

文章编号: 1006-9941(2022)01-0020-14

TKX-55 与二氧六环热解机理的分子动力学

霍星宇^{1,2}, 苟瑞君¹, 张朝阳^{2,1}

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为探究含能共晶 TKX-55 的热解机制及溶剂组分二氧六环(1,4-Dioxane, DIO)对含能组分 5,5'-双(2,4,6-三硝基苯基)-2,2'-双(1,3,4-噁二唑)(BTNPBO)热解的影响,基于反应力场(ReaxFF-Ig, Reactive Force Field-Low Gradients)开展了 TKX-55 和纯溶剂组分 DIO 的分子动力学模拟研究。结果表明,TKX-55 的初始分解反应包括了含能分子的二聚反应、含能组分和溶剂组分之间的氢转移、含能组分中 1,3,4-噁二唑的开环反应以及硝基解离。二聚反应为后续团簇的快速生长提供了条件,团簇的大量生成限制了热量的释放和稳定小分子产物的释放,这是 TKX-55 高耐热性的本质原因。纯溶剂组分体系低温下放热量较小,且不易形成团簇,在较高温度下放热量以及团簇的体积和数量明显增加。DIO 分子在 TKX-55 中的主要作用是吸附活性小分子产物(如 OH、NO、NO₂等),间接抑制 BTNPBO 的分解进程。

关键词: 耐热含能材料;含能共晶;热分解;分子动力学;团簇

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021067

1 引言

耐热炸药广泛应用于深井油田、空间勘测等领域,而目前的耐热炸药种类还比较少^[1-3]。2016 年德国慕尼黑大学合成了一种新型耐热炸药——TKX-55,是一种罕见的溶剂组分化物,也是一种含能共晶^[4]。其晶胞中含一个 5,5'-双(2,4,6-三硝基苯基)-2,2'-二(1,3,4-噁二唑)(BTNPBO)分子和三个二氧六环(DIO)分子。TKX-55 的分解温度高于 335 °C,有较好的耐热性能,与 2,6-二(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶(PYX)相当,撞击感度高于 PYX 和六硝基芪(HNS)。含能分子 BTNPBO 的结构与 2,5-二硝基-1,3,4-噁二唑(DPO)相似^[5-6],都含有 2,4,6-三硝基苯,并通过 1,3,4-噁二唑桥连。TKX-55 在 298 K 下实测密度为 1.837 g·cm⁻³,

高于 PYX(1.757 g·cm⁻³)和 HNS(1.74 g·cm⁻³),生成焓是 HNS 的 2.5 倍,是 PYX 的 4.5 倍^[7],拥有更高的爆轰性能。整体上看,TKX-55 的相关性质优于常见的耐热含能材料,因此 TKX-55 有很好地应用前景^[8]。

然而,目前对 TKX-55 热分解机理的研究比较匮乏,且 TKX-55 属于含能共晶(其晶胞内含有有机溶剂 DIO)。为此,本研究采用分子动力学模拟对其热分解行为进行了分析。分子动力学方法已被广泛应用于含能化合物的热分解过程分析,例如, Wen 等^[9]利用类似的模拟比较研究了 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)、环四亚甲基四硝胺(HMX)和季戊四醇四硝酸酯(PETN)的热分解机理;Chen 等^[10]进行了类似的模拟,揭示了 HNS 的热分解机制。因此,采用分子动力学(MD)模拟方法,对 TKX-55 和 DIO 的热解机制分别进行了探索,研究溶剂组分对含能组分的影响,研究结果有助于理解 TKX-55 和其他高耐热性含能化合物的高耐热性的本质并指导新型耐热炸药的设计。

2 方法

采用 MD 模拟研究 TKX-55 的热解机制。由于 BTNPBO 不能单独形成稳定的晶体结构,需要与溶剂

收稿日期: 2021-03-31; 修回日期: 2021-04-29

网络出版日期: 2021-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助(21875227)

作者简介: 霍星宇(1995-),女,研究生,主要从事含能材料热分解研究。e-mail: 1587696104@qq.com

通信联系人: 苟瑞君(1968-),女,教授,主要从事爆炸力学和弹药工程研究。e-mail: grjzsh@163.com

张朝阳(1971-),男,研究员,主要从事计算含能材料学研究。

e-mail: chaoyangzhang@caep.cn

引用本文: 霍星宇, 苟瑞君, 张朝阳. TKX-55 与二氧六环热解机理的分子动力学[J]. 含能材料, 2022, 30(1):20-33.

HUO Xing-yu, GOU Rui-jun, ZHANG Chao-yang. Molecular Dynamics Study on the Pyrolysis Mechanisms of TKX-55 and Dioxane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(1):20-33.

DIO 结合形成稳定共晶结构,因此,建立了 TKX-55 和纯溶剂组分 DIO 两种超晶胞结构,将 TKX-55 的晶胞沿 a, b, c 轴扩大为 $6 \times 4 \times 2$ 的超晶胞,该模型中含有 48 个 BTNPBO 分子,144 个 DIO 分子;将 DIO 晶胞扩大为 $5 \times 2 \times 3$ 的超晶胞,含有 60 个 DIO 分子。分子结构和超晶胞结构分别如图 1 和图 2 所示。

所有模拟都使用 LAMMPS(大规模原子分子并行模拟器)软件包^[11]和 ReaxFF-Ig(反应力场, Reactive Force Field-Low Gradients)力场^[12]来完成。ReaxFF-Ig 力场是在 ReaxFF^[13]力场的基础上进行了校正,且被研究者广泛应用^[14, 15]。所选用力场对模型的适用性验证结果如表 1 所示,相对误差均小于 5%,符合计算要求。采用程序升温 and 恒温方式进行 MD 模拟。TKX-55 的程序升温过程中包含了 5 个不同的升温速率,分别是 $5, 10, 16, 25, 50 \text{ K} \cdot \text{ps}^{-1}$, 升温范围为 $300 \sim 3500 \text{ K}$, 对应的模拟时间分别为 640, 320, 200, 128, 64 ps。恒温时选取 4 个温度,分别为 2000, 2500, 3000, 3500 K, 模拟时间分别为 400, 200, 100, 100 ps。DIO 模拟的恒温温度与 TKX-55 一致,但加热时间均为 400 ps;而程序升温选择 $50 \text{ K} \cdot \text{ps}^{-1}$ 。所有模拟的时间步长都是 0.1 fs,且采用等温等压(NPT)系综在 300 K 条件下对 TKX-55 和 DIO 的超晶胞进行 5 ps 的弛豫过程,以消除残余应力。图 3 展示了 NPT 过程中 TKX-55 和 DIO 体系的密度变化趋势。随后采用正则系综(NVT)对弛豫后的模型进行动力学模拟。后期处理模拟结果时使用了 OVITO(Open Visualization Tool)软件对分子结果和晶胞结构进行可视化分析^[16];使用 VARxMD 软件观察了反应过程的细节变化^[17];使用 FORTRAN 语言编写的程序用于分析反应过程中生成的团簇和超晶胞内的分子反应过程^[18]。上述分析手段已大量应用于含能材料的热分解过程分析中^[19-20]。此外,本文中团簇是指分子量(MW)大于初始反应物分子的结构,最大团簇定义为体系中出现的分子量最大的结构。

表 1 TKX-55 和 DIO 弛豫后的晶胞参数和实验测得的晶胞参数的比较

Table 1 Comparisons of the experimental and simulated lattice parameters of TKX-50 and DIO

compounds	method	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / (^\circ)$	$\beta / (^\circ)$	$\gamma / (^\circ)$	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	relative error / %
TKX-55	ReaxFF-Ig	39.91	30.85	33.07	98.63	99.92	91.64	1.66	2.1
	Exp.	40.19	31.07	33.30	98.63	99.92	91.64	1.63	
DIO	ReaxFF-Ig	23.16	18.56	17.64	90.00	99.63	90.00	1.17	3.1
	Exp.	22.92	18.37	17.45	90.00	99.63	90.00	1.21	

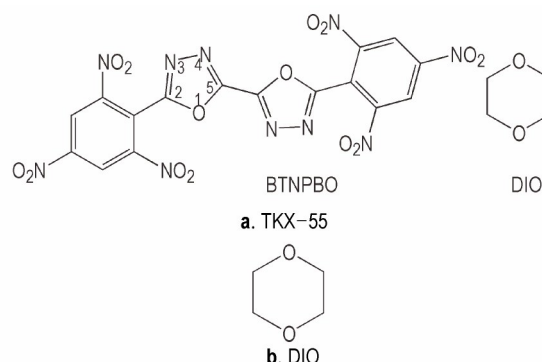


图 1 TKX-55(a)和DIO(b)的分子结构

Fig.1 Molecular structures of TKX-55 (a) and DIO (b)

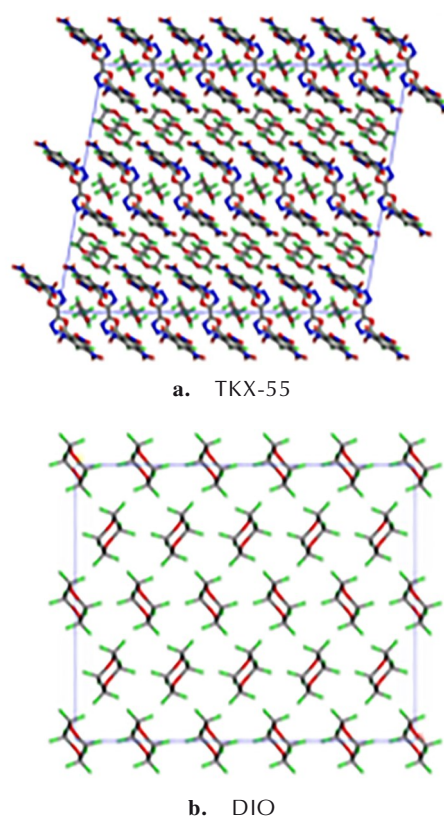


图 2 TKX-55 和 DIO 的超晶胞模型

Fig.2 Supercrystal cell models of TKX-55 and DIO

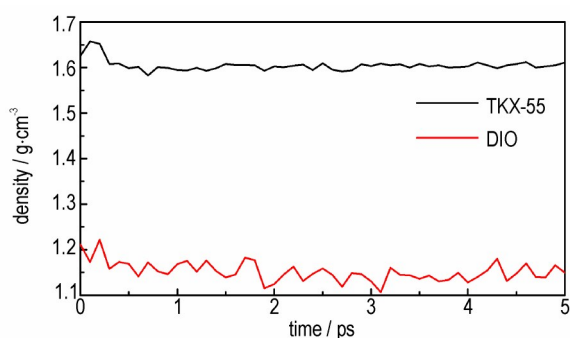


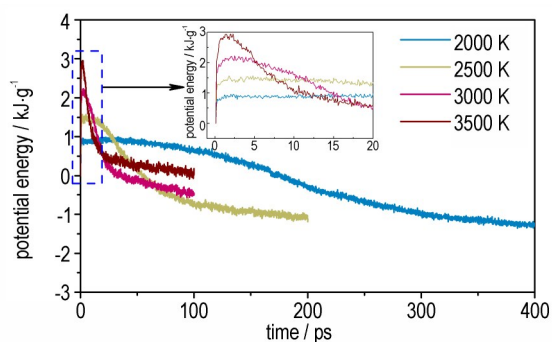
图3 TKX-55和DIO体系NPT过程中密度的演化趋势

Fig.3 Evolution trend of density in NPT process of TKX-55 and DIO systems

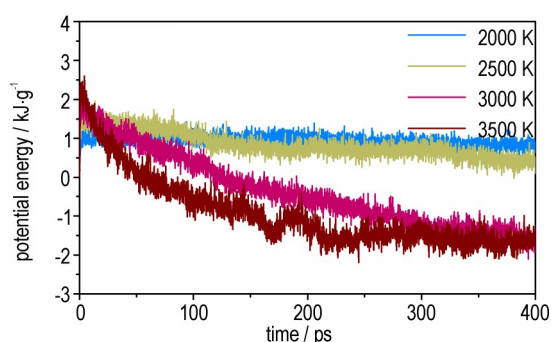
3 结果与讨论

3.1 势能演化

含能材料的热分解导致势能发生变化,而势能的变化代表了含能材料热分解的程度和强度。图4是TKX-55和DIO的势能变化趋势。在热刺激下,TKX-55内发生热分解反应,表现为先吸热后放热两个过程。从图4a中可以看出,恒温条件下,TKX-55的势能先快速上升后下降,最终趋于平衡。势能上升过程体系内吸热速率大于放热速率,热量快速积聚。当势



a. TKX-55



b. DIO

图4 TKX-55和DIO的势能演化

Fig.4 The potential energy evolution of TKX-55 and DIO

能达到最大值时体系内开始剧烈的分解反应,随后势能开始下降。图4b是纯DIO体系在恒温下的势能变化,总体变化趋势与图4a一致,但表现出对温度更强的依赖性,即较低温度下(2000 K和2500 K)放热量较少,较高温度下(3000 K和3500 K)放热量增加。图5展示了TKX-55和DIO在100 ps时刻的放热量变化趋势,从图5中可以发现随温度升高DIO的放热量大幅增加,而TKX-55的放热量少量增加。这说明DIO分子在较高温度下反应更剧烈,高温加快了DIO的分解。

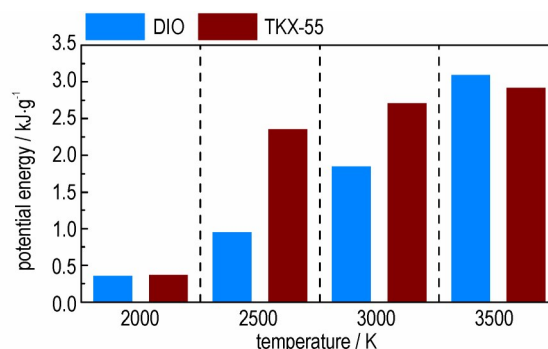


图5 不同温度下,100 ps时刻TKX-55体系和纯DIO体系内的放热量

Fig.5 Heat release in TKX-55 and pure DIO systems at 100 ps at different temperatures

另外,TKX-55和DIO在升温速率为 $50 \text{ K}\cdot\text{ps}^{-1}$ 的势能变化如图6所示。从图6中可以发现,DIO的势能随温度不断上升,体系吸收热量。热量积聚的过程中虽有少量的分解反应存在,但是主要以吸热反应为主,吸热速率大于放热速率。而TKX-55的势能随温度上升到最大值(时间为51.5 ps,温度为2575 K)后开始下降。这表明,高温更容易使DIO发生分解反应,且在低温时BTNPBO的存在增加了DIO的放热量。

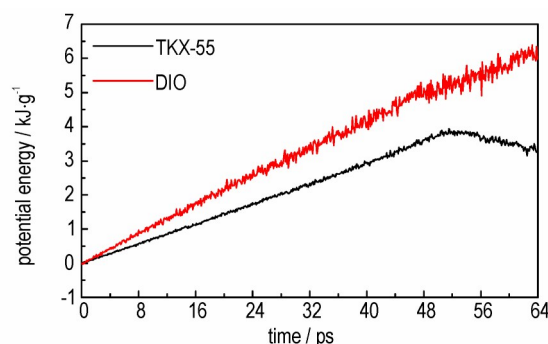


图6 TKX-55和DIO在 $50 \text{ K}\cdot\text{ps}^{-1}$ 程序升温下的势能演化

Fig.6 Potential energy evolution of TKX-55 and DIO at the heating rate of $50 \text{ K}\cdot\text{ps}^{-1}$

3.2 初始分解反应

为了更加详细了解 BTNPBO 对 DIO 热分解的影响,以 P 表示 TKX-55 和纯 DIO 体系内反应物分子的数量百分比的演化趋势,其在程序升温 and 恒温下的变化趋势如图 7 所示。从图 7a 中可以发现,TKX-55 体系内的 DIO 分子在反应结束时接近于 0 (实际存在 0.7%),而纯 DIO 体系内的 DIO 分子还有大约 15% 未参与反应。这说明 BTNPBO 与 DIO 之间有化学反应的发生,或者说 BTNPBO 的分解产物与 DIO 发生了化学反应。图 7b~图 7e 中可以发现,温度越高反应物更早参与反

应。2000 K 下 400 ps 时刻的纯 DIO 体系内仍有 75% 的 DIO 分子未参与反应,而 TKX-55 内仅有 2%; 2500 K 下 200 ps 时刻的纯 DIO 体系内仍有 8% 的 DIO 分子,TKX-55 体系内已经全部参与反应;在 3000 K 和 3500 K 下则全部参与反应。总体上,DIO 分子在纯 DIO 体系内参与反应的时间是其在 TKX-55 体系内的 2 倍左右。

以恒温 3500 K 为示例展示 DIO 分子在 TKX-55 和纯 DIO 内的存在情况,如图 8 所示。从图 8 中可以看到,TKX-55 体系内 DIO 分子在 6 ps 时刻有很少部分

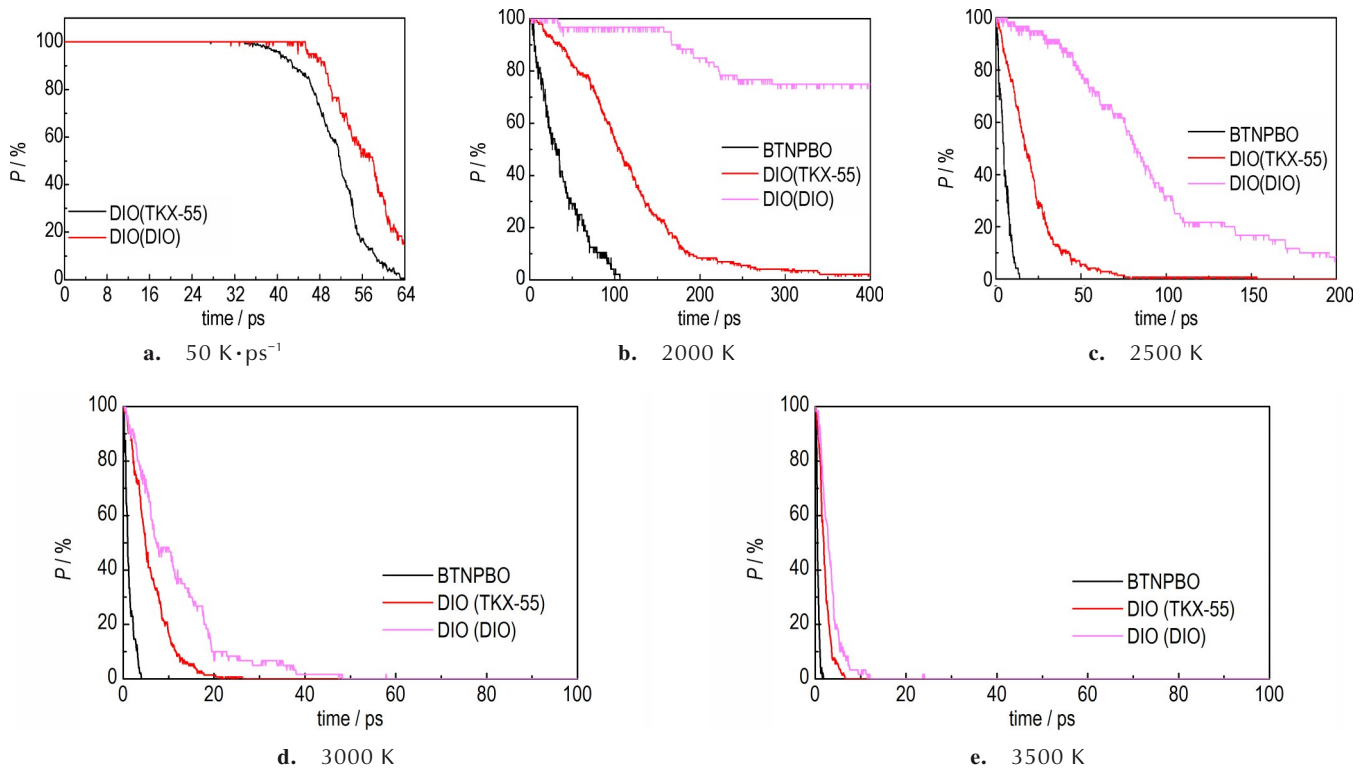


图 7 TKX-55 和 DIO 在 (a) $50 \text{ K} \cdot \text{ps}^{-1}$ 程序升温 and (b-e) 恒温下分子百分数的演化

Fig.7 Molecular percentage evolution of TKX-55 and DIO at (a) the heating rate of $50 \text{ K} \cdot \text{ps}^{-1}$ and (b-e) constant temperature

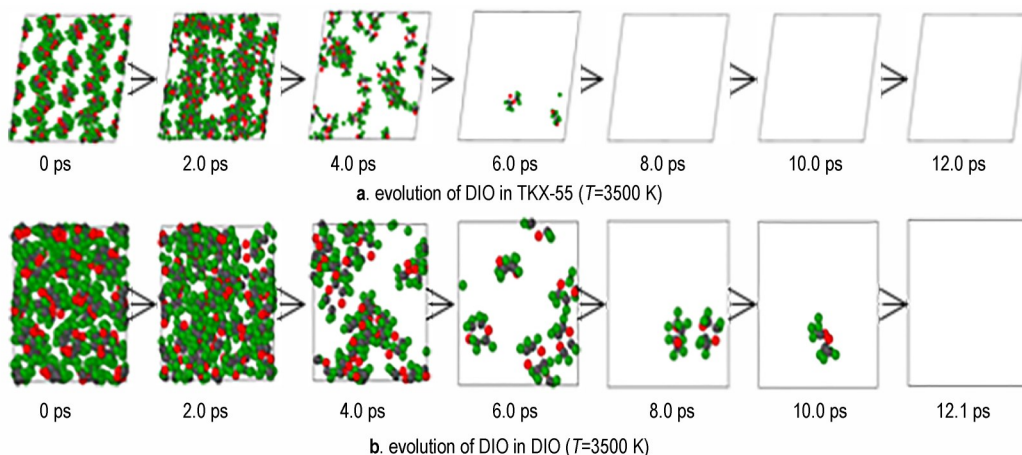


图 8 TKX-55 和 DIO 体系内 DIO 分子不同时刻下存在的状态

Fig.8 Status of DIO molecules at different moments in TKX-55 and DIO systems

存在, 随后全部消失即全部参与反应; 纯 DIO 体系内 DIO 分子在 12.1 ps 时刻已全部参与反应, 因此纯 DIO 体系内的 DIO 的分解速率小于 TKX-55。以上分析都证明了 BTNPBO 与 DIO 之间确有反应发生, 接下来对 BTNPBO 与 DIO 间的反应方式进行详细讨论。

表 2 是 TKX-55 恒温下的初始分解反应, 主要有两种方式: BTNPBO 自身的反应(反应(1)、反应(3)~(6)); BTNPBO 与 DIO 之间的氢转移(反应(2))。第一类反应中包含了多种反应类型, 分别为 BTNPBO 的二聚反应(反应(1))和分解反应(反应(3)~(6))。其中, 二聚反应生成的分子片段是后续团簇快速生长的基础条件。硝基解离是大多数含能材料热分解的初始步骤, 温度升高使硝基解离速率加快。从表 2 可知, 硝基解离是 BTNPBO 的主要初始分解路径之一, 通过分析

3500 K 下 TKX-55 超晶胞内分子运动轨迹可知, 促使 BTNPBO 发生硝基解离的位置为与 1,3,4-噁二唑互为邻位的硝基发生断裂, 如图 9 示。为验证上述结论, 使用 Gaussian09 软件包^[21] 在 B3LYP 泛函和 6-311G++(d,p) 水平上计算了 BTNPBO 内两个位置硝基的键解离能(BDE)^[22], 同时计算了 HNS 和六硝基联苯 HNBB 的 BDE, HNS、HNBB 和 BTNPBO 的 para-NO₂ 和 ortho-NO₂ 分别为 258.09, 224.99 kJ·mol⁻¹; 260.46, 220.79 kJ·mol⁻¹; 252.20, 231.80 kJ·mol⁻¹。可以发现, 3 种物质 para-NO₂ (与 1,3,4-噁二唑环互为对位的硝基) 的 BDE 均高于 ortho-NO₂ (与 1,3,4-噁二唑环互为邻位的硝基), 说明在初始反应中最有可能导致硝基解离的位置是与 1,3,4-噁二唑环互为邻位的 C—NO₂ 键断裂。

表 2 2000, 2500, 3000 K 和 3500 K 的恒温温度下, TKX-55 在反应初期发生的主要反应

Table 2 Main reactions of TKX-55 at the initial stage of reaction at constant temperatures of 2000, 2500, 3000 K and 3500 K

temperature / K	time / ps	frequencies	reaction
2000	2.7-53.6	3	$2C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_{32}H_8O_{28}N_{20}$ (1)
	4.7-44.8	6	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_5O_{14}N_{10} + C_4H_7O_2$ (2)
	4.7-18.5	4	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_7H_2O_6N_4 + C_9H_2O_8N_6$ (3)
	15.8-15.8	1	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_{16}H_4O_{12}N_9 + NO_2$ (4)
2500	1.0-8.8	9	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_5O_{14}N_{10} + C_4H_7O_2$ (2)
	2.0-4.2	3	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_7H_2O_7N_3 + C_9H_2O_7N_7$ (5)
	8.3-8.3	1	$2C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_{32}H_8O_{28}N_{20}$ (1)
	10.9-10.9	1	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_{16}H_4O_{12}N_9 + NO_2$ (4)
3000	0.3-3.1	6	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_5O_{14}N_{10} + C_4H_7O_2$ (2)
	0.3-1.3	3	$2C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_{32}H_8O_{28}N_{20}$ (1)
	0.4-3.3	7	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_{16}H_4O_{12}N_9 + NO_2$ (4)
	1.5-1.6	2	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_7H_2O_7N_3 + C_9H_2O_7N_7$ (5)
3500	0.2-1.1	12	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_{16}H_4O_{12}N_9 + NO_2$ (4)
	0.3-1.1	3	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_7H_2O_6N_5 + C_9H_2O_8N_5$ (6)
	0.5-0.5	1	$2C_{16}H_4O_{14}N_{10} \rightarrow C_{32}H_8O_{28}N_{20}$ (1)
	0.6-1.0	2	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_5O_{14}N_{10} + C_4H_7O_2$ (2)

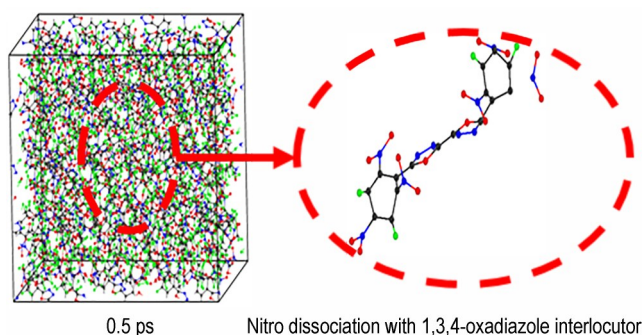


图 9 0.5 ps 时刻 BTNPBO 内硝基解离的位置

Fig.9 The dissociation position of the nitro group in BTNPBO at 0.5 ps

除硝基解离外, 分解反应中还包括反应(3)、(5)、(6), 根据分子结构和键连信息, 判断发生断键的位置在 BTNPBO 的 1,3,4-噁二唑环上。反应(3)、(5)、(6) 分别断裂的位置为 C(2)—O(1) 键和 N(3)—N(4) 键、C(5)—O(1) 键和 C(2)—N(3) 键、C(2)—O(1) 键和 C(5)—N(4) 键。为了确认 BTNPBO 分子发生热分解反应时触发键的类型, 对不同升温速率下 TKX-55 中 BTNPBO 发生分解的反应进行分析, 如表 3 所示。从表 3 可以发现, 程序升温的反应方式比恒温加热多了几种分解方式, 如反应(7)~(10)所示, 体现了 1,3,

4-噁二唑更多的开环反应方式。反应(7)的断键方式为O(1)—C(2)和C(2)—N(3),反应(9)的断键方式为O(1)—C(5)和C(5)—N(4),反应(8)和反应(10)都有小分子N₂生成,包含了三种断键方式,分别是在反应(7)和反应(9)的基础上断C(5)—N(4)和C(2)—N(3)键。从分子结构上看,DPO的分子结构与BTNPBO具有很大的相似性,BTNPBO比DPO多一个1,3,4-噁二唑五元环,Wang^[23-24]和Whelan^[25]等都对DPO进行了一系列研究,发现DPO的触发键可能是C—O键、C—NO₂键和N—N键。综上,可以发现,1,3,4-噁二唑的开环反应和1,3,5-三硝基苯上的硝基解离是BTNPBO的初始反应,与实验对于TKX-55触发键的认识一致^[26]。因此,1,3,4-噁二唑的开环反应作为触发反应得到了证实。

另外,通过指纹图和Hirshfeld面来了解TKX-55单晶胞内分子间的相互作用,如图10a~图10c所示。TKX-55晶胞内O...H键所占总弱相互作用比例为

44.1%,表明TKX-55内氢键的主要形式是O...H键。图10d展示了TKX-55内氢键的作用方式,可以看到,有BTNPBO分子内的氢键和BTNPBO与DIO分子间的氢键两种方式。BTNPBO分子内氢键距离为2.38 Å, BTNPBO与DIO分子间氢键距离为2.55 Å。Bu等^[27]在关于氢键的介绍中提到,氢键供受体之间原子距离在2.2~3.2 Å属于弱氢键。显然,在TKX-55内BTNPBO和DIO之间有弱氢键相互作用,使TKX-55拥有较稳定的结构。

分析BTNPBO和DIO间的反应有利于进一步了解BTNPBO对DIO分解的影响方式。表4统计了BTNPBO与DIO之间不同反应发生的次数和时间段。从表4可以发现,较低温度(2000 K和2500 K)下,BTNPBO和DIO之间的反应方式以氢转移反应(反应(2))为主,生成了较BTNPBO更大的分子(C₁₆H₅O₁₄N₁₀)和C₄H₇O₂;较高温度下(3000 K和3500 K)下,BTNPBO和DIO之间的反应方式较多,除了氢转移外还有

表 3 不同升温速率下TKX-55中BTNPBO的分解反应

Table 3 Decomposition of BTNPBO in TKX-55 at different heating rates

heating rate /K·ps ⁻¹	time / ps	frequencies	reaction
5	228.2-347.1	3	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₇ (7)
	245.1-337.2	4	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₅ +N ₂ (8)
	315.4-364.2	2	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₅ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₅ (6)
	391.3-391.3	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₇ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₇ N ₇ (5)
10	134.2-186.2	3	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₇ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₇ N ₇ (5)
	135.7-193.4	3	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₇ (7)
	150.0-188.8	2	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₇ N ₅ +C ₉ H ₂ O ₇ N ₅ (9)
	157.1-157.4	2	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₅ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₅ (6)
	158.5-185.6	2	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₅ +N ₂ (8)
	161.9-161.9	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₄ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₆ (3)
	189.9-189.9	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₇ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₇ N ₅ +N ₂ (10)
16	80.20-130.0	4	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₇ (7)
	95.60-95.60	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₇ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₇ N ₅ +N ₂ (10)
	106.3-106.3	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₄ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₆ (3)
	107.9-107.9	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₇ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₇ N ₇ (5)
	113.0-113.0	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₅ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₅ (6)
	113.2-113.7	2	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₅ +N ₂ (8)
25	56.20-89.10	2	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₇ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₇ N ₇ (5)
	57.30-89.40	3	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₅ +N ₂ (8)
	78.30-78.30	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₄ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₆ (3)
	79.50-79.50	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₅ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₅ (6)
50	37.60-37.60	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₇ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₇ N ₇ (5)
	40.50-46.20	3	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₅ +N ₂ (8)
	41.80-44.90	2	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₄ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₆ (3)
	47.00-47.00	1	C ₁₆ H ₄ O ₁₄ N ₁₀ →C ₇ H ₂ O ₆ N ₃ +C ₉ H ₂ O ₈ N ₇ (7)

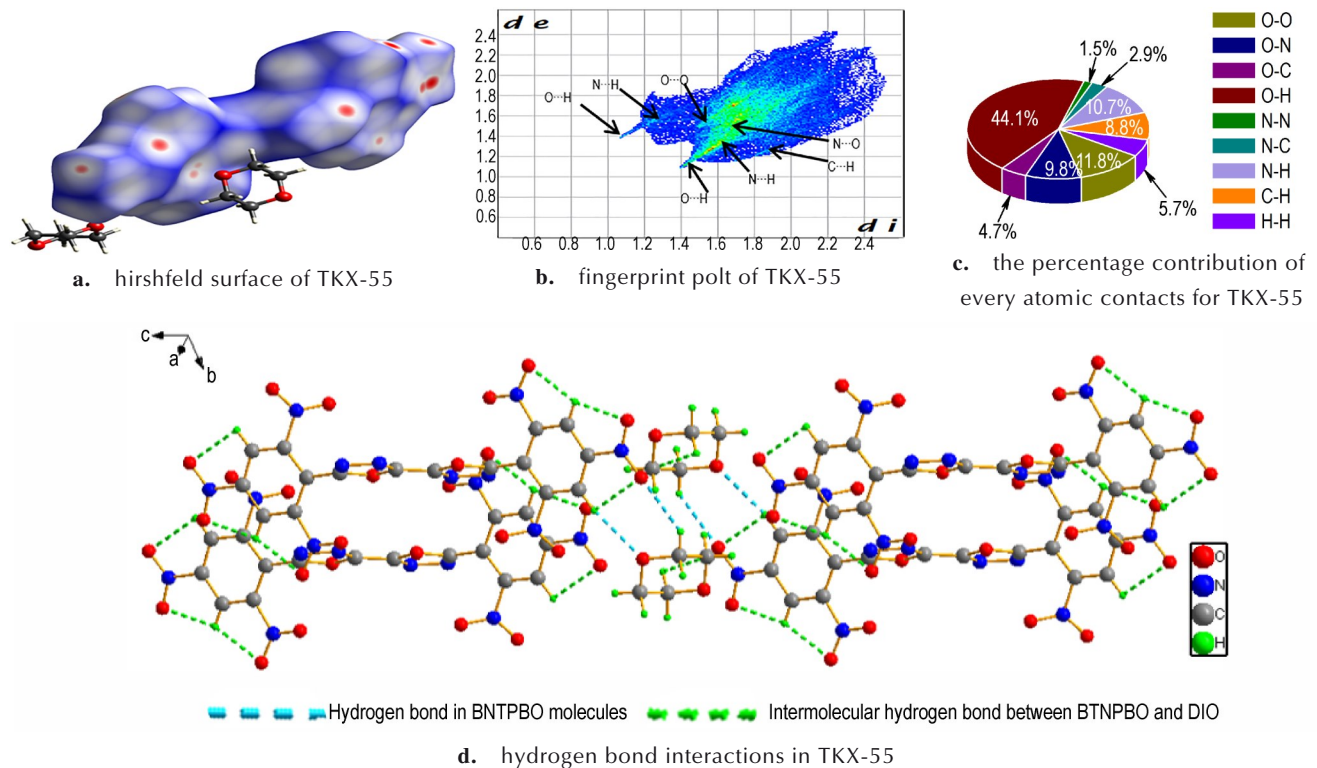


图 10 TKX-55 内溶剂组分之间的相互作用和含能组分

Fig.10 Interactions between solvent component and energetic component in TKX-55

表 4 2000, 2500, 3000 和 3500 K 的恒温温度下, TKX-55 体系内 BTNPBO 与 DIO 的化学反应的次数和时间

Table 4 The number and time of chemical reactions between BTNPBO and DIO in TKX-55 system at constant temperatures of 2000, 2500, 3000 and 3500 K

temperature / K	time / ps	frequencies	Reaction
2000	4.7-44.8	6	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_5O_{14}N_{10} + C_4H_7O_2$ (2)
2500	1.0-8.8	9	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_5O_{14}N_{10} + C_4H_7O_2$ (2)
	0.2-0.2	1	$2C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{36}H_{16}O_{30}N_{20}$ (11)
	0.3-3.1	6	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_5O_{14}N_{10} + C_4H_7O_2$ (2)
	0.9-0.9	1	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{20}H_{12}O_{16}N_{10}$ (12)
3000	0.6-0.6	1	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_4O_{13}N_{10} + C_4H_8O_3$ (13)
	1.1-1.1	1	$2C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{32}H_9O_{28}N_{20} + C_4H_7O_2$ (14)
	2.1-2.1	1	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_5O_{14}N_8 + C_4H_7O_2 + N_2$ (15)
	2.2-2.2	1	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_4O_{13}N_{10} + C_4H_7O_2 + OH$ (16)
	0.3-0.3	1	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_4O_{15}N_{10} + C_4H_8O$ (17)
	0.4-0.5	2	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{20}H_{12}O_{16}N_{10}$ (12)
	0.4-0.4	1	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_4O_{13}N_9 + C_4H_8O + NO_2$ (18)
3500	0.4-0.4	1	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{20}H_{12}O_{16}N_8 + N_2$ (19)
	0.6-1.0	2	$C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_5O_{14}N_{10} + C_4H_7O_2$ (2)
	1.2-1.2	1	$C_{16}H_3O_{14}N_{10} + C_{16}H_4O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_2H_3O_2 + C_2H_4 + C_{32}H_8O_{26}N_{19} + NO_2$ (20)

其他反应(反应(11)~(20)),其中反应(11)和反应(12)属于聚合反应,反应(13)和反应(17)发生氧转移,反应(15)、(16)和反应(18)~(20)都生成了较大的团簇片段和小分子片段(如 NO_2 、 OH 、 N_2 等)。反应(14)同样属于氢转移,是发生在两个BTNPBO分子和

一个DIO分子之间的氢转移。值得注意的是,氢转移的反应在所有反应中发生的次数最多,产物之一为 $C_4H_7O_2$,这一发现在后面有详细介绍。

纯DIO体系在不同温度下在DIO内发生的反应主要有4种方式,即 $C_4H_8O_2 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_4O_2$ (21);

$C_4H_8O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2CH_2O$ (22); $C_4H_7O_2 \rightarrow C_2H_3O_2 + C_2H_4$ (23); $C_4H_8O_2 + H \rightarrow C_4H_7O_2 + H_2$ (24)。前三个均为 DIO 的开环反应, 第四个反应生成了稳定小分子产物 H_2 , 温度升高该反应发生的频率分别为 4、7、11、7, 说明温度升高使 DIO 的分解反应进行得更彻底, 放热量增加, 这一结果与势能变化相符。

另外, 还发现 TKX-55 体系内发生频次最高的反应内包含 $C_4H_7O_2$ 分子的分解反应, 这一点需要深入探讨。 $C_4H_7O_2$ 在不同恒温条件下发生分解反应的频次为 22、29、20、26。可以发现, 温度升高与反应频次总体上无明显关联性。 $C_4H_7O_2$ 分子在体系中先生成后分解, 主要通过以下方式生成: $C_4H_8O_2 + OH \rightarrow C_4H_7O_2 + H_2O$ (25); $C_4H_8O_2 + NO \rightarrow C_4H_7O_2 + HON$ (26); $C_4H_8O_2 + NO_2 \rightarrow C_4H_7O_2 + HO_2N$ (27); $C_{16}H_{14}O_{14}N_{10} + C_4H_8O_2 \rightarrow C_{16}H_{15}O_{14}N_{10} + C_4H_7O_2$ (28)。可以发现, 主要通过反应物 $C_4H_8O_2$ 与活性小分子的结合以及 BTNPBO 与 DIO 之间的氢转移生成。这四种反应在不同温度下发生的频次分别为 13、13、7、6; 12、11、3、9; 13、8、4、6; 8、6、4、2。随温度升高反应发生的频次有所下降, 且 DIO 吸附 OH 和 NO 的能力高于吸附 NO_2 和发生氢转移的能力。活性小分子与 DIO 反应生成其他小分子物质, 改变了 DIO 的分解路径, 使 DIO 的反应朝着势垒较低的方向进行, 同时也加快了 DIO 的分解速率。这一过程充分发挥了溶剂组分的吸附作用。

3.3 小分子产物演化

对重要的活性小分子分为不含 N 的小分子和含 N 小分子进行讨论, 如图 11 和图 12 所示。从图 11a~图 11c 可以发现, TKX-55 内的 H 和 OH 的量大于纯 DIO, 而 CH_2O 在纯 DIO 内的量远大于 TKX-55, 说明 TKX-55 内 DIO 吸附活性小分子后导致 CH_2O 的生成量减少, 同样也是分解路径改变的结果。图 11d 中 TKX-55 内 $C_4H_7O_2$ 的生成比纯 DIO 快, 同样说明 BTNPBO 与 DIO 之间氢转移是 TKX-55 内的初始分解反应。图 12 中 NO_2 的生成速率最大且最快, 这也证明了硝基解离是 BTNPBO 的初始反应之一。 NH_3 的生成速率最慢, 但在反应后期相对稳定的存在。其余小分子的变化趋势与 NO_2 一致。

随着反应进行, 中间产物最终变成稳定的小分子产物。图 13 展示了 3500 K 下 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 H_2 等小分子生成量的变化趋势, 图 14 展示了 3500 K 下, TKX-55 和 DIO 体系内稳定小分子产物的重量与体系总重量之比的演化。从图 13b 可以发现, DIO 体系内 CO_2 分子生成量最少且在反应结束时已经消失; 生成

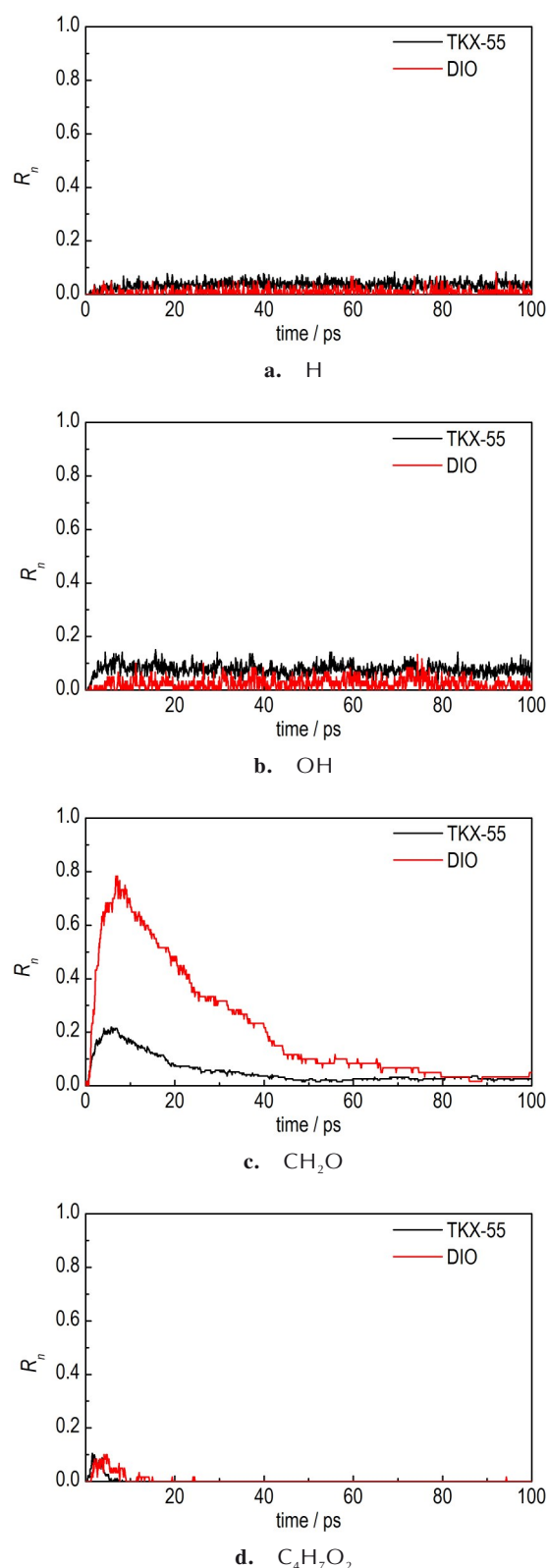


图 11 3500 K 下, TKX-55 和 DIO 体系内生成的不含 N 重要中间产物数与反应分子数之比的演化

Fig. 11 Evolution of the ratio of the number of important intermediates without N to the number of reactive molecules generated in TKX-55 and DIO systems at 3500 K

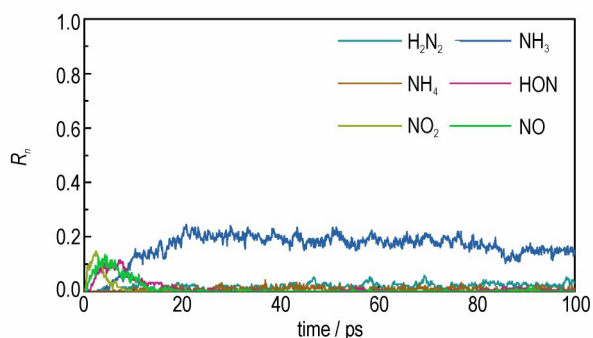
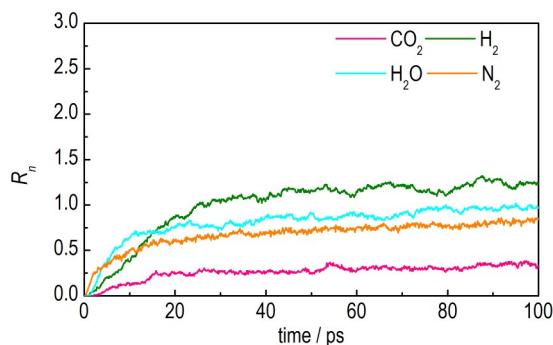
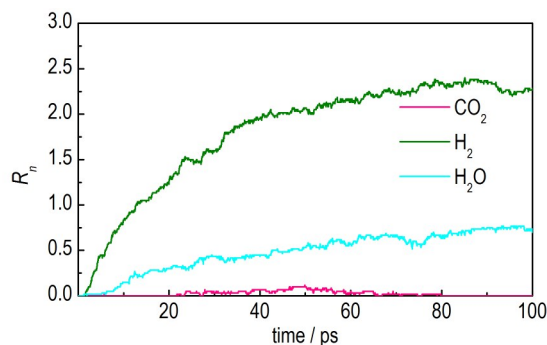


图12 3500 K下,TKX-55体系内生成的含N的重要中间产物数与反应分子数之比的演化

Fig.12 Evolution of the ratio of the number of important intermediates containing N to the number of reactive molecules generated in TKX-55 systems at 3500 K



a. TKX-55



b. DIO

图13 3500 K下,TKX-55和DIO体系内稳定小分子产物数与反应物分子数之比的演化

Fig.13 Evolution of the ratio of the number of stable small molecules to the reactant molecules in TKX-55 and DIO systems at 3500 K

H_2 的量最多且在反应结束前有达到平衡的趋势; H_2O 的生成量缓慢上升。图13a表明,TKX-55内4种小分子产物都趋于平稳上升后的个数大小顺序为 $H_2 > H_2O > N_2 > CO_2$,同DIO体系一样的是生成的 H_2 最多 CO_2 最少,不同的是纯DIO内生成的 H_2 远大于TKX-55内生成的 H_2 。由于 N_2 只存在于TKX-55体系内, N_2 的生成量反映了BTNPBO的实际反应程度,其主要来源是硝

基解离后与其他分子反应产生以及1,3,4-噁二唑的开环反应生成。BTNPBO的存在降低了 H_2 的生成量,增加了 H_2O 和 CO_2 的生成量。图14中TKX-55内小分子产物的量大于DIO体系内的小分子产物。

升温速率为 $50 K \cdot ps^{-1}$ 时稳定小分子产物的数量与反应物分子个数之比的演化如图15所示。从图15

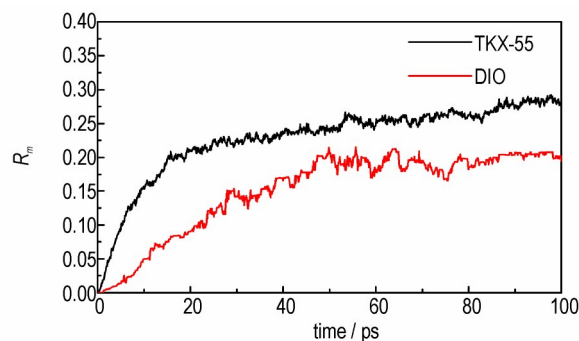
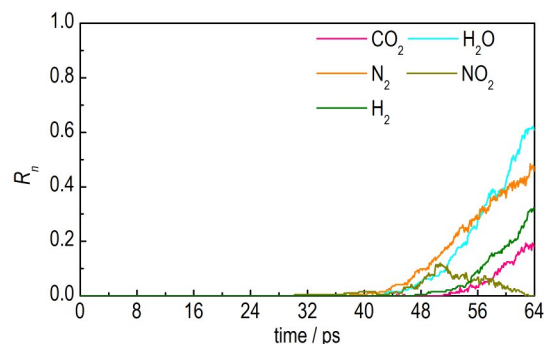
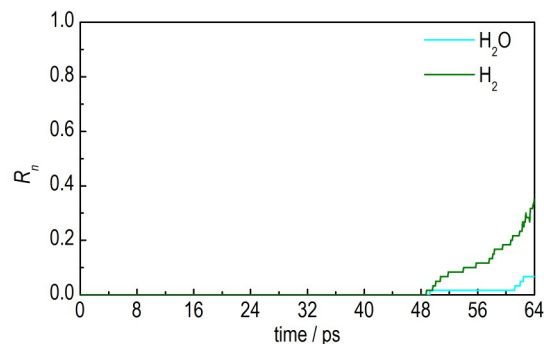


图14 3500 K下,TKX-55和DIO体系内稳定小分子产物的重量与体系总重量之比的演化

Fig.14 Evolution of the ratio of the weight of stable small molecule products to the total weight of the system in TKX-55 and DIO systems at 3500 K



a. TKX-55



b. DIO

图15 $50 K \cdot ps^{-1}$ 升温速率下,TKX-55和DIO体系内部分稳定小分子产物个数与反应物分子数之比的演化趋势

Fig.15 Evolution of the ratio of the number of stable small molecules to the reactant molecules in TKX-55 and DIO systems at the heating rate of $50 K \cdot ps^{-1}$

中看到 TKX-55 内产物种类多于 DIO, DIO 内只生成 H_2O 和 H_2 两种小分子产物, 且 H_2 的生成量大于 H_2O , 而 TKX-55 内 H_2O 的生成量大于 H_2 , 说明 TKX-55 中 DIO 吸附 OH 的能力大于吸附 H 的能力, 从而生成了更多的 H_2O 。TKX-55 内 N_2 的生成量少于 H_2O , CO_2 的数量最少, 这与恒温模拟结果一致。

图 16 展示了 TKX-55 在不同恒温下分子种类数的变化趋势。从图 16 中可以发现, 2000 K 下分子种类数上升速度最慢, 而温度不断升高分子种类数快速上升。由于中间产物的不稳定性, 分子种类数达到最大值后开始下降, 同样表现出对温度的依赖性。因此, 分解速率的大小和分子种类的变化都与温度有着必然的联系, 即高温会加快分解速率和分解程度。

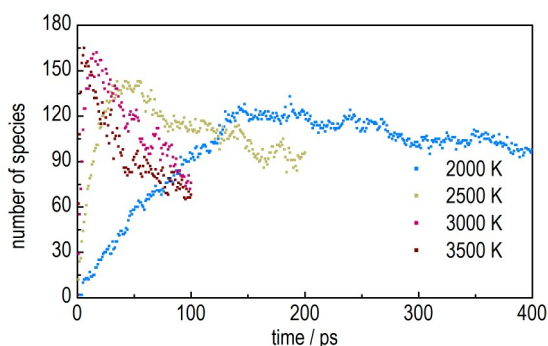


图 16 2000、2500、3000 K 和 3500 K 恒温条件下, TKX-55 内存在的分子种类数的演化

Fig.16 Evolution of the number of molecular species presented in TKX-55 at 2000, 2500, 3000 K and 3500 K

3.4 团簇演化

团簇在实验和理论上均已被证明可以作为某些炸药爆燃和爆炸的中间产物和(或)最终产物存在^[28]。实验观察表明, 团簇主要由碳组成, 含少量氮、氧、氢。团簇演化还会影响爆燃和爆轰反应持续时间, 是爆轰性能的重要指标之一。TKX-55 和 DIO 在恒温下团簇个数与反应物分子数之比的变化趋势如图 17 所示。这里对团簇的定义为 TKX-55 内分子量大于 BTNPBO 的分子, DIO 内的团簇被定义为分子量大于 DIO 的分子。从图 17a 可以发现, TKX-55 内团簇个数的波动比较大, 2500 K 下的团簇个数最多, 3000 K 和 3500 K 下团簇个数的最大值比较接近, 2000 K 下的团簇个数最大值小于其他三个温度, 团簇个数的变化趋势与温度的升高无明显相关性; 在图 17b 可以看到, DIO 在 2000 K 下生成团簇所需的时间较长, 且温度越高越早出现团簇。团簇个数的最大值与温度的升高有一定的相关性, 即温度越高团簇数量越大。另外可以看到

DIO 在 3500 K 下, 团簇个数达到最大值后开始下降, 这是由于在较高的温度下, 一些团簇分子不稳定而发生了分解。结合图 17a 和图 17b 发现, 纯 DIO 体系内较低温度下不易生成大量团簇, 而在 TKX-55 内则生成较多的团簇, 这说明 DIO 参与团簇生长的反应并起到了促进作用。

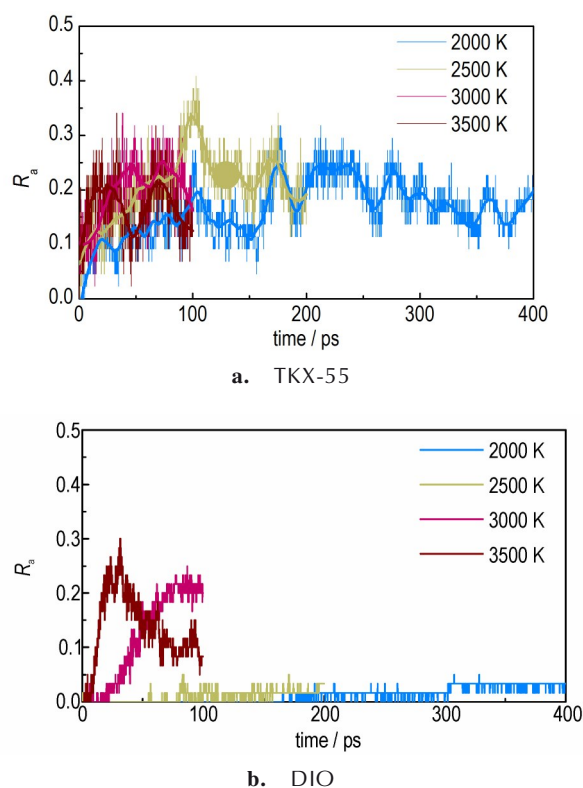


图 17 2000、2500、3000 K 和 3500 K 恒温温度下, TKX-55 和 DIO 内生成的团簇的个数与反应物分子数之比的演化

Fig.17 Evolution of the ratio of the number of clusters generated in TKX-55 and DIO to the number of reactant molecules at constant temperatures of 2000, 2500, 3000 K and 3500 K

图 18 展示了团簇重量与体系总重量之比的变化趋势。从图 18a 发现, 温度升高, 团簇占体系的重量比增大。2000 K 下团簇的重量比从模拟时间的后半段开始趋于平衡, 约占体系总重量的 30% 左右; 2500 K 下反应结束时团簇占体系的重量比约为 40%; 3000 K 和 3500 K 下反应结束时达到 50% 左右, 这很大程度上限制了分解反应的有效进行。图 18b 中 2000 K 和 2500 K 下团簇的重量百分比占体系的总重量不足 20%; 3000 K 下反应结束时约占 40%; 3500 K 下约为 70%。结合图 17b 发现, DIO 的团簇在高温下更容易生长且通过不同团簇之间的重新组合形成更大的团簇

分子。

不同升温速率下 TKX-55 内团簇个数与体系总分子数之比和团簇重量占比如图 19 所示。随着升温速率的升高, 团簇重量占比有所下降且个数占比的趋势与重量占比的趋势越来越接近并趋于吻合。团簇个数维持在一定范围内波动, 团簇重量在下降, 说明升温速率越大生成单个团簇的分子量越小。因此, 升温速率越小越有利于团簇的生长。

为了更好地证明团簇中的元素组成以及成键方式, 在不同恒温温度下, TKX-55 体系内不同种类键的

数量变化趋势如图 20 所示。从图 20 中可以发现, 温度升高, C—C、C—O、O—H、N—H 键的数量也随之增加。C—C 键的升高是团簇形成的主要原因, 大量含碳小分子产物不断聚集形成团簇。C—O 键的趋势为先上升后趋于平稳, 温度越高键的个数达到最大值的时间越短。O—H 键在四个恒温温度下的变化趋势均是先上升后下降, 它的形成主要使 H₂O 和 OH 的个数增加。N—H 键的总体趋势与 O—H 键类似。随着反应的进行, 键的个数下降的是 C—N 键和 N—O 键。在 BTNPBO 中 C—N 键主要有两种方式, 第一种为 1,

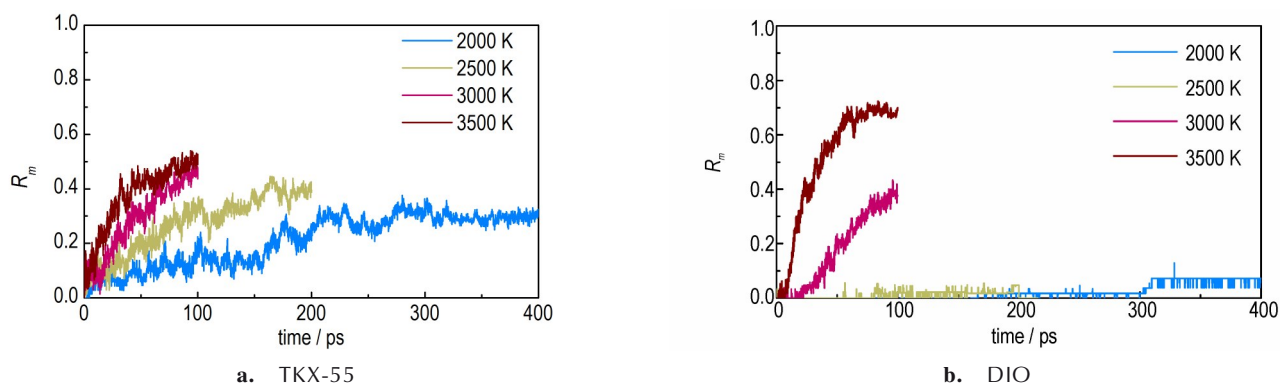


图 18 恒温下, TKX-55 和 DIO 内生成的团簇重量比的演化

Fig.18 Evolution of cluster weight ratios generated in TKX-55 and DIO at constant temperatures

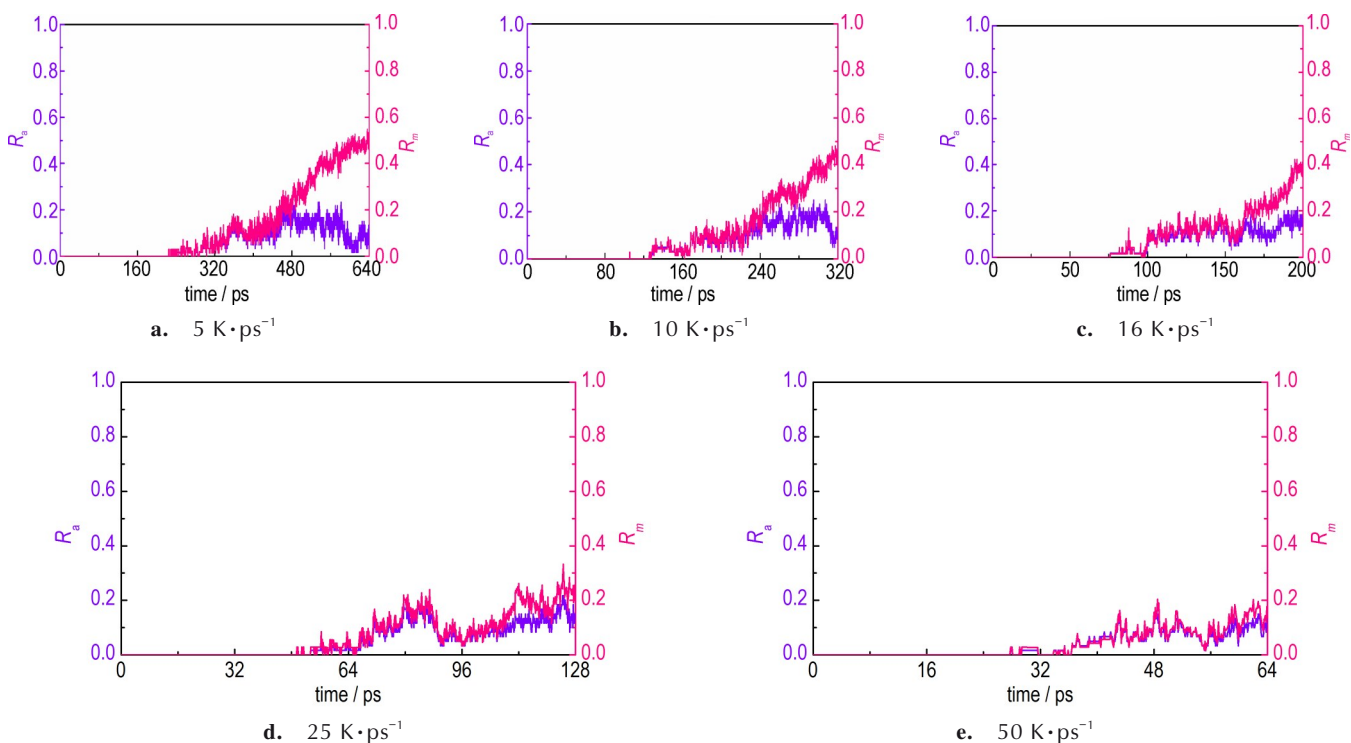


图 19 TKX-55 在不同升温速率下生成的团簇个数的变化趋势

Fig.19 Trend of the number of clusters generated in TKX-55 at different heating rates

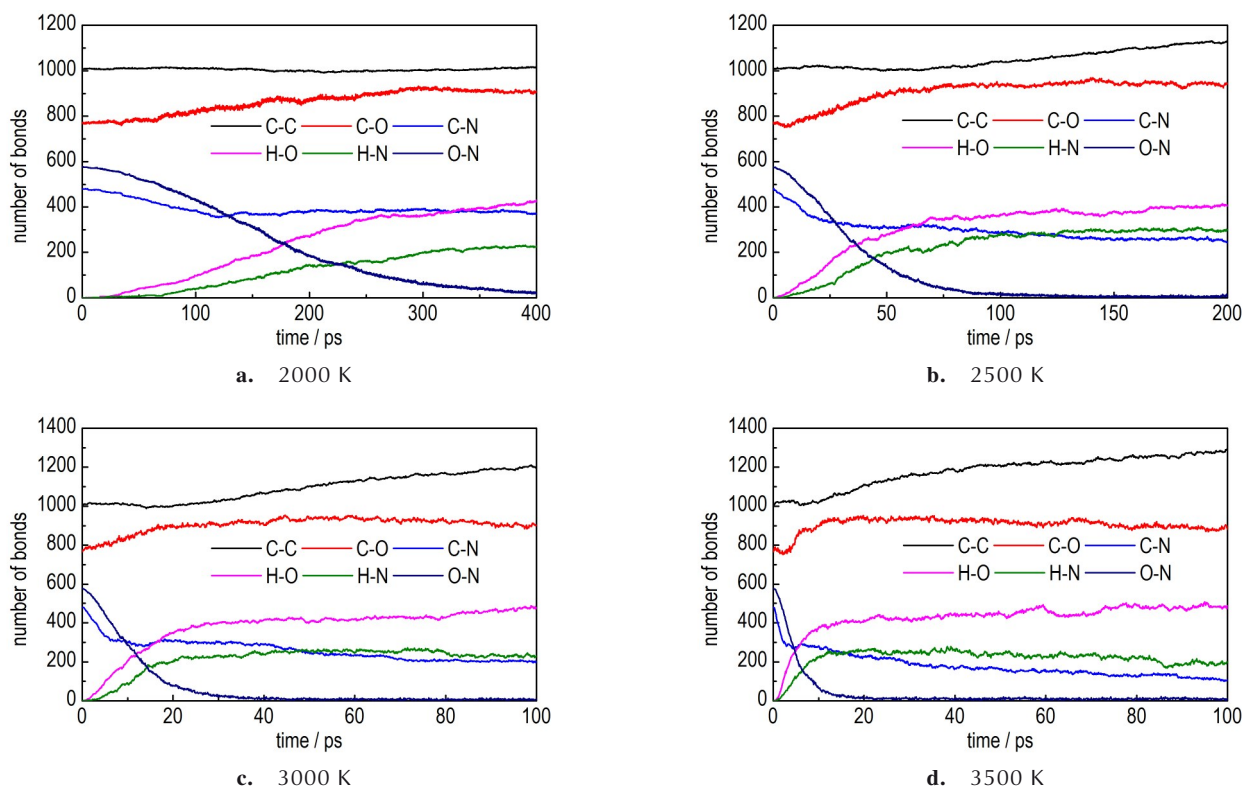


图 20 2000、2500、3000 K 和 3500 K 恒温温度下,TKX-55 内不同种类键的个数的演化

Fig. 20 Evolution of the number of different types of bonds in TKX-55 at constant temperatures of 2000, 2500, 3000 K and 3500 K

3,5-三硝基苯基上的 C—NO₂, 第二种为 1,3,4-噁二唑的五元环,这两种方式在前面的分析中已经被证明作为 BTNPBO 的初始反应而被断开,所以在反应开始时就逐渐下降。随后 C—N 的个数趋于平衡是因为断开的 C—N 会与体系内其他原子或分子重新组合形成新的分子。与 C—N 键不同的是,O—N 键在 BTNPBO 结构中存在于硝基中,从反应开始下降到反应结束时在体系内消失。随着反应的进行,NO₂ 作为活性小分子与其他产物结合被消耗,这也证明 NO₂ 和 NO 作为中间产物参与反应。

4 结论

基于 ReaxFF-Ig MD 模拟,研究了 TKX-55 和 DIO 体系在两种加热方式下的热分解过程。通过对势能、初始分解反应和团簇的分析,得到含能组分对溶剂组分热分解的影响以及 BTNPBO 分子热分解机理,并得出以下结论。

(1) 体系受热后发生化学反应从而导致体系内势能发生变化。恒温温度越高,TKX-55 势能的释放量越大,而纯 DIO 在低温下(2000 K 和 2500 K)放热量较

少,高温下(3000 K 和 3500 K)放热量明显增加。

(2) TKX-55 内 BTNPBO 的初始分解反应主要是 1,3,5-三硝基苯上与 1,3,4-噁二唑环互为邻位的硝基解离和 1,3,4-噁二唑的开环反应。其中,开环反应的断键方式为 C—O、C—N、N—N。升温速率的不同也会使初始分解反应发生变化,主要表现为 1,3,4-噁二唑环的断键方式不同。

(3) 纯 DIO 体系内初始分解主要是 DIO 的开环反应,而 TKX-55 中由于 BTNPBO 的存在且初始分解产生的活性小分子(以 OH、NO、NO₂ 等为主)被 DIO 吸附,从而改变了 DIO 的分解路径,导致稳定小分子产物生成量减少。因此,BTNPBO 的存在降低了 DIO 的分解程度,减少了活性小分子与 BTNPBO 生成的中间产物进一步反应,对 BTNPBO 的分解也起到了抑制作用。

(4) TKX-55 具有和其他耐热炸药一样的性质,即生成大量的团簇减少热释放以及降低分解速率,且 DIO 对团簇的生长起促进作用。

参考文献:

- [1] Kilmer E E. Heat-resistant explosives for space applications[J].

- Journal of Spacecraft and Rockets*. 1968, 5(10): 1216–1219.
- [2] Tang Y, He C, Imler G H, et al. Aminonitro groups surrounding a fused pyrazolotriazine ring: A superior thermally stable and insensitive energetic material[J]. *ACS Applied Energy Materials*. 2019, 2(3): 2263–2267.
- [3] Barker J. Thermally stable explosive system for ultra-high-temperature perforating[M]. 2013.
- [4] Zhang C, Xiong Y, Jiao F, et al. Redefining the term of “Co-crystal” and broadening its intention[J]. *Crystal Growth & Design*. 2019, 19(3): 1471–1478.
- [5] Wang G, Shi C, Gong X, et al. A theoretical study on the structure and properties of DPO (2, 5-dipicryl-1, 3, 4-oxadiazole) [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*. 2008, 869(1–3): 98–104.
- [6] Dacons J C, Sitzmann M E. Synthesis of 2, 4, 6-Trinitrophenyl derivatives of heterocyclic compounds[J]. *Journal Heterocyclic Chem*. 1977, 14: 1151–1155.
- [7] Klapötke T M, Witkowski T G. 5, 5'-bis(2, 4, 6-trinitrophenyl)-2, 2'-bi(1, 3, 4-oxadiazole) (TKX-55): Thermally stable explosive with outstanding properties [J]. *Chempluschem*, 2016, 81(4): 357–360.
- [8] Klapötke T M, Witkowski T G, Wilk Z, et al. Experimental study on the heat resistant explosive 5, 5'-bis(2, 4, 6-trinitrophenyl)-2, 2'-bi(1, 3, 4-oxadiazole) (TKX-55): The jet penetration capability and underwater explosion performance [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*. 2016, 13(4): 821–837.
- [9] Wen Y, Zhang C, Xue X, et al. Cluster evolution during the early stages of heating explosives and its relationship to sensitivity: A comparative study of TATB, beta-HMX and PETN by molecular reactive force field simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, 17(18): 12013–12022.
- [10] Chen L, Wang H, Wang F, et al. Thermal decomposition mechanism of 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrostilbene by ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(34): 19309–19318.
- [11] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19.
- [12] Liu L, Liu Y, Zybin S V, et al. Goddard I. ReaxFF-Ig: correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(40): 11016–11022.
- [13] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [14] Zhong K, Xiong Y, Zhang C. Reactive molecular dynamics insight into the influence of volume filling degree on the thermal explosion of energetic materials and its origin[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3–4): 201–215.
- [15] Hao W, Li G, Niu L, et al. Molecular dynamics insight into the evolution of Al nanoparticles in the thermal decomposition of energetic materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(19): 10783–10792.
- [16] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 015012.
- [17] Zhang C, Wen Y, Xue X. Self-enhanced catalytic activities of functionalized graphene sheets in the combustion of nitromethane: Molecular dynamic simulations by molecular reactive force field [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014, 6(15): 12235–12244.
- [18] Liu J, Li X, Guo L, et al. Reaction analysis and visualization of ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2014, 53: 13–22.
- [19] Huo X, Wang F, Niu L L, et al. Clustering rooting for the high heat resistance of some CHNO energetic materials [J]. *Fire Phys Chem*, 2021, 1(1): 8–20.
- [20] Hao W, Niu L, Gou R, et al. Influence of Al and Al₂O₃ nanoparticles on the thermal decay of 1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX): reactive molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(22): 14067–14080.
- [21] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, et al. Gaussian 09 (Revision D.01). 2009.
- [22] Rice B M, Sahu S, Owens F J. Density functional calculations of bond dissociation energies for NO₂ scission in some nitroaromatic molecules [J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 2002, 583(1–3): 69–72.
- [23] Wang G, Shi C, Gong X, et al. Packing structures and periodic band calculations on DPO (2, 5-dipicryl-1, 3, 4-oxadiazole) [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 169(1–3): 813–818.
- [24] Wang G, Gong X, Liu Y, et al. Looking for high energy density compounds applicable for propellant among the derivatives of DPO with —N₃, —ONO₂, and —NNO₂ groups[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(5): 943–952.
- [25] Whelan D J, Fitzgerald M R. The thermal decomposition of 2, 5-dipicryl-1, 3, 4-oxadiazole, near its ignition temperature: An isothermal DSC study [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1994, 12(4): 181–195.
- [26] Zhou J, Ding L, Bi F, et al. Research on the thermal behavior of novel heat resistance explosive 5, 5'-bis(2, 4, 6-trinitrophenyl)-2, 2'-bi(1, 3, 4-oxadiazole)[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 129: 189–194.
- [27] Bu R, Xiong Y, Wei X, et al. Hydrogen bonding in CHON-containing energetic crystals: A review [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(10): 5981–5997.
- [28] Zhang L, Zybin S V, van Duin A C, et al. Carbon cluster formation during thermal decomposition of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine and 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene high explosives from ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(40): 10619–10640.

Molecular Dynamics Study on the Pyrolysis Mechanisms of TKX-55 and Dioxane

HUO Xing-yu^{1,2}, GOU Rui-jun¹, ZHANG Chao-yang^{2,1}

(1. College of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to investigate the thermal decomposition mechanism of the energetic cocrystal TKX-55 and the effect of solvent component dioxane (1,4-dioxane, DIO) on the decay of the energetic component 5,5'-bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bis(1,3,4-oxadiazole) (BTNPBO), the molecular dynamics simulations on TKX-55 and pure solvent component DIO were carried out with the ReaxFF-Ig (Reactive Force Field-Low Gradients) force field. The results show that the initial decomposition reaction of TKX-55 includes the dimerization of energetic molecules, the hydrogen transfer between energetic and solvent components, the ring-opening reaction of 1,3,4-oxadiazole in energetic components, and the dissociation of nitro group. The dimerization reaction facilitates the rapid growth of the subsequent clusters, and the release of the heat and the stable small molecule products are restricted by the formation of a large number of clusters. It is one essential reason for the high heat resistance of TKX-55. For the pure solvent, the heat release and clustering are constrained at low temperatures; while enhanced at elevated temperatures. The main role of DIO molecules in TKX-55 is thought-to adsorb small reactive intermediates (such as OH, NO, NO₂, etc.) and thereby inhibit the decomposition of BTNPBO.

Key words: Heat-resistant materials; Energetic cocrystal; Thermal decomposition; Molecular dynamics; Clusters

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021067

(责编:王艳秀)