

HMX 基高聚物粘结炸药结合能和力学性能的模拟研究

肖继军 方国勇 姬广富 肖鹤鸣*

(南京理工大学化学系, 南京 210094; 温州师范学院化学与材料科学学院, 温州 325027; 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理和爆轰物理国防重点实验室, 绵阳 621900. * 联系人, E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn)

摘要 用量子力学(QM)、分子力学(MM)和分子动力学(MD)相结合的方法,对著名常用高能炸药HMX(环四甲撑四硝胺)与系列含氟聚合物组成的PBX(高聚物粘结炸药)进行模拟研究.取HMX分子与高聚物链尺寸相匹配的原子簇模型,以AM1和PM3 MO法、COMPASS和PCFF MM力场分别作几何全优化计算,求得的结合能之间彼此线性相关.对 β -HMX($4 \times 2 \times 3$)超晶胞及其与系列氟聚合物构成的复合双组分PBX,在COMPASS力场下作MD周期性计算,求得它们的弹性系数、模量和泊松比,发现添加少量氟聚物即能有效改善炸药的力学性能.

关键词 环四甲撑四硝胺(HMX) 高聚物粘结炸药(PBX) 结合能 力学性能 模拟计算

高聚物粘结炸药(polymer bonded explosive, PBX)具有安全性能好、机械强度大和易于加工成型等显著优点,在国防和国民经济许多领域已获得越来越广泛的应用^[1-4].PBX 研制的关键在于选择与基炸药粘接强度大、力学性能好的高分子材料,通常均需经大量预选配方的力学和界面等性能的实测而加以筛选^[4-8],费力耗时欠安全,故迫切期待配方设计的理论指导.早期用酸碱、扩散和界面理论等解释PBX中炸药与高聚物间的相互作用^[6,9,10];近年来,有以先进技术实测PBX表面和界面性能的报道^[11];此外,人们基于量子化学和计算化学模拟计算,已从混合(超分子)体系结构和分子间相互作用的高度亦即从本质上对PBX予以阐明^[12,13].当前用分子动力学(MD)方法模拟研究炸药或高聚物各种性能的报道虽较多^[14,15]¹⁾,但迄今未见以MD方法计算PBX(尤其是其力学性能)的报道.

本文用分子力学(MM)和分子轨道(MO)方法,选择综合性能最优的常用高能炸药 HMX(环四甲撑四硝胺)为基(主体炸药),令其与系列氟聚物构成 PBX原子簇模型,通过几何全优化计算,求得系列超分子(HMX/氟聚物)在稳定构型下的结合能,发现 MM 和 MO 求得的结合能线性相关.

本文还在COMPASS力场^[16]下,对PBX进行系统的MD周期性模拟计算,报道HMX超晶胞($4 \times 2 \times 3$)和HMX/氟聚物复合双组分PBX的弹性系数、

模量和泊松比,发现在炸药中添加少量氟聚物即能有效改善其力学性能.

1 计算方法和细节

模拟计算系列 PBX 的结构和性能,在当今各类理论方法中,第一性原理从头计算法显然难以广泛应用.我们选取半经验分子轨道(MO)和经验性力场方法(MM和MD)加以近似的综合比较研究是合适的.全部计算均在 Pentium 微机上完成.

1.1 结合能计算

以Materials Studio软件包¹⁾的 DISCOVER模块中COMPASS, PCFF力场和MOPAC³⁾软件中PM3^[17], AM1^[18]方法,计算炸药分子HMX与系列含氟高聚物(表1)之间的相互作用.按“尺寸匹配原则”^[19]组成PBX原子簇,高分子链节数(n)一律取7,视端基实际状况分别以H或F原子加以饱和.对各子体系和超分子体系作几何构型全优化计算.以稳定构型下各体系的生成热代替总能量进行分子间相互作用能(ΔE)计算.定义结合能为相互作用能的负值.

MM相互作用能为超分子体系的生成热减去两子体系的生成热之和. MO相互作用能 $\Delta E = \Delta E^{\text{SCF}} + \Delta E^{\text{COR}} = \Delta E^{\text{SCF}} + \Delta E^{\text{D}}$ 其中 ΔE^{SCF} 和 ΔE^{COR} 分别为自洽场相互作用能和相关相互作用能,后者以色散能校正^[18]代替. ΔE^{D} 由原子-原子势经验方法加以近似估算:

1) Zaug J M. Elastic constants of β -HMX and Tantalum. In Proceedings of the Eleventh Detonation Symposium, 1998, 498-513
2) DISCOVER (Materials Studio 3.0). San Diego: Accelrys Inc., 2004
3) Stewart J J P. J Comput-Aided Mol. Des., 1990,4,1 (Mopac6.0)

$$\Delta E^D = -\sum_i^A \sum_j^B C_{ij} R_{ij}^{-6}$$

式中 R_{ij} 为 A 分子中 i 原子与 B 分子中 j 原子的间距; C_{ij} 系数为 C_{ii} 和 C_{jj} 的几何平均. C, H, N, O, F 和 Cl 原子的 C_{ii} 分别为 2.2542×10^{-3} , 1.038×10^{-4} , 1.5105×10^{-3} , 8.821×10^{-4} , 5.114×10^{-4} 和 $7.0335 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^6$.

表 1 氟聚物的名称和代号^{a)}

编号	名称	代号	编号	名称	代号
1	聚偏二氟乙烯	PVDF	6	含氟共聚物	F2312
2	聚三氟氯乙烯	PCTFE	7	含氟共聚物	F2313
3	聚四氟乙烯	PTFE	8	含氟共聚物	F2314
4	聚六氟丙烯	PPFP	9	含氟共聚物	F2463
5	含氟共聚物	F2311	10	含氟共聚物	F2603

a) F2311, F2312, F2313 和 F2314 分别为偏二氟乙烯与三氟氯乙烯的 1:1, 1:2, 1:3 和 1:4 无规共聚物; F2463 为偏二氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯的 1:1:1 三元无规共聚物; F2603 为偏二氟乙烯和六氟丙烯的 1:1 无规共聚物

1.2 MD 模拟细节

关于高分子链, 一律取 $n = 10$, 视端基实际状况以 H 或 F 加以饱和, 用 Materials Studio 软件包中 DISCOVER 模块, 以 COMPASS 力场进行 MD 模拟. 选取 NVT 系综, 在真空条件下, 采用 Anderson 恒温器^[20], 温度设定为 295 K, 时间步长为 1 fs, 总模拟时间为 2.5 ns. 获得的最终构象为高分子链的模拟平衡构象.

对于 β -HMX^[21] 超晶胞 ($4 \times 2 \times 3$), 仍采用 Materials Studio 程序, 在 COMPASS 力场中进行 MD 模拟. 选取 NPT 系综, 为利于后续有关速度自相关函数性质的研究, 采用 Berendsen 恒温器^[22]. 在常压下, 采用 Parrinello 恒压器^[23], 温度设定为 295 K, 时间步长为 1 fs, 总模拟步数为 30 万步, 其中前 10 万步用于平衡, 后 20 万步用于统计分析, 每 20 步记录一次轨迹文件. 力学性质通过静力模型^[24]分析获得.

将上述模拟获得的具平衡构象的高分子链放入 β -HMX 超晶胞中, 除去与高分子链中原子间距小于 1 Å 的 HMX 分子, 便得 HMX/氟聚物待模拟的 PBX 初始构型. 对 HMX/氟聚物的 MD 模拟细节与模拟 β -HMX 超晶胞时完全相同.

2 结果和讨论

2.1 HMX/高聚物的 MM 和 MO 结合能

为简洁计, 图 1 仅示出 PM3-MO 和 COMPASS-MM 优化所得部分超分子的几何构型. 表 2 列出 MM 两种力场 (COMPASS 与 PCFF) 和两种 MO 方法 (PM3 与 AM1) 的 HMX/氟聚物在优化构型下的结合能. 按表 2 数据进行线性回归分析, 图 2 示出所得的线性方程 $Y = aX + b$, 线性相关系数 R 和标准偏差 SD , 样数 $N = 10$.

从图 2 可见, 以 MM 不同力场和不同 MO 方法求得的结合能之间, 彼此均存在线性关系, 相关系数大于 0.87. 由表 2 可见, 各种方法求得的 HMX/PVDF 超分子的结合能均为最大, 而含氟较多的 PCTFE, PTFE 和 PPFP 与 HMX 的结合能比较接近且相对较小. 因此, 在研制以 HMX 为基的 PBX 时, 从优选粘接剂角度考虑, 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 及其共聚物应引起高度关注. 事实上, F2311 恰为以 HMX 为基的 PBX 的常用粘接剂.

表 2 HMX 与氟聚物的 MM 与 MO 计算结合能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^{a)}

高聚物	COMPASS	PCFF	PM3	AM1
PVDF	79.788	224.562	63.988	98.228
PCTFE	38.807	86.793	32.349	62.607
PTFE	45.712	90.367	28.644	56.737
PPFP	43.301	93.180	46.942	67.851
F2311	59.298	155.678	48.168	80.418
F2312	52.467	132.716	42.895	74.481
F2313	49.053	121.236	40.259	71.512
F2314	47.004	114.348	38.677	69.731
F2463	56.267	136.037	46.525	74.272
F2603	61.545	158.871	55.465	83.04

a) 各共聚物的结合能按“单体或基团加和法则”^[19]求得

2.2 HMX 超晶胞和 (HMX/氟聚物) PBX 的力学性能

表 3 示出 β -HMX 及其与 PVDF, PCTFE, F2311 和 F2314 组成的双组分 PBX 的弹性系数、各向同性 (拉伸、体积和剪切) 模量和泊松比. 以 β -HMX 和 HMX/F2311 为例, 图 3 示出其晶体的 MD 模拟结构.

将表 3 中纯 β -HMX 的弹性系数 C_{ij} 与文献值^[14] 1) 进行比较. 文献值^[14] 1) 是分别由实验推出和直接用理论方法求得的, 后者^[14] 由 Thomas 等以自己的 MD 方法求得, 结果较实验值¹⁾ 系统地偏大; 而本文由通

1) 见第 2520 页脚注 1)

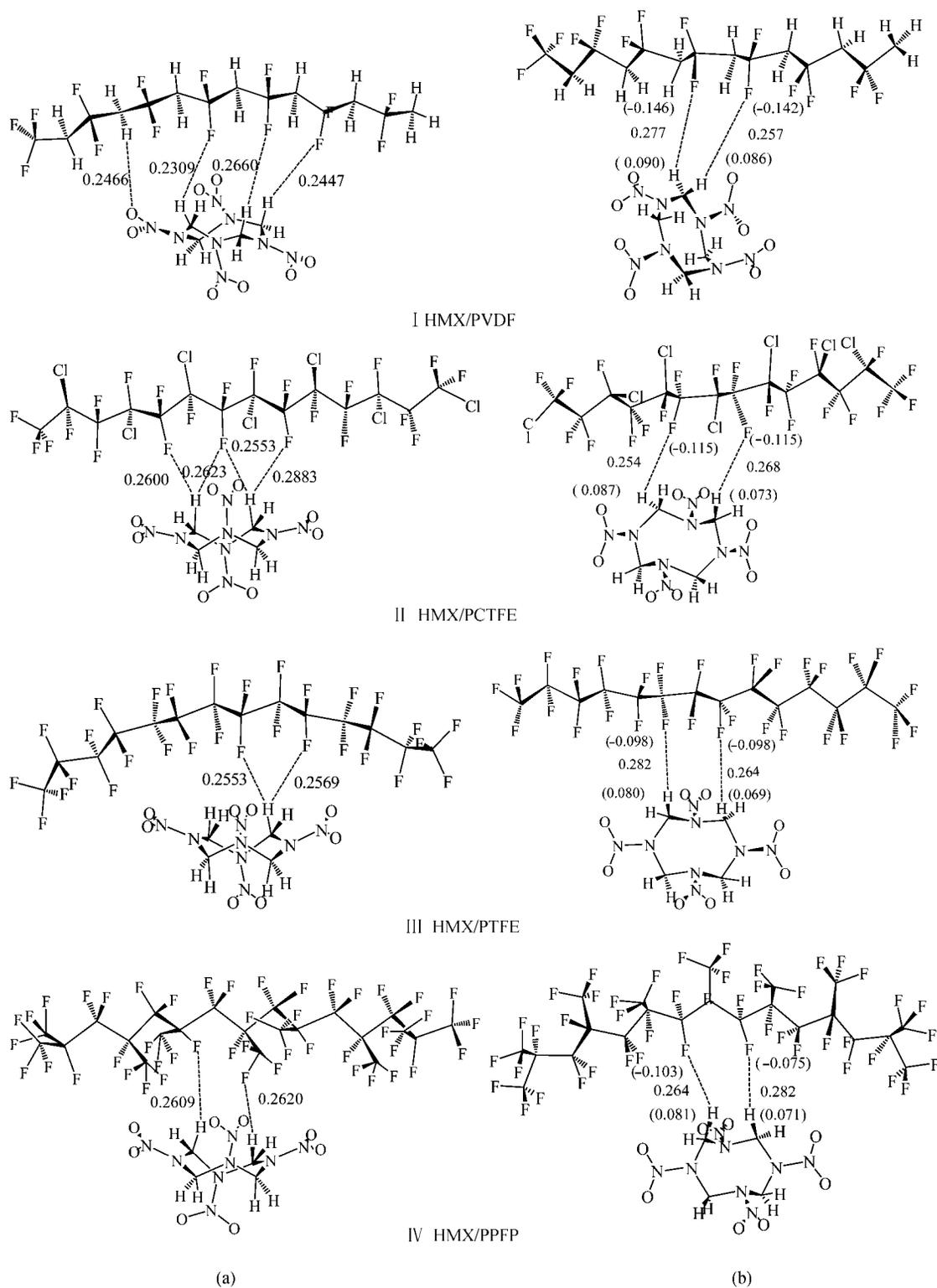


图1 (HMX/氟聚物)超分子的优化几何和分子间距(nm)

(a) COMPASS-MM; (b) PM3-MO(括弧中为原子电荷 e)

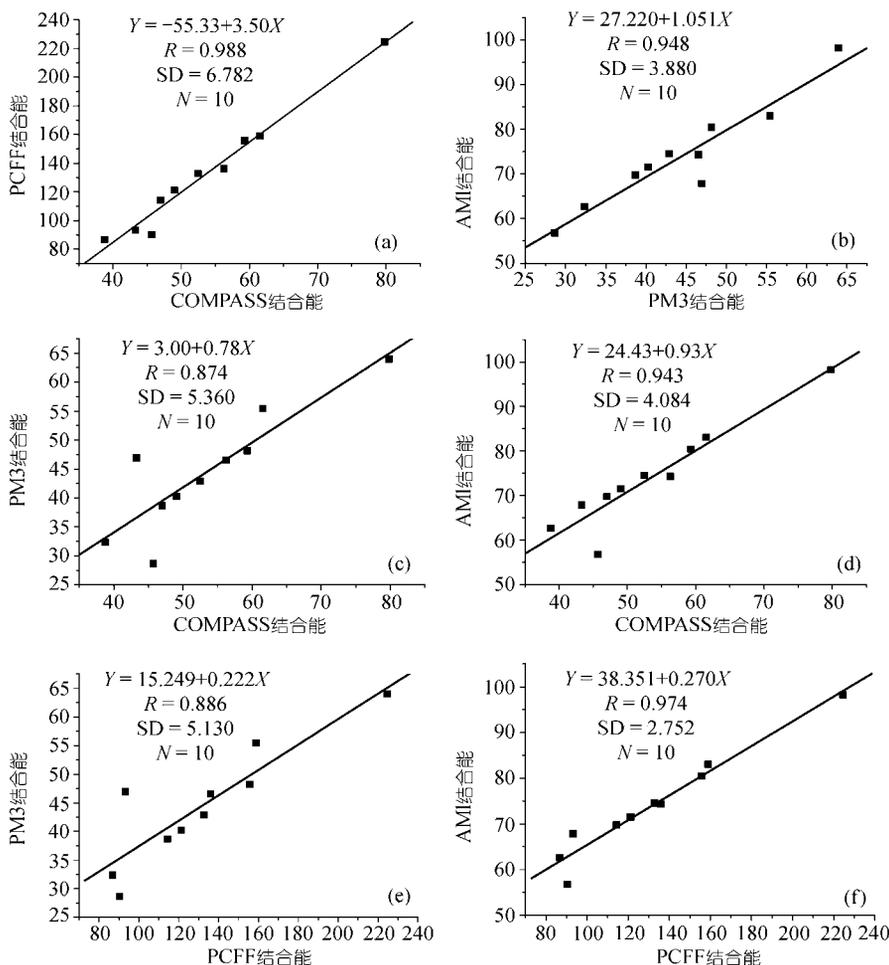


图 2 (HMx/氟聚物)超分子的 MM 与 MO 计算结合能的相关性

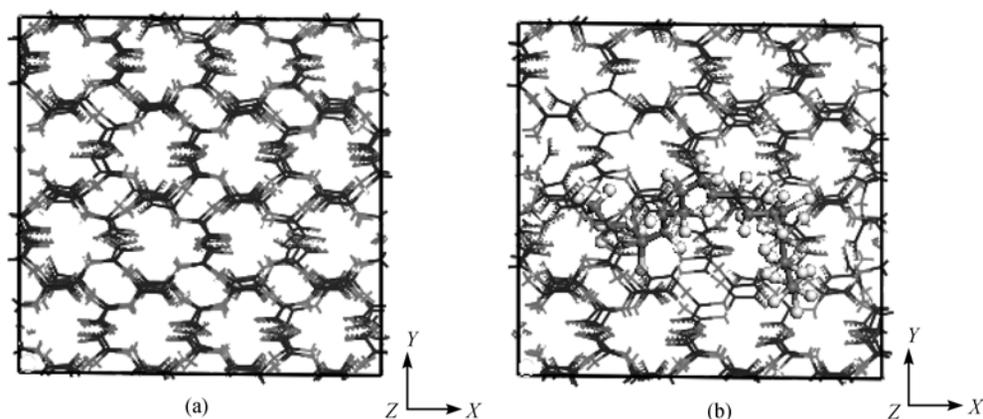
表 3 β -HMx 和系列 β -HMx/氟聚物的力学性能

	β -HMx	β -HMx/ PVDF	β -HMx/ PCTFE	β -HMx/ F2311	β -HMx/ F2314
C ₁₁	12.8	7.6	6.5	7.2	6.9
C ₂₂	10.9	5.3	5.4	5.8	6.2
C ₃₃	11.4	5.1	6.9	7.4	4.7
C ₄₄	5.9	3.0	2.1	2.9	3.2
C ₅₅	4.6	2.0	2.2	2.5	1.7
C ₆₆	4.8	1.9	2.6	2.9	2.1
C ₁₂	3.4	1.0	1.5	1.9	1.0
C ₁₃	4.9	1.8	2.4	2.7	1.3
C ₂₃	5.2	1.8	2.7	2.8	1.8
C ₁₅	-0.4	0.0	0.1	0.0	0.4
C ₂₅	-2.7	-0.4	-0.8	-0.9	-0.5
C ₃₅	-0.4	0.4	0.1	0.2	0.6
C ₄₆	-1.8	-0.3	-0.4	-0.5	-0.3
拉伸模量	9.2	5.4	5.2	5.5	5.4
体模量	6.9	3.0	3.5	3.9	2.9
剪切模量	3.6	2.2	2.1	2.2	2.3
泊松比	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2

1) 见第 2520 页脚注 2)

用的 MS 程序¹⁾和先进的从头计算 COMPASS 力场^[16]求得, 结果系统地偏小. 但所有计算结果均处于同一数量级且差别不大, 亦即均属合理的可以接受的 范围.

表 3 中报道了系列 PBX(HMx/氟聚物)的 MD 模拟力学性能, 因无文献值可类比, 迄今对这种复杂体系的复杂受力情况, 其应力应变关系也未见实验方法加以测量, 故只能将其与纯 HMx 的相应结果进行比较. 结果发现, 所有 HMx 基氟聚物的弹性系数和各向同性模量均系统地有所下降. 模量减小, 表明材料刚性减弱, 同时韧性塑性增强、脆性降低. 在我们模拟的 PBX 中, 高聚物含量只占 5%~10%, 与实际 PBX 中高聚物与基炸药之重量比相符. 由此可见, 高聚物作为添加(粘结)剂少量混入炸药, 确能有效地改

图3 β -HMX(a)和 HMX/F2311(b)晶体的 MD 模拟结构

善其力学性能。

3 结论

通过对 β -HMX 基与氟聚物组成的 PBX 的 QM, MM 和 MD 模拟计算得出如下结论:

(1) 两种 MO 方法和两种 MM 力场下的结合能之间, 彼此均存在线性关系。

(2) 聚偏二氟乙烯和 F2311 与 HMX 的结合能较大, 预示为制造 PBX 的品优粘接剂。

(3) MD 模拟求得纯 β -HMX 的弹性系数与文献值合理一致。报道了 HMX 基 PBX 的弹性系数、模量和泊松比。

(4) 在 HMX 中添加少量氟聚物即能有效改善其力学性能。

致谢 感谢杨小震教授和孙淮教授的指导和帮助。本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 10176012 和 20173028)。

参 考 文 献

- Gibbs T R, Popolato A. LASL high explosive property data. California: University of California Press, 1980. 1 ~ 30
- 孙国祥. 高分子混合炸药. 北京: 国防工业出版社, 1984. 1 ~ 60
- 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能. 北京: 科学出版社, 1989. 1 ~ 45
- 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药. 北京: 兵器工业出版社, 1995. 1 ~ 72
- Hoffman D M, Caley L E. Polymer blends as high explosive binders. *Polymer Engineering and Science*, 1986, 26: 1489 ~ 1499
- 耿俊峰, 劳允亮. 对高分子塑性耐热炸药的界面化学研究. *北京理工大学学报*, 1991, 11: 87 ~ 93
- Balley A, Bellerby J M, Kinloch S A. The identification of bonding agents for TATB/HTPB polymer bonded explosives. *Philos Trans R Lond A*, 1992, 339: 321 ~ 333
- 姚维尚, 戴健吾, 谭惠民. 以偶联技术提高固体推进剂力学性能的研究. *兵工学报(火化工分册)*, 1994, 2: 11 ~ 15
- Van O C J, Chaudhury M K, Good R J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interaction in macroscopic systems. *Chem Rev*, 1988, 88: 927 ~ 941
- 徐庆兰. 高聚物粘结炸药包覆过程及粘结机理的初步探讨. *含能材料*, 1993, 1: 1 ~ 5
- 宋华杰, 董海山, 郝莹. TATB, HMX 与氟聚合物的表面能研究. *含能材料*, 2000, 8: 104 ~ 107
- 李金山, 肖鹤鸣, 董海山. PBX 的量子化学研究——TATB 与甲烷、聚乙烯的分子间相互作用. *爆炸与冲击*, 2002, 20(3): 221 ~ 227
- Xiao H M, Li J S, Dong H S. A quantum-chemical study of PBX: intermolecular interactions of TATB with CH_2F_2 and with linear fluorine-containing polymers. *J Phys Org Chem*, 2001, 14: 644 ~ 649[DOI]
- Thomas D S, Ralph M, Dmitry B, et al. A molecular dynamics simulation study of elastic properties of HMX. *J Chem Phys*, 2003, 119(14): 7417 ~ 7426[DOI]
- 杨小震. 分子模拟与高分子材料. 北京: 科学出版社, 2002. 188 ~ 316
- Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications —overview with details on alkane and benzene compounds. *J Phys Chem*, 1998, B102: 7338 ~ 7364
- Stewart J J P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. *J Comput Chem*, 1989, 10: 209 ~ 220
- Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 3902 ~ 3909
- 肖鹤鸣, 居学海. 高能体系中的分子间相互作用. 北京: 科学出版社, 2003. 276 ~ 316
- Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J Chem Phys*, 1980, 72: 2374 ~ 2383
- Chang S C, Henry P B. A study of the crystal structure of β -Cyclotetramethylene Tetranitramine by neutron diffraction. *Acta Cryst*, 1970, B26: 1235 ~ 1240
- Berendsen H J C, Postma, J P M, Van G W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J Chem Phys*, 1984, 81: 3684 ~ 3690[DOI]
- Parrinello M, Rahman A. Strain fluctuations and elastic constants. *J Chem Phys*, 1982, 76: 2662 ~ 2666[DOI]
- Theodorou D N, Suter U W. Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses. *Macromolecules*, 1986, 19: 139 ~ 154

(2004-08-09 收稿, 2004-09-16 收修改稿)