

## CL-20/HMX 共晶及其为基 PBX 界面作用和力学性能的 MD 模拟研究

孙婷<sup>a</sup> 刘强<sup>a</sup> 肖继军\*<sup>a</sup> 赵峰<sup>b</sup> 肖鹤鸣<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 南京理工大学化工学院分子与材料计算研究所 江苏 南京 210094)

(<sup>b</sup> 中国工程物理研究院冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室 四川 绵阳 621900)

**摘要** 为提高共晶炸药的实际使用价值,改善其安全性和力学性能,以 CL-20/HMX 共晶炸药为基,分别添加 2 种高聚物粘结剂 Estane 5703(聚氨基甲酸乙酯)和 HTPB(端羟基聚丁二烯),共构建两种共晶基高聚物粘结炸药(PBX)模型,进行细致的 295 K NPT 分子动力学(MD)模拟研究.通过两种 PBX 模型及其与该共晶炸药的 MD 模拟结果比较表明,与基炸药之间的结合能 Estane 5703 大于 HTPB,预示含少量 Estane 5703 的 PBX 稳定性和相容性更佳;对相关函数  $g(r)$  揭示粘结剂与基炸药界面相互作用的方式,以基炸药中 H 分别与 Estane 5703 中羰基 O 和 HTPB 中端羟基 O 之间的氢键较强.与 CL-20/HMX 共晶炸药相比,少量粘结剂 Estane 5703 或 HTPB 的加入,使弹性系数  $C_{ij}$  下降,拉伸模量( $E$ )、体积模量( $K$ )和剪切模量( $G$ )均显著减小,而泊松比( $\nu$ ),柯西压( $C_{12}-C_{44}$ )和  $K/G$  值明显增大,表明 PBXs 体系刚性减小,延展性增强,力学性能大为改善.少量粘结剂包覆使 PBXs 致钝,主要归因于其隔热、吸热并使体系变“软”的缓冲作用,而界面作用造成的分子结构引发键键长变化变为次要因素.

**关键词** CL-20/HMX 共晶炸药;高聚物粘结炸药;分子动力学模拟;界面相互作用;力学性能;感度

### Molecular Dynamics Simulation of Interface Interactions and Mechanical Properties of CL-20/HMX Cocrystal and Its Based PBXs

Sun, Ting<sup>a</sup> Liu, Qiang<sup>a</sup> Xiao, Jijun\*<sup>a</sup> Zhao, Feng<sup>b</sup> Xiao, Heming<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> *Molecules and Materials Computation Institute, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)

(<sup>b</sup> *National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

**Abstract** To enhance practical values and improve safety and mechanical properties of cocrystal explosives, molecular dynamics simulations were conducted to investigate the interface interactions and mechanical properties of CL-20/HMX cocrystal based polymer-bonded explosives (PBXs). Two polymers, poly(ester urethane) block copolymer (Estane 5703) and hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB), were respectively put along crystalline surface (1 0 0). Totally, two PBX simulation models were built. The interfacial binding energies between the crystalline surface and polymers were calculated and the binding energy between Estane 5703 and the cocrystal (1 0 0) surface is larger than that of HTPB. This indicates that the stability and compatibility of the PBX containing a small amount of Estane 5703 is better. The interface structures of CL-20/HMX cocrystal (1 0 0) surface with the two polymers were analyzed using pair correlation function (PCF). The results show that hydrogen bonds of H atoms in the cocrystal with carbonyl-O atoms in Estane 5703 and with hydroxyl-O atoms in HTPB are stronger. The elastic constants, moduli and Poisson ratio of the cocrystal and the cocrystal-based PBXs were calculated based on the fluctuation analysis of production trajectories and Reuss average. Compared with the cocrystal, the mechanical properties of the PBXs containing a small amount of binder Estane 5703 or HTPB have changed apparently. It is found that the elastic constants ( $C_{ij}$ ), tensile modulus ( $E$ ), bulk ( $K$ ) and shear ( $G$ ) modulus all decrease, while Poisson ratio ( $\nu$ ), Cauchy pressure ( $C_{12}-C_{44}$ ) and  $K/G$  all increase. The results show that the stiffness of the PBXs system is weaker, and its elasticity and ductibility is better. And the small amount of polymer binders coating with the cocrystal makes the PBXs more insensitive. The desensitization is mainly attributed to the heat insulation and absorption of the polymers and the buffer action of the system softened by the polymers, while the bond length change for trigger bond caused by interface interactions plays a minor role.

**Keywords** CL-20/HMX cocrystal explosive; polymer-bonded explosives (PBXs); molecular dynamics simulation; interface interactions; mechanical property; sensitivity

\* E-mail: xiao\_jijun@mail.njust.edu.cn

Received April 18, 2014; published July 30, 2014.

Project supported by Joint Fund of National Natural Science Foundation of China and China Academy of Engineering Physics (Grant No. U1230120).

项目受国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(No. U1230120)资助.

## 1 引言

在高(含)能材料领域, 能量高、感度低的炸药一直是研究者追求的目标, 而现有单体炸药的高能量与安全性之间存在突出矛盾, 严重制约其发展应用<sup>[1-4]</sup>. 共晶是由两种或两种以上的中性分子在分子间非共价键作用下形成的具有固定化学计量比和结构单元的多组分分子型晶体; 通过形成共晶能有效改善部分炸药的氧平衡, 降低感度, 提高爆热、做功能力和安全性等<sup>[5,6]</sup>, 故而共晶炸药已成为当前该领域研究热点之一.

HMX(奥克托金, 环四亚甲基四硝胺)分子结构见图 1(a), 是现用炸药中综合性能最好的单体炸药, 在已报道四种晶型中, 以  $\beta$ -HMX 在常温常压下最为稳定<sup>[7,8]</sup>. CL-20(六硝基六氮杂异伍兹烷)是已获实际使用的最著名高能量密度化合物(HEDC)[图 1(b)], 在已知四种晶型中以  $\epsilon$ -CL-20 密度最高、稳定性最好<sup>[9-11]</sup>; 但由于 CL-20 感度较高, 故不能满足现代战争和新型武器对安全性的更高要求.

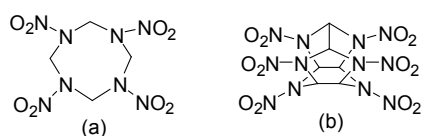


图 1 HMX (a)和 CL-20 (b)的分子结构  
Figure 1 Molecular structures of HMX (a) and CL-20 (b)

最近, Bolton 等<sup>[12]</sup>制备出物质的量比 2 : 1 的 CL-20/HMX 共晶炸药, 能量和氧平衡均高于  $\beta$ -HMX, 而感度与  $\beta$ -HMX 相近, 表明 CL-20/HMX 共晶可能成为

HMX 相当吸引人的潜在替代炸药. 故值得进行理论研究, 并且我们进一步设想, 如果向共晶炸药中添加少量高聚物粘结剂构成共晶基高聚物粘结炸药(PBX), 则因 PBX 具有安全性高、易于加工成型和力学性能较好等优势<sup>[13,14]</sup>, 故可能很有助于共晶炸药的的实际使用. PBX 配方设计的关键在于选择与基炸药粘结强度高、相容性好的高聚物粘结剂, 本文参照已有 CL-20 和 HMX 基 PBXs 配方<sup>[2,13-16]</sup>, 选取在 高能复合材料中常用的 Estane 5703(聚氨甲酸乙酯)和 HTPB(端羟基聚丁二烯)两种高聚物作为粘结剂, 构建以 CL-20/HMX 共晶为基的 PBX 模型, 在 COMPASS<sup>[17]</sup>力场下, 进行分子动力学(MD)模拟. 基于 MD 平衡结构和原子运动轨迹, 比较研究两种粘结剂分别与 CL-20/HMX 共晶的结合能大小、界面作用方式及其对分子结构的影响; 比较共晶及其为基 PBX 的力学性能和安全性, 揭示高聚物的致钝机理. 本文的主要目的是为共晶炸药的的实际应用提供理论信息预示和例证.

## 2 力场、模型和计算细节

COMPASS 力场适用于凝聚相和不同类型组分相互作用的 MD 研究, 对硝胺类炸药尤为合适. 如先前已将 该力场成功用于  $\epsilon$ -CL-20、 $\beta$ -HMX 及其为基 PBXs 结构、性能研究<sup>[11,14,18-20]</sup>.

我们参照 CL-20/HMX 共晶实验晶体数据<sup>[12]</sup>, 以  $\epsilon$ -CL-20 和  $\beta$ -HMX 构建 CL-20/HMX(物质的量比 2 : 1) 初始单胞结构[图 2(a)]; 然后扩建为(2×3×2)超晶胞, 包含 48 个  $\epsilon$ -CL-20 分子和 24 个  $\beta$ -HMX 分子, 共 2400 个原子, 作为 CL-20/HMX 共晶的 MD 模拟模型.

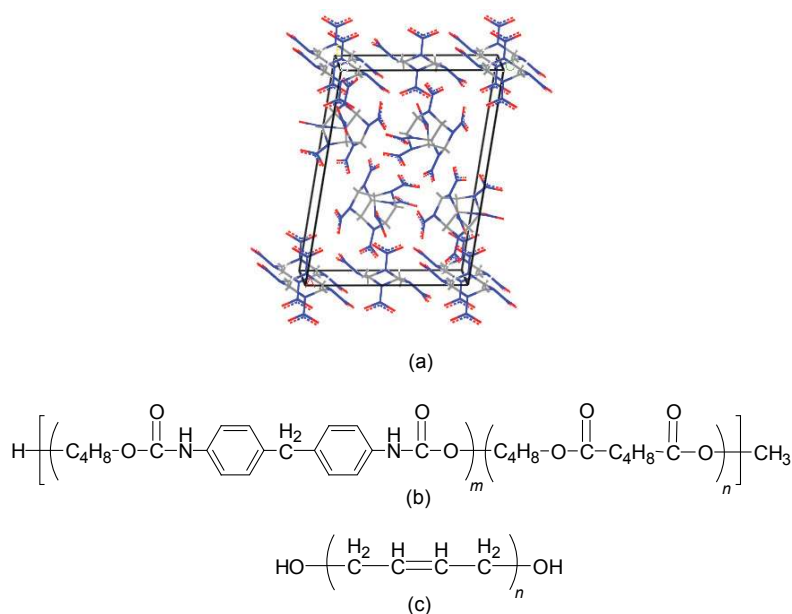


图 2 共晶单胞结构(a), Estane 5703 (b)和 HTPB (c)分子结构  
Figure 2 Primitive cell of CL-20/HMX cocrystal (a), structures of Estane 5703 (b) and HTPB (c)

图 2(b)和 2(c)分别给出 Estane 5703 和 HTPB 的分子结构. 为贴近实验以及较小影响爆炸性, 控制粘结剂只占 PBX 质量分数约 4.5%左右. 取 Estane 5703 硬段链节  $m=1$ , 软段链节  $n=5$ , HTPB 链节  $n=24$ , 则相应粘结剂含量分别为 4.60%和 4.51%. 将构建好的 2 种粘结剂分子链分别置于周期箱中, 逐步进行压缩和 MD 模拟以接近粘结剂理论密度. 按照构建常规 PBXs 模型的方法<sup>[14]</sup>, 构建以 CL-20/HMX 共晶为基的 PBXs MD 模拟模型. 将添加 Estane 5703 的 PBX 模型记作 PBX I, 含 HTPB 的 PBX 模型记作 PBX I'. 界面(1 0 0)晶面面积为  $29.80 \times 24.28 \text{ \AA}^2$ , PBX I 体系中原子数为 2600; PBX I'中原子数为 2644.

将上述搭建 CL-20/HMX 共晶及其为基两种 PBXs 在 NPT 系综下完成 MD 模拟. 温度取 295 K, 压强设为 0.0001 GPa, 采用 Andersen 控温和 Parrinello 控压, 时间步长为 1 fs, 当体系达到平衡后, 收集 1 ns 平衡轨迹用于统计分析. 以上模型的搭建和计算使用 Accelrys Inc. 公司(San Diego, CA)MS(Materials Studio)软件. 作为示例, 图 3 给出两种由 MD 模拟所得平衡轨迹中抽取的 PBXs 模型结构.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 界面相互作用

##### 3.1.1 结合能和相容性

定义结合能为相互作用能的负值. 对 PBX 而言, 某温度下基炸药与高聚物粘结剂的相互作用能等于该温

度下 PBX 平衡结构的总能量减去除掉高聚物粘结剂后该结构下的基炸药能量, 再减去除掉基炸药后该结构下的高聚物粘结剂的能量, 即:

$$E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}} = -(E_{\text{total}} - E_{\text{based}} - E_{\text{polymer}})$$

结合能是组分相互作用强弱的标志. 结合能越大, 表示组分间的相互作用越强, 形成的体系越稳定, 二者相容性越好<sup>[14,19]</sup>. 表 1 给出两种 PBXs 模型的  $E_{\text{total}}$ ,  $E_{\text{based}}$ ,  $E_{\text{polymer}}$  和  $E_{\text{bind}}$  及其归一值  $E_{\text{bind}}'$ .

由表 1 可见, 比较  $E_{\text{bind}}'$  值(或  $E_{\text{bind}}$ ): PBX I > PBX I', 即与 CL-20/HMX 共晶之间的结合能, Estane 5703 大于 HTPB, 表明 Estane 5703 与共晶炸药的相容性优于 HTPB, 前者形成的 PBX 更为稳定.

##### 3.1.2 对相关函数 $g(r)$ 分析

对相关函数  $g(r)$  是衡量距指定参考粒子某处其他粒子出现的几率数密度, 反映体系中粒子的排列状况. 因距离较远分子间相互作用较弱, 故只需考虑与高聚物粘结剂距离较近的表面两层基炸药分子(CL-20 或 HMX 分子), 将表层基炸药分子中 H、O、N 分别记为  $H_1$ ,  $O_1$ ,  $N_1$ ; Estane 5703 中 H, O=, -O-则分别记作  $H_2$ ,  $O_2$  和  $O_{2s}$ ; HTPB 中 H 原子记作  $H_2'$ , 端羟基 O 记为  $O_{2h}$ . PBX I 和 PBX I'的对相关函数  $g(r)$  参见图 4 和图 5. 横坐标表示原子间距离, 纵坐标表示相应空间范围内出现的几率数密度. 几率数密度越大, 表明单位体积出现粒子对数越多, 可推测其相互作用越强. 通常氢键的距离一般为 2.5~3.1 Å, 强 vdW 作用通常为 3.1~5.0 Å, 大于 5.0 Å 的 vdW 作用就很微弱了.

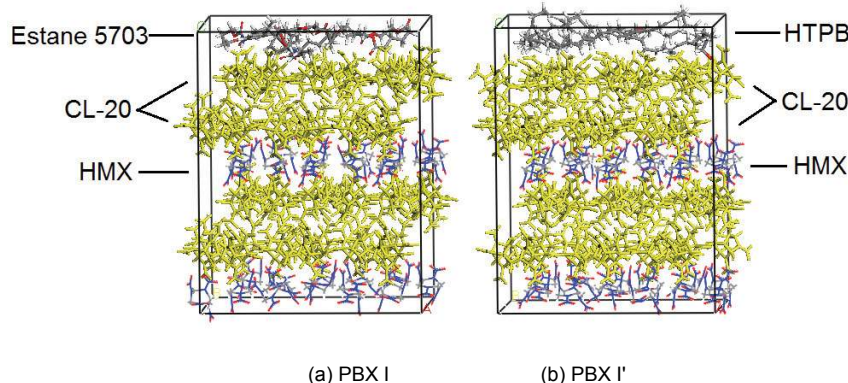


图 3 两种 PBXs 模型结构的 MD 模拟平衡轨迹图例

Figure 3 Structures of 2 PBX models obtained from MD simulation equilibrium trajectories

表 1 两种 PBXs 总能量( $E_{\text{total}}$ )、各组分能量( $E_{\text{based}}$ ,  $E_{\text{polymer}}$ )、结合能( $E_{\text{bind}}$ )及其归一值( $E_{\text{bind}}'$ )

Table 1  $E_{\text{total}}$ ,  $E_{\text{based}}$ ,  $E_{\text{polymer}}$ ,  $E_{\text{bind}}$  and  $E_{\text{bind}}'$  of 2 different PBXs

Polymer	PBX	$E_{\text{total}}$	$E_{\text{based}}$	$E_{\text{polymer}}$	$E_{\text{bind}}$	$E_{\text{bind}}'$ <sup>a</sup>
Estane	I	-18804.28	-19609.01	1012.61	207.88	45.19
		(34.93) <sup>b</sup>	(26.89)	(29.35)	(6.19)	(1.35)
HTPB	I'	-19740.92	-19641.05	80.67	180.54	40.03
		(31.47)	(36.18)	(7.11)	(9.08)	(2.01)

<sup>a</sup> Unit: kcal/mol;  $E_{\text{bind}}'$  is the  $E_{\text{bind}}$  of unit quantity (1%) of polymer binders; <sup>b</sup> Data in parentheses are corresponding standard deviations.

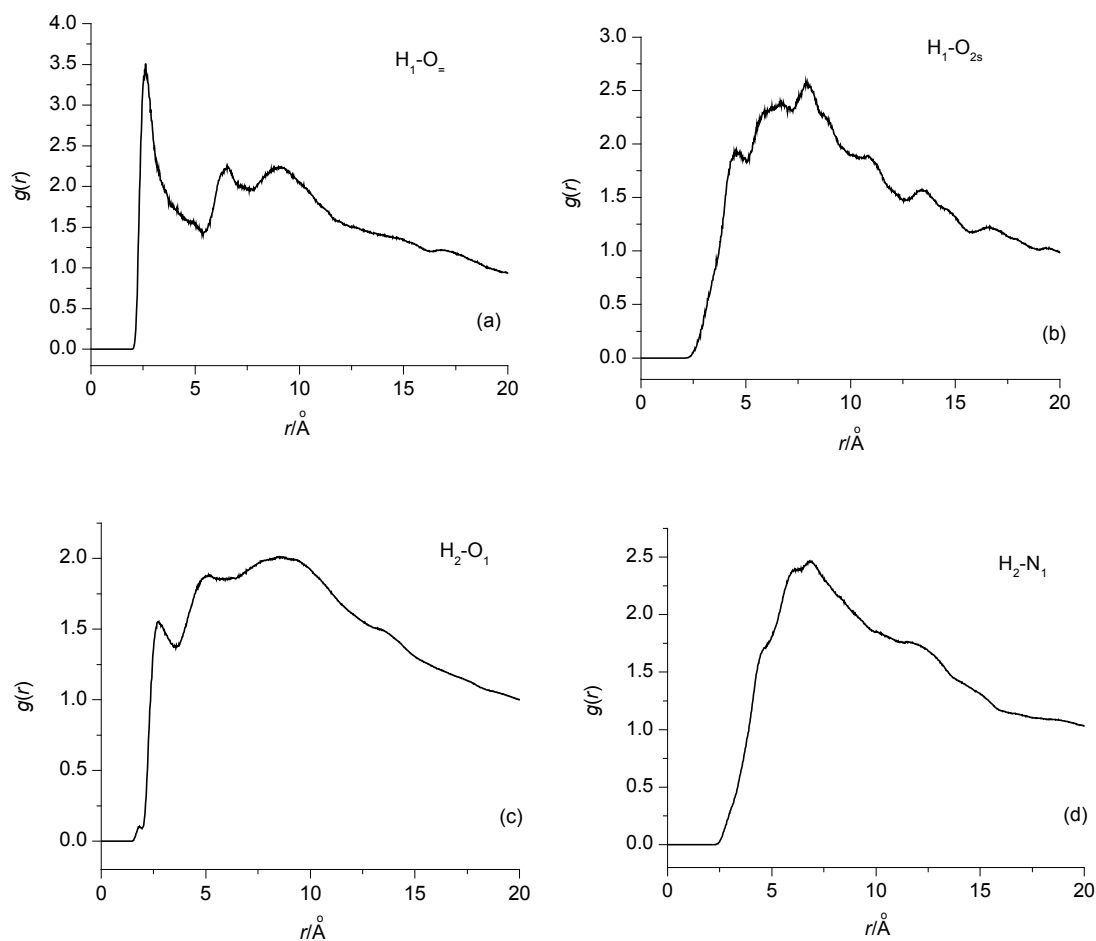


图4 (CL-20/HMX)/Estane 5703 界面结构中原子对对相关函数

Figure 4 Pair correlation function for the atoms pairs in the (CL-20/HMX)/Estane 5703 interface structure

由图 4(a)可见, CL-20/HMX 共晶基炸药中 H 原子 ( $H_1$ )与粘结剂 Estane 5703 中羰基 O( $O_1$ )在相距 2.5~3.1 Å 范围内同时出现的几率数密度较大,且  $g(r)$  在 2.8 Å 处达到最大值约 3.6,说明羰基 O 与基炸药 H 原子之间存在的氢键作用较强;图 4(b)显示基炸药中 H( $H_1$ )与粘结剂 Estane 5703 中 O( $O_{2s}$ )在 3.9~5.1 Å 范围峰值较高,表明  $H_1$  与  $O_{2s}$  间存在较强 vdW 作用;图 4(c)中,  $g(r)$  在 2.5~3.1 Å 范围内出现较大峰值约 1.6,表明 Estane 5703 中 H( $H_2$ )与基炸药中硝基 O( $O_1$ )间存在的氢键作用相对较小;图 4(d)中直到原子间距  $r$  大于 4.0 Å,才出现较高峰值 [ $g(r) > 1.0$ ],故表明  $H_2$  与基炸药中 N( $N_1$ )之间主要是 vdW 作用. 总之, CL-20/HMX 共晶炸药与 Estane 5703 之间存在着氢键作用,且以基炸药中 H( $H_1$ )与粘结剂 Estane 5703 中羰基 O( $O_1$ )之间氢键作用为最强.

从图 5(a)可见,  $g(r)$  在相距 2.5~3.1 Å 范围内出现一强峰,且最大值高达 4.3 左右,表明基炸药中 H( $H_1$ )与粘结剂 HTPB 中端羟基 O( $O_{2h}$ )之间存在的氢键作用较强;图 5(b)显示,在 2.6~3.1 Å 范围内  $g(r)$  出现较强峰值约

1.5,表明 HTPB 中 H( $H_2$ )与硝基 O( $O_1$ )间氢键作用较弱,图 5(c)在  $r$  大于 3.9 Å 才出现较高峰值,则说明 HTPB 中 H( $H_2$ )与 N( $N_1$ )属 vdW 作用. 可见,粘结剂 HTPB 与基炸药作用方式中氢氧非键原子对间是氢键作用,氢氮非键原子对间是 vdW 作用.

综上所述,粘结剂 Estane 5703 和 HTPB 与基炸药 CL-20/HMX 之间的相互作用存在着氢键作用,尤其以共晶炸药中 H 与 Estane 5703 中羰基 O 和 HTPB 中端羟基 O 之间的氢键较强,图 6 示出两种氢键作用的局部放大图.

### 3.1.3 界面作用与引发键键长

因 CL-20/HMX 共晶炸药中较敏感的 CL-20 组分在热解中将优先分解完毕<sup>[21,22]</sup>,故研究共晶热解机理主要考虑 CL-20,其热解引发键为 N-NO<sub>2</sub> 键<sup>[23,24]</sup>. 表 2 给出不同体系中 CL-20 的 N-NO<sub>2</sub> 平均键长 ( $L_{ave}$ )和最大键长 ( $L_{max}$ )的 MD 模拟结果.

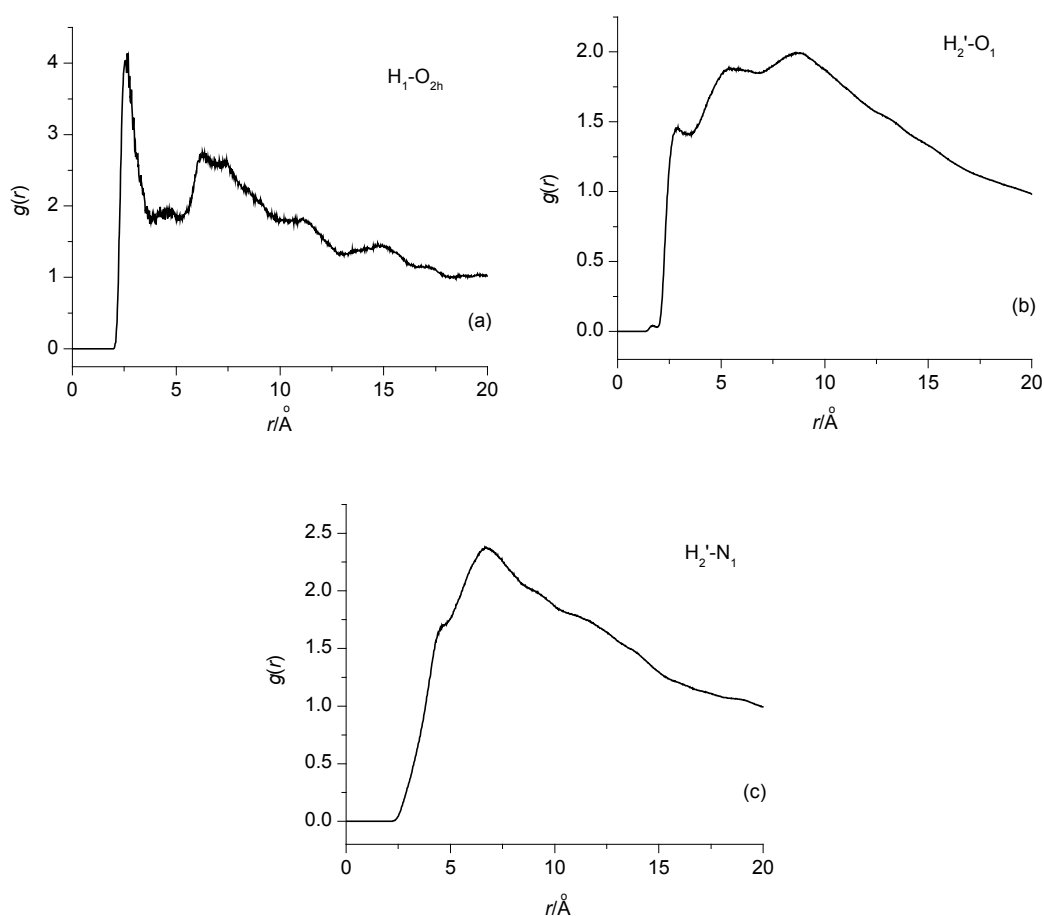


图5 (CL-20/HMX)/HTPB 界面结构中原子对对相关函数

Figure 5 Pair correlation function for the atom pairs in the (CL-20/HMX)/HTPB interface structure

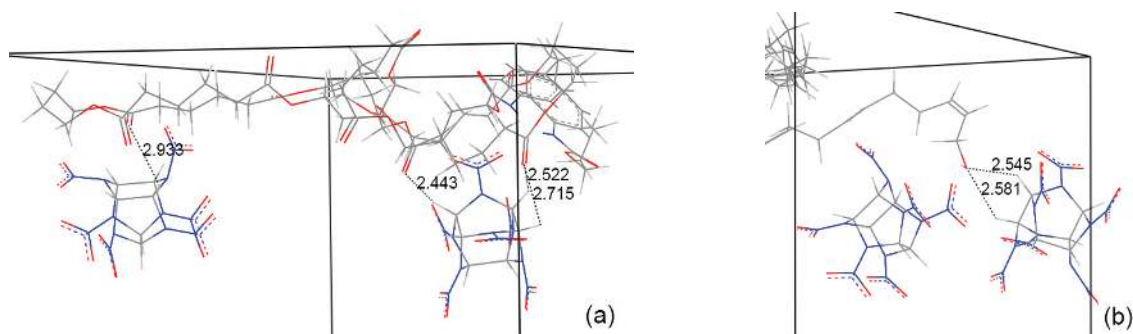


图6 基炸药 H 与 Estane 5703 中羰基 O (a) 和 HTPB 中端羟基 O (b) 之间氢键作用

Figure 6 Hydrogen bonds of H atoms in the cocrystal with carbonyl-O atoms in Estane 5703 (a) and with hydroxyl-O atoms in HTPB (b)

表2 共晶炸药及其两种 PBXs 中 CL-20 引发键(N-NO<sub>2</sub>)的平均( $L_{ave}$ )键长和最大键长( $L_{max}$ )

Table 2 The trigger bond (N-NO<sub>2</sub>) lengths of CL-20 for the cocrystal and its 2 PBXs

Bond length <sup>a</sup>	I	I'	Cocrystal
$L_{ave}$	1.393 (0.031) <sup>b</sup>	1.393 (0.031)	1.393 (0.030)
$L_{max}$	1.600	1.589	1.572

<sup>a</sup> Unit: Å; <sup>b</sup> Data in parentheses are corresponding standard deviations.

由表2可见, 在CL-20/HMX共晶炸药(1 0 0)晶面上放置高聚物粘结剂 Estane 5703 或 HTPB 后, 对PBX中敏感组分 CL-20 引发键(N-NO<sub>2</sub>)的平均键长( $L_{ave}$ )几乎没有影响; 而其中最大键长( $L_{max}$ )均高于共晶基炸药中的相应值, 这归因于组分界面之间存在较强相互作用。先前我们曾以引发键最大键长关联感度<sup>[14,25]</sup>, 这里  $L_{max}$  增大, 似表明 PBX 感度增大, 这显然与 PBX 较共晶基炸药钝感的事实不符。这是因为影响感度因素很多, 在PBX中粘结剂对共晶炸药的致钝机理, 并不能归因于

PBXs 界面作用引起的分子结构变化, 而主要应归结于粘结剂的包覆、隔热和吸热作用(高聚物热容大), 会减少“热点”的形成, 例如  $\epsilon$ -CL-20、HMX 热容分别为 0.92, 0.94  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 而 Estane 5703, HTPB 热容依次为 1.18, 1.35  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 粘结剂热容较大, 在受热情况下能有效地吸热、隔热, 即吸收相同的热量, 温度升高较少, 从而减少“热点”的形成; 且力学性能改变也是高聚物致钝的重要原因<sup>[14,19,26]</sup>.

### 3.2 力学性能

力学性能是含能材料的最重要性能之一, 其关系到材料的制备、加工和使用. 弹性力学性能的主要参量包括弹性系数、工程模量和泊松比. 弹性系数  $C_{ij}$  反映应力-应变( $\sigma$ - $\epsilon$ )关系<sup>[27]</sup>, 即广义胡克定律:  $\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j$ .  $C_{ij}$  越大, 产生相同的应变, 需要承受更大的应力. 模量则是评价材料刚性的指标, 是材料抵抗弹性形变能力的度量<sup>[27]</sup>. 塑性和断裂性质与模量是相关联的, 剪切模量 ( $G$ )值越大, 材料的硬度和屈服强度越高, 二者是材料抵抗塑性形变能力的度量; 体积模量( $K$ )值越大则表明材料断裂强度越大. 体积模量与剪切模量的比值( $K/G$ )和柯西压( $C_{12}-C_{44}$ ), 均用于衡量材料的延展性,  $K/G$  值越大材料延展性越好, 而( $C_{12}-C_{44}$ )值为负, 表明材料显脆性, 若为正, 则表明材料延展性较好<sup>[28,29]</sup>. 两者的区别在于前者对材料延展性能的判别是基于关联塑性形变的程度, 而后者是基于关联材料断裂面的形貌<sup>[20]</sup>. 表 3 给出基于 MD 模拟的原子运动轨迹通过波动法分析所得 3 种体系力学性能.

表 3 CL-20/HMX 共晶及其两种 PBXs 的力学性能<sup>a</sup>  
Table 3 The mechanical properties<sup>a</sup> of cocrystal and its 2 PBXs

Parameter	I	I'	Cocrystal			
$C_{11}$	6.5 (0.1)	6.4 (0.1)	15.2	(0.1)		
$C_{22}$	10.5 (0.1)	11.4 (0.1)	10.3	(0.05)		
$C_{33}$	6.1 (0.2)	5.2 (0.1)	14.9	(0.1)		
$C_{44}$	0.7 (0.04)	0.8 (0.1)	6.8	(0.1)		
$C_{55}$	1.3 (0.1)	1.0 (0.04)	3.3	(0.02)		
$C_{66}$	5.5 (0.1)	5.4 (0.03)	4.1	(0.03)		
$C_{12}$	6.6 (0.1)	6.7 (0.1)	4.9	(0.04)		
$C_{13}$	2.4 (0.1)	2.3 (0.1)	3.5	(0.04)		
$C_{23}$	1.9 (0.1)	1.5 (0.1)	8.7	(0.1)		
$C_{12}-C_{44}$	5.9 (0.1)	5.9 (0.1)	-1.9	(0.1)		
Tensile modulus ( $E$ )	3.3 (0.05)	3.3 (0.1)	8.6	(0.04)		
Poisson ratio ( $\nu$ )	0.4 (0.0)	0.4 (0.0)	0.3	(0.0)		
Bulk modulus ( $K$ )	4.3 (0.1)	4.0 (0.05)	8.3	(0.1)		
Shear modulus ( $G$ )	1.2 (0.02)	1.2 (0.03)	3.3	(0.01)		
$K/G$	3.6 (0.1)	3.3 (0.1)	2.5	(0.02)		

<sup>a</sup> Unit: GPa; Data in parentheses are corresponding standard deviations.

由表 3 可见, 与纯 CL-20/HMX 共晶炸药相比, 两种 PBXs 弹性系数多有所下降,  $E$ 、 $K$  和  $G$  也均较单纯共晶

炸药显著减小, 表明产生相同的应变所需承受的应力减小, 即刚性减小; 泊松比( $\nu$ )均较共晶的大, 表明 PBXs 体系弹性伸长增强; 而( $C_{12}-C_{44}$ )与  $K/G$  均明显增大, 表明加入粘结剂 Estane 5703 和 HTPB 均能使 PBX 体系延展性增强.

力学性能密切相关感度. 上述分析表明, 加入 Estane 5703 或 HTPB 后, 体系刚性减小, 柔性增强, 即体系变“软”, 在受到外界作用时, 可以有效缓冲和分散外力作用, 减小炸药颗粒之间的摩擦, 使共晶炸药各处应力分布均匀, 从而减少“热点”形成. 这也进一步说明, 粘结剂(如 Estane 5703 和 HTPB)的致钝机制, 主要不是通过界面作用造成的分子结构变化所引起.

## 4 结论

通过对 CL-20/HMX 共晶炸药及其为基两种 PBXs 模型进行 NPT-MD 模拟, 得出如下主要结论:

(1) 与 HTPB 粘结 CL-20/HMX 基 PBX I' 相比, Estane 5703 与该共晶构成的 PBX I 的结合能较大, 表明后者的稳定性和相容性比前者好, 作为该共晶的粘结剂, Estane 5703 较 HTPB 更适合.

(2) 对相关函数  $g(r)$  分析表明, 粘结剂 Estane 5703 和 HTPB 与基炸药 CL-20/HMX 之间的相互作用存在着氢键作用, 尤其以共晶炸药中 H 与 Estane 5703 中羰基 O 和 HTPB 中端羟基 O 之间的氢键较强; 该界面作用不改变 CL-20 引发键(N-NO<sub>2</sub>)的平均键长  $L_{\text{ave}}$ , 但使最大键长  $L_{\text{max}}$  有所增大.

(3) 与 CL-20/HMX 共晶炸药相比, 加入少量粘结剂(Estane 5703 或 HTPB)形成的 PBXs 弹性系数  $C_{ij}$  下降, 各工程模量( $E$ 、 $K$  和  $G$ )显著减小, 泊松比增大, 柯西压( $C_{12}-C_{44}$ )和  $K/G$  值均显著增大, 表明 PBXs 刚性减小, 弹性伸长增大, 延展性增强, 力学性能大为改善.

(4) 综合先前<sup>[14]</sup>和本文研究结果, 粘结剂使共晶基 PBXs 致钝, 主要归因于其包覆、隔热和吸热作用, 以及体系力学性能改善(体系变“软”对外界刺激的缓冲作用). 界面作用造成的分子结构变化已成为次要因素.

总之, 本文首次通过共晶基 PBXs 的模型设计和 MD 模拟研究, 表明少量粘结剂的加入, 能显著改善共晶炸药的力学性能, 提高安全性, 从而为共晶炸药的实际应用提供了理论信息预示和例证.

## References

- [1] Agrawal, J. P. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, *24*, 1.
- [2] Sikder, A. K.; Sikder, N. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *112*, 1.
- [3] Ma, C.-M.; Liu, Z.-L.; Xu, X.-J.; Yao, Q.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *37*, 1288. (马丛明, 刘祖亮, 许晓娟, 姚其正, 有机化学, **2014**, *37*, 1288.)
- [4] Tang, Z.; Yang, L.; Qiao, X.-J.; Zhang, T.-L.; Zhang, J.-G.; Liang, Y.-H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 471. (汤翥, 杨利, 乔小晶, 张同来, 张建国, 梁彦会, 化学学报, **2012**, *70*, 471.)
- [5] Guo, C.-Y.; Zhang, H.-B.; Wang, X.-C.; Sun, J. *Mater. Rev.* **2012**, *26*, 49. (郭长艳, 张浩斌, 王晓川, 孙杰, 材料导报, **2012**, *26*, 49.)

- [6] Bolton, O.; Matzger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8960.
- [7] Choi, C. S.; Boutin, H. P. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1970**, *26*, 1235.
- [8] Zhu, W.-H.; Xiao, J.-J.; Ji, G.-F.; Zhao, F.; Xiao, H.-M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12715.
- [9] Agrawal, J. P. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2005**, *30*, 316.
- [10] Foltz, M. F.; Coon, C. L.; Garcia, F.; Nichols, A. L. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1994**, *19*, 19.
- [11] Xiao, H.-M.; Xu, X.-J.; Qiu, L. *Theoretical Design of High Energy Density Materials*, Science Press, Beijing, **2008**. (肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲, 高能密度材料的理论设计, 科学出版社, 北京, **2008**.)
- [12] Bolton, O.; Simke, L. R.; Pagoria, P. F.; Matzger, A. J. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4311.
- [13] Yan, Q. L.; Zeman, S.; Elbeih, A. *Thermochim. Acta* **2012**, *537*, 1.
- [14] Xiao, J.-J.; Zhu, W.-H.; Zhu, W.; Xiao, H.-M. *Molecular Dynamics of Energetic Materials*, Science Press, Beijing, **2013**. (肖继军, 朱卫华, 朱伟, 肖鹤鸣, 高能材料分子动力学, 科学出版社, 北京, **2013**.)
- [15] Nair, U. R.; Sivabalan, R.; Gore, G. M.; Asthana, S. N.; Singh, H. *Combust., Explos. Shock Waves* **2005**, *41*, 121.
- [16] Hoffman, D. M. *J. Energ. Mater.* **2000**, *18*, 1.
- [17] Sun, H. J. *Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7338.
- [18] Xu, X.-J.; Xiao, H.-M.; Xiao, J.-J.; Zhu, W.; Huang, H.; Li, J.-S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7203.
- [19] Xu, X.-J.; Xiao, J.-J.; Huang, H.; Li, J.-S.; Xiao, H.-M. *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2007**, *50*, 737.
- [20] Xiao, J.-J.; Wang, W.-R.; Chen, J.; Ji, G.-F.; Zhu, W.; Xiao, H.-M. *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *999*, 21.
- [21] Ding, L.; Zhao, F.-Q.; Liu, Z.-R. *J. Solid Rocket Technol.* **2008**, *31*, 164. (丁黎, 赵凤起, 刘子如, 固体火箭技术, **2008**, *31*, 164.)
- [22] Liu, H.; Li, Q.-K.; He, Y.-H. *Acta Phys. Sin.* **2013**, *62*, 208202. (刘海, 李启楷, 何远航, 物理学报, **2013**, *62*, 208202.)
- [23] Xu, X.-J.; Xiao, H.-M.; Ju, X.-H.; Gong, X.-D. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 536. (许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 贡雪东, 有机化学, **2005**, *25*, 536.)
- [24] Geetha, M.; Nair, U. R.; Sarwade, D. B.; Gore, G. M.; Asthana, S. N.; Singh, H. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *73*, 913.
- [25] Zhu, W.; Xiao, J.-J.; Zheng, J.; Zhao, X.-B.; Chen, Z.-E.; Xiao, H.-M. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2592. (朱伟, 肖继军, 郑剑, 赵孝彬, 陈中娥, 肖鹤鸣, 化学学报, **2008**, *66*, 2592.)
- [26] Ma, X.-F.; Zhao, F.; Xiao, J.-J.; Ji, G.-F.; Zhu, W.; Xiao, H.-M. *Explos. Shock Waves* **2007**, *27*, 109. (马秀芳, 赵峰, 肖继军, 姬广富, 朱伟, 肖鹤鸣, 爆炸与冲击, **2007**, *27*, 109.)
- [27] Weiner, J. H. *Statistical Mechanics of Elasticity*, John Wiley, New York, **1983**.
- [28] Pugh, S. F. *Philos. Mag.* **1954**, *45*, 823.
- [29] Pettifor, D. G. *Mater. Sci. Technol.* **1992**, *8*, 345.

(Cheng, B.; Lu, Z.)