(z向)函数可以反映沿z向某种原子的分布疏密^[6]。标记NG分子中的C原子,得到的相对密度分布(z向)函数可以反映挥发物中NG分子在盒子中凝结的位置。函数0点对应体系中距离固体表面最远位置(盒子顶端),该处的NG分子没有受到固体表面明显的吸附作用,没有在固体表面凝结;函数1.0的位置对应盒子底部(固体

表面处),在NG分子凝结的位置会出现峰值;当表面粗糙时,通过标记粗糙度柱顶部相对位置,可以通过相对密度分布(z向)函数反映NG分子在粗糙度柱上表面和柱间隙中不同的凝结情况。

均方位移(MSD):MSD是指体系内某时刻下某种原子位移平方和的均值,常用来分析粒子运动速度的快慢^[22]。

扩散系数:是表征粒子扩散能力的重要参数,气相的扩散系数大于液相。因此凝结过程结束后,系统的扩散系数越小说明在固体表面的凝结量越大。当均方位移(MSD)曲线为线性或近线性时,扩散系数的计算公式如式(1)所示^[23]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} |r(t) - r(0)|^2 \quad (1)$$

式中, $r(t)$ 为 t 时刻分子的坐标, $r(0)$ 为分子的初始坐标。

2 结果与讨论

2.1 NG质量分数对含NG挥发物凝结行为的影响

由图3a可知,当NG质量分数为46%时,体系的径向分布函数在仅在20 Å附近有2个极小的峰值,这

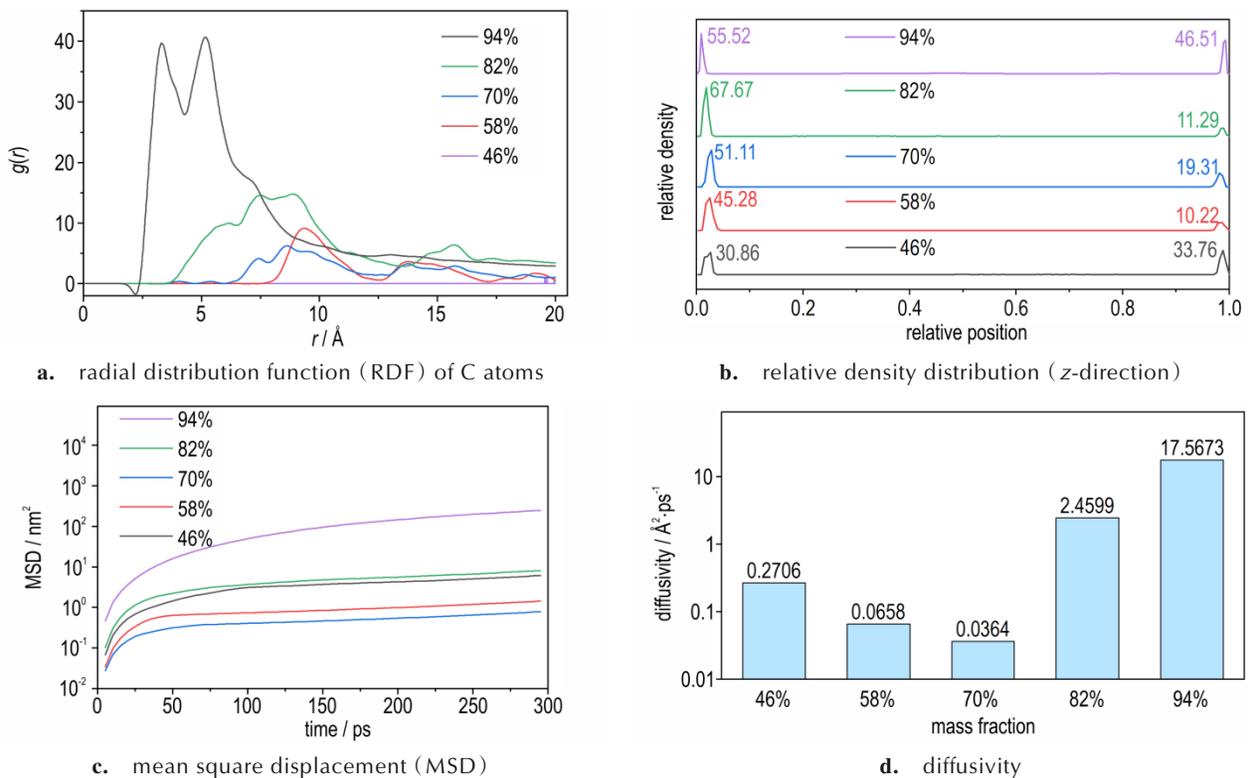


图3 不同NG质量分数下NG凝结过程的动力学参数

Fig.3 Kinetic parameters of the NG condensation process for different NG mass fractions

是因为此时质量分数较小,凝结的NG分子数很少,不足以形成团簇。当NG质量分数为58%时,体系的径向分布函数在10 Å附近出现峰值,并且随着NG质量分数的升高,峰值不断左移、变高;直到NG质量分数达到94%时,体系的径向分布函数在5 Å附近出现了2个相当的强峰值,这说明随着挥发物中NG质量分数的升高,凝结物团簇中大量NG分子的距离逐渐变小,团簇密度和均匀性增加。这是因为随着NG质量分数的升高,挥发物中NG分子间的相互作用增强^[4],这使得挥发物的凝结过程更倾向于形成大量小团簇凝聚物^[9],因此,凝聚物中的NG分子排列更加紧密、均匀。

由图3b可知,不同NG质量分数情况下,体系的相对密度分布(z向)函数均在相同的位置出现了相似形态的峰值,这说明挥发物在固体表面的凝结过程并没有随NG质量分数的变化而出现较大改变。

由图3c、图3d可以看出,体系的均方位移和扩散系数呈现出2个变化阶段,由于NG质量分数变化导致体系中NG分子数目产生变化,均方位移和扩散系数越低,说明此时体系中气相比例越低,挥发物凝结的比例越高^[4]。当NG质量分数较低时(NG质量分数在46%~70%之间),随着NG质量分数的增加,体系的

均方位移和扩散系数逐渐降低,体系中挥发物凝结比例逐渐上升;当NG质量分数达到70%时,扩散系数为0.0364,体系的均方位移和扩散系数最低,挥发物凝结比例最高。这是因为当NG质量分数小于70%时,随着NG质量分数的增加,NG分子在凝结过程中逐渐形成了更多的凝结核,有利于更多凝结物团簇的形成。然而,当质量分数较高时(NG质量分数为82%和94%),体系的扩散系数大幅增加,当NG质量分数为94%时,扩散系数达到17.5673,是NG质量分数为70%时的500倍左右,体系中挥发物凝结比例最低。这是因为当挥发物中NG的质量分数较高时,凝结过程达到了饱和状态,过多的NG分子会在挥发物中以气态存在,不易继续在表面发生凝结。说明NG质量分数的增加在挥发物凝结饱和前都会起到促进作用,本研究体系中NG分数质量达到70%时达到最大凝结比例,凝结过程接近饱和。

2.2 固体表面材质对含NG挥发物凝结行为的影响

图4为含NG挥发物在不同固体材质表面凝结形成的凝结物团簇形态。由图4可以看出,在Fe表面、Cu表面和CaO表面凝结物团簇的形态类似,NG分子在光滑表面铺展开来,接触角较小;在SiO₂表面,NG

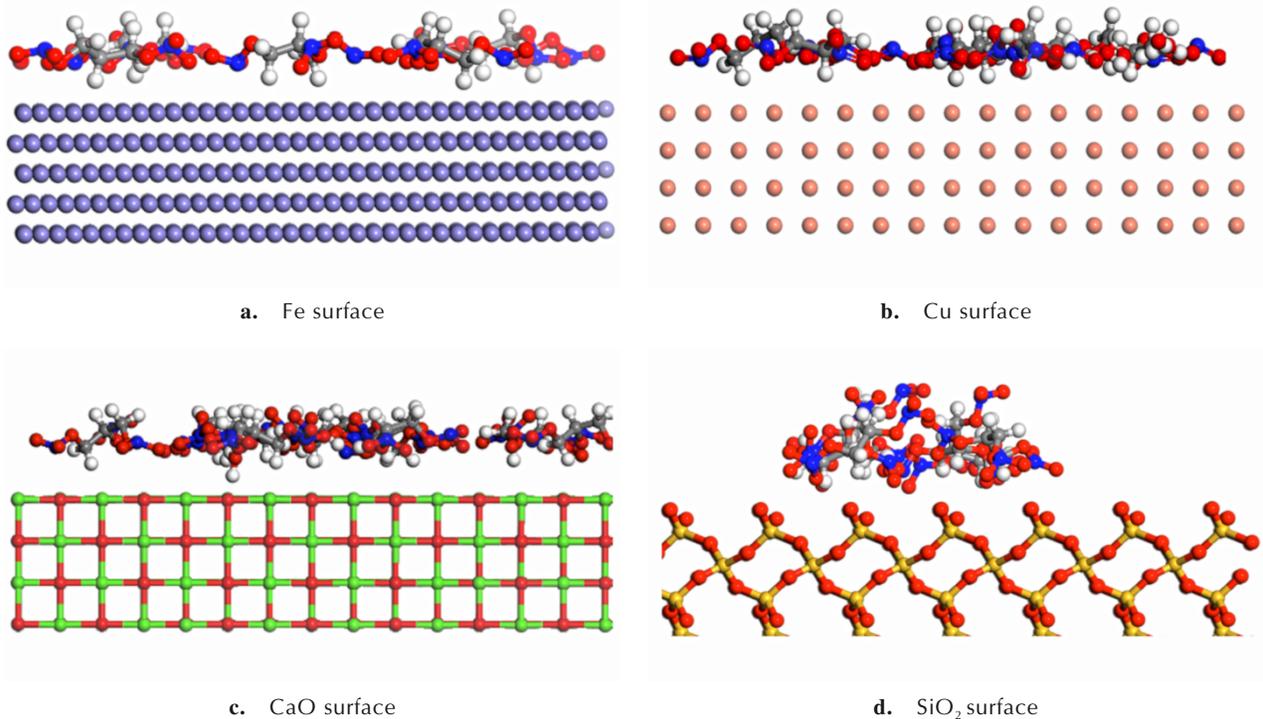


图4 含NG挥发物在不同固体材质表面形成的凝结物团簇

Fig.4 Condensation clusters of NG-containing volatiles formed on the surfaces of different solid materials

分子不会在表面铺展开来,而是呈现聚集的团状,形成了较大的接触角。图5为使用Fe、Cu和SiO₂材质的取样片在生产现场收集的凝结物,凝结物形态与模拟结果中凝结物团簇形态类似:挥发物在Fe和Cu表面凝结成细而密的液滴;挥发物在SiO₂表面则凝结成较大的、更不均匀的液滴。类比水蒸气在表面的凝结行为,可以看出NG分子对于Fe表面、Cu表面和CaO表面的润湿性较好,对于SiO₂表面的润湿性较差^[24]。

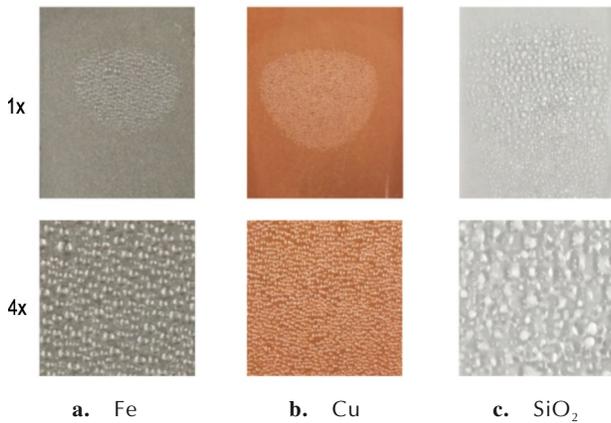
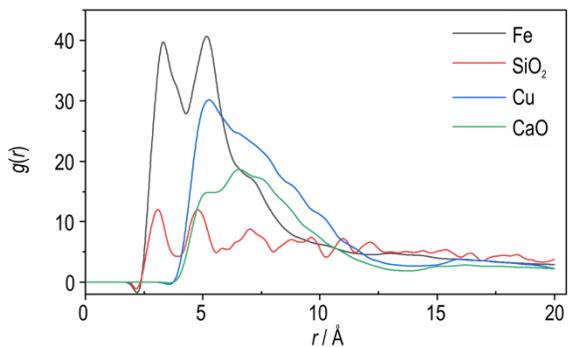


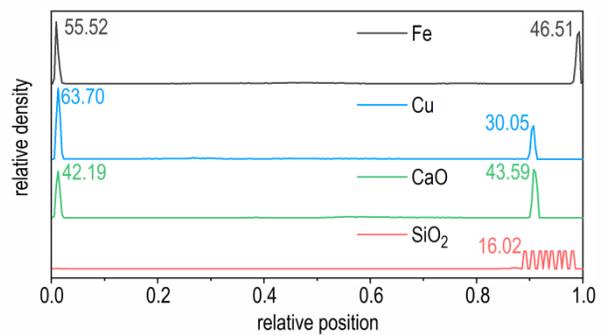
图5 使用不同材质取样片在生产现场收集的凝结物
Fig.5 Condensates collected at production site using different materials

由图6a可知,含NG挥发物在Fe表面、Cu表面和CaO表面凝结的径向分布函数在6 Å附近出现峰值,峰值位置从左到右依次为Fe表面、Cu表面和CaO表面,说明在这3种材质表面凝结物团簇尺寸和密度较为接近,从大到小依次为CaO表面、Cu表面和Fe表面^[10]。从凝结物团簇的均匀性来看,SiO₂表面凝结物团簇中NG分子的距离分布更为扁平,凝结物团簇的均匀性较差,其他3种材质表面的径向分布函数均出现较强峰值,凝结物团簇较为均匀^[8]。这说明挥发物在CaO表面、Cu表面和Fe表面的凝结过程较为相似,形成的凝结物团簇尺寸、密度接近,团簇均匀性较好;SiO₂表面形成的凝结物团簇的尺寸和密度较不稳定,团簇均匀性较差。

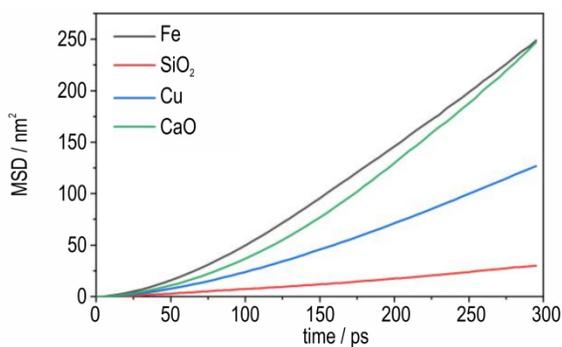
由图6b可知,在坐标0.9~1位置处,4种材质表面的相对密度分布(z向)均出现峰值,这说明含NG挥发物在4种材质表面均发生了凝结。然而,在坐标0点处,SiO₂表面未出现峰值,这说明挥发物中几乎所有NG分子都受到SiO₂的吸附作用而在其表面发生凝结。由此可知,相比其他3种材质固体表面,SiO₂固体材质对含NG挥发物凝结作用更强,这与SiO₂材料本身的表面能较高有关^[24]。从峰值形状来看,Fe表面、



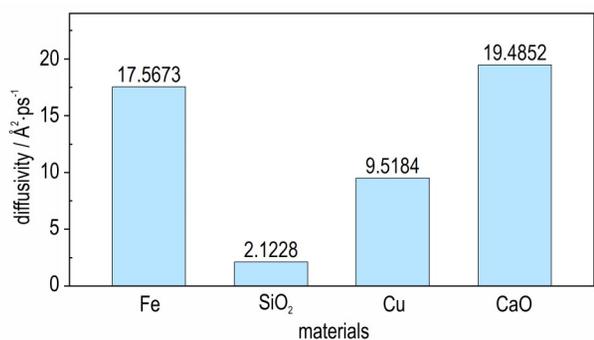
a. radial distribution function (RDF) of C atoms



b. relative density distribution (z-direction)



c. mean square displacement (MSD)



d. diffusivity

图6 含NG挥发物在不同固体材质表面凝结过程的动力学参数

Fig.6 Kinetic parameters of the condensation process of NG-containing volatiles on the surfaces of different solid materials

Cu 表面和 CaO 表面对于曲线在坐标 0.9~1 位置处呈现单一峰值, SiO₂ 表面对应曲线呈现较宽、较低的峰值, 这与图 4 中 SiO₂ 表面凝结物团簇形态与其他 3 种表面不同有关, SiO₂ 表面的 NG 分子不能在表面均匀铺展, 在凝结物的相对密度分布中无法形成单一峰值。

由图 6c、图 6d 可知, 体系的均方位移和扩散系数从大到小依次为 Fe 表面、CaO 表面、Cu 表面和 SiO₂ 表面。Fe 表面和 CaO 表面体系的扩散系数分别为 17.5673 和 19.4852, 较为相近, 约为 Cu 表面体系扩散系数的 2 倍; SiO₂ 表面体系的扩散系数为 2.1228, 显著小于其他三种固体材质表面。这说明, SiO₂ 表面的凝结量远大于其他固体材质表面。

2.3 固体表面粗糙度对于含 NG 挥发物凝结行为的影响

由图 7a 可知, 当光滑 Fe 表面具有一定的粗糙度后, 体系的径向分布函数峰值从 5 Å 两侧的两个峰转变成了 5 Å 右侧的单峰, 峰值高度略有降低。这说明相比于光滑 Fe 表面, 粗糙 Fe 表面的凝结物团簇的 NG 分子间距离稍有变大, 团簇密度降低, 但凝结物团簇均匀性变化不大。

图 7b 中, 当固体表面为 Fe 表面时, 相对位置 0.8

附近增加的参考线为粗糙柱的上表面, 该处峰值表示在柱上表面凝结的挥发物, 相对位置 0.8~1.0 之间的峰值表示在柱间隙间凝结的挥发物, 相对位置 1.0 处的峰值表示在柱间隙底部凝结的挥发物^[25]。由图 7b 可知, 当 Fe 表面的粗糙度为 0.4 nm 时, 相对位置 0.8~1.0 之间的峰值为凝结物的最高峰值, 说明此时凝结物成核的主要位置在柱间隙中; 随着表面粗糙度增大, 相对位置 0.8~1.0 之间的峰值逐渐降低, 相对位置 0.8 附近的峰值逐渐升高, 凝结物成核的位置由柱间隙向柱上表面移动。

由图 7c、图 7d 可以看出, 相比于光滑表面, 具有一定表面粗糙度的 Fe 表面体系的均方位移和扩散系数都有所降低, 凝结量上升。从光滑表面到具有 0.4 nm 粗糙度的 Fe 表面, 体系的扩散系数从 17.5673 下降到 1.8462, 这说明粗糙度的引入促进了挥发物在 Fe 表面的凝结, 提高了凝结量。

由图 8a 可以发现, 当光滑 SiO₂ 表面具有一定的粗糙度后, 体系的径向分布函数由分散在各尺寸弱峰变为在 5 Å 右侧的集中峰, 说明粗糙度影响了 SiO₂ 表面挥发物的凝结行为, 使凝结物团簇在粗糙表面具有相似的尺寸和密度, 团簇均匀性提升。

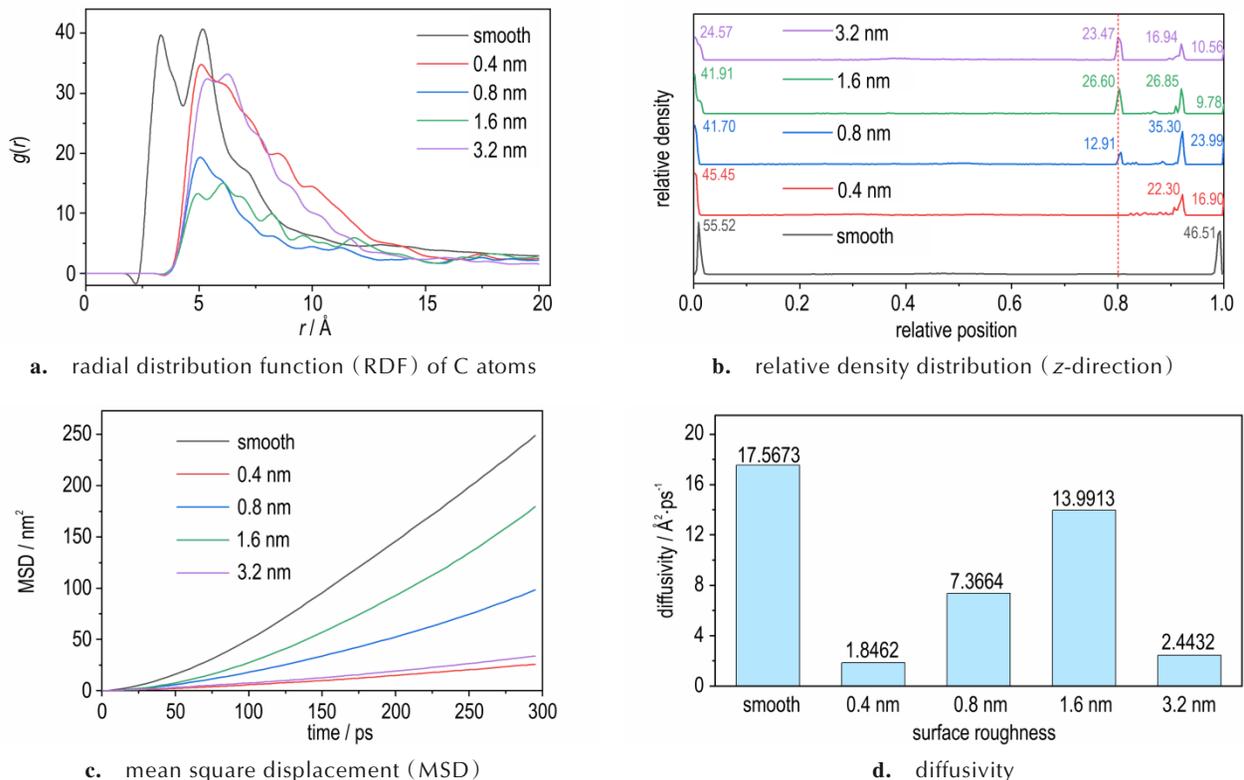


图 7 具有不同粗糙度的 Fe 表面含 NG 挥发凝结过程的动力学参数

Fig.7 Kinetic parameters of the condensation process of Fe surface with different roughness

图 8b 中,当固体表面为 SiO_2 表面时,相对位置 0.7~0.8 之间的参考线为粗糙度长方体柱的上表面,该处峰值表示在柱上表面凝结的挥发物,相对位置 0.8~1.0 之间的峰值表示在柱间隙间凝结的挥发物,相对位置 1.0 处的峰值表示在柱间隙底部凝结的挥发物。从图 8b 中可以看出,对于粗糙度为 0.4 nm 的 SiO_2 表面,右侧最高峰值出现在相对位置 1.0 处,凝结物成核的主要位置在柱间隙底部;当 SiO_2 表面粗糙度增加至 0.8 nm 时,最高峰值出现在相对位置 0.8~1.0 之间,说明凝结物成核的主要位置在到柱间隙间;当 SiO_2 表面粗

糙度继续增加,相对位置 0.8~1.0 之间的峰值不断降低,相对位置 0.7~0.8 之间的峰值不断升高并在表面粗糙度为 3.2 nm 时成为最高峰值,说明此时凝结物成核的主要位置由柱间隙间移动到柱上表面。

由图 8c、图 8d 可以看出,相比于光滑表面,具有一定表面粗糙度后的 SiO_2 表面体系的均方位移和扩散系数都有所增大,从光滑 SiO_2 表面到具有 0.4 nm 粗糙度的 SiO_2 表面,体系的扩散系数从 2.1228 上升到 10.7156,这说明粗糙度的引入抑制了挥发物在 SiO_2 表面的凝结,降低了凝结量。

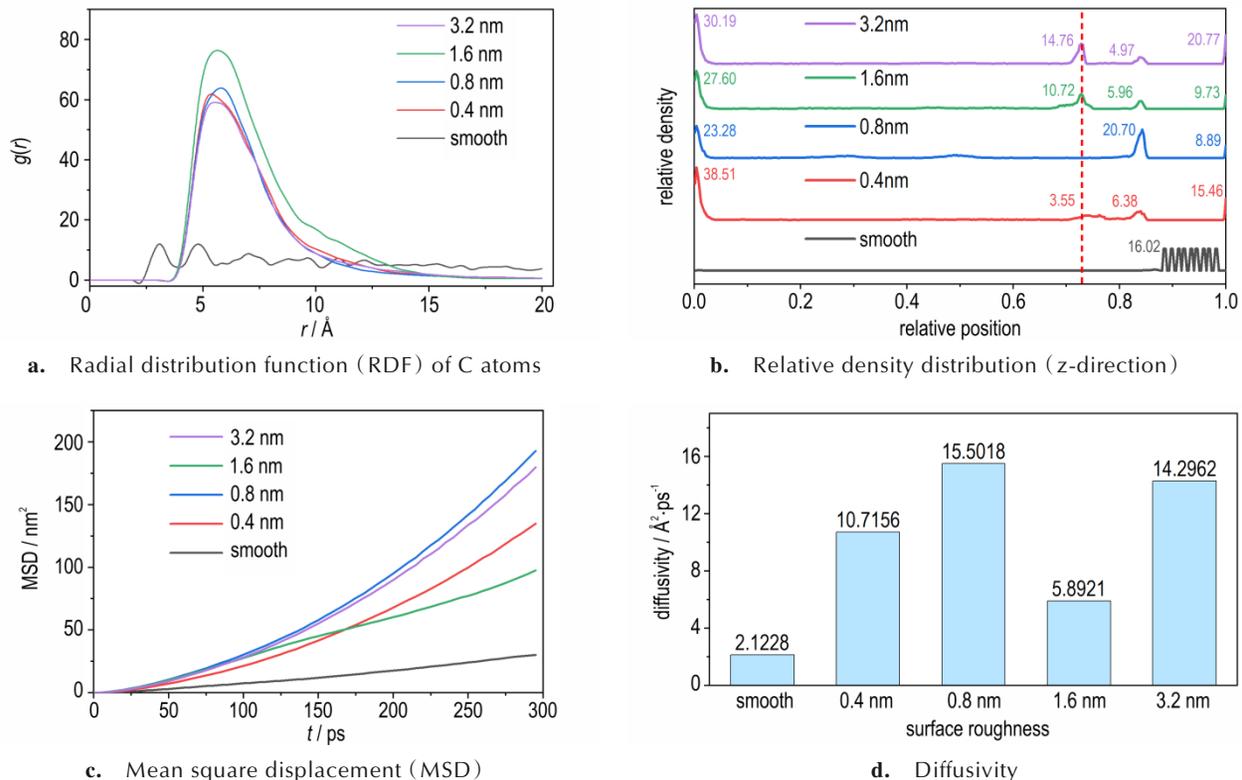


图 8 具有不同粗糙度的 SiO_2 表面含 NG 挥发凝结过程的动力学参数

Fig.8 Kinetic parameters of the condensation process of SiO_2 surface with different roughness

可以看出,固体表面粗糙度的引入对于 Fe 表面和 SiO_2 表面挥发物的凝结产生了不同影响。由图 4 可知,凝结物团簇在 Fe 表面和 SiO_2 表面分别呈现为平铺层状和聚集团状,即凝结物具有较小的接触角和较大的接触角;类比于水蒸气凝结形态的研究可以得出:NG 分子对 Fe 表面的润湿性较好,对 SiO_2 表面的润湿性较差。根据 Wenzel 在 1936 年定义的粗糙度比与润湿性关系的理论^[21]:粗糙度的引入增强了本身润湿性较好的 Fe 表面的润湿性,从而提高了凝结量;粗糙度的引入降低了本身润湿性较差的 SiO_2 表面的润湿性,凝结量降低。

3 结论

借助分子动力学方法对不同 NG 质量分数、不同固体表面材质、不同表面粗糙度情况下含 NG 挥发物在固体表面的凝结情况进行了研究,得到如下结论:

(1)随着 NG 质量分数的增加,NG 间分子作用增强,凝结成核过程更倾向于形成大量的小团簇;挥发物在固体表面的扩散系数随质量分数先降低后升高,在 70% 时扩散系数最低,数值为 0.0364,凝结比例达到最大,凝结过程接近饱和。

(2)含NG挥发物在Fe、CaO和Cu三种固体表面的凝结形式类似,NG分子对表面的润湿性较好,凝结物团簇尺寸、密度和均匀性相近,Cu表面扩散系数为9.5184,凝结量稍大;然而,NG分子对SiO₂表面的润湿性较差,形成的凝结物尺寸和密度不稳定,均匀性较差,该表面的扩散系数为2.1228,凝结量远大于其他表面。

(3)随着固体表面粗糙度的增加,凝结物成核的主要位置由柱间隙底部向柱间隙间再向柱上表面移动。粗糙度的引入对Fe表面和SiO₂表面凝结量的影响相反,其增加了Fe表面的凝结量,而降低了SiO₂表面的凝结量。

参考文献:

- [1] 黎留鑫. 硝化甘油安全生产技术[J]. 火炸药, 1984, (03): 27-34+26.
LI Liu-xin. Safe production technology of nitroglycerin[J]. *Explosives & Propellants*, 1984, (03): 27-34+26.
- [2] 居学海, 叶财超, 徐司雨. 含能材料的量子化学计算与分子动力学模拟综述[J]. 火炸药学报, 2012, 35(2): 1-9.
JU Xue-hai, YE Cai-chao, XU Si-yu. Overview of quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(2): 1-9.
- [3] 胡应杰. 硝化甘油结构与性能的量子化学、分子动力学和分子力学研究[D]. 南京:南京理工大学, 2004.
HU Ying-jie. Quantum Chemistry, Molecular dynamics, and molecular mechanics studies on the structure and properties of nitroglycerin[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004.
- [4] 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(5): 594-598.
WANG Xiao, YAO Da-hu, BAI Sen-hu, et al. Molecular dynamics simulation of the diffusion behaviors of NG in polyurethane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 594-598.
- [5] 严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践[M]. 北京:科学出版社, 2013: 1.
YAN Liu-ming, ZHU Su-hua. Theory and practice of molecular dynamics simulation[M]. Beijing: Science Press, 2013: 1.
- [6] 李海普, 钟志辉, 李星, 等. 高分子构象模拟研究中的Monte Carlo方法[J]. 广州化工, 2012, 40(15): 3-5.
LI Hai-pu, ZHONG Zhi-hui, LI Xing, et al. Monte Carlo method and its applications in conformation simulation of polymer[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(15): 3-5.
- [7] 吕玲红, 陆小华, 刘维佳, 等. 分子模拟在化学工程中的应用[J]. 化学反应工程与工艺, 2014, 30(3): 193-203.
LV Ling-hong, LU Xiao-hua, LIU Wei-jia, et al. The application of molecular simulations in chemical engineering [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2014, 30(3): 193-203.
- [8] 王遵敬. 蒸发与凝结现象的分子动力学研究及实验[D]. 北京:清华大学, 2004.
WANG Zun-jing. Molecular dynamics research and experiment of evaporation and condensation[D]. Beijing: Tsinghua University, 2004.
- [9] 王文辉. 液滴润湿微观过程的分子动力学模拟[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2019.
WANG Wen-hui. Microscopic mechanism of droplet wetting behavior using molecular dynamics simulation [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019.
- [10] 朱洪漫. 含有机溶剂的水滴润湿性及水蒸气凝结的分子动力学模拟[D]. 河北:河北工业大学, 2020.
ZHU Hong-man. Molecular dynamics simulation of the wettability of water droplets containing organic solvents and the condensation of water vapor[D]. Hebei: Hebei University of Technology, 2020.
- [11] HIRATSUKA M, EMOTO M, KONNO A, et al. Molecular dynamics simulation of the influence of nanoscale structure on water wetting and condensation [J]. *Micromachines*, 10(9): 587.
- [12] 宋粉红, 刘朝, 刘娟芳, 等. 水蒸气在纳米固体颗粒上异质核化的分子动力学研究[J]. 工程热物理学报, 2013, 34(10): 1813-1817.
SONG Fen-hong, LIU Chao, LIU Juan-fang, et al. Molecular dynamics simulation of heterogeneous nucleation of water vapor on nanosolid particles [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, 34(10): 1813-1817.
- [13] LI M., HUBER C, TAO W, et al. Study on nucleation position and wetting state for dropwise condensation on rough structures with different wettability using multiphase lattice Boltzmann method[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 133: 108-118.
- [14] CERCIGNANI C. Ludwig Boltzmann: the man who trusted atoms[M]. Oxford University Press, 1998.
- [15] ALLEN T, TILDESLEY D J. Computer Simulation of Liquids [M]. Oxford University Press, 1987.
- [16] CONDON E U. The principles of statistical mechanics[J]. *Journal of Applied Physics*, 1939, 10(10): 691-692.
- [17] PETERSEN H G. Accuracy and efficiency of the particle mesh Ewald method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(18): 184109.
- [18] 庄昌清, 岳红, 张慧军. 分子模拟方法及模拟软件Materials Studio在高分子材料中的应用[J]. 塑料, 2010(4): 4.
ZHUANG Chang-qing, YUE Hong, ZHANG Hui-jun. Molecular simulation methods and Materials Studio applications to macromolecular material[J]. *Plastics*, 2010(4): 4.
- [19] LEI C, SHAN-YOU W, XING X, et al. Mechanism of surface nanostructure changing wettability: A molecular dynamics simulation [J] *Computational Materials Science*, 2020, 171: 109223.
- [20] 丁银凤. 钝感剂在发射药中扩散性能的分子动力学模拟 [D]. 南京:南京理工大学, 2023.
DIN Yin-feng. Molecular dynamics simulation of diffusion properties of deterrents in propellants [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2023.
- [21] 窦翔宇. 反应-扩散调控材料成核过程的分子动力学模拟[D]. 北京:中国科学院大学, 2021.
DOU Xiang-yu. Molecular dynamic simulation of material nucleation process regulated by chemical reaction and diffusion [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2021.

- [22] 夏广林, 刘云. 基于分子动力学的聚氨酯改性沥青自愈合行为研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2024(02): 353-358.
XIA Guang-lin, LIU Yun. Study on self-healing behavior of polyurethane modified bitumen based on molecular dynamics [J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering)*, 2024(02): 353-358.
- [23] 赵曼卿, 王洋, 李健飞, 等. 硅烷偶联剂改性TiO₂对植物绝缘油中水分子扩散行为影响的分子模拟研究[J]. 绝缘材料, 2023, 56(11): 57-64.
ZHAO Man-qing, WANG Yang, LI Jian-fei, et al. Molecular simulation on effect of silane coupling agent modified TiO₂ on water molecular diffusion behavior in vegetable insulating oil [J]. *Insulating Materials*, 2023, 56(11): 57-64.
- [24] 王勇. 低表面能树脂基SiO₂纳米复合超疏水涂层制备及性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2023.
WANG Yong. Preparation and properties of low surface energy resin-based SiO₂ nanocomposite superhydrophobic coatings [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2023.
- [25] 邬小波. 蒸气凝结的分子动力学研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
WU Xiao-bo. Molecular dynamics simulation of vapor condensation [D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.

Molecular Dynamics Simulations of the Condensation Behavior of Nitroglycerine-containing Volatiles on Solid Surfaces

HUANG Chao-ran¹, PAN Bao², LI Guo¹, WANG Yu¹, XIE Lin-sheng¹, LIU Suo-en², ZHAO Jun-bo², LIU Yun-zhang², TAN Kai-xin²

(1. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanxi Xing'an Chemical Industry CO, LTD, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The condensation and accumulation of Nitroglycerin (NG)-containing volatiles on various solid surfaces during the propellant rolling process, which pose safety hazards, were investigated using molecular dynamics simulation methods. The study was conducted by constructing a hybrid system model consisting of NG volatiles and solid surfaces, examining the effects of solid surface material, surface roughness, and NG content on molecular dynamics characteristic parameters such as radial distribution function, mean square displacement, diffusion coefficient, and relative density distribution of NG volatiles in the hybrid system. The findings demonstrate that as the mass fraction of NG increases, the size of volatile condensate clusters on the solid surface progressively diminishes. Conversely, the condensation ratio of volatiles exhibits a trend of initial increase followed by a decrease, with the maximum condensation ratio occurring at 70% NG, corresponding to a diffusion coefficient of 0.0364. The diffusion coefficient for the condensation of volatiles containing NG on a silica (SiO₂) surface is 2.1228, which is substantially greater than that on surfaces composed of copper (Cu), calcium oxide (CaO), and ferrum (Fe). However, the uniformity of the SiO₂ surface condensate cluster is poor. The introduction of surface roughness factors has opposite effects on the condensation amount of volatiles on the SiO₂ and Fe surfaces. When the SiO₂ surface goes from smooth to roughness of 0.4 nm, the diffusion coefficient increases from 2.1228 to 10.7156, and the condensation amount of volatiles on the surface increases; however, when the Fe surface goes from smooth to roughness of 0.4 nm, the diffusion coefficient decreases from 17.5673 to 1.8462, and the condensation amount of the surface volatiles decreases.

Key words: nitroglycerin (NG); solid surface; condensation behavior; molecular dynamics simulation; roughness

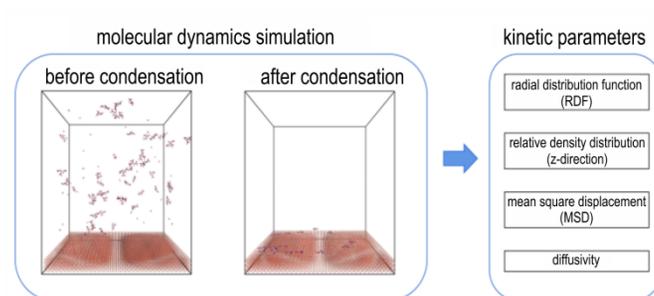
CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024178

(责编: 姜梅)

图文摘要:



In this study, molecular dynamics simulations were employed to investigate the condensation behavior of NG-containing volatiles on solid surfaces. The simulation results indicate that the mass fraction of NG, the nature of the solid surface material, and the surface roughness all significantly influence the size, density, uniformity, and quantity of the condensed clusters. The NG molecules exhibit superior wettability on the surfaces of Fe, Cu, and CaO, whereas they demonstrate poorer wettability on the SiO₂ surface. The amount of volatiles condensed on the SiO₂ surface is significantly greater than that on the other surfaces. These findings offer insights into the accumulation and condensation behavior of NG-containing volatiles on solid surfaces under various conditions, providing technical support for analyzing the safety of energetic materials containing NG during production processes.