DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.202410021

聚乙烯醇水溶液浓度对硝基胍基产气药工艺质量和燃烧性能的影响

杨月桢,徐 磊,许赵伟,王晓锋,孟 航,郝艳萍
(北方特种能源集团 陕西庆华汽车安全系统有限公司,陕西 西安 710038)

摘 要:基于硝基胍与聚乙烯醇溶液的相互作用模型(NQ-sPVA 模型),采用分子动力学方法模拟了硝基胍晶面吸附不同浓度聚乙烯醇水溶液的过程,确定了聚乙烯醇水溶液的最佳工艺浓度,试制了产气药样品并测试了其燃烧性能;依据硝基胍的理论结构与单晶衍射分析的偏差优选力场模型;采用分子力场方法基于 MAE 模型计算出了聚乙烯醇水溶液与硝基胍晶面的界面能、综合界面能、硝基胍晶面的修正吸附能;采用扫描电镜、密度测试仪分析了聚乙烯醇水溶液浓度对产气药工艺质量的影响;采用密闭爆发器测试了产气药药片的燃烧性能。结果表明,COMPASS II 力场最适用于本研究体系,计算结果偏差最小;聚乙烯醇与水质量比 1∶3.75 是聚乙烯醇水溶液的最佳工艺浓度,硝基胍晶体与该浓度下聚乙烯醇水溶液间的综合界面能最低为 0.33 kJ/(mol·Å^2),后者更容易被吸附;聚乙烯醇包覆后的硝基胍(2 2 0)、(0 4 0)、(1 1 −1)、(1 1 1)晶面的修正附着能分别为 −448.99、−548.40、−553.33、−574.80 kJ/mol,重结晶的硝基胍晶面生长速率偏差降低,有助于提升黏合剂包覆效果;基于最佳聚乙烯醇溶液浓度制备的产气药颗粒表面缺陷少,压制成型的药片厚度、质量、密度一致性好,燃烧稳定性最佳。优化黏合剂工艺浓度能改善产气药工艺质量和燃烧稳定性,是一种提升工艺效果、调节燃烧性能的有效方法。

关键词:物理化学;产气药;硝基胍;聚乙烯醇;PVA;NQ;分子动力学
中图分类号:TJ55;TQ560 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7812(2025)01-0050-09

Influence of the Polyvinyl Alcohol Aqueous Solution Concentration on the Process Quality and Combustion Performance of Nitroguanidine-based Gas Generator

YANG Yue-zhen, XU Lei, XU Zhao-wei, WANG Xiao-feng, MENG Hang, HAO Yan-ping
(Shaanxi Qinghua Vehicle Safety Systems Co., Ltd., North Special Energy Group, Xi'an 710038, China)

Abstract: The absorption between nitroguanidine crystal surfaces and polyvinyl alcohol (PVA) solutions at various concentrations was simulated by molecular dynamics based on the interaction model for nitroguanidine and polyvinyl alcohol solution (NQ-sPVA model). The optimal process concentration of the PVA solution is determined. The gas generator samples were produced, and their combustion performances were subsequently examined. The force field model was optimized based on the parametric error between theoretical structures and single crystal diffraction analysis of nitroguanidine. The potential function was utilized to calculate the interfacial energies, integrated interface energies, and modified attachment energies between the PVA solution and the nitroguanidine crystal surfaces using the MAE model. SEM and densitometer were used to investigate the influence of PVA solution concentration on the process quality of gas generator tablets. The combustion performances of gas generator tablets were tested by the closed combustion chamber. The results show that the COMPASS II force field is most suitable for this research system because of its minimum error. The optimal process concentration of PVA to water is 1∶3.75 in mass ratio, which allows for easier absorption by the nitroguanidine crystal with the lowest integrated interface energy of 0.33 kJ/(mol·Å^2). Moreover, the modified attachment energies of the surfaces (2 2 0), (0 4 0), (1 1 −1), and (1 1 1) of the nitroguanidine crystal coated with PVA solutions are −448.99, −548.40, −553.33, and −574.80 kJ/mol, respectively. As a result, the divergence in the growth rate of the nitroguanidine crystal surfaces during recrystallization is minimized,

收稿日期:2024-10-30; **修回日期**:2024-11-27
作者简介:杨月桢(1993−),女,硕士,助理工程师。E-mail:yangyuezhen@qhvss.com
引用本文:杨月桢,徐磊,许赵伟,等.聚乙烯醇水溶液浓度对硝基胍基产气药工艺质量和燃烧性能的影响[J].火炸药学报,2025,48(1):50-58.
YANG Yue-zhen, XU Lei, XU Zhao-wei, et al. Influence of the Polyvinyl Alcohol Aqueous Solution Concentration on the Process Quality and Combustion Performance of Nitroguanidine-based Gas Generator[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao), 2025, 48(1): 50-58.

thus improving the coating effect. Additionally, the gas generator particles produced at the optimal concentration have fewer surface defects. The compressed tablets exhibit a high consistency in thickness, weight, and density, as well as excellent combustion stability. Above all, optimizing the binder's process concentration is an effective method to improve the process quality and combustion stability of the gas generators.

Keywords: physical chemistry; gas generator; nitroguanidine; polyvinyl alcohol; PVA; NQ; molecular dynamics

引　言

产气药是一种典型的烟火药剂[1]，其组成包括可燃剂、氧化剂、黏合剂、燃速调节剂等[2, 3]。可燃剂是产气药燃烧产生气体的主要“燃料”，近年来富氮类含能化合物作为可燃剂已被广泛用于产气药配方，如硝酸胍(GN)、硝基胍(NQ)、5-氨基四唑(5-AT)等，其具有含氮量高、气态产物多、残渣量少、燃烧性能优异等特点[3-5]；氧化剂为产气药提供燃烧反应所需要的氧，配方设计通常遵照负氧平衡的原则，常用的氧化剂包括硝酸盐、高氯酸盐及金属氧化物等[6, 7]；黏合剂一方面通过分子间相互作用将产气药各组分粘结在一起，另一方面具有钝化、增塑等调控安全性能和力学性能的作用[8, 9]，常见的黏合剂如聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛、羧甲基纤维素钠等。国内外关于产气药的研究更关注其配方中可燃剂和氧化剂的选择，日本大赛璐公司[10]、Khandhadia[11]、Barners[12]等针对胍类产气药研究了不同氧化剂及配比对其燃烧性能的影响，Li等[3]报道了新型环保、无氢的硝酸钠/偶氮四唑钠产气药。然而，黏合剂为实际制造工艺和燃烧反应动力学带来的增益不可忽视，选择合适的黏合剂可以有效提升产气药工艺成型性，提高药剂的力学强度和安全性，改善燃烧性能。于跃[13]采用不同结构聚酯作为黏合剂制备了烟火药，其具有良好的机械硬度及安全性能，燃烧产生的放热量降低，整体燃烧过程放缓，燃烧产生的颗粒物及有毒有害气体减少；孙志伟等[14]混合聚乙烯醇(PVA)与硅烷偶联剂(KH560)制备成水溶性黏合剂，再与可燃剂、氧化剂混合制成烟火药薄膜，该黏合剂能延长燃烧时间，提升燃烧温度。庞梅英[15]研究了产气药配方中黏合剂的筛选原则，以 42%硝基胍为可燃剂、38.46%硝酸铵和 8%硝酸钾为氧化剂、5%聚乙烯醇为黏合剂制备了硝基胍基产气药，该产气药产气量大、燃烧性能稳定、钝感，制备工艺的实操性、可行性较强。

湿混造粒-压片是一种常见的产气药制造工艺[16, 17]。在湿混造粒-压片工艺中，不同种类、浓度的黏合剂对原材料的粘合包覆效果有显著的影响[18]，且包覆效果直接影响产气药颗粒的生产效率、品质，更进一步影响产气药的燃速、燃烧稳定性[19, 20]。目前大多数产气药配方的工艺研究流程是先基于经验选定黏合剂种类、工艺浓度，制备一批样品，再通过电镜分析、流散性测试、堆积密度测试、密闭爆发器测试等手段间接评估黏合剂的工艺效果，科研试错成本高，缺乏“正向设计”的方法。产气药配方中的可燃剂一般选用晶体形貌规则的含能化合物，通常用黏合剂分子和可燃剂晶面间的吸附理论解释产气药中黏合剂的作用原理。基于分子动力学方法和晶体生长理论的添加剂-晶面模型[21]、溶剂-晶面模型[22]已被广泛用于含能化合物结晶形貌研究。本研究在上述理论的基础上，采用计算化学方法研究了硝基胍基产气药配方中 PVA 溶液浓度与硝基胍晶面相互作用规律，确定了该配方中 PVA 溶液的最佳工艺浓度，通过实验验证了黏合剂的工艺效果。

1　理论计算

1.1　修正附着能(MAE)模型

Hartman 等[23-25]认为溶质分子附着在生长位点的时间随着附着能的增大而减小(AE 模型)，晶面生长速率与附着能成正比；Saska 等[26]在 AE 模型基础上增加了溶液对晶体形貌的影响，得到修正附着能(MAE)模型，修正附着能 E_{matt} 计算公式如下：

$$E_{matt} = E_{att} - E_s \tag{1}$$

$$E_s = E_{int}\frac{A_{acc}}{N \times A_{hkl}} \tag{2}$$

$$E_{int} = E_{tot} - E_{surf} - E_{solv} \tag{3}$$

式中：E_{att}为真空中各个晶面上的附着能；E_s 为修正参数；A_{acc} 为晶体晶面的溶液可及面积；A_{hkl} 为晶面的面积；N 为晶面的扩大倍数；E_{int}为溶液与晶面之间的界面能；E_{tot} 为晶体-溶液模型的总能量；E_{surf} 为晶面的能量；E_{solv} 为溶液层的能量。

溶液和晶体表面的接触面积与晶面面积有关，为了讨论不同溶液在整个晶体表面的吸附能力，定义综合界面能 E_{INT}(单位：$kJ \cdot mol^{-1} \cdot Å^{-2}$)。综合界面能越小，整个晶体表面吸附溶液的能力越强；综

合界面能为负时，晶体表面吸附溶液为放热过程，反之为吸热过程。综合界面能的计算公式如下：

$$E_{INT} = \sum_{i=1}^{n} \frac{E_{int}^{i}}{A_{acc}^{i}} P_i \quad (i = 1,2,\cdots,n) \qquad (4)$$

式中：E_{int}^{i}为溶液与第 i 个晶面间的界面能；P_i 为第 i 个晶面面积占比；A_{acc}^{i}为第 i 个晶面的溶液可及面积；n 为所计算的晶面数量。

1.2 计算方法

采用 Materials Studio 2017 软件包完成了所有的分子模拟，其中 Forcite 模块用于分子动力学模拟和几何结构优化，Amorphous Cell 模块用于构建无定形态模型，Morphology 模块用于预测晶体形貌。模拟过程中势函数选择 COMPASS Ⅱ力场，基于 COMPASS Ⅱ力场对硝基胍分子结构和晶胞参数描述的准确性讨论了势函数的适用性。

文献报道硝基胍有两种晶型[27]，其中 β-硝基胍分子结构中存在共轭效应，更为稳定。β-硝基胍的晶体数据来源于剑桥晶体数据中心（CCDC 1223553）[28]，β-硝基胍晶体属于正交晶系，*Fdd*2 空间群，晶胞参数 a = 17.61 Å，b = 24.85 Å，c = 3.59 Å，V = 1570.62 Å^3，每个晶胞包含 16 个非对称单元。本研究采用 Morphology 模块基于 AE 模型预测了硝基胍晶体在真空条件下的形貌，获得了其可能的生长晶面（h k l）和相关参数。平行于主要晶面切割得到 3 倍晶胞厚度的硝基胍晶面，基于产气药配方中硝基胍和 PVA 质量比构建 5×3 的超晶面结构。

采用 Amorphous Cell 模块将 PVA 与水按 1∶3.00、1∶3.50、1∶3.75 和 1∶4.00 的质量比构建 PVA 溶液的无定形态晶胞模型，晶胞密度为 1.2 g/cm^3，包含 2 个 PVA 分子，每个 PVA 分子由 20 个乙烯醇分子聚合，相对分子质量为 883.08。PVA 溶液晶胞模型的尺寸与硝基胍主要超晶面结构尺寸保持一致。

为研究不同浓度 PVA 溶液对硝基胍晶面的包覆效果，构建硝基胍-PVA 溶液相互作用模型（NQ-sPVA 模型），不同浓度的 PVA 溶液层沿着 c 轴方向置于硝基胍的主要晶面层上方，两层之间相距 5 Å；在 PVA 溶液层上方构建 40 Å 的真空层消除 c 轴周期性边界条件的影响，NQ-sPVA 模型的建模流程如图 1 所示。采用分子动力学方法弛豫 NQ-sPVA 模型的结构，分子动力学模拟在 NVT 系综下开展，模拟温度为 353 K（工艺温度），恒温器为 Velocity Scale 方法。采用 Ewald 方法计算静电相互作用，其精度为 4.18×10^{-4} kJ/mol，采用 Atom-based 求和的方法计算 van der Waals 力，其截断半径为 15.5 Å。每个 NQ-sPVA 模型以 1 fs 的步长模拟 500 ps 以获得其平衡结构，每 100 步输出一次结构和能量。

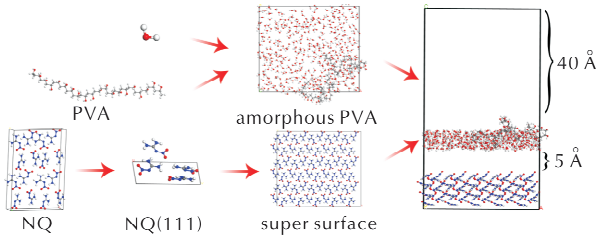


图 1 硝基胍-PVA 溶液相互作用模型建模示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the NQ-sPVA model

2 实 验

2.1 原料与仪器

硝基胍（NQ），纯度≥99%，针状，武汉海佳尔生物医药有限公司；硝酸锶 Sr(NO$_3$)$_2$、高氯酸钾（KP），分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；聚乙烯醇（PVA），上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

扫描电子显微镜（VEGA II XMU），捷克 TESCAN 集团；质量、密度测试仪（XSR104/A），梅特勒托利多（Mettler Toledo）；密闭爆发器，江苏联能电子技术有限公司。

2.2 产气药制备

本研究硝基胍基产气药各组分质量分数为：NQ，45%；Sr(NO$_3$)$_2$，45.5%；KP，5%；PVA，4.5%。在 80℃下配置 4 种浓度的 PVA 水溶液，PVA 与水的质量比分别为 1∶3.00、1∶3.50、1∶3.75 和 1∶4.00。采用湿混制粒-压片工艺，将称量好的硝基胍、硝酸锶、高氯酸钾加入湿混机中，设置桨叶、飞刀转速为 50 r/min，干态混合 10 min 后，倒入 PVA 溶液，设置桨叶、飞刀转速为 100 r/min，在 80 ℃工艺温度下保温混合 2 h，直至物料状态为小球状出料；使用 18 目筛网制粒后，将产气药颗粒放入烘箱，75 ℃烘干 16 h，直至颗粒水分≤0.3%；使用压片机将烘干后的药剂颗粒压制成圆柱状药片。

2.3 性能测试

采用扫描电子显微镜（SEM）分析产气药颗粒的形貌，研究各组分的粘合状态与包覆效果。采用密度测试仪测试了产气药药片的质量、密度，研究不同 PVA 溶液浓度对压片工艺稳定性的影响。

采用密闭爆发器测试产气药药片的燃烧性能。将应变式压力传感器（量程 0～200 MPa）与密闭爆发器连接，称取 2 g B/KNO$_3$ 点火药、20 片产气药药片分别装入包装袋中，将包装好的药剂放入密闭爆发器中，再放入自制点火管，通电点燃产气药，经计

算机处理得到 P—t 曲线。

根据密闭爆发器测试得到的 P—t 曲线，代入公式(5)计算产气药药片的弹道性能系数(Ballistic Performance Factor，BPF)[29]：

$$BPF=\frac{1}{P_{max}}\frac{1}{P^{n}}\frac{dP}{dt} \tag{5}$$

式中：P_{max}为峰值压力，MPa；P 为压力，MPa；n 为药剂燃速指数，$n=0.8$；t 为时间，ms。

3　结果与讨论

3.1　力场的选择

测试了 COMPASS、COMPASS II、Dreiding、Universal、cvff、pvff 力场对硝基胍分子晶体描述的可靠性，将基于 6 种力场优化得到的理论硝基胍分子结构、晶胞体积与 X 射线单晶衍射测试结果对比。基于 COMPASS 力场优化的硝基胍分子的 N—NO_2 键长远大于合理键长，pvff 力场不能可靠描述硝基胍分子中硝基基团的 N═O 键。其余 4 种力场优化得到的硝基胍分子结构中的化学键键长合理，部分理论结构参数列于表 1。基于 COMPASS II 和 Universal 力场优化得到的硝基胍分子结构与实验测试结构的偏差(RMSD)最小，均为 0.26，结构偏差示意图如图 2 所示。晶胞体积的计算体现了力场描述分子间弱相互作用力的可靠性。对比硝基胍的理论晶胞体积与实验体积，cvff 力场计算的硝基胍晶胞体积偏差(ψ)最小为 11.11%；其次是 COMPASS II 力场的计算结果，偏差为 12.63%；Universal 力场优化得到的硝基胍分子晶体晶胞体积偏差最大，偏差为 22.76%。因此，综合考虑两种参数的偏差，本研究选择基于 COMPASS II 力场开展后续的理论计算。

表 1　基于不同力场优化的理论硝基胍结构参数偏差

Table 1　Theoretical structural parameter deviation of NQ optimized by different force fields

force field	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å^3	RMSD	ψ/%
COMPASS II	17.62	24.85	3.59	1570.62	0.26	12.63
dreiding	20.05	23.83	3.70	1768.96	0.57	17.00
universal	17.99	25.34	4.03	1837.57	0.26	22.76
cvff	19.26	28.29	3.54	1928.03	0.36	11.11
single crystal	17.22	25.56	3.96	1745.04	—	

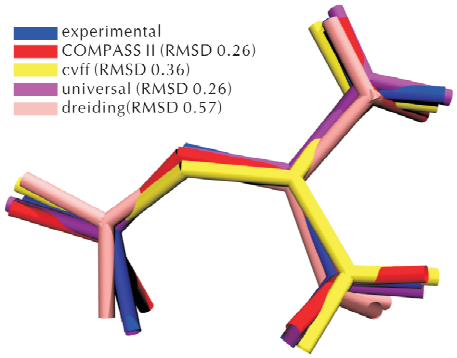


图 2　基于不同力场优化的硝基胍分子结构示意图

Fig. 2　The NQ geometries optimized by different force fields

3.2　硝基胍晶体的理论形貌

基于 AE 模型预测的硝基胍晶体形貌和主要晶面如图 3 所示，其主要晶面包括(2 2 0)、(0 4 0)、(1 1 −1)、(1 1 1)、(1 3 1)、(1 3 −1)。

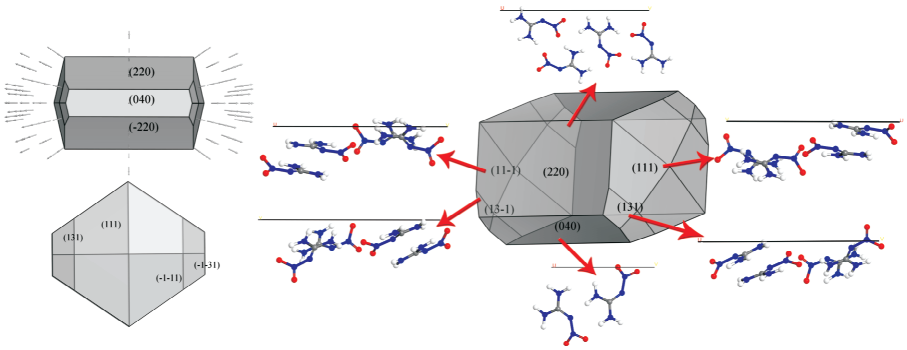


图 3　真空中硝基胍的晶体形貌、主要晶面及晶面结构示意图

Fig. 3　The crystal morphology, main faces, and surface structures of NQ in vacuum

表 2 列出了硝基胍的 6 个主要晶面的晶习参数。晶面(2 2 0)面积占比最大，为 61.12%，但绝对晶面附着能最小，为 398.82 kJ/mol，生长速度远慢于其他晶面；晶面(0 4 0)与晶面(1 1 −1)、(1 1 1)面积占比接近，绝对晶面附着能为 503.96 kJ/mol，远小于晶面(1 1 −1)和(1 1 1)(749.23 kJ/mol)；晶面(1 3 1)和(1 3 −1)的面积占最小(2.35%)，绝对晶面附着能为 798.14 kJ/mol，晶面生长速率最快，晶面(1 3 1)和(1 3 −1)可能在硝基胍结晶过程中最先消失。

因此，硝基胍的理论晶形是针状形貌。PVA 溶液与硝基胍不同晶面的弱相互作用影响了 PVA 黏合剂对硝基胍的包覆效果，硝基胍分子的各个基团

在不同晶面上的分布方式不同。硝基胍的氨基基团暴露于晶面(2 2 0)上,氨基基团是给电子基团,容易与 PVA 溶液中水分子的氧原子形成氢键,以—NH_2…H_2O…PVA 的氢键网络形式将 PVA 溶液吸附于表面。硝基胍的硝基基团暴露于晶面(0 4 0)上,硝基基团是吸电子基团,该表面可能以—NO_2…H_2O…PVA 和—NO_2…PVA 的两种形式与 PVA 溶液形成氢键网络。(1 1 −1)、(1 1 1)、(1 3 1)和(1 3 −1)晶面上均有丰富的氨基和硝基基团,也更易与 PVA 溶液以氢键网络形式结合。

表 2 基于 AE 模型预测的真空中硝基胍晶体晶习参数

Table 2 The crystal habit parameters of NQ in vacuum predicted by the AE model

(*h k l*)	d_{hkl}/Å	$\lvert E_{att}\rvert$/(kJ·mol^{-1})	E_{att}/(kJ·mol^{-1})		area ratio/%
		total	vdW	Elect	
(2 2 0)	7.14	398.82	−367.19	−31.67	61.12
(0 4 0)	6.39	503.96	−494.17	−9.83	13.74
(1 1 −1)	3.82	749.23	−785.00	35.77	10.23
(1 1 1)	3.82	749.23	−785.00	35.77	10.23
(1 3 1)	3.52	789.14	−827.97	38.83	2.35
(1 3 −1)	3.52	789.14	−827.97	38.83	2.35

3.3 PVA 溶液的理论最佳工艺浓度

在产气药湿混制粒-压片工艺中,选用合适种类、浓度的黏合剂溶液有助于提升产气药的造粒质量。本研究对象为硝基胍基产气药,黏合剂为 PVA。一方面,不同浓度 PVA 溶液与硝基胍晶面的相互作用力不同;另一方面,湿混过程的工艺温度为 80 ℃,在此温度下 PVA 溶液会溶解部分硝基胍分子,制粒工艺结束后被溶解的硝基胍分子将重结晶,不同浓度 PVA 溶液使得硝基胍晶面附着能不同,从而影响了 PVA 对硝基胍的包覆效果,进一步影响了硝基胍基产气药的造粒质量。

本研究选用的硝基胍原料形貌为针状,因为硝基胍晶体理论形貌的(1 3 1)和(1 3 −1)晶面在结晶过程中可能已消失且两个晶面面积占比极低,所以不研究 PVA 溶液与晶面(1 3 1)和(1 3 −1)的相互作用。基于 NQ-sPVA 模型模拟了不同浓度 PVA 溶液与硝基胍不同晶面的吸附过程,采用分子力场方法计算了不同硝基胍晶面、不同浓度 PVA 溶液、NQ-sPVA 模型的能量,最终基于 MAE 模型计算出 PVA 溶液与硝基胍晶面的界面能、综合界面能、硝基胍晶面的修正吸附能,主要计算结果数据列于表 3中。

表 3 PVA 溶液与硝基胍晶面的相互作用的主要参数

Table 3 Main parameters of the interaction between PVA solution and NQ crystal surfaces

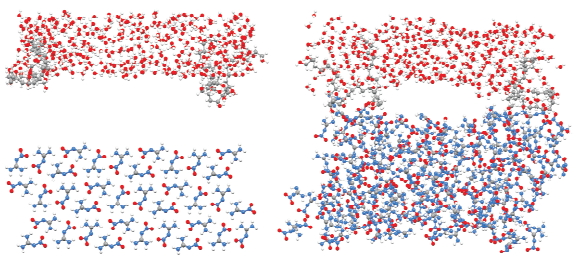
m(PVA):m(H_2O)	(*h k l*)	area ratio/%	A_{hkl}/Å^2	A_{acc}/Å^2	A_{acc}/A_{hkl}	E/(kJ·mol^{-1})						E_{INT}/(kJ·mol^{-1}·Å^{-2})
						surf	solv	tot	int	att	matt	
1∶3.00	(2 2 0)	61.12	916.37	1051.33	1.15	-4.81×10^4	−9590.94	-5.58×10^4	1889.24	−398.82	−543.33	1.63
	(0 4 0)	13.74	512.12	636.47	1.24	-2.40×10^4	−9275.43	-3.12×10^4	2080.49	−503.96	−676.34	
	(1 1 −1)	10.23	1712.95	2290.33	1.34	-4.69×10^4	−9077.61	-5.46×10^4	1390.64	−749.23	−873.20	
	(1 1 1)	10.23	1712.95	2286.87	1.34	-4.67×10^4	−6551.06	-5.24×10^4	911.40	−749.23	−830.36	
1∶3.50	(2 2 0)	61.12	916.37	1051.33	1.15	-4.81×10^4	-1.01×10^4	-5.64×10^4	1836.61	−398.82	−539.28	1.34
	(0 4 0)	13.74	512.12	636.47	1.24	-2.40×10^4	−9153.21	-3.21×10^4	1019.22	−503.96	−588.40	
	(1 1 −1)	10.23	1712.95	2290.33	1.34	-4.69×10^4	−8303.73	-5.38×10^4	1361.43	−749.23	−870.56	
	(1 1 1)	10.23	1712.95	2286.87	1.34	-4.67×10^4	−8338.88	-5.57×10^4	−659.82	−749.23	−690.49	
1∶3.75	(2 2 0)	61.12	916.37	1051.33	1.15	-4.81×10^4	−9825.75	-5.73×10^4	655.72	−398.82	−448.99	0.33
	(0 4 0)	13.74	512.12	636.47	1.24	-2.40×10^4	−9116.31	-3.25×10^4	536.14	−503.96	−548.40	
	(1 1 −1)	10.23	1712.95	2290.33	1.34	-4.69×10^4	−9596.97	-5.87×10^4	−2197.90	−749.23	−553.33	
	(1 1 1)	10.23	1712.95	2286.87	1.34	-4.67×10^4	−8099.30	-5.68×10^4	−1959.83	−749.23	−574.80	
1∶4.00	(2 2 0)	61.12	916.37	1051.33	1.15	-4.81×10^4	−9580.61	-5.71×10^4	545.30	−398.82	−440.53	0.75
	(0 4 0)	13.74	512.12	636.47	1.24	-2.40×10^4	-1.28×10^4	-3.49×10^4	1899.24	−503.96	−661.32	
	(1 1 −1)	10.23	1712.95	2290.33	1.34	-4.69×10^4	−9154.88	-5.63×10^4	−238.20	−749.23	−728.02	
	(1 1 1)	10.23	1712.95	2286.87	1.34	-4.67×10^4	−9991.43	-5.61×10^4	660.36	−749.23	−808.01	

硝基胍晶面的表面粗糙度可以用 A_{acc}/A_{hkl} 表示,A_{acc}/A_{hkl} 数值越大,晶面表面越粗糙,与 PVA 溶液接触越充分。晶面(2 2 0)表面粗糙度最小,晶面(1 1 −1)和(1 1 1)的表面粗糙度最大(A_{acc}/A_{hkl} = 1.34),这与晶面上分布的基团有关。表面粗糙度改变了硝基胍晶面与 PVA 溶液的接触情况,进而影响了 PVA 溶液对硝基胍晶体晶面附着能的修正。通过计算不同浓度 PVA 溶液与硝基胍不同晶面的

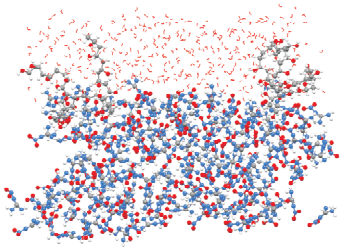
界面能可以发现，高浓度 PVA 溶液（PVA 与 H_2O 质量比1∶3.00）与硝基胍各晶面的界面能均为正值，说明硝基胍吸附高浓度 PVA 溶液需要吸收大量的热；随着 PVA 溶液浓度降低，硝基胍部分晶面与 PVA 溶液的界面能出现负值，说明部分晶面对 PVA 溶液的吸附是放热反应。通过对比综合界面能 EINT 值，当 PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.75 时，PVA 溶液与硝基胍晶面的综合界面能最低，为 0.33 kJ/(mol·Å^2)，说明硝基胍晶体更容易吸附该浓度的 PVA 溶液，此时 PVA 溶液对硝基胍晶体包覆性最佳。此外，在 80 ℃的工艺温度下硝基胍晶体表面的部分硝基胍分子会被 PVA 溶液溶解，被溶解的分子在后续的驱溶工艺中会重结晶，PVA 溶液对硝基胍晶面附着能的修正影响了这部分分子结晶质量，从而影响包覆效果。对比分析表 3 中硝基胍各晶面受 PVA 溶液浓度影响后的修正附着能 E_{matt} 发现，当 PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.75 时，硝基胍晶面（2 2 0）、（0 4 0）、（1 1 −1）、（1 1 1）的修正附着能分别为 −448.99、−548.40、−553.33、−574.80 kJ/mol。PVA 包覆后的硝基胍（2 2 0）和（0 4 0）晶面的绝对附着能增加约 40 kJ/mol，生长速率略微提升；晶面（1 1 −1）和（1 1 1）的绝对附着能减少约 180 kJ/mol，其生长速率大幅度下降。此时被溶解的硝基胍分子结晶后晶面生长速度均匀，有助于提升 PVA 溶液对硝基胍晶体的包覆效果。因此，PVA 溶液的理论最佳工艺浓度（质量比）为 PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.75。

3.4　PVA 溶液与硝基胍晶面的相互作用机理

分析硝基胍晶面吸附 PVA 溶液的分子动力学轨迹（图 4），模拟初态硝基胍（2 2 0）晶面与 PVA 溶液有明显的分层界面，NQ-sPVA 模型预设界面间距为 5 Å；模拟时长到 25 ps 时，部分 PVA 溶液与硝基胍晶面发生接触，硝基胍（2 2 0）晶面的分子在 80 ℃的模拟温度下无序排列，水分子与硝基胍晶面之间仍存在一定厚度的空隙；模拟终态 500 ps 时，PVA 溶液与硝基胍（2 2 0）晶面充分接触，两者间空隙消失但仍有分层，PVA 链状分子与部分水分子嵌入硝基胍（2 2 0）晶面，与表层硝基胍分子产生相互作用，实现硝基胍（2 2 0）晶面对 PVA 溶液的吸附。



(a) 0 ps　(b) 25 ps

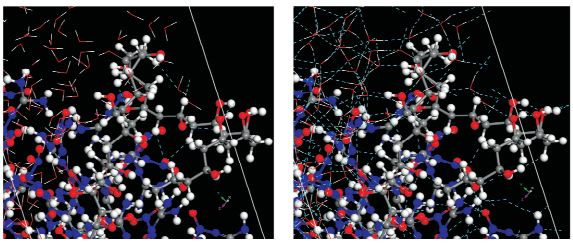


(c) 500 ps

图 4　硝基胍（2 2 0）晶面吸附 PVA 溶液（PVA 与水质量比 1∶3.75）过程示意图

Fig. 4　The simulated adsorption process between the (2 2 0) surface of NQ and the PVA solution (mass ratio of PVA and H_2O is 1∶3.75)

为进一步讨论吸附机制，分析了终态 PVA 溶液与硝基胍（2 2 0）晶面间的氢键。图 5 分别绘制了以碳原子为给体的非典型氢键和以氮、氧原子为给体的常规氢键。PVA 分子以碳原子为给体的氢键形式包括 PVA⋯—NO_2 和 PVA⋯H_2O 两种，分别对应 PVA 与硝基胍和水分子间的非典型氢键。以氮、氧原子为给体的氢键网络由水分子间氢键、水分子与硝基胍分子间氢键、PVA 羟基与水分子间氢键、PVA 羟基与硝基胍分子间氢键组成，该形式的氢键数量极其丰富。对比两种形式的氢键数量，以氮、氧原子为给体的氢键数量远大于以碳原子为给体的非典型氢键数量。因此，水分子与 PVA、硝基胍之间形成的氢键网络是硝基胍晶面吸附 PVA 溶液的机理。



(a) hydrogen bonds with C as donors　(b) hydrogen bonds network with N and O as donors

图 5　硝基胍（2 2 0）晶面与 PVA 溶液（PVA 与水质量比 1∶3.75）间的氢键（虚线）分布

Fig. 5　The hydrogen bonds (dotted lines) distribution among the (2 2 0) surface of NQ and the PVA solution (mass ratio of PVA and H_2O is 1∶3.75)

不同浓度的 PVA 溶液可以通过改变氢键形式、数量和分布影响硝基胍晶面对 PVA 溶液的吸附作用，从而影响 PVA 溶液对硝基胍晶体的包覆效果。一方面，PVA 溶液浓度过高会减少氢键网络密度而影响吸附效果；另一方面，PVA 溶液浓度过低会导致其与硝基胍晶面间形成水分子膜而影响吸附效果，该水膜会在驱溶工艺中消失，使得造粒后颗粒的孔隙率增加，降低造粒质量。

3.5 PVA 溶液浓度对造粒、压片效果的影响

采用扫描电镜分析了 4 种浓度 PVA 溶液造粒后产气药颗粒的表面形貌，如图 6 所示。

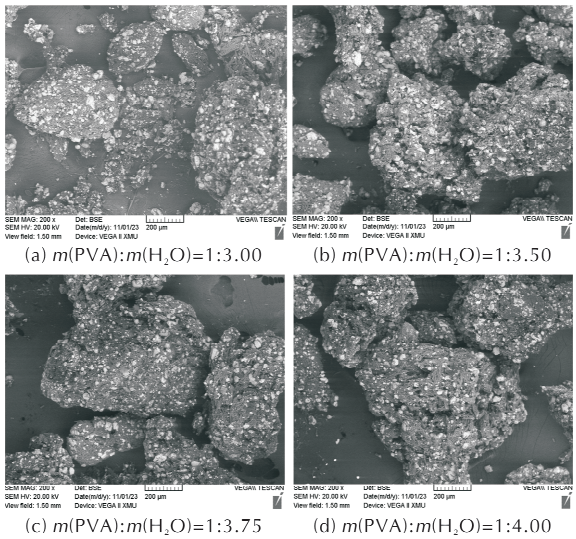


图 6 不同浓度 PVA 溶液造粒的产气药颗粒电镜图

Fig. 6 SEM images of gas generator granules produced by PVA solution with different concentrations

当 PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.00 时，颗粒包覆效果较差，部分原材料未混合成团，大量未成团的细小颗粒会影响压片质量；当 PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.50 和 1∶4.00 时，造粒后的产气药颗粒表面有明显孔隙，压片过程中孔隙的坍缩会降低压片质量，当 PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.75 时，颗粒表面较为致密均匀，有助于提升压片质量。

将 4 种浓度 PVA 溶液造粒后的产气药颗粒压片，每个浓度各抽取 10 发药片测试厚度、质量、密度，并计算标准差，测试结果如图 7 所示。

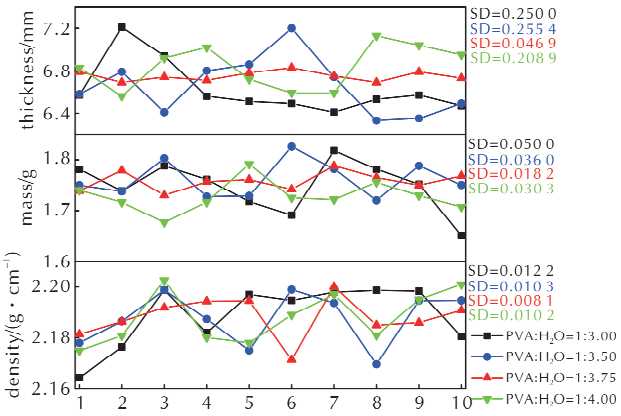


图 7 不同浓度 PVA 溶液对产气药药片厚度、质量和密度的影响(SD:标准偏差)

Fig. 7 The influence of the PVA solution with different concentrations on the thickness, mass, and densities of the gas generator tablet (SD: Standard Deviation)

标准差越小代表药片质量一致性越好，压片工艺越稳定，对比厚度、重量、密度的标准差可知，当 PVA 溶液中 PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.75 时，颗粒更致密均匀，药片一致性最好。在实际压片中，高浓度 PVA 溶液(PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.00)所制成的粒子包覆效果最差，压片残留粉尘较多，药片一致性也最差。

3.6 PVA 溶液浓度对产气药燃烧性能的影响

安全气囊的气体发生器作用时，要求产气药点火后在一定时间内将气囊充满一定量的气体，以保护乘客安全。气体量过大或气囊弹出过快易伤害乘客，气体量过小或气囊弹出过慢对乘客起不到保护效果。气囊的弹出速度与产气药燃速有关，使用密闭爆发器测试产气药的燃烧性能时，气体量与产气药峰压成正比，所以产气药的燃烧峰压不宜过高也不宜过低，燃速也宜处于一定范围内，因此用弹道性能系数表征药片几何形状和药剂燃速对弹道性能的综合影响，一般将 35% P_{max} 时的弹道性能系数与 50% P_{max} 时的弹道性能系数作为燃烧性能的重要参考指标[29]。

采用密闭爆发器测试不同浓度 PVA 溶液造粒压片的产气药药片的燃烧性能，图 8 是单次测试得到的 4 种产气药的弹道性能系数曲线，随着 PVA 溶液浓度的升高，相应浓度下制备的产气药 35% P_{max} 和 50% P_{max} 的弹道性能系数值升高。PVA 溶液浓度较高时，产气药颗粒包覆效果差，药片中存在大量细小颗粒，导致药片燃速提升，从而使得弹道性能系数值升高；PVA 溶液浓度较低时，产气药药片中难以通过压片工艺消除的颗粒孔隙会降低药片的燃烧稳定性。

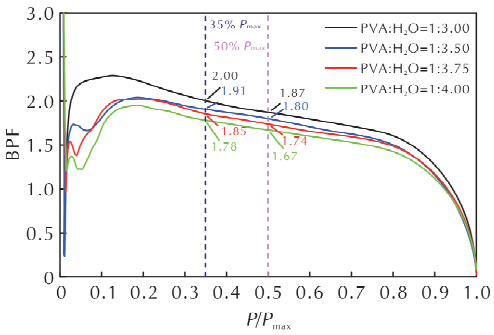


图 8 不同浓度 PVA 溶液对产气药燃烧性能的影响

Fig. 8 The influence of the PVA solution with different concentrations on the combustion performance of the gas generators

图 9 是每种产气药药片平行测试 6 次得到的 35% P_{max} 和 50% P_{max} 的弹道性能系数分布，当 PVA

溶液 PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.75 时，多次测量得到的产气药 35% P_{max} 和 50% P_{max} 的弹道性能系数标准偏差最小，说明其燃烧稳定性最佳。制备工艺中优化黏合剂溶液的浓度，既可以调节产气药的燃烧性能，又可以提升产气药的燃烧稳定性。

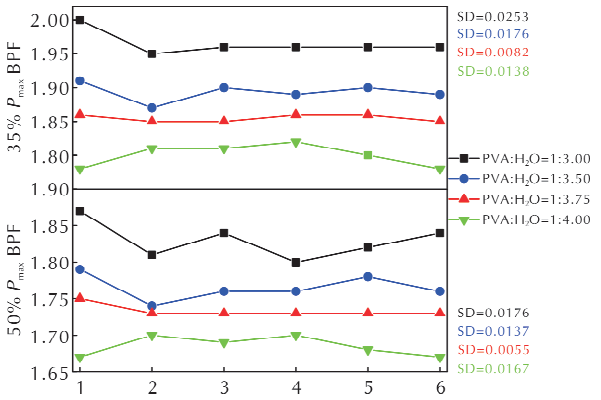


图 9　不同浓度 PVA 溶液对产气药燃烧稳定性的影响（SD：标准偏差）

Fig. 9　The influence of the PVA solution with different concentrations on the combustion stability of the gas generators (SD: Standard Deviation)

4　结　论

（1）聚乙烯醇（PVA）水溶液浓度对硝基胍基产气药工艺质量和燃烧性能有显著的影响。硝基胍分子、PVA 分子和水分子间形成丰富的氢键网络以实现吸附效应，吸附效应的强弱影响了 PVA 对硝基胍的包覆效果。当 PVA 溶液浓度为 PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.75 时，PVA 溶液与硝基胍晶体的综合界面能最低，为 0.33 kJ/(mol·Å^2)，两者吸附所需能量最低，PVA 溶液对硝基胍晶体包覆效果最佳；硝基胍晶体吸附该浓度 PVA 溶液后晶面（2 2 0）、（0 4 0）、（1 1 −1）、（1 1 1）的修正附着能分别为 −448.99、−548.40、−553.33、−574.80 kJ/mol，在 80 ℃工艺温度下溶解并在后续工序中重结晶的硝基胍各晶面生长速率差减小，新的晶面生长均匀，有助于提升 PVA 溶液对硝基胍晶体的包覆效果。

（2）采用最佳聚乙烯醇水溶液浓度（PVA 与 H_2O 质量比 1∶3.75）制备的产气药颗粒有较少的孔隙缺陷，致密均匀；压制成型后药片的厚度、质量和密度一致性好，压片工艺稳定；产气药药片在密闭爆发器中燃烧后 35% P_{max} 和 50% P_{max} 的弹道性能系数标准偏差最小，燃烧稳定性最佳。优化黏合剂工艺浓度能通过改善产气药燃烧稳定性达到调节产气药燃烧性能的目的。

致谢：感谢北京理工大学张同来教授课题组为理论计算研究提供的帮助！

参考文献：

[1] 何卫东. 火炸药应用技术[M]. 北京：国防工业出版社，2020：1-3.

[2] 潘功配，杨硕. 烟火学[M]. 北京：北京理工大学出版社，1997：342-367.

[3] LI Y F, YANG Y, YI Z X, et al. Sodium azotetrazolate: a novel environmental-friendly hydrogen-free gas-generating pyrotechnics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, (prepublish): 127442.

[4] MEI X L, CHENG Y, LI Y C, et al. Thermal decomposition properties of guanidine nitrate and basic cupric nitrate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 114(1): 131-135.

[5] GU H, CHENG G B, YANG H W, et al. Tricyclic nitrogen-rich explosives with a planar backbone: bis(1, 2, 4-triazolyl)-1,2,3-triazoles as potential stable green gas generants[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(17): 7758-7765.

[6] 王秋雨，张文龙，牛振宇，等. 一种产气剂及其制备方法：CN,107867964B[P]. 2017-03-02.

[7] 王森，徐磊，王晓锋，等. 用于汽车安全带预紧器的产气组合物及其制备方法：CN,116789506A[P]. 2023-06-30.

[8] 曹欣茂，孙业斌，惠君明. 军用混合炸药[M]. 北京：兵器工业出版社，1995：204-205.

[9] 葛亚庆. 5-氨基四唑低温型气体发生剂的设计与研究[D]. 南京：南京理工大学，2014.
GE Ya-qing. Design and study of 5-aminotetrezole gas-generating agents with low temperature[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2014.

[10] 山本彰夫，高堀健. 制备产气剂的方法：CN,1419525[P]. 2001-03-27.

[11] KHANDHADIA P S, BURNS S P. Thermally stable nonazide automotive airbag propellants: US, 6306232(B1)[P]. 1997-05-05.

[12] BARNES M W, MENDENHALL I V, TAYLOR R D. Alkali metal perchlorate-containing gas generants: US, 8388777(B2)[P]. 2012-01-23.

[13] 于跃. 酶催化聚酯粘合剂的制备及其对烟火药缓燃和环保性的影响机制[D]. 北京：北京化工大学，2021.
YU Yue. Preparation of polyester binder catalyzed by lipase and its impact mechanism on slow combustion and environment-friendly performance of pyrotechnies[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.

[14] 孙志伟，关华. PVA-KH560 水溶性粘合剂对烟火药薄膜燃烧及辐射性能的影响[J]. 火工品，2024(3)：

41-46.
SUN Zhi-wei, GUAN Hua. Effects of PVA-KH560 water-soluble based sdhesives on the combustion and radiation performance of pyrotechnie film[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2024(3): 41-46.

[15] 庞梅英. 硝基胍型产气药剂的设计及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
PANG Mei-ying. Design and performance study of nitroguanidine gas-generating agents[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2008.

[16] HOSEY E O. Gas generating compositions and airbag inflators: EP,2164823(A4)[P]. 2010-03-24.

[17] KENJI K, SHOGO T. Gas generating composition: US, 20070204942[P]. 2007-09-06.

[18] HUANG Y J, CHANG K H, YAO J, et al. Effect of Fluoroalcohol Chain Extension Modified HTPB Binder on the Combustion Performance of Aluminized Propellants[J]. *Crystals*, 2024, 14(3): 258-268.

[19] JOUINI M, ABDELAZIZ A, TRACHE D, et al. HTPB propellant binder supplemented with nitro potato starch: Formulation, characterization, and thermal decomposition behavior[J]. *FirePhysChem*, 2024, 4(3): 211-215.

[20] 张承琛, 朱晨光, 严晨光, 等. 基于火焰面积法的产气药剂燃烧稳定性研究[J]. 消防科学与技术, 2022, 41(3): 413-416.
ZHANG Cheng-chen, ZHU Chen-guang, YAN Chen-guang, et al. Study on the combustion stability of gas generant based on flame area analysis[J]. *Fire Science and Technology*, 2022, 41(3): 413-416.

[21] 杨静. 大分子添加剂对有机晶体形貌的调控及其机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2021.
YANG Jing. Morphology control of organic crystals by macromolecular additives and the mechanism[D]. Tianjin: Tianjin University, 2021.

[22] LIU N, ZHOU C, WU Z K, et al. Theoretical study on crystal morphologies of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene in solvents: Modified attachment energy model and occupancy model[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2018, 85: 262-269.

[23] HARTMAN P, BENNEMA P. The attachment energy as a habit controlling factor: Ⅰ. Theoretical considerations[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49(1): 145-156.

[24] HARTMAN P. The attachment energy as a habit controlling factor: Ⅱ. Application to anthracene, tin tetraiodide and orthorhombic sulphur[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49(1): 157-165.

[25] HARTMAN P. The attachment energy as a habit controlling factor: Ⅲ. Application to corundum[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49(1): 166-170.

[26] SASKA M, MYERSON A S. The theoretical shape of sucrose crystals from energy calculations[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1983, 61(3): 546-555.

[27] 罗志龙, 康超, 徐其鹏, 等. 硝酸法控制结晶制备硝基胍[J]. 精细化工, 2016, 33(9): 1010-1013.
LUO Zhi-long, KANG Chao, XU Qi-peng, et al. Preparation of nitroguanidine with nitrate method based on controlled crystallization[J]. *Fine Chemicals*, 2016, 33(9): 1010-1013.

[28] CHOI C S. Refinement of 2-nitroguanidine by neutron powder diffraction[J]. *Chemistry*, 1981, 37(10): 1955-1957.

[29] 杨金雪. 安全气囊气体发生剂密闭燃烧室试验质量控制方法[J]. 山东工业技术, 2022(2): 77-81.
YANG Jin-xue. Quality control method for closed combustion chamber test of airbag gas generator[J]. *Shandong Industrial Technology*, 2022(2): 77-81.