

文章编号: 1006-9941(2016)04-0324-07

CL-20/HMX 共晶与共混物的分子动力学模拟

陶俊, 王晓峰, 赵省向, 刁小强, 王彩玲, 韩仲熙

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为比较六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)/环四亚甲基四硝胺(HMX)的共晶与共混物的性能,分别构建了 CL-20:HMX 摩尔比为 2:1 的共晶结构及共混物结构。用分子动力学(MD)方法模拟了 CL-20/HMX 的共晶体系及共混体系的力学性能、结构稳定性及径向分布函数。模拟及计算结果表明: CL-20/HMX 共晶工艺能显著改善体系的抗形变能力及延展性。共晶结构的弹性模量要显著大于共混结构。最大键长(L_{\max})的排序为: CL-20/HMX 共混> ϵ -CL-20> β -HMX>CL-20/HMX 共晶。以范德华力为主的作用力“敏化”了 CL-20/HMX 共混体系的结构。CL-20/HMX 共晶结构的内聚能密度(CED)值要远远大于 CL-20/HMX 共混结构的 CED 值。CL-20/HMX 共晶体系存在着长度相对较短 CH...O 氢键导致其感度较低。

关键词: 六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20); 环四亚甲基四硝胺(HMX); 力学性能; 共晶; 共混物; 氢键

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.002

1 引言

共晶炸药是将具有高能量特性炸药分子与具有钝感特性炸药分子通过共晶技术实现共晶,改变炸药物理化学性能、爆轰性能等,解决现有单质炸药能量和安全性矛盾,从而扩大其应用范围^[1-3]。六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是目前能量最高的单质炸药之一,具有广阔的应用前景,但其高感度及高成本严重制约了它的发展应用^[4-5]。HMX 是常用的能量仅次于 CL-20 的高能单质炸药^[6-7],若将 CL-20 和奥克托今(HMX)以一定比例形成共晶,一方面可以在较小程度降低 CL-20 能量的前提下,显著降低 CL-20 的感度;另一方面可以显著降低炸药的成本,扩大其使用范围^[8],将具有高爆速的 CL-20/HMX 共晶添加粘结剂等钝感组分制备成金属加速型炸药,可用于装填破甲战斗部及防空反导战斗部。

Onas Bolton 等^[8]将 β -HMX 和 ϵ -CL-20 溶于 2-丙醇溶液中,通过挥发溶剂制得摩尔比为 2:1 的 CL-20/HMX 共晶炸药,发现共晶感度较 CL-20 明显下降;孙婷等^[9]以 CL-20/HMX 共晶炸药为基,分别

添加两种粘结剂 Estane 5703 和 HTPB,研究 PBXs 体系的物理相容性、界面作用方式以及力学性能。

在现有的文献报道中,虽然已经对共晶炸药(CL-20/HMX 共晶及 ϵ -CL-20 与 RDX^[10]、TNT^[11]、DNB^[12]等单质炸药的共晶)的制备方法以及共晶炸药与单质炸药的区别进行了较为充分的研究,但是,关于炸药共晶与共混差异却很少涉及,仅李鹤群等^[13]研究了 CL-20/TNT 共晶与共混的区别。炸药共晶的制备工艺比共混工艺复杂,必须要严格控制加料比、溶剂挥发温度等。若共混炸药能达到与共晶炸药一样的效果,则制备可以简单很多,炸药成本也会大幅度降低。因此,炸药共晶的必要性和优越性的研究很有必要也极为迫切。

为了对 CL-20/HMX 共晶炸药和共混炸药性能进行比较,本研究构建了 CL-20 与 HMX 摩尔比为 2:1 的共晶结构及共混结构,对其在 Compass 力场下进行分子动力学模拟,研究结果可以体现 CL-20/HMX 共晶炸药与 ϵ -CL-20、 β -HMX 单质炸药、CL-20/HMX 共混炸药的差异,突显共晶炸药的优越性,为 CL-20/HMX 共晶炸药的应用奠定一定的理论基础。

2 计算方法

2.1 力场选择

选择 Compass 力场对 ϵ -CL-20 共晶及共混体系进行模拟。选择原因如下:首先,Compass 力场中多

收稿日期: 2015-04-07; 修回日期: 2015-06-14

基金项目: 国防科工委基础产品创新计划火炸药科研专项

作者简介: 陶俊(1987-),男,工程师,主要从事混合炸药及装药技术研究。e-mail: taojun4712230@126.com

通信联系人: 王晓峰(1967-),男,研究员,主要从事混合炸药及装药技术研究。e-mail: wangxf_204@163.com

数力场参数的调试确定都基于从头算数据,此后又以实验数据为依据进行优化,还以 MD 求得液态和晶体分子的热物理性质精修其非键参数;其次,Compass 对 ε -CL-20 分子的优化构型与量子力学优化构型符合得很好,且基于 Compass 力场预测的 ε -CL-20 晶胞结构也与实验相符^[14-15]。

2.2 ε -CL-20、 β -HMX、CL-20/HMX 共晶结构的构建

ε -CL-20 晶体^[16]、 β -HMX^[17]、CL-20/HMX 共晶的结构取自 X-ray 衍射结果^[18]。 ε -CL-20 晶体结构属于单斜晶系, $P2_1/a$ 空间群,其晶胞参数为: $a = 1.3696(7) \text{ \AA}$, $b = 1.2554(6) \text{ \AA}$, $c = 0.833(4) \text{ \AA}$, $\beta = 111.18(2)^\circ$ ^[16]; β -HMX 晶体结构属于 $P2_1/C$ 空间群,其晶胞参数为: $a = 6.472 \text{ \AA}$, $b = 10.341 \text{ \AA}$, $c = 8.966 \text{ \AA}$, $\beta = 123.47^\circ$ 。由 MS 软件^[18]构建其 $(2 \times 2 \times 2)$ 晶胞模型,共晶结构中 CL-20 与 HMX 的摩尔比为 2 : 1。

2.3 CL-20/HMX 共混结构的构建

按照与 CL-20/HMX 共晶炸药配方中两物质相同的摩尔比建立初始模型。选取 ε -CL-20 $(2 \times 2 \times 2)$ 和 β -HMX $(2 \times 2 \times 2)$ 模型。将它们随机放入 $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ 周期箱中。在 Compass 力场下进行常温 NVT 20 ps MD 模拟,使体系达到平衡;然后缩小周期箱体积,同时进行 MD 模拟,以达到新的平衡;重复此过程直到体系的密度接近其理论密度 $(2.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 。

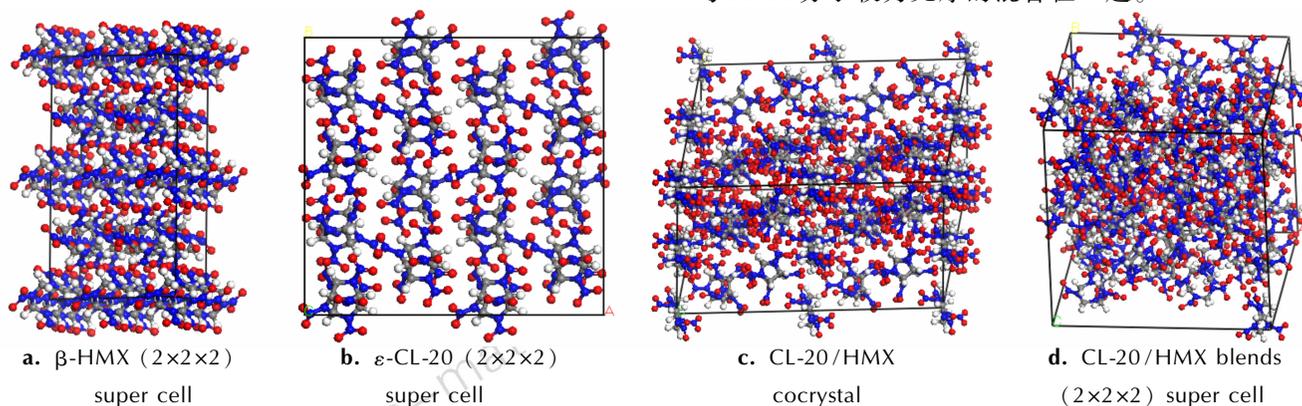


图 1 CL-20/HMX 共晶、共混物及单一组分的平衡结构

Fig. 1 Structure of the cocrystal, blends and each component of CL-20/HMX

表 1 为通过图 1 计算得到的四种结构的弹性系数及力学参数,表中未列入的弹性系数的数值等于或者接近于 0。材料的应力是应变的线性组合,其线性组合系数为应变各方向应力分量—弹性系数 C_{ij} ($i, j = 1 \sim 6$) 的矩阵,原则上材料的所有力学性能均可从它的弹性系数矩阵得到。由于应变能的存在,有 $C_{ij} = C_{ji}$,即矩阵对称,因此对于极端各向异性体,只有 21

经过能量优化和动力学模拟在 (Compass 力场下进行 NVT 系综 MD 模拟,温度设为 298 K,选择 Andersen 控温方法,步长 1 fs) 得到其平衡(体系的平衡可由温度和能量的同时平衡来确定,当温度和能量在 5% ~ 10% 范围内波动即可认为体系已达到平衡)构型如图 3 所示,平衡构型中 CL-20 和 HMX 的摩尔比为 2 : 1。

2.4 CL-20/HMX 共晶结构及共混结构的力学性能模拟及计算

通过 MS 对 CL-20/HMX 共晶结构及 CL-20/HMX 共混结构进行形变量为 0.05% 的拉伸与纯切形变操作,得到弹性系数应变各方向应力分量—弹性系数 C_{ij} ($i, j = 1 \sim 6$) 的矩阵然后分析模型并计算可得弹性模量 (E)、剪切模量 (G)、体积模量 (K) 和泊松比 (γ) 等力学性能参数。

3 结果与讨论

3.1 CL-20/HMX 共晶及共混炸药的力学性能

图 1 是 β -HMX、 ε -CL-20、CL-20/HMX 共晶及 CL-20/HMX 共混 $(2 \times 2 \times 2)$ 超胞的平衡结构,比较图 1c 和图 1d 可以发现,CL-20/HMX 共晶平衡结构的比较规整,周期箱内各分子及其官能团排列较为有序,而 CL-20/HMX 共混平衡结构相对较为杂乱、CL-20 与 HMX 分子较为无序的混合在一起。

个独立的弹性系数。随着物体对称性的提高,独立的弹性系数减少,对各向同性体,只有两个独立的弹性系数 C_{11} 和 C_{12} 。从表 1 可以看出, β -HMX 的三组弹性系数 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} , C_{44} 、 C_{66} , C_{12} 、 C_{13} ; ε -CL-20 的三组弹性系数 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} , C_{44} 、 C_{66} , C_{12} 、 C_{13} ; CL-20/HMX 共晶的三组弹性系数 C_{11} 、 C_{33} , C_{44} 、 C_{55} , C_{12} 、 C_{13} ; CL-20/HMX 共混的三组弹性系数 C_{11} 、 C_{22} , C_{55} 、 C_{66} ,

C_{12} 、 C_{23} 的组内弹性系数都很接近,其余未列入表中的弹性系数都等于或者接近0。这表明: HMX、CL-20、CL-20/HMX共晶及共混体系的平衡构型非但不是极端的各向异性体,其力学性能反而更加接近各向同性。

表 1 HMX/CL-20 共晶、共混物及单一组分的弹性系数和模量
Table 1 The elasticity coefficient and modulus of the cocrystal, blends and each component of CL-20/HMX

parameters	ε -CL-20	β -HMX	CL-20/HMX cocrystal	CL-20/HMX blends
C_{11}	71.88	37.95	97.11	45.67
C_{22}	54.93	47.21	52.58	44.32
C_{33}	70.30	44.65	76.59	50.81
C_{44}	12.62	20.27	20.38	-0.34
C_{55}	-4.85	13.19	25.92	5.64
C_{66}	11.9	5.13	12.89	11.43
C_{12}	23.66	20.06	58.31	49.68
C_{13}	30.07	16.73	57.36	38.97
C_{23}	43.69	47.21	41.01	45.48
E/GPa	18.95	33.47	52.11	15.98
K/GPa	56.96	28.11	21.05	39.50
G/GPa	6.56	12.86	19.69	5.58
Poisson's ratio	0.44	0.3	0.32	0.43
$(C_{12}-C_{44})/\text{GPa}$	11.03	-0.21	37.93	50.02

Note: E is tensile modulus, K is bulk modulus, G is shear modulus, $C_{12}-C_{44}$ is Cauchy press.

通过对弹性系数 C_{ij} ($i, j=1 \sim 6$) 进行计算,得到拉梅系数 λ 和 μ ,计算方法如式(1)所示:

$$\lambda = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}),$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66})^{[19]} \quad (1)$$

材料在拉伸、剪切和压缩情况下应力与应变的比值,即拉伸模量 E 、剪切模量 G 和体积模量 K ,以及泊松比 γ 均可用 λ 和 μ 表示为:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \gamma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}, G = \mu^{[19]}$$

从表1可以看出, β -HMX的弹性模量为33.47 GPa, ε -CL-20的弹性模量为18.95 GPa, ε -CL-20的弹性模量小于HMX的弹性模量;HMX/CL-20共晶的弹性模量显著大于单一 ε -CL-20及 β -HMX组分的弹性模量,共晶能显著增强材料的刚性,使得体系能在较大外力作用下不易发生形变;与HMX/CL-20共晶显著不同,HMX/CL-20共混的弹性模量显著小于单一 ε -CL-20及 β -HMX组分。因此,材料的共混及共晶对弹性模量的影响差异较大,共晶与共混由于分子间相互作用,其弹性模量值并不等于两单一组分弹性模量

的几何平均值。

在弹性系数中, C_{12} 只与张应力有关, C_{44} 只与切应力有关。当 C_{12} 大于 C_{44} 时,材料易发生剪切形变,此时材料的延展性较好;当 C_{12} 小于 C_{44} 时,材料易发生弹性形变,材料显脆性。因此可用 $C_{12}-C_{44}$ (柯西压, Cauchy)评估材料的延展性和脆性^[19]。从表1中可知, ε -CL-20及CL-20/HMX共晶及CL-20/HMX共混体系的 $C_{12}-C_{44}$ 值都大于零,表现为韧性;相比较而言, β -HMX单一组分的柯西压略小于0,表现为脆性。共晶及共混工艺均能有效的改善 ε -CL-20及 β -HMX的延展性。

从力学性能的分析可以看出,CL-20/HMX共晶工艺能显著提升单一 β -HMX及 ε -CL-20组分的弹性模量及柯西压,改善体系的抗形变能力及延展性,共晶结构的弹性模量要显著大于共混结构,两种工艺的力学性能存在着较大差异。

3.2 CL-20/HMX共晶及共混炸药的结构稳定性

早先基于量子化学计算发现了“最小键级原理”(PSBO)^[18]:对于系列结构或热解机理相似的爆炸物,其引发键键级越小,则结构稳定性越差,在反应性立场建立中,人们也以键级为基础建立能量与键级的函数关系。如表1所示,以N—NO₂引发键键长关联结构稳定性时,发现四种结构的最可几键长(L_{prop})及平均键长(L_{ave})随着温度的升高变化很小;而最大键长(L_{max})随温度的升高却显著地单调增大,虽然这些分子在键长分布概率中所占比率很小,但非常重要。可以设想,随温度升高,键长增大;极少数最大键长的分子被“活化”,易于引发分解和起爆,炸药的结构稳定性变差。

图2为由表2计算得到的四种结构的最大键长(L_{max})随温度变化曲线。从图2可以发现,在200~400 K温度范围内,随着温度的增加,四种结构的最大键长(L_{max})单调增加。其中,四个结构的最大键长(L_{max})的排序为:CL-20/HMX共混> ε -CL-20> β -HMX>CL-20/HMX共晶。 ε -CL-20的 L_{max} 值大于 β -HMX的 L_{max} 值,说明对于温升导致结构不稳定的程度 ε -CL-20是要大于 β -HMX的,计算结果与实际一致。另外,可以发现CL-20/HMX共混和共晶结构的 L_{max} 值相差很大,298 K时 L_{max} 值分别为1.50 Å及1.82 Å,在四中结构中分别处于最大和最小的位置。共晶能使得体系结构稳定性增强,起到“钝化”的作用;共混减弱了体系的稳定性,起到了“敏化”的作用。安全性为炸药的一个重要指标,虽然影响结构稳定性的因素较

表 2 β -HMX、 ϵ -CL-20、HMX/CL-20 共晶及共混结构不同温度下的键长

Table 2 The bond lengths of β -HMX, ϵ -CL-20, HMX/CL-20 cocrystal and HMX/CL-20 blends structures at different temperatures

T/K		200	250	298	350	400
β -HMX	L_{prop}	1.39	1.40	1.40	1.39	1.40
	L_{max}	1.50	1.52	1.52	1.53	1.54
	L_{ave}	1.39	1.40	1.39	1.40	1.39
ϵ -CL-20	L_{prop}	1.38	1.39	1.39	1.38	1.38
	L_{max}	1.49	1.53	1.54	1.55	1.56
	L_{ave}	1.38	1.39	1.39	1.38	1.39
CL-20/HMX cocrystal	L_{prop}	1.40	1.40	1.39	1.39	1.40
	L_{max}	1.49	1.49	1.50	1.51	1.52
	L_{ave}	1.40	1.40	1.39	1.39	1.39
CL-20/HMX blends	L_{prop}	1.39	1.39	1.40	1.41	1.42
	L_{max}	1.75	1.81	1.82	1.82	1.83
	L_{ave}	1.40	1.39	1.41	1.40	1.40

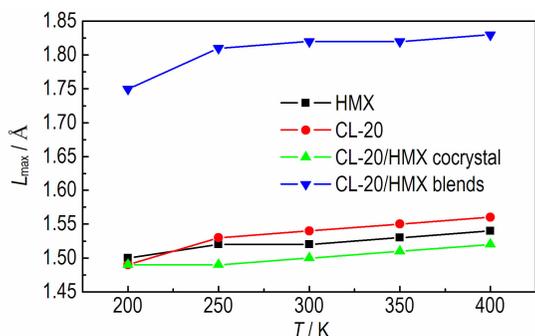


图 2 四种结构的最大键长 (L_{max}) 随温度变化曲线

Fig. 2 The curves of the maximum bond length (L_{max}) of four structures changes with temperature

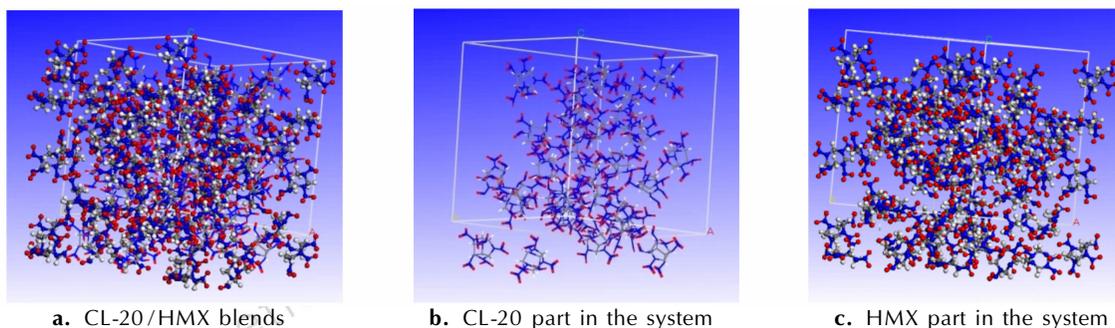


图 3 CL-20/HMX 共混体系平衡结构

Fig. 3 The equilibrium structure of CL-20/HMX blends

表 3 CL-20/HMX 共混体系组分间结合能

Table 3 The binding energy between each component of CL-20/HMX blends

interaction	E_{total}	E_{CL-20}	E_{HMX}	E_{inter}	E_{bind}
E	-25926.37	-6256.29	-13951.88	-5718.20	5718.20
vdW	-1656.07	632.68	1187.37	-3363.27	3363.27
Electrostatic	-23541.63	-7939.87	-15181.47	-420.30	420.30

Note: E_{total} is the single-point energy of the equilibrium structure, E_{CL-20} is the single-point energy of ϵ -CL-20, E_{HMX} is the single-point energy of HMX, E is the total energy of each structure, vdW is the energy of each structure obtained by vdW interaction, Electrostatic is the energy of each structure obtained by electrostatic interaction.

多,包括晶型、缺陷、隔热、吸热,等,但单从温升对炸药结构稳定性影响的角度考虑,与共混工艺相比,共晶工艺有较大优势。

CL-20/HMX 共晶结构虽能降低体系的 L_{max} 值,但是与单一 ϵ -CL-20 及 β -HMX 结构的 L_{max} 值相差不大,而 CL-20/HMX 共混结构显著增大了体系的 L_{max} 值,原有的 L_{max} 值从 1.50Å 左右增加到 1.80Å 以上,共混工艺对体系结构稳定性影响较为显著。因此,研究特意计算了 CL-20/HMX 共混体系组分间结合能及作用方式。图 3 为 CL-20/HMX 共混体系平衡结构,表 3 为图 3 计算得到的 CL-20/HMX 共混体系组分间结合能。结合能是表征共混体系组分间相互作用力强度的特征参数对共混体系的力学性能有着重要影响。HMX 和 CL-20 组分间的结合能可表示为:

$$E_{bind} = -E_{inter} = -[E_{total} - (E_{CL-20} + E_{HMX})] \quad (2)$$

E_{bind} 越大表明共混体系组分间的相互作用可能越强; E_{total} 为所得平衡结构求得的单点能,对应图 3a 的结构; E_{CL-20} 为去掉 HMX 部分计算 CL-20 的单点能,对应图 3b 的结构; E_{HMX} 为去掉 CL-20 部分计算 HMX 的单点能,对应图 3c 的结构。

从表 3 可以看出,CL-20/HMX 共混体系中两组份结合能为 $5718.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,远大于 0,说明共混体系中两组份之间能稳定吸附,物理相容性好。其中,范德华力对结合能的贡献为 58.8%; 静电相互作用力对结合能的贡献为 7.3%。因此,两组份的相互作用主要以范德华力为主,还有部分静电相互作用力等

其他作用力,也正是这样的以范德华力为主的作用力显著增大了体系的 L_{\max} 值,“敏化”了体系的结构。

内聚能密度(CED)就是单位体积内 1 mol 凝聚体为克服分子间作用力气化时所需要的能量,内聚能密度是度量物质分子间相互作用力大小的物理量,如式(3)所示:

$$CED = (H_v - RT) / V_m^{[10]} \quad (3)$$

式中, H_v 为摩尔蒸发热, kJ; RT 为气化时所做的膨胀功, kJ; V_m 为摩尔体积, cm^3 。

现阶段,经过大量研究^[18],已将内聚能密度也作为评价含能材料结构稳定性及感度的一个手段,内聚能密度越小,体系克服分子间作用由凝聚相变气相越容易,表明体系越易于分解,结构稳定性越差。从表4的计算结果可以看出,随着温度升高,两种结构物质的内聚能密度逐渐减小,结构稳定性变差,这与表2的最大键长(L_{\max})的计算结果一致。而且从表4的计算结果可以看出,CL-20/HMX 共晶结构的内聚能密度值要远远大于 CL-20/HMX 共混结构的内聚能密度值,这表明与 CL-20/HMX 共晶相比,CL-20/HMX 共混结构在加热条件下更易发生分解,结构稳定性较差,计算结果与最大键长(L_{\max})评判方法的计算结果一致。

表 4 不同温度下 CL-20/HMX 共晶及共混体系的内聚能密度
Table 4 CED of CL-20/HMX cocrystal system and blends system at different temperatures $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$

sample	parameter	T/K				
		200	250	298	350	400
CL-20/HMX cocrystal	CED	1.167	1.162	1.166	1.151	1.145
	vdW	0.080	0.072	0.074	0.054	0.054
	electrostatic	1.087	1.090	1.092	1.097	1.091
CL-20/HMX blends	CED	0.069	0.036	0.032	-	0.021
	vdW	0.034	-	-	-	-
	electrostatic	0.035	0.038	0.036	0.034	0.036

3.3 径向分布函数计算

氢键的键能在 $4-120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 远大于其它几种作用,并且有方向性,所以氢键是共晶形成中最重要的作用力。多数共晶的形成依赖分子间的氢键作用,因此以氢键为基础的价键力来设计共晶化合物文献[14]测得摩尔比为 2:1 的 CL-20/HMX 共晶炸药,共晶感度较 ϵ -CL-20 明显下降,分析认为是共晶内部形成了 $\text{CH} \cdots \text{O}$ 氢键所致。由于共晶的氢键相对较短,而单组分 ϵ -CL-20 和 β -HMX 的氢键相对较长,所以 CL-20/HMX 共晶的感度较单一组分降低。

为了验证文献[8]所表述的共晶炸药的降感机理,分别计算了 β -HMX、 ϵ -CL-20、CL-20/HMX 共晶及 CL-20/HMX 共混四个体系中 H 原子和 O 原子的径向分布函数,计算结果见图 4。这里要说明径向分布函数(RDF)为系统的区域密度与平均密度的比。分子的附近(r 值小)区域密度不同于系统的平均密度,但当分子距离远时区域密度应与平均密度相同,即当 r 值大时 RDF 接近 1。 $g(r)$ 通常可理解为给定某个粒子的坐标,其他粒子在空间的几何分布(离给定粒子多远)。通常情况下,分子间作用力包括氢键和范德华力。氢键长度为 $1.1 \sim 3.1 \text{ \AA}$,强范德华力相互作用键长范围为 $3.1 \sim 5.0 \text{ \AA}$,弱范德华力相互作用键长大于 5.0 \AA 。

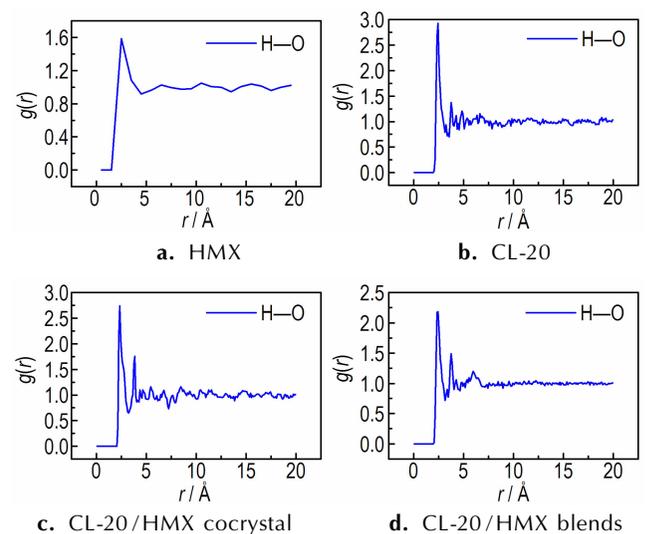


图 4 CL-20/HMX 共晶及共混体系的 H—O 径向分布函数

Fig. 4 H—O radial distribution function of CL-20/HMX cocrystal and blends

从图 4 可以看出,四个体系在 $1.1 \sim 3.1 \text{ \AA}$ 以及 $3.1 \sim 5.0 \text{ \AA}$ 之间都有明显的出峰,四个体系 $2.3 \sim 2.6 \text{ \AA}$ 范围内的峰强明显大于 $3.1 \sim 5.0 \text{ \AA}$ 处的峰强,这说明体系中的 H 原子和 O 原子的 H 键作用强度大于强范德华力的作用强度。其中,氢键的强弱顺序为: ϵ -CL-20 > CL-20/HMX 共晶 > CL-20/HMX 共混 > β -HMX。CL-20/HMX 共晶及 CL-20/HMX 共混体系的 $\text{CH} \cdots \text{O}$ 氢键相互作用强度介于 ϵ -CL-20、 β -HMX 之间,但是,CL-20/HMX 共晶体系的氢键作用强度要大于 CL-20/HMX 共混 H 键作用强度,共混结构和共晶在结构上还是存在较大差异的。另外我们还可以发现, β -HMX、 ϵ -CL-20、CL-20/HMX 共晶及 CL-20/HMX

共混四个体系氢键峰位分别为 2.48, 2.41, 2.30, 2.43 Å, 四个体系的氢键长度排序为: β -HMX > CL-20/HMX 共混 > ϵ -CL-20 > CL-20/HMX 共晶, 其中 CL-20/HMX 共晶结构中的氢键长度远小于其他三种结构, 模拟结果与实际相符。因此, 可以认为 CL-20/HMX 共晶感度较低是体系中存在长度相对较短 CH \cdots O 氢键所致。

4 结 论

(1) HMX/CL-20 共晶的弹性模量计算结果为 52.11 GPa, 共晶显著提升了单一组分改善体系的抗形变能力及延展性, 且共晶炸药的刚性大于共混炸药。

(2) CL-20/HMX 共混结构的 L_{\max} 值显著大于共晶结构, 共晶和共混分别“钝化”和“敏化”了体系的结构。

(3) CL-20/HMX 共晶和共混的内聚能密度随温度升高逐渐减小, CL-20/HMX 共晶结构的内聚能密度值要远远大于 CL-20/HMX 共混结构的内聚能密度值。

(4) CL-20/HMX 共晶结构中的 CH \cdots O 氢键长度远小于其他三种结构, 导致 CL-20/HMX 共晶感度较低。

参考文献:

- [1] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystals of 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazacyclooctane (HMX) [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(7): 3603-3609.
- [2] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38): 8960-8963.
- [3] Millar D I A, Maynard-Casely H E, Allan D R, et al. Crystal engineering of energetic materials: co-crystals of CL-20 [J]. *Crystal Engineering Communication*, 2012, 14(10): 3742-3749.
- [4] 欧育湘, 孟征, 刘进全. 高能量密度化合物 CL-20 应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2007, 26(12): 1690-1694.
OU Yu-xiang, MENG Zheng, LIU Jin-quan. Review of the development of application technologies of CL-20 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(12): 1690-1694.
- [5] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-Based Formulations (Review) [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2005, 41(2): 121-132.
- [6] 汤焜, 杨利, 乔小晶, 等. HMX 热分解动力学与热安全性研究 [J]. *含能材料*, 2011, 19(4): 396-400.
TANG Zhan, YANG Li, QIAO Xiao-jing, et al. On Thermaldecomposition kinetics and thermal safety of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 396-400.
- [7] 韦兴文. 奥克托金的重结晶与性能研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
WEI Xing-wen. HMX Re-crystallization and Characterization [D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [8] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: a 2:1 cocrystal of CL-20: HMX [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311-4314.
- [9] 孙婷, 刘强, 肖继军, 等. 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 [J]. *化学学报*, 2014, 72(9): 1036-1042.
SUN Ting, LIU Qiang, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation of interface interactions and mechanical properties of CL-20/HMX cocrystal and its based PBXs [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(9): 1036-1042.
- [10] 刘强. RDX 与 CL-20 及其共晶和复合体系的 MD 模拟研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
LIU Qiang. MD simulation study on RDX and CL-20 crystal and their cocrystal and composite system [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2014.
- [11] 杨宗伟, 张艳丽, 李洪珍, 等. CL-20/TNT 共晶炸药的制备、结构与性能 [J]. *含能材料*, 2012, 20(6): 674-679.
YANG Zong-wei, ZHANG Yan-li, LI Hong-zhen, et al. Preparation, structure and properties of CL-20/TNT cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 674-679.
- [12] 王玉平. CL-20/DNB 共晶炸药的制备、结构与性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2014.
WANG Yu-ping. Preparation, structure and properties of CL-20/DNB cocrystal [D]. Taiyuan: North University of China, 2014.
- [13] 王晶禹, 李鹤群, 安崇伟, 等. 超细 CL-20/TNT 共晶炸药的喷雾干燥制备与表征 [J]. *含能材料*, 2015, 23(11): 1103-1106.
WANG Jing-yu, LI He-qun, AN Chong-wei, et al. Preparation and characterization of ultrafine CL-20/TNT cocrystal explosive by spray drying method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(11): 1103-1106.
- [14] Sun H, Ren P, Fried J R. The COMPASS force field: Parameterization and validation for phosphazenes [J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1998, 8(1/2): 229-246.
- [15] Sun H. Compass: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkanes and benzene compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [16] 赵信岐, 施倪承. ϵ -六硝基六氮杂异伍兹烷的晶体结构 [J]. *科学通报*, 1995, 40(23): 2158-2160.
- [17] Chang S, Choi, Henry P Boutin. A study of the crystal structure of β -cyclotetramethylene tetranitramine by neutron diffraction [J]. *Acta Crystallographica*, 1970, 6(9): 1235-1240.
- [18] 肖继军, 朱卫华, 朱伟, 等. 高能材料分子动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [19] 夏露. 高能材料结构和性能分子动力学模拟 [D]. 苏州: 苏州大学, 2008.
XIA Lu. Molecular dynamics simulations of the structures and properties of highly energetic materials [D]. Soochow: Soochow University, 2008.
- [20] 满梅玲, 陆春海, 陈文凯, 等. 一氧化碳分子在 Pt/t-ZrO₂(101) 表面的吸附性质 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(1): 51-57.
MANG Mei-ling, LU Chun-hai, CHEN Wen-kai, et al. Adsorption properties of CO molecules on Pt/t-ZrO₂(101) surfaces [J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2012, 28(1): 51-57.

Molecular Dynamics Simulation of CL-20/HMX Cocrystal and Blends

TAO Jun, WANG Xiao-feng, ZHAO Sheng-xiang, DIAO Xiao-qiang, WANG Cai-ling, HAN Zhong-xi

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: To compare the properties of the hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) / cyclotetramethylenete-tranitramine (HMX) cocrystal and CL-20/HMX blends, the cocrystal structure and blending structure with the molar ratio of CL-20 and HMX as 2 : 1 were constructed respectively. The mechanical properties, structure stability and radial distribution function of the cocrystal system and blending system were simulated by molecular dynamics (MD) method. Simulation and calculation results show that the cocrystal process of CL-20/HMX can significantly improve the antideformation ability and ductility of the system. The tensile modulus of the cocrystal structure is greater than that of blending structure. The maximum bond length (L_{max}) decreases in the order CL-20/HMX blends > ϵ -CL-20 > β -HMX > CL-20/HMX cocrystal. The structure of CL-20/HMX blends is sensitized by the interaction in which Van der Waals force predominate. The cohesive energy density (CED) value of CL-20/HMX cocrystal structure is far greater than that of CL-20/HMX blends structure. The low sensitivity of CL-20/HMX cocrystal system is caused by the existence of hydrogen bond CH...O with relatively short length.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); cyclotetramethylenete-tranitramine (HMX); mechanical properties; structure stability; hydrogen bond

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.002

火工品新技术·新工艺·新材料研讨会征文通知

各会员单位及相关单位:

为促进火工品行业创新发展、学术繁荣和人才成长,瞄准火工品新技术、新工艺、新材料,加强火工品技术学术交流,经研究,定于2016年三季度召开“火工品新技术·新工艺·新材料研讨会”,现将研讨会征文有关事项通知如下:

一、征文内容

1. 国内外火工品新技术、新工艺、新材料;
2. 火工药剂新技术、新工艺、新材料;
3. 火工品理化分析、测试和试验新技术;
4. 火工品数字化管理、设计、仿真新技术;
5. 新型火工品设计与评估新技术;6. 新型火工品安全性和可靠性新技术;7. 新型火工品工程化技术;
8. 未来火工品技术的预测与展望。

二、征文要求

1. 研究成果具有较高的理论水平或应用价值;
2. 论文未在国内外正式期刊上发表过,文责自负;
3. 提交的论文为非密,须通过所在单位的保密审查;
4. 论文格式按照科技论文标准规范,要求用 Word 2003 以上版本软件排版;
5. 论文格式及排序:题目,作者名,单位名,所在地,邮编,中文摘要,中文关键词,正文,参考文献,作者简介。

三、征文时间

征文截止时间为2016年5月30日。优秀论文将推荐到《火工品》期刊发表。
研讨会召开的具体时间、地点另行通知。

四、联系方式

投稿邮箱: hgqh2005@163.com
联系地址: 西安市99号信箱兵工学会
邮 编: 710061
联系人: 王建华 029-85333477 13152441200

中国兵工学会火工烟火专业委员会
2016年2月19日