

文章编号: 1006-9941(2019)08-0644-08

# LLM-105 与高聚物黏结剂界面相互作用及力学性能的分子动力学模拟

郭蓉<sup>1</sup>, 杨志剑<sup>2</sup>, 段晓惠<sup>1</sup>, 裴重华<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 高聚物与 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)的界面相互作用直接影响 LLM-105 的表面包覆效果,在原子分子层次的作用模式和强度分析,有助于揭示界面相互作用的微观机制。采用分子动力学(MD)方法,模拟了氟聚物( $F_{2311}$ ,  $F_{2313}$ ,  $F_{2314}$ ,  $F_{2462}$ )和聚氨酯(Estane 5703)与 LLM-105 不同晶面的界面相互作用,分析了高聚物与 LLM-105 晶面的作用模式和强度,初步提出了高聚物黏结剂的筛选原则,并采用该原则筛选了一个新的高聚物——硝化细菌纤维素(NBC),同时模拟了其 LLM-105 晶面的相互作用。采用静态弹性常数分析法讨论了 6 种高聚物对 LLM-105 力学性能的影响。模拟结果表明,所选高聚物与 LLM-105 各晶面的结合能均为正值,结合强度从大到小的顺序为 LLM-105/NBC $\approx$ LLM-105/Estane 5703>LLM-105/ $F_{2313}$  $\approx$ LLM-105/ $F_{2314}$  $\approx$ LLM-105/ $F_{2311}$  > LLM-105/ $F_{2462}$ 。结合能最大的(1 0 1)晶面,在晶体中的显露面最小(0.39%),而结合能小的(0 2 0)和(0 1 1)晶面,其显露面却占了很大比例(二者之和>60%)。在界面相互作用中,范德华力均占据优势地位,远远超过静电相互作用。能与 LLM-105 发生强相互作用的高聚物应能同时提供氢键良给体和良受体。通过对有效各向同性模量和柯西(Cauchy)压值的分析得到,加入 NBC、Estane 5703 和  $F_{2462}$  对 LLM-105 力学性能有所改善, $F_{2311}$  和  $F_{2313}$  未有改善,而  $F_{2314}$  则有所下降。

**关键词:** 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105);高聚物;界面相互作用;力学性能

中图分类号: TJ55; O631.2\*1

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018349

## 1 引言

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)由美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室于 1995 年首次合成,晶体密度高( $1.913 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),安全性能好(对撞击、火花、摩擦和冲击波钝感),耐热性能优于多数高能炸药,其 DSC 放热峰值( $354 \text{ }^\circ\text{C}$ )与 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)几乎一致,做功能力介于 TATB 和环四亚甲基四硝胺(HMX)之间,能量比 TATB 高 15%,是 HMX 的 81%<sup>[1-2]</sup>。基于此,LLM-105 基复合炸药有望成为一种性能优越的钝感

高能炸药(IHE),受到各国含能材料研究者的高度关注<sup>[3-4]</sup>。

研究表明,高聚物黏结炸药包覆层的包覆度、均匀性和致密度会严重影响炸药的感度、力学性能和加工成型性<sup>[5-6]</sup>。研究发现 LLM-105 表面黏结性能差,包覆效果不好<sup>[7-8]</sup>,这无疑会对 LLM-105 的力学性能、成型性能、安全性能等产生影响。因此,选择合适的高分子黏结剂对制备性能优越的 LLM-105 基高聚物黏结炸药至关重要。

高聚物黏结炸药的力学性能主要取决于主体炸药本身性质<sup>[9]</sup>、黏结剂性质和界面相互作用<sup>[10-12]</sup>。Yu<sup>[13]</sup>等人采用分子动力学方法模拟了  $F_{2311}$ 、 $F_{2641}$ 、聚乙二醇(PEG)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)对 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)的力学性能、可塑性和结合能的影响,表明添加少量高聚物黏结剂可有效提升纯 TKX-50 的力学性能和可塑性。陶俊<sup>[14]</sup>等人采用分子动力学方法模拟了不同软硬段(3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(AMMO):3,3-二叠氮甲基氧丁环

收稿日期: 2018-12-13; 修回日期: 2019-02-19

网络出版日期: 2019-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助(11572270)和中国工程物理研究院化工材料研究所横向项目

作者简介: 郭蓉(1995-),女,硕士,主要从事含能材料计算与模拟研究。e-mail: guorong\_0501@126.com

通信联系人: 段晓惠(1970-),女,教授,主要从事材料计算与模拟研究。e-mail: duanxiaohui@swust.edu.cn

引用本文: 郭蓉, 杨志剑, 段晓惠, 等. LLM-105 与高聚物黏结剂界面相互作用及力学性能的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2019, 27(8):644-651.

GUO Rong, YANG Zhi-jian, DUAN Xiao-hui, et al. Molecular Dynamics Simulations for Interfacial Interactions and Mechanical Properties of LLM-105 with Polymers[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(8):644-651.

(BAMO))比例的含能黏结剂与六硝基六氮杂异戊烷(CL-20)的结合能以及作用方式,发现,含能黏结剂可有效地降低 $\epsilon$ -CL-20的刚性,增强延展性。高聚物黏结剂对LLM-105的包覆效果与二者之间的界面相互作用关联度很大,而这方面的研究尚未见报道。因此,本研究以LLM-105为主体炸药,选择5种高聚物黏结剂( $F_{2311}$ 、 $F_{2313}$ 、 $F_{2314}$ 、 $F_{2462}$ 、Estane 5703),模拟这些高聚物与LLM-105不同晶面的界面相互作用,分析影响界面结合强度的主要因素,初步建立LLM-105基配方中高聚物的筛选原则,并按该原则筛选得到一种新的聚合物——硝化细菌纤维素(NBC),模拟分析其与LLM-105各个晶面的相互作用,以验证筛选原则。此外,还模拟了以上6种高聚物对LLM-105力学性能的影响。研究结果可为LLM-105基配方中高聚物的筛选以及解决其表面包覆问题提供依据。

## 2 计算方法

### 2.1 真空中LLM-105晶体形貌预测方法

首先基于剑桥有机晶体数据库(CCDC)获取LLM-105的晶体结构数据(CCDC编号为YEKQAG),构建其晶胞模型。利用Materials Studio材料模拟平

台中的Forcite模块,对其进行结构优化。设置如下优化参数:Compass力场,“Fine”精度(能量收敛值 $4.186 \times 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),“Smart”方法,优化晶胞参数。采用Morphology模块中的附着能(AE)模型,对LLM-105晶体的真空形貌进行预测。

### 2.2 LLM-105与聚合物界面模型构建

研究不同高聚物与LLM-105各个晶面的界面作用,选择的高聚物包括系列氟聚合物( $F_{2311}$ 、 $F_{2313}$ 、 $F_{2314}$ 、 $F_{2462}$ )、聚氨酯Estane 5703以及后续根据聚合物筛选原则选择的NBC,其结构式见图1,端基以H原子饱和。

高聚物与LLM-105晶面相互作用模型的建立以 $F_{2311}$ 为例加以说明(见图2)。首先需根据聚合物的类型(均聚物、嵌段共聚物、无规共聚物)和聚合度构建聚合物链段,然后依据LLM-105基配方中高聚物的大致含量(质量比约5%)来计算所需链段数(5条),再按照高聚物的实验密度来构建聚合物层。将聚合物层与不同晶面组合即可得到双层界面模型,其中真空层的厚度为 $40 \text{ \AA}$ 。

### 2.3 分子动力学(MD)模拟方法

首选对所构建的界面模型进行分子力学优化,优

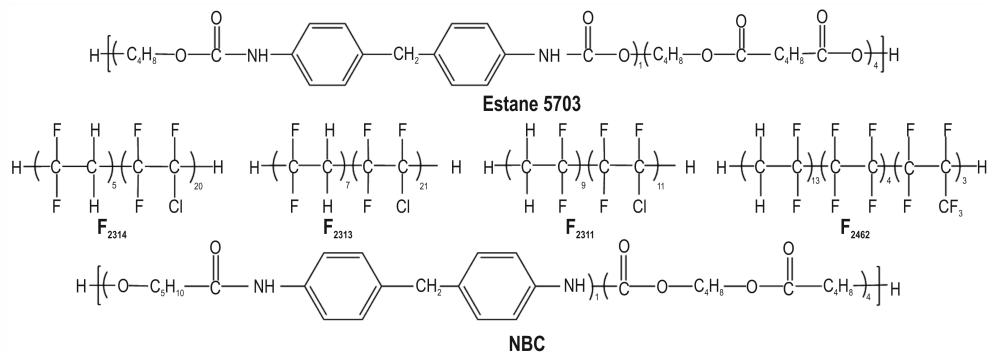


图1 高聚物黏结剂的分子结构式<sup>[11]</sup>

Fig.1 Molecular structures of polymer binders

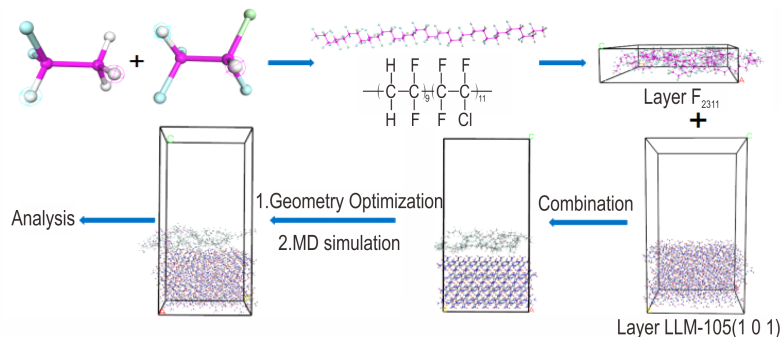


图2  $F_{2311}$ 与LLM-105界面作用的模型构建

Fig.2 Interfacial interaction model construction between  $F_{2311}$  and LLM-105

化参数设置同 2.1。基于优化后的界面模型进行正则系综(NVT)下的 MD 模拟。模拟参数设置:控温方法 Anderson, 积分步长 1.0 fs, 总模拟时间为 200 ps, Ewald 方法计算范德华和静电相互作用, 每隔 1000 步输出一帧, 最后一帧用来分析性能。为了模拟力学性能, 基于 NVT 模拟的最后一帧, 进行等温等压系综(NPT)下的 MD 模拟。除采用 Parrinello 方法控制压力外, 其它参数同 NVT 模拟。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 LLM-105 在真空中的晶体形貌

LLM-105 的空间群为  $P2_1/n$ , 单斜晶系。采用 Compass 力场优化前后的晶胞参数和相对误差列于表 1。从表 1 可以看出, 最大误差为  $b$  轴的 7.7%。究其原因可能是由于  $b$  轴方向主要为层与层之间的范德华力, 对这种非常弱的分子间相互作用的模拟, 要达到较高的准确度难度更大。总的来说, 模拟误差在可接受的范围之内。

表 1 模拟前后的晶胞参数及相对误差

Table 1 Cell parameters and relative error before and after simulation

cell parameters	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / (^\circ)$
exp.	5.716	15.850	8.414	101.041
calc.	6.097	14.629	8.384	105.863
$E_r/\%$	6.7	7.7	0.33	0.05

采用 Morphology 模块中的 AE 模型, 预测得到 LLM-105 在真空中的晶体形貌见图 3, 各个晶面的参数见表 2。模拟结果表明, LLM-105 的晶体形貌由 6 个独立晶面组成, 分别为  $(0\ 2\ 0)$ 、 $(0\ 1\ 1)$ 、 $(1\ 0\ \bar{1})$ 、 $(1\ 1\ 0)$ 、 $(1\ 1\ \bar{1})$ 、 $(1\ 0\ 1)$ , 其中最大显露面为  $(0\ 1\ 1)$ , 占总显露面的 35.72%, 其次是  $(0\ 2\ 0)$  (28.60%) 和  $(1\ 1\ 0)$  (20.07%)。显露面最小的是  $(1\ 0\ 1)$  面, 只占了 0.39%。不同晶面的表面化学和拓扑结构也各不相同 (见图 4)。从图 4 可以看出, 各个晶面的显露基团种类、密度、暴露程度以及晶面的台阶、扭折结构均不相同。由于各个晶面在化学组成和结构上的差异, 导致其附着能  $E_{\text{att}}$  也各不相同。比如晶面面积最小的晶面  $(0\ 2\ 0)$ , 其附着能  $E_{\text{att}}$  的绝对值为  $43.45\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其中静电能为  $14.78\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 范德华力  $28.67\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 该绝对值远小于晶面面积最大的  $(1\ 0\ 1)$  面, 其值为  $78.12\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。同时表 2 中也列出了各个晶面的溶

剂可接触面积, 该值定量反映了晶面的拓扑结构。可以看出, 晶面面积最小的  $(0\ 2\ 0)$  面, 其溶剂可接触面积也最小, 仅  $57.71\ \text{\AA}^2$ , 而  $(1\ 0\ 1)$  面拥有最大的溶剂可接触面积,  $267.88\ \text{\AA}^2$ 。

表 2 真空中 LLM-105 各个晶面的性质参数

Table 2 Property parameters at each crystal face of LLM-105 in vacuum

crystal face	mult <sup>1)</sup>	total facet area <sup>2)</sup> / %	$S_{\text{u}}^3$ / $\text{\AA}^2$	$E_{\text{att}}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^4$ / $\text{\AA}^2$
$(0\ 2\ 0)$	2	28.60	49.17	-43.45	57.71
$(0\ 1\ 1)$	4	35.72	101.85	-53.34	135.48
$(1\ 0\ \bar{1})$	2	10.21	130.45	-64.71	171.12
$(1\ 1\ 0)$	4	20.07	132.14	-65.58	244.38
$(1\ 1\ \bar{1})$	4	5.01	139.41	-69.35	224.32
$(1\ 0\ 1)$	2	0.39	170.23	-78.12	267.88

Note: 1) Multiplicity of crystal faces; 2) The exposed area of each crystal face as a percentage of the total exposed area; 3) Area of crystal faces in a unit cell; 4) Solvent accessible area of crystal faces in a unit cell.

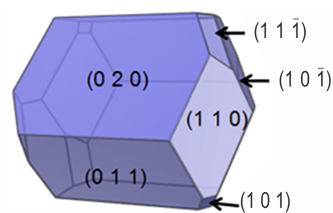


图 3 LLM-105 在真空中的晶体形貌

Fig.3 Crystal morphology of LLM-105 in vacuum

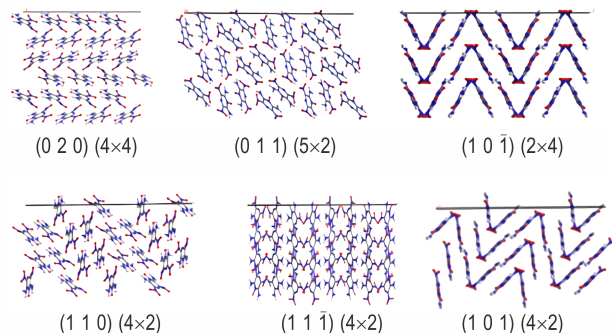


图 4 LLM-105 各个晶面的表面化学和拓扑结构 (括号内数字为晶面扩大倍数)

Fig.4 Surface chemistry and topological structures of LLM-105 at different crystal faces (the number in bracket denotes the expansion multiples)

#### 3.2 高聚物黏结剂与 LLM-105 不同晶面的结合能

基于 NVT 模拟的最终平衡结构计算 6 种高聚物与 LLM-105 不同晶面相互作用能 ( $E_{\text{int}}$ ), 计算公式如 (1) 式:

$$E_{\text{bind}} = -E_{\text{int}} = -(E_{\text{tot}} - E_{\text{poly}} - E_{\text{LLM-105}}) \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{tot}}$  为体系总能量;  $E_{\text{LLM-105}}$  为去掉高聚物链后

LLM-105 晶面的单点能;  $E_{\text{poly}}$  为去掉 LLM-105 晶面后高聚物的单点能, 单位均为  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。按照(1)式分别求得每组高聚物与不同晶面的相互作用能, 并按照晶面扩展倍数进行归一化, 结果列于表 3。

从表 3 可以看出, 6 种高聚物与 LLM-105 各晶面结合强度不同, 且不同高聚物与不同晶面表现出了较大的差异性。首先对同一高聚物, 不同晶面的结合能有的差异很大。比如 Estane 5703, 其与(1 0 1)面的结合能为  $203.063 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 但与(0 2 0)晶面却只有  $54.154 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。不同晶面结合能从大到小排序见表 4。虽然不同高聚物的结合能排序有差异, 但仍有共同之处。比如所有高聚物和(1 0 1)晶面的结合能都是最高的。除  $F_{2462}$  外, 其它高聚物与(1 1  $\bar{1}$ )面的结合能仅次于(1 0 1)面。即使是  $F_{2462}$ , (1 1  $\bar{1}$ )排到了第三位, 但也仅比(1 1 0)面差  $7.774 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在所选 5 种高聚物中, 结合能最低的晶面均为(0 2 0)面, 其次为(0 1 1)。结合能最大的(1 0 1)和(1 1  $\bar{1}$ )面, 在真空的显露面最小, 分别占总显露面的 0.39% 和 5.01%。而结合能低的两个晶面(0 2 0)和(0 1 1), 却在整个显露面中占据了很大的比例, 二者之和均超过了 50%(见表 2)。其次, 在界面相互作用中, 范德华力均占据优势地位, 远远超过了静电相互作用。比如  $F_{2311}$  与(1 0 1)面的结合能为  $135.551 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其中

范德华力为  $113.993 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 占了约 90%。以上分析可以初步说明, 5 种高聚物虽都能与 LLM-105 相结合, 但结合品质不高, 即相互作用力主要是弱的范德华力。此外, 结合能大的晶面在结晶形貌中所占比例较小, 而结合能小的晶面却占据了很大的比例。这些模拟结果可为实验上 LLM-105 与高聚物黏结性差, 包覆效果不好提供一定的解释。

为了更好地比较不同高聚物与 LLM-105 晶面相互作用的强弱趋势, 绘制了图 5 的柱状图。综合分析表 3 数据和图 5 的直观对比, 得出结合强度从大到小的大致顺序:  $\text{LLM-105/Estane 5703} > \text{LLM-105/F}_{2313} \approx \text{LLM-105/F}_{2314} \approx \text{LLM-105/F}_{2311} > \text{LLM-105/F}_{2462}$ 。

结合能的差异也可从高聚物和晶面构成的界面结构得到一定程度的解释。从图 4 可知, LLM-105 晶面上显露的基团为  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$  和  $-\text{N}\rightarrow\text{O}$  基团, 既有氢键的良受体, 也有氢键的良给体。Estane 5703 具有的基团为  $-\text{COONH}-$  和  $-\text{COO}-$ , 不但可提供氢键给体, 也可提供氢键受体, 能显著增强与 LLM-105 晶面的氢键作用。对三个系列氟聚物  $F_{2311}$ 、 $F_{2313}$  和  $F_{2314}$ , 除氢键受体 F 和 Cl 外, 氢键给体则是非常弱的 C—H。而  $F_{2462}$  氟聚物, 氢键受体全部为 F, 给体同样为 C—H。通过对界面结构的分析发现, 四个氟聚物( $F_{2311}$ 、 $F_{2313}$ 、 $F_{2314}$  和  $F_{2462}$ )均只提供了氢键受体(F 和 Cl), 没能提供

表 3 6 种高聚物与 LLM-105 不同晶面的结合能

interfacial model	binding energy	(0 1 1)	(1 0 1)	(1 1 0)	(0 2 0)	(1 1 $\bar{1}$ )	(1 0 $\bar{1}$ )
LLM-105/Estane 5703	$E_{\text{total}}$	108.133	203.063	150.294	54.154	168.265	142.207
	$E_{\text{van}}$	74.477	145.970	106.379	44.861	112.859	94.068
	$E_{\text{ele}}$	33.655	57.093	43.915	9.293	55.406	48.139
LLM-105/ $F_{2314}$	$E_{\text{total}}$	83.025	150.629	116.806	36.431	136.974	100.112
	$E_{\text{van}}$	69.010	115.433	108.279	31.738	109.238	84.373
	$E_{\text{ele}}$	14.014	35.192	8.523	4.693	27.736	15.744
LLM-105/ $F_{2313}$	$E_{\text{total}}$	75.921	160.550	116.584	44.430	136.464	97.312
	$E_{\text{van}}$	66.524	134.111	102.126	39.855	111.230	80.480
	$E_{\text{ele}}$	9.398	26.435	14.463	4.575	25.233	16.832
LLM-105/ $F_{2462}$	$E_{\text{total}}$	76.641	151.383	136.514	44.506	128.740	107.099
	$E_{\text{van}}$	53.083	100.983	95.947	33.681	92.594	75.428
	$E_{\text{ele}}$	23.559	50.399	40.566	10.829	36.142	31.675
LLM-105/ $F_{2311}$	$E_{\text{total}}$	82.527	135.551	112.637	47.808	132.479	116.496
	$E_{\text{van}}$	66.670	113.993	103.440	38.306	109.765	88.609
	$E_{\text{ele}}$	15.857	21.558	9.197	9.502	22.713	27.887
LLM-105/NBC	$E_{\text{total}}$	107.848	187.750	150.156	61.806	156.565	135.513
	$E_{\text{van}}$	78.701	122.507	109.435	47.360	110.703	98.739
	$E_{\text{ele}}$	29.147	65.247	40.726	14.446	45.858	36.774

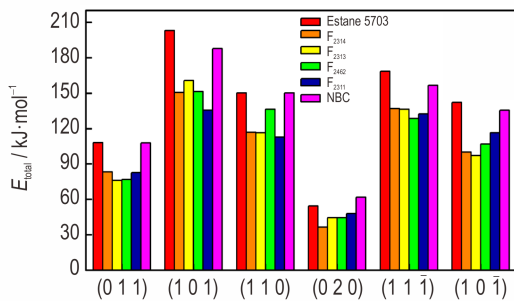
Note:  $E_{\text{van}}$  is the van der Waals interaction,  $E_{\text{ele}}$  is the electrostatic interaction,  $E_{\text{total}}$  is the total interaction.

氢键给体。而 Estane 5703 则既提供了氢键给体也提供了氢键受体,形成的氢键数目明显大于氟聚物,这也

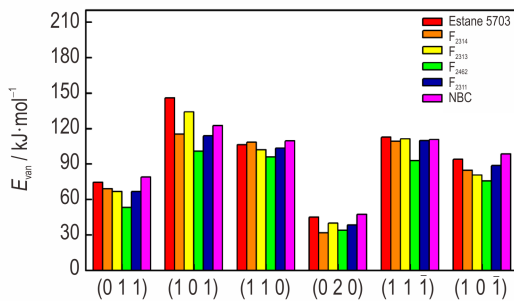
表 4 高聚物与 LLM-105 不同晶面结合能排序

Table 4 Binding energy order of polymers with LLM-105 at different crystal faces

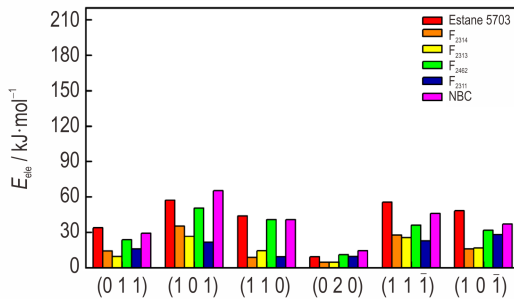
Polymers	Compatibility order of polymers and crystal faces
Estane 5703	(1 0 1) > (1 1 $\bar{1}$ ) > (1 1 0) > (1 0 $\bar{1}$ ) > (0 1 1) > (0 2 0)
F <sub>2311</sub>	(1 0 1) > (1 1 $\bar{1}$ ) > (1 0 $\bar{1}$ ) > (1 1 0) > (0 1 1) > (0 2 0)
F <sub>2313</sub>	(1 0 1) > (1 1 $\bar{1}$ ) > (1 1 0) > (1 0 $\bar{1}$ ) > (0 1 1) > (0 2 0)
F <sub>2314</sub>	(1 0 1) > (1 1 $\bar{1}$ ) > (1 1 0) > (1 0 $\bar{1}$ ) > (0 1 1) > (0 2 0)
F <sub>2462</sub>	(1 0 1) > (1 1 0) > (1 1 $\bar{1}$ ) > (1 0 $\bar{1}$ ) > (0 1 1) > (0 2 0)
NBC	(1 0 1) > (1 1 $\bar{1}$ ) > (1 1 0) > (1 0 $\bar{1}$ ) > (0 1 1) > (0 2 0)



a. total binding energy



b. Van der Waals binding energy



c. electrostatic binding energy

图 5 高聚物与 LLM-105 晶面相互作用强弱对比

Fig. 5 The trend of interactions between polymers and LLM-105 at different crystal faces

是 Estane 5703 与 LLM-105 各个晶面的相互作用均大于四个氟聚物的原因。当然,除了高聚物的化学组成(基团)之外,和晶面作用时的空间位阻也会影响相互作用的强弱。因此,在选择 LLM-105 的高聚物时,需考虑基团和空间结构两方面的因素,其候选物最好同时具有一OH、—COOH、—NH 和—COO—等氢键良给体和良受体基团。基于该原则选择了一个新的聚合物,即硝化细菌纤维素(NBC),为方便起见其分子结构式也一并显示在图 1 中。采用相同模拟方法计算得到其与 LLM-105 各个晶面的相互作用(见表 3 和图 5)。对模拟结果的综合分析表明,NBC 和 LLM-105 晶面的相互作用模式和强度与 Estane 5703 基本相当,这也初步证实了该选择原则的合理性。

### 3.3 力学性能

弹性力学性能的主要参量包括弹性系数、有效各向同性模量和泊松比。广义胡克定律<sup>[15-16]</sup>为:

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (2)$$

其中弹性系数  $C_{ij}$  反映应力-应变( $\sigma$ - $\varepsilon$ )关系。即  $C_{ij}$  越大,产生相同的应变时,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。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( $K/G$ )用于衡量材料的延展性, $K/G$  值越大材料延展性越好。Cauchy 压( $C_{12}$ - $C_{44}$ )反映材料的脆性程度,Cauchy 压为负值,材料表现脆性,负值越小,脆性越强。反之 Cauchy 压为正值时,材料表现韧性。<sup>[17]</sup>

对平衡状态下 NPT 系综 MD 模拟数据进行静态弹性力学性能分析,得到 LLM-105 和高聚物界面模型的弹性系数  $C_{ij}$ 、体模量  $G$ 、剪切模量  $K$  及 Cauchy 压( $C_{12}$ - $C_{44}$ )。根据各向同性材料之间的相关系:

$$E = 2G(1 + \nu) = 3K(1 - 2\nu) \quad (3)$$

可求得其拉伸模量  $E$  和泊松比  $\nu$ , 计算结果见表 4。对表 4 的分析表明,加入聚氨酯 Estane 5703 后,除(0 1 1)晶面外,其余晶面的  $E$ 、 $K$  和  $G$  值均比纯组分的值小,刚性减弱。(0 1 1)晶面的  $K$  和  $G$  值与纯组分相比,变化较小。每个晶面的泊松比  $\nu$  和  $K/G$  的值较纯组分 LLM-105 大,表明体系的伸长率增大,塑性和延展性变好。柯西(Cauchy)压值增大,且大部分晶面为正值,即添加 Estane 5703 后,炸药的韧性变好。可见,加入 Estane 5703 后 LLM-105 的力学性能有所改善。

加入 NBC 后,除(1 0 1)面之外,大部分晶面的  $E$ 、

表 5 纯 LLM-105 及其与 6 种高聚物形成的界面模型的力学性能

Table 5 Mechanical properties of pure LLM-105 and interface models of LLM-105 with six polymers

		(0 1 1)	(1 1 $\bar{1}$ )	(0 2 0)	(1 0 1)	(1 1 0)	(1 0 $\bar{1}$ )
LLM-105	<i>E</i>	1.6426	3.9900	5.3021	18.2988	2.7621	20.7599
	<i>G</i>	0.7833	1.7975	3.0562	8.5974	1.1761	11.736
	<i>K</i>	0.6064	1.7046	1.397	6.9982	1.4132	5.621
	$\nu$	0.0485	0.1099	-0.1325	0.0642	0.1743	-0.1155
	<i>K/G</i>	0.7742	0.9483	0.4571	0.8139	1.2016	0.4789
	$C_{12}-C_{44}$	-0.1506	-1.4176	0.3381	-15.3646	-1.5058	4.4155
LLM-105/Estane 5703	<i>E</i>	4.1519	0.3803	-3.0674	1.9994	-6.255	10.0238
	<i>G</i>	1.6887	0.1398	-0.6826	0.694	-1.2186	3.7014
	<i>K</i>	2.5563	0.4544	0.6845	5.6017	0.9775	11.4471
	$\nu$	0.2293	0.3605	1.2469	0.4405	1.5665	0.3541
	<i>K/G</i>	1.5138	3.2504	-1.003	8.0716	-0.8022	3.0926
	$C_{12}-C_{44}$	3.7933	0.7928	1.5052	12.7914	-0.3591	1.0655
LLM-105/F <sub>2314</sub>	<i>E</i>	5.4415	2.9072	0.3853	1.0741	0.6260	4.6395
	<i>G</i>	3.4434	2.7073	0.2118	0.3876	0.2301	1.9590
	<i>K</i>	1.2776	0.5031	0.1088	1.5645	0.7461	2.4481
	$\nu$	-0.2098	-0.4631	-0.0903	0.3856	0.3602	0.1841
	<i>K/G</i>	0.3710	0.1858	0.5137	4.0364	3.2425	1.2497
	$C_{12}-C_{44}$	-8.4966	-5.2206	-0.037	1.2837	0.0366	-6.0153
LLM-105/F <sub>2313</sub>	<i>E</i>	2.8294	4.5258	-3.2737	0.0587	2.4076	1.3772
	<i>G</i>	1.1096	2.2604	-1.2895	0.3631	-3.0718	0.5168
	<i>K</i>	2.0957	1.5119	-2.3659	0.0069	0.2121	1.3698
	$\nu$	0.2749	0.0011	0.2694	-0.9191	-1.3919	0.3324
	<i>K/G</i>	1.8887	0.6689	1.8347	0.0190	-0.0690	2.6505
	$C_{12}-C_{44}$	4.0412	-0.9216	0.5807	-0.4997	-0.5039	-4.7798
LLM-105/F <sub>2462</sub>	<i>E</i>	1.3254	3.8665	3.2185	0.9777	0.7294	0.1716
	<i>G</i>	0.7858	-5.9324	0.9507	0.3909	-3.4812	-0.1594
	<i>K</i>	0.5437	1.2018	1.7197	0.4513	0.2376	0.0511
	$\nu$	0.2189	0.6086	-0.0642	0.0831	0.5349	0.6795
	<i>K/G</i>	0.6919	-0.2025	1.8089	1.1545	-0.0683	-0.3205
	$C_{12}-C_{44}$	1.672	14.6924	-0.0598	-0.5865	2.0157	0.0625
LLM-105/F <sub>2311</sub>	<i>E</i>	-2.4549	-0.6748	4.9536	-1.6991	2.9049	-0.2891
	<i>G</i>	-0.8708	-0.2178	3.0349	-0.3706	1.2093	-0.0881
	<i>K</i>	-4.523	2.283	1.2072	0.3574	1.6195	0.3423
	$\nu$	0.4095	0.5493	-0.1838	1.2923	0.2011	0.6408
	<i>K/G</i>	5.1941	-10.4821	0.3978	-0.9644	1.3392	-3.8853
	$C_{12}-C_{44}$	-8.556	4.7386	-5.5421	1.3973	-0.7066	0.4742
LLM-105/NBC	<i>E</i>	1.2586	1.3569	3.2069	9.0644	13.7938	2.1912
	<i>G</i>	0.4648	0.4896	1.5019	3.6201	5.2712	0.7833
	<i>K</i>	1.4356	1.9802	1.2361	6.0906	11.9997	3.6051
	$\nu$	0.3539	0.3858	0.0676	0.2519	0.3084	0.3987
	<i>K/G</i>	3.0886	4.0445	0.8230	1.6824	2.2765	4.6025
	$C_{12}-C_{44}$	-3.1136	1.5207	-0.1996	-3.5461	-2.7349	1.7746

Note: *E* is tensile modulus. *G* is shear modulus. *K* is bulk modulus.  $C_{12}-C_{44}$  is Cauchy. The units of *E*, *G*, *K* and  $C_{12}-C_{44}$  are GPa.  $\nu$  is Poisson's ratio. *K/G* is the ratio of bulk modulus to shear modulus.

$K$ 和 $G$ 值比纯组分的值小,刚性降低。泊松比 $\nu$ 和 $K/G$ 的值较纯组分LLM-105增大,表明体系的伸长率增大,塑性和延展性较好。(1 0 1)面的Cauchy压值变化最大,从纯组分的15.3646变为3.5461。综合来说,韧性稍有改善。

加入 $F_{2314}$ 氟聚物后,每个晶面的弹性系数大多有所减小,且多数晶面的 $E$ 、 $K$ 和 $G$ 值均比纯组分LLM-105小,表明刚性减弱。除了(0 1 1)和(1 1  $\bar{1}$ )晶面,其余晶面的泊松比 $\nu$ 和 $K/G$ 值比纯组分大,因此体系的伸长率增大,塑性和延展性增强。由于(0 1 1)和(1 1  $\bar{1}$ )晶面在晶体中的显露面大(占整个晶体显露面的40.64%),那么这两个面对整体力学性能的影响较其它晶面显著,其 $\nu$ 和 $K/G$ 值的降低将导致塑性和延展性变差。

加入 $F_{2313}$ 氟聚物后,多个晶面的弹性系数及 $E$ 、 $K$ 、 $G$ 值较纯组分均有所减小,表明刚性减弱。但显露面最大的(0 1 1)晶面,其弹性系数 $E$ 、 $K$ 和 $G$ 值均比纯组分大,刚性增强。(0 2 0)、(0 1 1)、(1 0  $\bar{1}$ )三个晶面的泊松比 $\nu$ 、 $K/G$ 和Cauchy压值比纯组分大,表明其伸长率、延展性和韧性增强。综上,LLM-105与 $F_{2313}$ 形成的PBX其力学性能未得到明显改善。

加入 $F_{2311}$ 氟聚物后,多数晶面的 $E$ 、 $K$ 和 $G$ 值均比纯组分小,刚性减弱。泊松比 $\nu$ 和 $K/G$ 值较纯组分大,体系的伸长率增大,塑性和延展性增强,其中变化最明显的是(1 0 1)和(1 0  $\bar{1}$ )晶面。多数晶面的Cauchy压值增大,但负值居多,说明LLM-105与 $F_{2311}$ 形成的PBX韧性较纯LLM-105增强,但仍不理想。

加入 $F_{2462}$ 氟聚物后,每个晶面的弹性系数多有所减小,且每个晶面的 $E$ 、 $K$ 和 $G$ 值均比纯组分小,表明刚性减弱。泊松比 $\nu$ 、 $K/G$ 和Cauchy压的值较纯组分LLM-105大,体系的塑性、延展性和韧性增强,说明 $F_{2462}$ 对LLM-105的力学性能稍有改善。

## 4 结论

(1)构建高聚物和LLM-105不同晶面的双层界面模型,采用MD模拟方法,在Compass力场和NVT系综下的界面相互作用能计算结果表明,6种高聚物与LLM-105各晶面的结合能均为正值,结合强度从大到小的顺序为:LLM-105/NBC $\approx$ LLM-105/Estane 5703>LLM-105/ $F_{2313}$  $\approx$ LLM-105/ $F_{2314}$  $\approx$ LLM-105/ $F_{2311}$ >LLM-105/ $F_{2462}$ 。

(2)高聚物与LLM-105晶面的相互作用能中,范

德华力占据优势地位(约>90%),远远超过静电相互作用。结合力最大的(1 0 1)晶面,在晶体中的显露面最小,仅占总显露面的0.39%,而结合力小的两个晶面(0 2 0)和(0 1 1),其显露面却占了很大的比例(>60%)。这些模拟结果可为实验上LLM-105与高聚物黏结性差,包覆效果不好提供一定的理论解释。

(3)通过相互作用能和界面结构的综合分析发现,界面结合力强的高聚物是能同时提供氢键良给体和良受体,可与LLM-105晶面上的一NO<sub>2</sub>、一NH<sub>2</sub>以及一N $\rightarrow$ O基团形成强氢键,大大增加静电作用力,因此在筛选LLM-105的高聚物时,最好具有一OH、一COOH、一NH等基团。基于该选择原则筛选的高聚物NBC,表现出了和Estane 5703相当的结合能力,表明该选择原则的合理性。

(4)基于NPT系综下的MD模拟结果表明,加入6种高聚物后,LLM-105的力学性能改善均不理想。和纯LLM-105相比,加入Estane 5703、NBC和 $F_{2462}$ 的力学性能稍有改善,加入 $F_{2313}$ 和 $F_{2311}$ 未有改善,而加入 $F_{2314}$ 的力学性能则有所下降。

## 参考文献:

- [1] Tran T D, Pagoria P F, Hoffman D M, et al. Small-scale safety and performance characterization of new plastic bonded explosives containing LLM-105[R]. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94551.
- [2] Tarver C M, Urtiew P A, Tran T D. Sensitivity of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2005, 23(3): 183-203.
- [3] 田勇, 韩勇, 杨光成. 钝感高能炸药几点认识与思考[J]. *含能材料*, 2016, 24(12): 1132-1135.  
TIAN Yong, HAN Yong, YANG Guang-cheng. Some understanding and thinking of insensitive high explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(12): 1132-1135.
- [4] Ma H X, Song J R, Zhao F Q, et al. Crystal Structure, Safety performance and density-functional theoretical investigation of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105)[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(11): 1997-2002.
- [5] 杨志剑, 刘晓波, 何冠松, 等. 混合炸药设计研究进展[J]. *含能材料*, 2017, 25(1): 2-11.  
YANG Zhi-jian, LIU Xiao-bo, HE Guan-song, et al. Advances in design and research of composite explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 2-11.
- [6] Liu Z W, Xie H M, Li K X, et al. Fracture behavior of PBX simulation subject to combined thermal and mechanical loads[J]. *Polymer Testing*, 2009, 28(6): 627-635.
- [7] Jin A I, Jian-Jun L I, Jian-Bo C, et al. Kinetics of thermal decomposition reaction of LLM-105 based PBX explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(4): 37-41.

- [8] Alexander E G, Fowzia Z, Jennifer M, et al. FY2014 LX-21 aging and compatibility[R]. Lawrence Livermore National Laboratory, CA, 2014, 94550.
- [9] Weese R K, Burnham A K, Turner H C, et al. Physical characterization of RX-55-AE-5 a formulation of 97.5% 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) and 2.5% Viton A [R]. Lawrence Livermore National Laboratory, CA, 2005. UCRL-CONF-214557.
- [10] Wang H J, Liu S S. Study on coating and technological conditions of LLM-105 [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 328-330: 1161-1166.
- [11] Xiao J, Huang H, Li J, et al. Computation of interface interactions and mechanical properties of HMX-based PBX with Estane 5703 from atomic simulation[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(17): 5685-5691.
- [12] Wang H J. The choice and application of binder in new energetic materials [J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2013, 330: 3-7.
- [13] Yu Y, Chen S, Li X, et al. Molecular dynamics simulations for 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) and its PBXs[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(24): 20034-20041.
- [14] 陶俊, 王晓峰, 赵省向, 等.  $\epsilon$ -CL-20/含能黏结剂复合体系结合能及力学性能的模拟[J]. *含能材料*, 2015, 23(4): 315-322. TAO Jun, WANG Xiao-feng, ZHAO Sheng-xiang, et al. Simulation and calculation for binding energy and mechanical properties of  $\epsilon$ -CL-20/energetic polymer binder mixed system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(4): 315-322.
- [15] Hooks D E, Ramos K J, Bolme C A, et al. Elasticity of crystalline molecular explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(3): 333-350.
- [16] Junying W, Shaohua J, Shusen C, et al. Molecular dynamic simulations for FOX-7 and FOX-7 based PBXs [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2018, 24(7): 145-153.
- [17] Wang X J, Xiao J J. Molecular dynamics simulation studies of the  $\epsilon$ -CL-20/HMX co-crystal-based PBXs with HTPB [J]. *Structural Chemistry*, 2017, 28(6): 1645-1651.

## Molecular Dynamics Simulations for Interfacial Interactions and Mechanical Properties of LLM-105 with Polymers

GUO Rong<sup>1</sup>, YANG Zhi-jian<sup>2</sup>, DUAN Xiao-hui<sup>1</sup>, PEI Chong-hua<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** Interfacial interactions of polymers with 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) directly influence the surface boating effects of LLM-105. The analyses of interactional models and strength at the atomic and molecular level will help to reveal the micro-mechanism of the interfacial interactions. In this work, molecular dynamics (MD) method was used to simulate the interfacial interactions of fluoropolymers ( $F_{2311}$ ,  $F_{2313}$ ,  $F_{2314}$ ,  $F_{2462}$ ) and polyurethane (Estane 5703) with LLM-105 at different crystal faces. Interactional mode and strength between the polymers and LLM-105 at different crystal faces were analyzed, and the screening principle of the polymer binders was preliminarily proposed. According to the principle, nitrifying bacterial cellulose (NBC, a new polymer) was selected and the interactions between NBC and LLM-105 were simulated. The effect of six polymers on the mechanical properties of LLM-105 was discussed using static elastic constant analysis. The simulation results show that the bonding energies of all polymers with LLM-105 at various crystal faces are positive and the increasing order of bonding strength is LLM-105/NBC $\approx$ LLM-105/Estane 5703>LLM-105/ $F_{2313}$  $\approx$ LLM-105/ $F_{2314}$  $\approx$ LLM-105/ $F_{2311}$ >LLM-105/ $F_{2462}$ . The (1 0 1) crystal face with the largest binding energy has the smallest exposed surface in the crystal(0.39%), while the(0 2 0) and (0 1 1) crystal faces with smaller binding energies have the larger exposed surface (>60% in total). The Van der Waals force is dominant in the interfacial interactions and is much higher than the electrostatic interactions. The polymers possessing strong interactions with LLM-105 simultaneously have good hydrogen-bonding donors and acceptors. The effective isotropic modulus and the Cauchy pressure values show that NBC, Estane 5703, and  $F_{2462}$  can slightly improve,  $F_{2311}$  and  $F_{2313}$  has no influence, and  $F_{2314}$  reduce the mechanical properties of LLM-105.

**Key words:** 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105); polymers; interfacial interactions; mechanical properties

**CLC number:** TJ55; O631.2<sup>+</sup>1

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2018349

(责编:王艳秀)