

文章编号: 1006-9941(2026)02-0138-08

水合肼在梯度硝基发射药构筑过程中的扩散行为

李杨¹, 顾玉乐², 王欣雨², 范红蕾¹, 孙佳琦³, 李纯志², 吴晓青¹

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646003; 3. 驻太原地区防化军代室, 山西 太原 030000)

摘要: 为了研究水合肼在硝化棉基发射药中的扩散规律及其对发射药表层硝酸酯基梯度分布的影响, 采用分子动力学模拟与实验验证相结合的方法对水合肼在梯度硝基发射药构筑过程中的扩散行为进行了研究, 构建了 NC/N₂H₄/H₂O 三元体系, 考察了硝化棉含氮量、反应温度和水合肼浓度对扩散行为的影响; 同时利用一步绿色合成法制备梯度硝基单基发射药, 并结合超景深显微镜、拉曼线扫和 X 射线光电子能谱对结构及成分分布进行了表征。结果表明, 硝化棉含氮量升高可显著增加扩散系数和自由体积分数, 并增强径向分布函数峰值, 说明高含氮量有利于水合肼迁移并强化其局部作用; 温度和浓度升高同样促进扩散并增大自由体积分数, 但径向分布函数峰值减小, 反映出在更剧烈的分子运动下局部排布趋于分散, 短程相互作用减弱。反应层厚度随温度和浓度增加而加深, 硝酸酯基特征峰和 N 1s 含量均由外向内逐渐升高, 呈现出梯度分布特征。

关键词: 硝化棉含氮量; 水合肼; 分子动力学模拟; 梯度硝基发射药

中图分类号: TJ55; TQ562+1

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025228

0 引言

梯度硝基发射药 (Nitro Gradientsly Distributed Propellant, NGDP) 作为新型的燃烧渐增性发射药, 是通过还原剂选择性脱除发射药表层硝酸酯基, 实现硝酸酯基呈由表及里梯度分布^[1-3]。这一制备过程实质上是还原剂与发射药颗粒之间的固液非均相反应, 其中液相还原剂向固体基体内部的扩散过程及其扩散速率直接决定硝酸酯基脱除的深度与空间分布。已有研究证实扩散过程在此类反应中的关键作用: Li 等^[4]采用收缩未反应核模型 (shrinking unreacted core model, SUC) 结合称重法研究球形双基发射药的脱硝动力学, 发现脱硝程度主要受脱硝剂在固体产物层中的扩散控制。而 Cui 等^[5]对柱形单基发射药脱硝过程

的研究亦表明, 在较高脱硝剂浓度下, 其控制步骤由表面化学反应转变为固体产物层扩散控制。这些结果均显示, 研究还原剂在发射药中的扩散规律对梯度硝基发射药的可控制备至关重要^[6-8]。

水合肼因其强还原性和环境友好性而被成功引入梯度硝基发射药的制备过程^[9-10]。但关于水合肼在硝化棉 (Nitrocellulose, NC) 基体系中的扩散性能研究较少^[11]。目前研究小分子在聚合物体系中的扩散行为主要依赖两类方法: 一类是实验直接测量方法, 如称重法、核磁共振、拉曼光谱和透析实验等^[12], 可从质量变化、谱学响应或透过量等角度获得扩散相关信息; 另一类是基于理论或经验模型的间接推断方法, 通常依据 Fick 定律或经验扩散模型, 通过宏观数据拟合得到扩散参数^[13]。实验方法通常只能获得宏观或平均扩散结果, 难以解析分子间作用和局部结构对扩散行为的影响; 基于 Fick 定律的经验模型在处理复杂聚合物基体时也存在局限。相比之下, 分子动力学模拟 (Molecular Dynamics, MD) 能够在原子尺度直接表征分子运动与局部相互作用, 是研究聚合物体系扩散机制的有效补充手段。近年来, 分子动力学方法逐渐成为研究小分子在聚合物和含能材料中扩散行为的有

收稿日期: 2025-10-24; 修回日期: 2025-12-01

网络出版日期: 2026-02-06

基金项目: 山西省基础研究计划自然科学面上项目 (202203021211105)

作者简介: 李杨 (2001-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料制备及性能调控研究。e-mail: s202304014@st.nuc.edu.cn

通信联系人: 范红蕾 (1985-), 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事含能材料制备及性能调控研究。e-mail: fanhonglei@nuc.edu.cn

引用本文: 李杨, 顾玉乐, 王欣雨, 等. 水合肼在梯度硝基发射药构筑过程中的扩散行为[J]. 含能材料, 2026, 34(2):138-145.

Li Yang, GU Yu-le, WANG Xin-yu, et al. Diffusion Behavior of Hydrazine Hydrate during the Fabrication of Nitro Gradientsly Distributed Propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2026, 34(2):138-145.

力工具^[14-16]。该方法基于经典力学原理,通过求解粒子运动方程获得分子轨迹,可在分子尺度上深入分析分子间作用力、空间构型及自由体积分布等因素对扩散的影响^[17-18]。已有研究验证了MD在相关体系中的有效性:丁银凤等^[19]模拟了钝感剂在双基发射药中的扩散,通过均方位移计算扩散系数,并系统分析了温度和硝化甘油含量对扩散行为及其机理的影响;Meng等^[20]则通过溶解度参数、均方位移和结合能等指标研究不同含氮量硝化棉与叠氮类增塑剂的相容性,表明1,5-二叠氨基-3-氧戊烷与硝化棉的相互作用最强、扩散能力最佳,具有显著增塑效果。总体来看,MD模拟不仅能够直接获得扩散系数,还可结合均方位移、径向分布函数和自由体积分数等多种参数深入解析扩散机理,同时能够通过调节温度、浓度和基体性质等条件系统研究影响扩散行为的关键因素,为实验提供先导性预测与理论依据。

鉴于现有研究对水合肼在硝化棉基发射药中扩散规律缺乏系统分析,本研究采用分子动力学模拟与实验结合的策略,构建了NC/N₂H₄/H₂O三元体系,从分子尺度系统考察硝化棉含氮量、反应温度和水合肼浓度等因素对扩散行为的影响,并通过均方位移、自由体积分数和径向分布函数等参数分析扩散规律与作用机制。同时,利用一步绿色合成法制备梯度硝基单基发射药样品,结合超景深显微镜和光谱手段表征其结构分布。通过模拟与实验的联合研究,为理解水合肼在NC基发射药中的迁移规律及其对梯度结构构筑的影响机制提供了方法基础,并为NGDP的可控制备与性能优化提供了理论支撑与实验依据。

1 MD模拟计算

1.1 模型建立

分子动力学模拟在Materials Studio软件中完成,

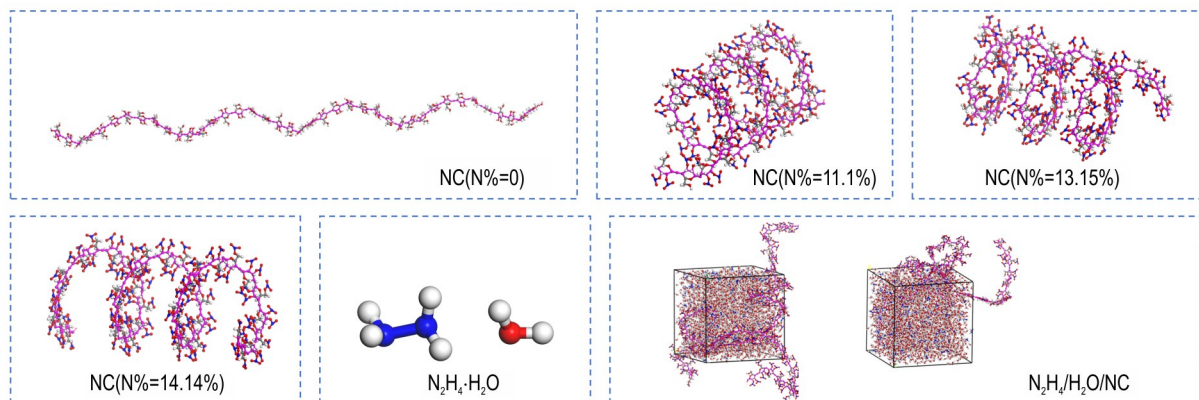


图1 不同含氮量的NC,N₂H₄·H₂O及其共混体系模型

Fig.1 Models of NC with different nitrogen contents, N₂H₄·H₂O, and their blended systems

采用COMPASS力场和周期性边界条件,以立方元胞及其26个镜像单胞近似宏观体系。首先在Visualizer模块中建立并优化NC、N₂H₄·H₂O分子结构,再利用Amorphous Cell模块构建混合体系,并在Forcite模块下通过Smart算法进行几何优化,静电与范德华作用分别采用Ewald求和和Atom-based方法计算。

在初始几何优化完成后,对体系进行退火处理以克服局部能垒并获得稳定构型。退火温度范围为300~800 K,温度间隔10 K,每个循环包含1000步。退火结束后,体系自动进行再次几何优化,从中选取能量最低的构型用于后续模拟。优化与退火过程中,均采用球形截断法(截断半径1.55 nm,缓冲宽度0.05 nm,样条宽度0.1 nm),时间步长1 fs,温度与压力分别由Andersen^[21]和Berendsen^[22]方法控制。

在平衡阶段,体系先在298 K下进行50 ps的NVT弛豫,再进行50 ps的NPT平衡,以确保体系稳定。最终在目标温度下进行1000 ps的NPT动力学模拟,时间步长为1 fs,模拟总时间为1000 ps,轨迹每2000步输出一次,所得轨迹用于计算扩散系数、自由体积分数和径向分布函数。

1.2 动力学参数

扩散系数(Diffusion coefficient, D):扩散系数用于定量描述水合肼在NC分子链中的运动能力,通常由均方位移(Mean Square Displacement, MSD)并结合Einstein-Smoluchowski^[23]方程计算得到。扩散系数能够直观反映水合肼分子在不同条件下的迁移速度,并对温度、含氮量以及链段结构变化高度敏感。扩散系数的表达式由下式(1)给出:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (1)$$

式中, D 为扩散系数, N 为原子序数, $r(t)$ 和 $r(0)$ 分别是

粒子 i 在时间 t 和初始时刻的位置。研究表明, 当模拟时间 t 足够长时, 可以通过根据式(2)计算MSD曲线的斜率来获得小分子 N_2H_4 在 NC 分子链中的扩散系数 D , 其中 k 表示 MSD 曲线的拟合斜率。

$$D = \frac{1}{6}k \quad (2)$$

自由体积分数(Fractional Free Volume, FFV): FFV表示体系中未被分子占据的体积分数^[24]。较大的自由体积有利于水合肼在NC基发射药中的迁移与渗透, 而较小的自由体积则会限制其扩散。FFV因此是表征NC分子链堆积紧密程度及其对水合肼运动限制程度的重要参数。

径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF): RDF描述在距离 r 处出现特定原子对的概率分布, 相较于理想气体, 可反映水合肼分子与硝化棉分子链之间的局域排列规律。通过RDF可以揭示水合肼在NC分子链周围的空间分布特征及其与链段之间的相互作用强度^[25]。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

单基发射药, 工业级, 泸州北方化学工业有限公司; 水合肼, 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司。

超景深三维显微镜, VHX-2000C, KEYENCE 公司; 激光共聚焦显微拉曼光谱仪, LabRAM Odyssey, HORIBA 公司。X射线光电子能谱仪, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific 公司。

2.2 实验过程

以水合肼为脱硝剂, 采用一步法制备梯度硝基单基发射药。具体方法如下: 将 100 g 配制好的水合肼溶液加入反应装置, 该溶液由 11.25 g 质量分数为 80% 的水合肼与 88.75 g 去离子水配制而成。在搅拌速率 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下加热至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 当溶液温度稳定后, 加入 50 g 单基发射药进行反应, 并保持恒温。反应结束后, 将所得样品在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下用去离子水煮洗 1 h, 随后于 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥。采用相同步骤, 通过改变水合肼浓度至 9%、12%、15%, 调节反应温度至 70、75、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 并控制反应时间为 2 h, 制备了一系列梯度硝基单基发射药样品。

2.3 测试表征

样品经横向剖切后, 采用超景深显微镜以 $100\times$ 放大倍数测定反应层厚度。表层硝酸酯基的变化通过激

光共聚焦拉曼光谱仪表征, 激发光波长为 785 nm。梯度硝基发射药中的碳、氮、氧元素相对含量通过 X 射线光电子能谱仪测定(XPS), 全谱扫描步长为 1 eV。

3 结果与讨论

3.1 含氮量对水合肼在发射药体系中扩散行为的影响

为研究硝化棉中硝酸酯基含量对水合肼在发射药反应层内扩散性能的影响, 建立了含氮量分别为 0, 11.11%, 13.15%, 14.14% 的 NC 分子模型, 并构建相应的 $N_2H_4/H_2O/NC$ 共混体系进行模拟。从图 2 可

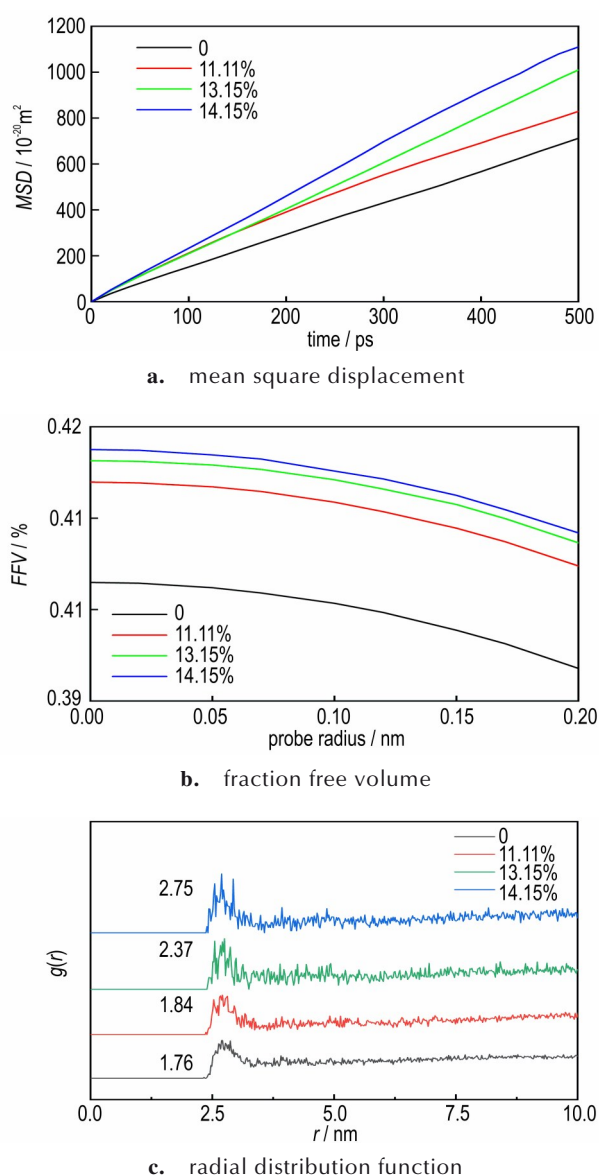


图2 NC含氮量对水合肼扩散行为的影响

Fig.2 Effects of NC nitrogen content on hydrazine diffusion behavior

以看出,硝化棉含氮量对水合肼在NC体系中的扩散行为具有显著影响。由MSD曲线(图2a)可见,不同体系中水合肼的扩散系数随硝化棉的含氮量增加而增强,其扩散系数由小到大依次为:纤维素($D=2.33\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)、NC(11.11%, $D=2.71\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)、NC(13.15%, $D=3.34\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)和NC(14.14%, $D=3.75\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)。自由体积分数结果(图2b)呈现出相同趋势,随含氮量升高而逐渐增大。径向分布函数分析(图2c)显示,不同体系中O(1)H—N(3)的主要作用峰均出现在约2.6 nm处,其峰值随含氮量的增加而逐渐升高,依次为纤维素(1.76)、NC(11.11%, 1.84)、NC(13.15%, 2.37)和NC(14.14%, 2.75)。这种规律性归因于分子结构的差异。随着含氮量增加,更多羟基被硝酸酯基取代。相比于范德华体积仅为 $10\sim 15\text{ \AA}^3$ 的羟基,硝酸酯基的体积约 $50\sim 60\text{ \AA}^3$,显著更大,导致链段间距增大。链段间隙的增大不仅提高了体系的自由体积分数,也为水合肼分子提供了更多迁移空间,使其在体系中更易扩散。同时,链间孔隙的扩大增加了水合肼与硝化棉分子链的接触几率,从而在径向分布函数中表现为峰值增强。硝化棉含氮量的增加通过提升自由体积分数和链段间距,显著促进了水合肼在NC基发射药中的扩散。

3.2 温度对水合肼在发射药体系中扩散行为的影响

反应温度是影响分子扩散速率的重要因素,升高温度通常会使分子获得更多能量,从而加快其运动并促进扩散。对于水合肼在发射药体系中的非均相扩散过程,温度对扩散动力学的调控作用尤为显著。为研究温度对水合肼在硝化棉基体系中扩散行为的影响,本研究在固定硝化棉含氮量为13.15%、水合肼浓度为9%的条件下,选取了70, 75, 80 °C三种温度进行模拟分析。如图3所示,体系温度对水合肼在NC中的扩散行为具有显著影响。由MSD曲线(图3a)可见,水合肼的扩散系数随温度升高而逐渐增大。其数值由70 °C时的 $D=3.33\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 增加至75 °C时的 $D=3.63\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,并在80 °C时进一步增加至 $D=4.02\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。自由体积分数结果(图3b)显示,体系的自由体积分数同样随温度升高而增加。径向分布函数分析(图3c)表明,不同温度下O(1)H—N(3)的主要作用峰均出现在约2.6 nm,但其峰值随温度升高逐渐减小。温度升高使体系分子热运动增强,同时NC链段振动幅度增大、链段间距扩大,从而提高体系自由体积分数,为水合肼分子的迁移扩散提供更多可用空间。另一方面,高温条件下分子运动加剧,水合肼与NC分

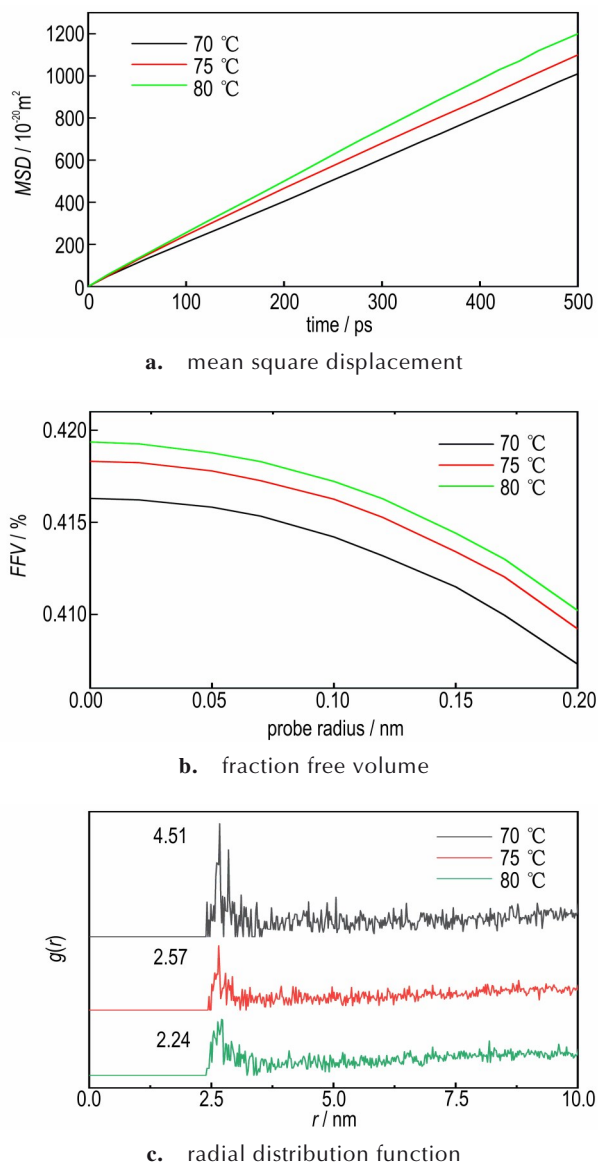


图3 反应温度对水合肼扩散行为的影响

Fig.3 Effects of reaction temperature on diffusion behavior

子间的局部相互作用减弱,分子有序性降低,表现为径向分布函数峰值的下降。温度对水合肼扩散行为的影响主要体现在分子热运动增强和体系自由体积分数增加两个方面,而分子间相互作用在高温下相对减弱。

3.3 水合肼浓度对水合肼在发射药体系中扩散行为的影响

在Fick定律^[26]下,浓度梯度是驱动物质扩散的关键因素,因此水合肼浓度的变化会直接影响其在NC体系中的扩散动力学。在NC含氮量为13.15%、反应温度为70 °C的条件下,考察了9%、12%、15%和18%四种水合肼浓度下的扩散行为。如图4所示,水合肼浓度对其在NC体系中的迁移能力具有直接影响。由

MSD曲线(图4a)可见,扩散系数随着浓度升高持续增大,其数值由9%时的 $D=3.33\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到12%时的 $D=3.66\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,并在15%和18%时分别达到 $D=3.89\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $D=4.32\times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

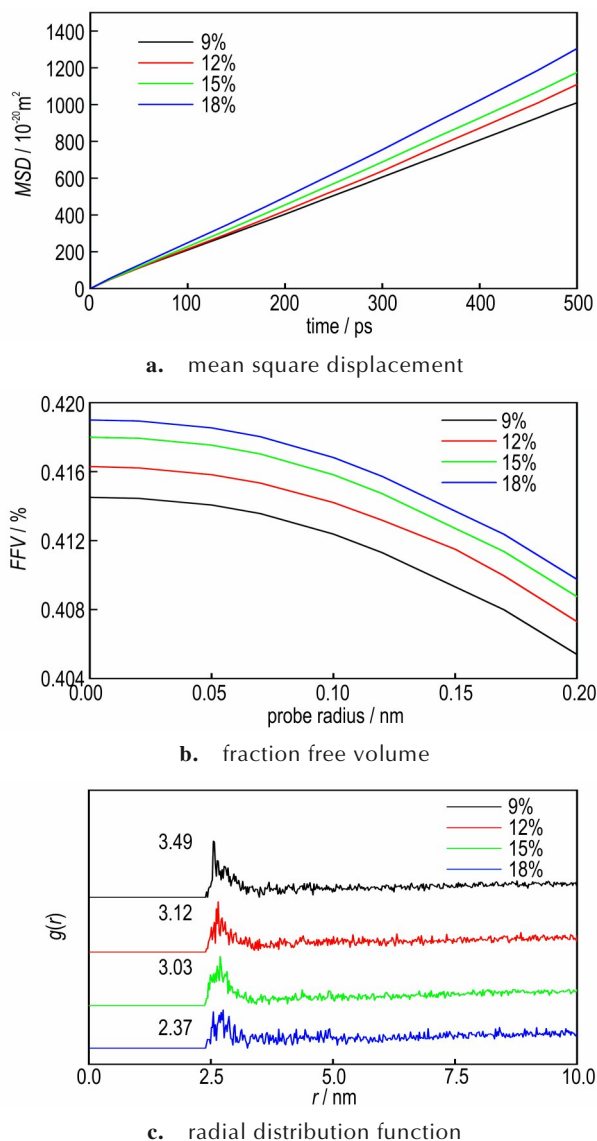


图4 水合肼浓度对水合肼扩散行为的影响

Fig.4 Effects of hydrazine concentration on diffusion behavior

表1 超景深测试样品的制备条件及测试结果

Table 1 Preparation conditions and testing results of samples for super-depth microscopy.

samples	$c(\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O})/\%$	$T/\text{ }^\circ\text{C}$	time/h	inner reaction layer thickness/ μm	outer reaction layer thickness/ μm
G-0	-	-	-	-	-
G-1	9	70	2	37	50
G-2	9	75	2	55	60
G-3	9	80	2	64	65
G-4	12	70	2	73	77
G-5	15	70	2	91	96

自由体积分数(图4b)也呈相同上升趋势,说明较高浓度使体系整体更为疏松,从而为水合肼分子的运动提供了更多空间。与此同时,径向分布函数(图4c)显示, $\text{O}(1)\text{H}-\text{N}(3)$ 主要作用峰依然位于约2.6 nm,但峰值随浓度升高而降低。上述差异主要源于宏观结构和局部排布的不同响应机制。浓度升高时,体系中水合肼分子的数量增加,分子间碰撞更频繁、热运动增强,使NC基体产生更明显的松弛,因而表现为自由体积分数和扩散系数的同步增大。而在局部尺度,分子取向的随机性增强,短程排列更加分散,导致水合肼与NC链段之间的局域有序程度降低,径向分布函数峰值因此减小。

3.4 超景深测试

对不同条件下制备的梯度硝基发射药样品进行超景深显微镜测试,以获得对应条件下发射药的反应层厚度,测试结果见图5所示。反应层厚度能间接表明脱硝剂分子水合肼扩散的厚度,这能够验证在不同条件下水合肼在发射药体系中扩散能力的大小。超景深测试的样品条件及测试结果见表1所示。由表1可见,温度对梯度硝基单基发射药反应层厚度具有显著影响。在相同水合肼浓度下,随着反应温度由 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 升

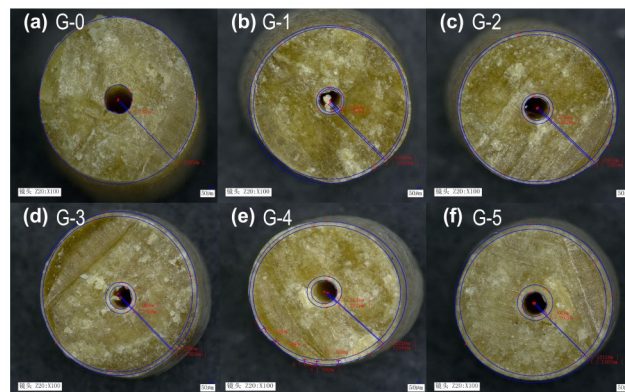


图5 梯度硝基发射药样品的超景深显微镜图

Fig.5 Super-depth microscope images of nitro gradiently distributed propellant samples

高至 80 °C, 反应层厚度明显增加。这是因为温度升高为水合肼分子提供了更多热能, 促进了分子热运动和扩散能力, 从而加速其在 NC 体系中的迁移, 促进脱硝反应的发生, 使反应层厚度增加。水合肼浓度同样对反应层厚度产生显著作用。在相同温度下, 水合肼浓度由 9% 提高至 15% 时, 反应层厚度逐渐增大。这表明更高浓度条件下, 浓度梯度驱动作用增强, 水合肼分子在 NC 体系中的扩散更为充分, 从而导致反应层加深。该结果与分子动力学模拟所得规律一致, 验证了模拟结果的可靠性, 并说明水合肼在 NC 基发射药中的扩散行为是决定梯度结构形成的关键因素。

3.5 拉曼光谱测试

为验证分子模拟预测的水合肼自表层向内部扩散并由此形成发射药表层硝酸酯基梯度分布的结论, 本研究对一步法制备的梯度硝基单基发射药样品表层进行了沿深度方向的拉曼线扫测量以表征硝酸酯基 ($-\text{ONO}_2$) 含量的空间分布。图 6 为在水合肼浓度 15%、反应温度 75 °C、反应时间 120 min 条件下制备的梯度硝基单孔发射药的拉曼表征结果, 展示了样品剖面距外表面 10, 40, 70, 100, 130 μm 处的拉曼光谱。谱图中 845 cm^{-1} 与 1284 cm^{-1} 处出现与 $-\text{ONO}_2$ 对应的特征峰^[27-29], 且两处峰强度自外缘向内随深度逐渐增强。拉曼线扫结果说明该样品的硝酸酯基含量具有一定的深度梯度分布。分子动力学模拟则从扩散系数、自由体积分数和径向分布函数等方面揭示了水合肼在 NC 体系中的扩散规律, 可用于解释梯度结构形成的动力学来源。实验的空间分布结果与模拟得到的扩散趋势相一致, 二者从不同角度共同支持水合肼扩散在梯度结构构筑过程中的关键作用。

3.6 X 射线光电子能谱测试

为了进一步获取样品表层至内部的氮元素分布,

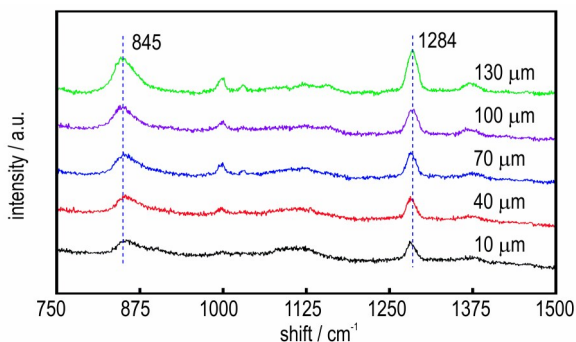


图 6 梯度硝基单基发射药拉曼光谱曲线

Fig. 6 Raman spectral curves of nitro gradiently distributed single-base propellant

对梯度硝基发射药的横截面沿径向进行了 X 射线光电子能谱测试。图 7 为在水合肼浓度 15%、反应温度 75 °C、反应时间 120 min 条件下制备的梯度硝基单孔发射药的测试结果。由图 7a 可见, 不同深度处的光谱均出现 O 1s、N 1s 和 C 1s 特征峰, 峰位保持一致。图 7b 显示 N 1s 的原子百分比由表层向内部逐渐升高, 表明内部区域保留的硝酸酯基含量高于外层。该分布特征与水合肼优先在样品表层发生脱硝反应的实际过程相一致, 反映了硝酸酯基含量由外向内逐渐增加的梯度结构。与拉曼线扫相比, XPS 能够提供更为定量的元素组成信息, 从元素层面进一步支持了梯度结构的形成。XPS 的深度分布特征与模拟所揭示的水合肼向内扩散趋势一致, 从不同尺度支撑了梯度结构的形成过程。

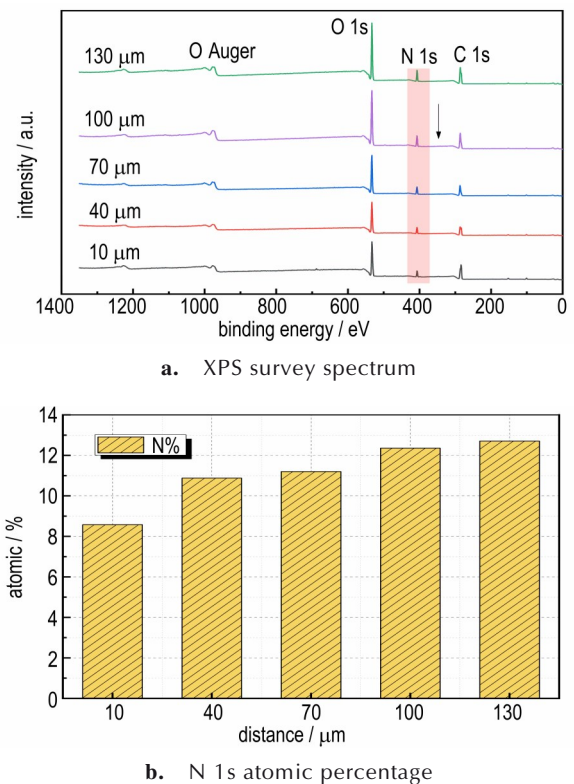


图 7 梯度硝基单基发射药 XPS 分析

Fig. 7 XPS analyses of nitro gradiently distributed single-base propellant

4 结论

本研究基于分子动力学模拟与实验表征, 系统研究了水合肼在硝化棉基发射药体系中的扩散行为, 主要结论如下:

(1) 硝化棉含氮量对水合肼扩散具有重要影响。含氮量升高能够提高扩散系数与自由体积分数, 并增强 O(1)H—N(3) 的径向分布函数峰值, 表明高含氮量 NC 更有利于水合肼迁移及其局部相互作用。

(2) 在 NC 含氮量为 13.15% 的条件下, 温度 (70~80 °C) 和水合肼浓度 (9%~18%) 均能促进水合肼扩散并增大自由体积分数; 与此同时, 径向分布函数峰值随温度和浓度升高而下降, 反映局部有序性减弱。

(3) 实验表征结果显示, 随着反应温度和水合肼浓度的提高, 样品反应层由外向内逐渐加深; 拉曼线扫和 XPS 分析均显示硝酸酯基含量沿径向呈外低内高的梯度分布。实验观察到的这一分布特征与模拟揭示的扩散趋势相符, 反映了宏观梯度结构与微观扩散行为之间的对应关系。

(4) 分子动力学模拟与实验结果表明, 水合肼在硝化棉基发射药中的扩散行为是梯度硝基发射药结构形成的关键驱动因素。由此获得的扩散规律可为 NGDP 的工艺参数调控及性能优化提供必要的理论基础。

参考文献:

- [1] 肖忠良, 丁亚军, 李世影, 等. 发射药表层梯度硝基裁剪方法与效应[J]. 中国材料进展, 2022, 41(2): 92-97+139.
XIAO Zhong-liang, DING Ya-jun, LI Shi-ying, et al. Gradient tailoring method and effect of nitro gradiently distributed propellant[J]. *Materials China*, 2022, 41(2): 92-97+139.
- [2] 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): 2198-2205.
LI Shi-ying, DING Ya-jun, LIANG Hao, et al. Design principle and realizable approach of nitro gradiently distributed propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 2020, 41(11): 2198-2205.
- [3] 李世影, 肖忠良, 李宇, 等. 某中小口径武器用梯度硝基发射药效应[J]. 含能材料, 2023, 31(11): 1134-1140.
LI Shi-ying, XIAO Zhong-liang, LI Yu, et al. Study on the effect of nitro gradiently distributed propellant charge for a small and medium caliber weapon[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(11): 1134-1140.
- [4] LI S Y, LI Y, DING Y J, et al. Reaction kinetics model of surface-denitrated spherical gun propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(2): e202200210.
- [5] CUI F, FAN H L, LI S Y, et al. Kinetic model for denitration reaction process of cylindrical single-base gun propellant[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(48): 46197-46204.
- [6] 范红蕾, 崔璠, 李杨, 等. 梯度硝基单基发射药构筑过程的 Avrami 模型[J]. 兵工学报, 2025, 46(1): 150-157.
FAN Hong-lei, CUI Fan, LI Yang, et al. Avrami model for the construction process of nitro gradiently distributed single-base propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 2025, 46(1): 150-157.
- [7] LI S Y, LI Y, DING Y J, et al. One-step green method to prepare progressive burning gun propellant through gradient denitration strategy[J]. *Defence Technology*, 2023, 22(4): 135-143.
- [8] LIU C Y, CHEN H, WANG G, et al. Reaction kinetics of mixed nitrate gun propellant in the denitration strategy[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2025, 50(7): 134-143.
- [9] 王欣雨, 彭智华, 顾玉乐, 等. 响应面法优化球扁药脱硝工艺研究[J]. 爆破器材, 2025, 54(1): 28-35.
WANG Xin-yu, PENG Zhi-hua, GU Yu-le, et al. Optimization of denitration process of spherical gun propellant by response surface method[J]. *Explosive Materials*, 2025, 54(1): 28-35.
- [10] 史莹, 范红蕾, 任欣, 等. 梯度硝基球扁药中 NG 的扩散及对燃烧性能的影响[J]. 火工品, 2022(2): 43-47.
SHI Ying, FAN Hong-lei, REN Xin, et al. Diffusion of NG in nitro gradiently distributed spherical pellets and its influence on combustion performance[J]. *Initiators Pyrotechnics*, 2022(2): 43-47.
- [11] 范红蕾, 顾玉乐, 彭智华, 等. 基于响应面法的梯度硝基单孔发射药制备工艺的优化[J]. 含能材料, 2025, 33(1): 39-46.
FAN Hong-lei, GU Yu-le, PENG Zhi-hua, et al. Optimization of the preparation process of nitro gradiently distributed single-hole propellant based on response surface methodology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(1): 39-46.
- [12] MARCHAND A, MISHRA R, BERNARD A, et al. Online reaction monitoring with fast and flow-compatible diffusion NMR spectroscopy[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2022, 28(52): e202201175.
- [13] 魏婧姝. 小分子钝感剂在单基药中扩散行为研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
WEI Jing-shu. Research on micromolecule deterrent diffusion behavior in single base powder[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [14] FU J B, REN H, LIU X H, et al. Analysis and prediction for dynamic migration behavior of NEPE propellant/liner interface layer full components[J]. *Polymer Testing*, 2024, 140: 108583.
- [15] PARAMBATHU A V, SINGER P M, HIRASAKI G J, et al. Critical role of confinement in the NMR surface relaxation and diffusion of n-heptane in a polymer matrix revealed by MD simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(18): 3801-3810.
- [16] GOLUBEV V A, GURINA D L. Self-diffusion of aromatic compounds in the carbon tetrachloride-acetone binary system. NMR experiment and MD simulation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 387: 122604.
- [17] MITRA S, SHARMA V K, CHAPLOT S L, et al. Diffusion of hydrocarbon in zeolite and effect due to pore topology: Neutron scattering and MD simulation studies[J]. *Chemical Physics*, 2014, 430: 69-77.
- [18] WANG M Y, REN T, CHEN Q Q, et al. Molecular dynamics investigation of solvent diffusion through nitrocellulose matrices in single-base propellants under water leaching environment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 377: 134301.
- [19] 丁银凤, 梁昊, 丁亚军, 等. DBP 和 NA 在发射药中扩散性能分子动力学模拟[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.

- neng Cailiao), 2021, 29(1): 53–61.
- [20] MENG W F, QIN W H, ZHANG T, et al. Evaluation of the compatibility of energetic nitrocellulose/plasticizer blends through molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2024: 1–18.
- [21] ANDERSEN H. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384–2393.
- [22] BERENDSEN H, POSTMA J, GUNSTEREN W, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684–3690.
- [23] HOFMAN D, FRITZ L, ULBRICH J, et al. Detailed-atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials[J]. *Macromolecular Theory and Simulation*, 2000, 9(6): 293–327.
- [24] KATARZYNA F S, MALGORZATA M J, WOJCIECH M. Molecular dynamics simulations of HEMA-based hydrogels for ophthalmological applications[J]. *Molecules*, 2024, 29(23): 5784.
- [25] LUO M, QIAO Y L, WANG Y H, et al. Molecular simulation study on permeation behavior of small molecules in graphyne/polypyrrole mixed matrix membrane[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(12): 8974–8987.
- [26] FICK D A. V. on liquid diffusion[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1855, 10(63): 30–39.
- [27] ANDOK A, LEE S H, JESUET M S G, et al. Utilization of Recycled Egg Carton Pulp for Nitrocellulose as an Accelerant in Briquette Production[J]. *Polymers*, 2023, 15(13): 2866.
- [28] MA S, SONG G, FENG N. Preparation and characterization of self-emulsified waterborne nitrocellulose [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(1): 36–40.
- [29] SANTOS D, IOP G D, BIZZI C A, et al. A single step ultrasound-assisted nitrocellulose synthesis from microcrystalline cellulose[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 72: 105453.

Diffusion Behavior of Hydrazine Hydrate during the Fabrication of Nitro Gradiently Distributed Propellant

LI Yang¹, GU Yu-le², WANG Xin-yu², FAN Hong-lei¹, SUN Jia-qi³, LI Chun-zhi², WU Xiao-qing¹

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646003, China; 3. Military Representative Office in Taiyuan District, Taiyuan 030000, China)

Abstract: To investigate the diffusion behavior of hydrazine hydrate in nitrocellulose (NC)-based propellant and its influence on the gradient distribution of nitrate ester groups on the propellant surface, molecular dynamics (MD) simulation combined with experimental characterization was employed to study the diffusion process during the construction of a nitro gradiently distributed propellant (NGDP). An NC/N₂H₄/H₂O ternary system was established to examine the effects of NC nitrogen content, reaction temperature, and hydrazine hydrate concentration on diffusion behavior. Meanwhile, NGDP samples were prepared through a one-step green synthesis route, and their structural and compositional distributions were characterized using extended-depth-of-field microscopy, Raman line-scanning, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that an increase in the NC nitrogen content significantly enhances the diffusion coefficient and free-volume fraction, and increases the radial distribution function (RDF) peak intensity, indicating that higher nitrogen content facilitates hydrazine migration and strengthens local interactions. Higher temperature and hydrazine concentration also promote diffusion and enlarge the free-volume fraction, while decrease the RDF peak intensity, reflecting a more dispersed local configurations under intensified molecular motion and weakened short-range interactions. The thickness of the reaction layer increases with increasing temperature and concentration, and both the characteristic peaks of nitrate ester groups and the N 1s content gradually increase from the exterior toward the interior, exhibiting a graded distribution.

Key words: nitrocellulose nitrogen content; hydrazine hydrate; molecular dynamics simulation; nitro gradiently distributed propellant

CLC number: TJ55;TQ562+.1

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025228

Grant support: Natural Science Foundation Research Program of Shanxi Province (General Program) (No. 202203021211105)

(责编: 高毅)