

文章编号:1006-9941(2023)01-0061-09

## DNTF与高聚物相容性的分子动力学模拟

王生辉<sup>1</sup>,巨荣辉<sup>2</sup>,罗一鸣<sup>2,3</sup>,肖继军<sup>4</sup>,马海霞<sup>1</sup>

(1. 西北大学化工学院/西安市特种能源材料重点实验室, 陕西 西安 710069; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 3. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025; 4. 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)

**摘要:** 为确定高分子聚合物钝感剂和3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的相容性,采用分子动力学(MD)模拟方法,分别构建了DNTF与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、氟橡胶(F<sub>2603</sub>)、顺丁橡胶(BR)和聚偏二氟乙烯(PVDF)混合的熔铸炸药模型,在COMPASS力场下,从径向分布函数、溶度参数和Flory-Huggins相互作用参数3方面研究了DNTF与上述4种高分子聚合物钝感剂的相容性,揭示了共混物分子间相互作用力本质。采用真空安定性实验法对4种共混物体系的相容性进行了实验验证。结果表明:共混物中同组分的分子间径向分布函数值比两组分的分子间值低,体系溶度参数均小于 $3\text{ J}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$ ,体系的相互作用参数值小于临界作用参数值,体系放气量均小于0.6 mL,说明DNTF与PMMA、F<sub>2603</sub>、BR和PVDF均相容,且数值模拟结果与实验结果相吻合。

**关键词:** 熔铸炸药;高分子聚合物;分子动力学模拟;真空安定性;相容性;DNTF

中图分类号: TJ55; O631; O641

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022163

## 0 引言

熔铸炸药是世界各国军事上应用最为广泛的一类混合炸药,占军用混合炸药的80%以上<sup>[1]</sup>。其中三硝基甲苯(TNT)为基的熔铸炸药应用最多,但TNT因其自身的能量较低,并存在渗油和易损性差等缺点,无法满足当下军事发展的需求,国内外学者均致力于寻找可替代TNT的高能钝感材料。3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)是综合性能较优的一种熔铸载体炸药,具有能量密度高、爆速高、安定性好、威力大、爆轰临界直径小等特点,被认为是最具有应用前景的熔铸炸药载体<sup>[2-4]</sup>。但因其感度较高,从而限制其应用发展。DNTF为基的高能钝感熔铸炸药的关键在于选择与之相容性较好且性能优良的高分子聚合物作为钝感剂<sup>[5]</sup>。含能材料的相容性,又称反应性,是指含能材料之间或其他物质相互接触,如混合、粘合、吸附等组成

混合体系后,混合体系的反应能力与原单一物质相比变化的程度。与单一物质相比,若反应能力明显增加,该混合体系不相容;反之,若反应能力没有变化或变化很小,则该混合体系相容<sup>[6]</sup>。相容性是评价其贮存安定性与使用可靠性的一项重要指标,也是评价弹药在设计、生产和贮存过程中有无潜在危险性的重要依据。所以,相容性对含能材料的安全生产、使用寿命以及是否具有工程应用价值具有重大的意义<sup>[7-8]</sup>。

目前,国内外对含能材料与高分子材料的相容性研究非常重视,西方国家如美国、英国、荷兰和澳大利亚等国家对此问题进行了全面研究,积累了大量数据,为此也提出了研究相容性的许多方法和标准。一些研究者通过真空安定性实验(VST)、热分析法、化学反应性实验、X射线光电子能谱等方法得到了含能材料与高分子聚合物相容性的定性和定量的分析结论<sup>[8]</sup>。安亭等<sup>[9]</sup>利用真空安定性实验仪研究了2种超级铝热剂与硝化棉(NC)、吸收药(NC+NG)、黑索今(RDX)、吉纳(DINA)和二号中定剂(C2)5种双基系推进剂主要组分的混合体系的相容性,发现纳米超级铝热剂与双基系推进剂主要组分均具有较好的相容性。刘晶如<sup>[10]</sup>利用差示扫描量热法(DSC)研究了贮氢合金燃烧剂与固体推进剂常用含能组分高氯酸铵(AP)、黑索今(RDX)、六

收稿日期:2022-06-17;修回日期:2022-07-09

网络出版日期:2022-10-25

基金项目:陕西省创新团队建设项目(2022T-33)

作者简介:王生辉(1996-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的理论计算研究。e-mail:1156738007@qq.com

通信联系人:马海霞(1974-),女,教授,主要从事新型功能材料的设计及开发。e-mail:mahx@nwu.edu.cn

引用本文:王生辉,巨荣辉,罗一鸣,等. DNTF与高聚物相容性的分子动力学模拟[J]. 含能材料,2023,31(1):61-69.

WANG Sheng-hui, JONG Rong-hui, LUO Yi-ming, et al. Molecular Dynamics Simulation of the Compatibility of DNTF With Polymers[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(1):61-69.

硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等的相容性,发现贮氢合金燃烧剂与这些含能组分均相容。但由于实验尺度限制,无法对所有含能材料与高分子聚合物的相容性进行判别,而且无法深入了解二者相互作用的理论机理。除此之外,实验方法不仅会耗费大量的时间、人力和资金,而且也有很大风险。而分子动力学(MD)模拟方法作为近年来发展较为迅速的微观尺度数值模拟方法,不仅可以提高筛选效率、减小试验周期、降低试验风险成本,还可以兼容所有物质的判别<sup>[11-13]</sup>。近年来,已有科研小组开始应用分子模拟方法研究钝感剂和含能材料各组分的相容性,并得到了一些有意义的结论<sup>[14-16]</sup>。杨月诚等<sup>[17]</sup>利用包括分子动力学模拟在内的多种手段计算了端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂中各组分的溶度参数,对组分间的相容性作了判断。Hakima等<sup>[18]</sup>用分子动力学模拟的方法研究了HTPB与己二酸二辛酯(DOA)及一缩二乙二醇二硝酸酯(DEGDN)的相容性。然而,对于DNTF与高分子聚合物钝感剂相容性的研究还未见报道,因此利用模拟方法对DNTF与高分子聚合物的相容性进行研究具有实际价值。

为此,本研究选取了4种耐热性和力学性能较好的高分子材料聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、氟橡胶(F<sub>2603</sub>)、顺丁橡胶(BR)和聚偏二氟乙烯(PVDF),通过建立DNTF、PMMA、F<sub>2603</sub>、BR和PVDF 5种纯物质体系以及DNTF/PMMA、DNTF/F<sub>2603</sub>、DNTF/BR和DNTF/PVDF 4种共混物体系的微观结构模型,从径向分布函数、溶度参数和Flory-Huggins相互作用参数3个方面进行了MD模拟并分析了DNTF与上述4种高分子聚合物钝感剂的相容性。最后,采用真空安定性实验(VST)对4种共混物体系的相容性进行了实验验证。

## 1 分子模型构建和MD模拟细节

### 1.1 分子模型构建

运用Materials Studio软件包中Visualizer<sup>[19-20]</sup>工具建立DNTF、PMMA、F<sub>2603</sub>、BR和PVDF的分子模型,其分子结构如图1所示。其中PMMA是甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合而成,聚合度为20的间同立构高分子<sup>[21]</sup>;F<sub>2603</sub>是偏二氟乙烯和六氟丙烯1:1聚合而成,聚合度为26<sup>[22]</sup>;BR是丁二烯聚合而成,聚合度为26<sup>[22]</sup>;PVDF是偏二氟乙烯聚合而成,聚合度为26<sup>[23]</sup>;对应材料的密度为:PMMA, 1.190 g·cm<sup>-3</sup>;F<sub>2603</sub>, 1.810 g·cm<sup>-3</sup>;BR, 0.910 g·cm<sup>-3</sup>;PVDF, 1.780 g·cm<sup>-3</sup>。然后采用Smart Minimization方法<sup>[24]</sup>对所构建的分子模型进行

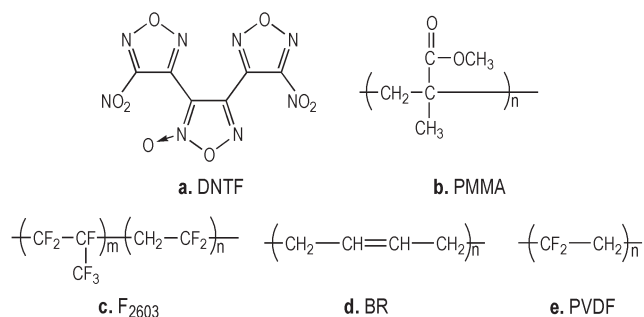


图1 DNTF与4种聚合物的化学结构式

Fig.1 Chemical structures of DNTF and four polymers

结构优化,得到优化后的分子用于建立无定形模型。

### 1.2 MD模拟细节

利用Amorphous Cell模块建立DNTF、PMMA、F<sub>2603</sub>、BR和PVDF 5种纯物质以及4种含DNTF的共混物体系的无定形模型,为了减少“尺寸效应”而又不会造成计算量过大,模型中的原子数均保持在2000左右,构建质量比均为1:1。4种DNTF的共混物体系中依次包含30,54,28,48个DNTF分子,钝感剂链条数依次为3,3,6,9条。构建的各共混物的无定形初始结构模型如图2所示。

从所构建的无定形模型中选取能量最低的模型,利用Smart Minimization方法对其进行结构优化,将优化的模型进行MD模拟,选取COMPASS力场,采用NPT系综(正则系综,体系的粒子数、压力和温度恒定),Anderson<sup>[25]</sup>控温方式,Berendsen<sup>[26]</sup>控压方式,模拟体系压力为0.1 MPa,体系温度为373 K,各分子起始速度由Max-Well-Boltzmann随机分布给定,利用VelocityVerlet<sup>[27]</sup>算法进行求解。范德华力(vdW)和静电作用力(Coulomb)计算分别采用Atom-based<sup>[28]</sup>和Ewald<sup>[29]</sup>方法,非键截断半径(cutoff distance)取0.95 nm,样条宽度(spline width)取0.1 nm,缓冲宽度(buffer width)取0.05 nm。利用Forcite Plus模块进行1000 ps、时间步长为1 fs的MD模拟,每500 fs取样1次,记录模拟轨迹。后500 ps体系已经平衡(温度和能量随时间的变化率小于10%),对其MD轨迹进行分析来获得内聚能密度、溶解度参数、径向分布函数、Flory-Huggins相互作用参数。

## 2 实验部分

### 2.1 实验与仪器

材料:DNTF,纯度大于99%,西安近代化研究所提供;PMMA,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

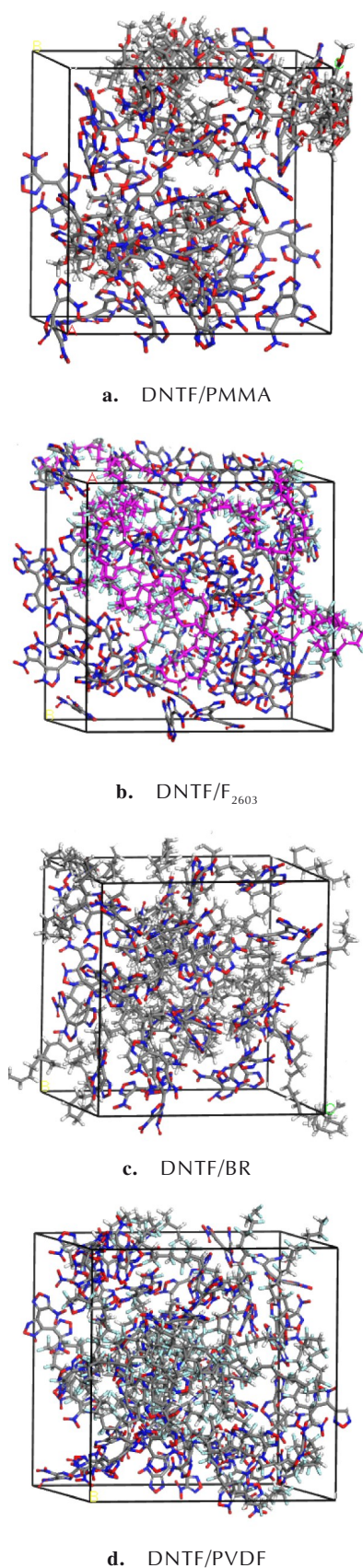


图2 4种含DNTF共混物的无定形分子模型  
Fig.2 Amorphous cells of DNTF with four polymers

F<sub>2603</sub>, 晨光化工厂; BR, 北京有机化工厂; PVDF, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器: YC-1C型真空安定性测试仪, 西安近代化研究所。

## 2.2 相容性实验

VST实验是在规定的反应温度和加热时间内, 在真空状态对含能材料与接触材料质量比为1:1的混合体系测量净增放气量, 来评价体系的相容性。本研究参照国军标 GJB737.13-1994方法进行评价组分相容性。单独组分试样量为0.5 g, 混合试样质量比为1:1, 测试条件为100 °C加热40 h, 测量被测试样产生的气体量, 计算混合试样净增放气量变化。

## 3 结果与讨论

### 3.1 相容性MD分析

#### 3.1.1 体系动力学平衡的判别

一般情况下, 判定体系动力学平衡需要温度和能量都达到平衡。通常当温度和能量在5%~10%范围内波动即可认为已达到动力学平衡。以373 K时DNTF/F<sub>2603</sub>复合体系为例来分析温度和能量随时间变化趋势。图3显示了DNTF/F<sub>2603</sub>复合体系MD模拟过

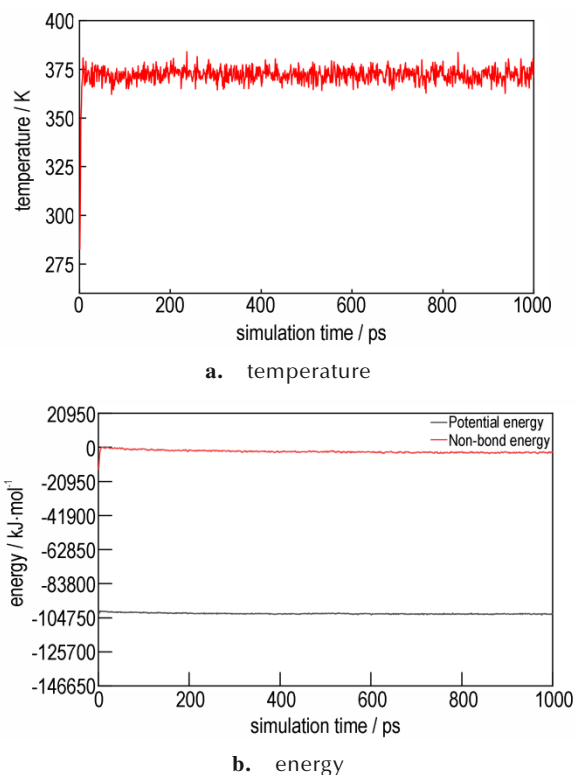


图3 DNTF/F<sub>2603</sub>共混物温度和能量随时间变化曲线  
Fig.3 Curves of the temperature and energy versus time separately



程中温度(图 3a)和能量(图 3b)的波动曲线。由图 3a 可见,后 500 ps 体系温度值在 373 K 附近上下波动,由图 3b 可见,后 500 ps 体系势能和非键能分别在  $-3.1 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-1.02 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  附近上下波动,波动幅度均在 10% 之内,表明该混合体系已达到平衡。其他复合体系的温度和能量随时间变化趋势相似,这里不再做详细说明,所有的模拟体系均达到动力学平衡,确保后续数据收集和数据的可靠性。

### 3.1.2 相容性的径向分布函数判别

径向分布函数  $g(r)^{[30]}$  是反映材料微观结构特征的物理量,它表示在一个分子周围距离为  $r$  的地方出现另一个分子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值,定义式如(1)式所示。通过对  $g(r)$  峰的位置及大小进行分析,可以判断原子间相互作用力的类型及强弱,从而判断相容性优劣。图 4 和图 5 分别为 DNTF, PMMA,  $F_{2603}$ , BR, PVDF 5 种纯物质的分子内和分子间径向分布函数。分子内径向分布函数可提供模拟体系有序度的信息,一般出现大于  $3 \text{ \AA}$  的峰表明分子链有序,属于结晶体系,而出现小于  $3 \text{ \AA}$  的峰则表明分子链短程无序,属于无定形结构<sup>[31]</sup>,从图 4 可见,在

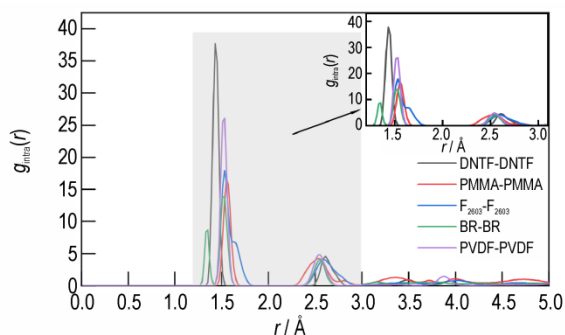


图 4 DNTF、PMMA、 $F_{2603}$ 、BR 和 PVDF 的分子内径向分布函数  
Fig.4 Intramolecular radial distribution functions for DNTF, PMMA,  $F_{2603}$ , BR and PVDF

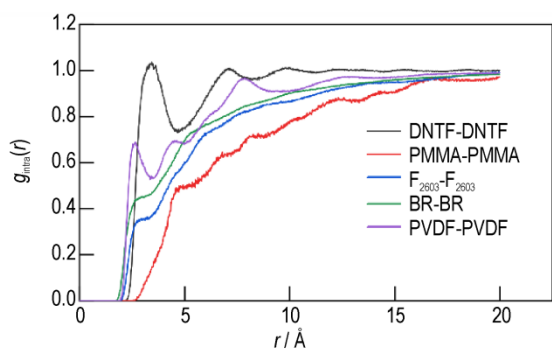


图 5 DNTF、PMMA、 $F_{2603}$ 、BR 和 PVDF 的分子间径向分布函数  
Fig.5 Intermolecular radial distribution functions for DNTF, PMMA,  $F_{2603}$ , BR and PVDF

$3 \text{ \AA} \sim 6 \text{ \AA}$  范围内 5 种纯物质均没有出现强的峰,说明所构建的分子结构属于无定形结构。

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{\rho_{AB} 4\pi r^2 \delta r} \frac{\sum_{t=1}^K \sum_{j=1}^{N_{AB}} \Delta N_{AB}(r \rightarrow r + \delta_r)}{N_{AB} \times K} \quad (1)$$

式中,  $g_{AB}(r)$  为体系中 A 原子周围距离为  $r$  的地方出现 B 原子(A、B 可以是同类原子)的概率密度相对于随机分布概率密度的比值;  $N_{AB}$  为体系中 A、B 原子的个数;  $\Delta N_{AB}$  为距离 A(或 B)原子  $r$  到  $r + \delta_r$  的范围内出现 B(或 A)原子数目;  $K$  为计算的总时间,步数;  $\delta_r$  设定的距离差,  $\text{\AA}$ ;  $\rho_{AB}$  为系统密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

径向分布函数可以揭示非键原子间相互作用方式和本质,氢键作用范围为  $2.6 \sim 3.1 \text{ \AA}$ ,强范德华作用范围为  $3.1 \sim 5.0 \text{ \AA}$ ,大于  $5.0 \text{ \AA}$  的则属于弱范德华相互作用<sup>[32]</sup>。如图 5 所示, DNTF 和 PMMA 分别在  $3.4 \text{ \AA}$  和  $4.6 \text{ \AA}$  处出现明显的峰,说明 DNTF 以及 PMMA 各分子间主要作用方式是强范德华作用;  $F_{2603}$ 、BR 和 PVDF 在  $2.6 \sim 3.1 \text{ \AA}$  处和  $3.1 \sim 5.0 \text{ \AA}$  之间有峰,说明  $F_{2603}$ 、BR 以及 PVDF 各分子间主要作用方式是氢键作用和强范德华作用,  $F_{2603}$  分子间的氢键峰位  $2.79 \text{ \AA}$ ,强范德华峰位为  $4.61 \text{ \AA}$ ; BR 分子间的氢键峰位  $3.06 \text{ \AA}$ ,强范德华峰位为  $4.41 \text{ \AA}$ ; PVDF 分子间的氢键峰位为  $2.61 \text{ \AA}$ ,强范德华峰位为  $4.51 \text{ \AA}$ 。

图 6 为 DNTF/PMMA, DNTF/ $F_{2603}$ , DNTF/BR 以及 DNTF/PVDF 共混物分子模型中分子间径向分布函数曲线, Mattice 等<sup>[33-34]</sup> 认为如果共混物中同组分的分子间径向分布函数值比两组分的分子间径向分布函数值低,组分的相容性较好,反之则较差。由图 6a~6d 可见, 4 种共混物中同组分的分子间的径向分布函数值均低于两组分的分子间径向分布函数,说明 DNTF 和 PMMA,  $F_{2603}$ , BR 和 PVDF 的相容性都很好。

分子间存在的非键合力主要可分为氢键作用力和范德华力。由于氢键作用力的强度远大于范德华力,因此只对共混物中能够形成氢键作用的原子对的径向分布函数进行了计算,从氢键作用的角度分析了 4 种共混物之间的相互作用,如图 7 所示。氢原子与电负性大的原子(如:氮、氧和氟)以共价键结合可形成氢键,该氢原子上的电子绝大部分偏向于负电性较大的氮、氧和氟,供体近乎于裸露,带有部分正电荷,可以亲近富有电子的受体。而作为受体的一方,不仅需要电子,还需要有很大的电负性,且能提供孤对电子,能俘获氢核,并可在一定程度上束缚住氢核,这样氢键的作用才会相对稳定。根据氢键形成的原理,对 4 种共

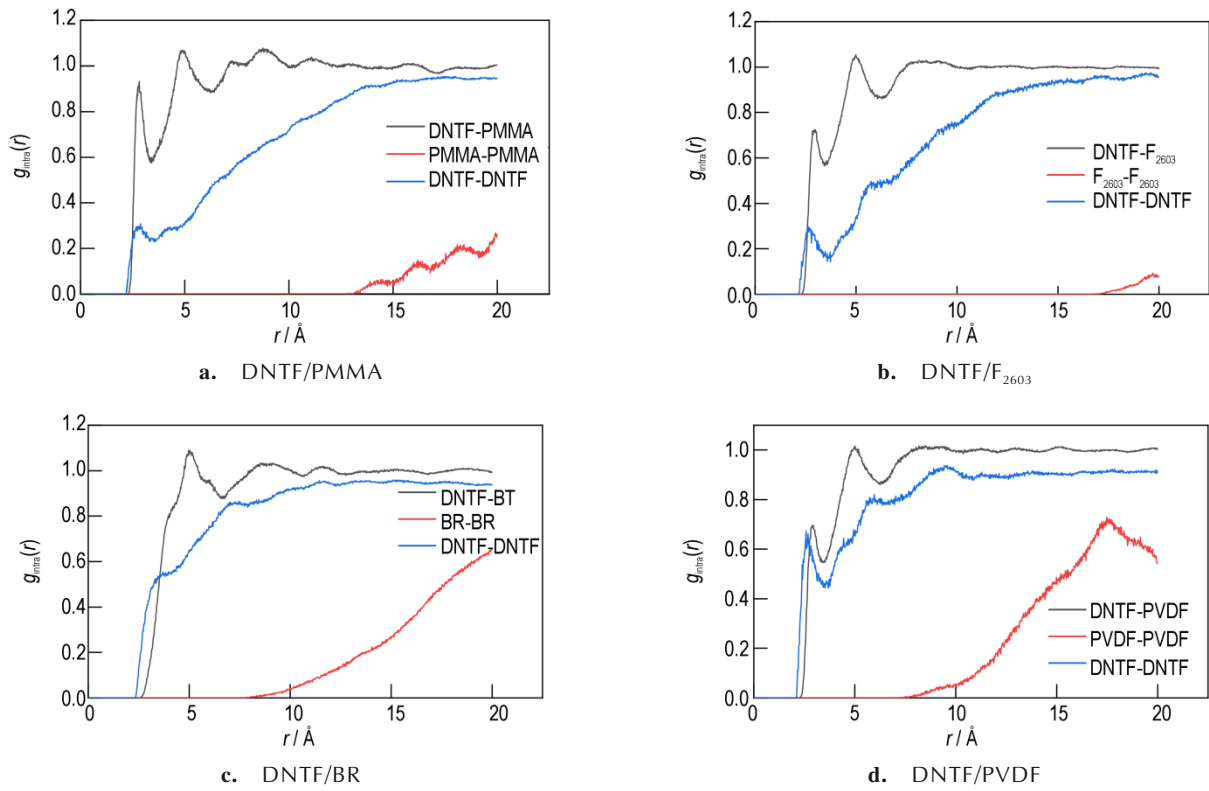


图6 4种含DNTF共混物的分子间径向分布函数  
 Fig.6 Intermolecular radial distribution functions for DNTF with four polymers

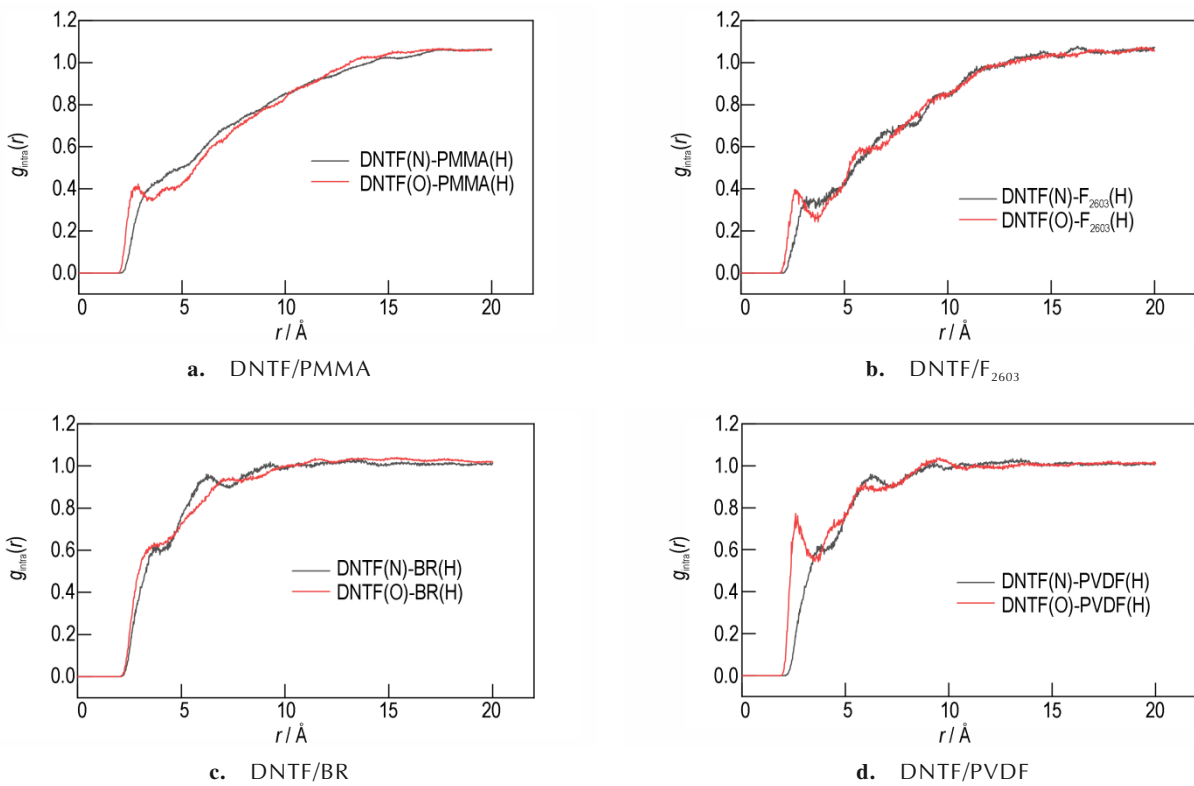


图7 4种含DNTF共混物中N—H和O—H的径向分布函数  
 Fig.7 Radial distribution functions of N—H and O—H in DNTF with four polymers

混物最有可能形成氢键作用的原子对进行了分析。从图7可知, DNTF中的一NO<sub>2</sub>中O原子和五元环上的一NO中的N原子与PMMA中—OCH<sub>3</sub>中的H原子, F<sub>2603</sub>中—CH<sub>2</sub>中的H原子, BR中—CH<sub>2</sub>中的H原子和PVDF中—CH<sub>2</sub>中的H原子, 分别在2.79 Å和3.29 Å处出现明显的峰, 在2.59 Å和3.05 Å、4.40 Å处出现明显的峰, 在3.07 Å和3.74 Å处出现明显的峰以及在2.6 Å和3.75 Å处出现明显的峰, 表明DNTF/PMMA、DNTF/F<sub>2603</sub>、DNTF/BR以及DNTF/PVDF分子间主要作用方式是氢键作用和强范德华作用。通过径向分布函数的分析可以看出相比较纯DNTF体系, 因氢键作用, 共混物组分间的相互作用变强, 形成的混合体系越稳定, 相容性也好。

### 3.1.3 相容性的溶度参数分析

表1和表2分别为经过分子动力学模拟所得到的DNTF, PMMA, F<sub>2603</sub>, BR和PVDF 5种纯物质体系和DNTF/PMMA, DNTF/F<sub>2603</sub>, DNTF/BR和DNTF/PVDF 4种共混物体系的性能参数。混合物的密度由5种纯物质的密度, 按照质量比计算得出。

2种物质进行共混时, 若满足混合自由能小于零, 则两者可以形成均质混合体系。对于高分子体系而

表1 分子动力学模拟得到的5种纯物质的性能参数

Table 1 Property parameters of five kinds of pure substances obtained by molecular dynamic simulation

system	$\rho_{\text{Theo}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	$\rho_{\text{Cal}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	CED /J·cm <sup>-3</sup>	$\delta$ /J <sup>1/2</sup> ·cm <sup>-3/2</sup>
DNTF	1.973	1.841	887.6	29.792
PMMA	1.190	1.098	347.4	18.640
F <sub>2603</sub>	1.810	1.815	199.0	14.105
BR	0.910	0.896	266.7	16.330
PVDF	1.780	1.617	466.3	21.593

Note:  $\rho_{\text{Theo}}$  is the density at 298 K provided by the agent production Co.;  $\rho_{\text{Cal}}$  is the calculated density at 373 K; CED is the cohesive energy density;  $\delta$  is the solubility parameter.

表2 分子动力学模拟得到的4种共混物的性能参数

Table 2 Property parameters of the four blended systems obtained by molecular dynamic simulation

system	$\rho_{\text{Theo}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	$\rho_{\text{Cal}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	$\delta$ /J <sup>1/2</sup> ·cm <sup>-3/2</sup>	$\Delta\delta$ /J <sup>1/2</sup> ·cm <sup>-3/2</sup>	Miscibility
DNTF/PMMA	1.91	1.88	28.29	1.50	Yes
DNTF/F <sub>2603</sub>	1.96	1.85	28.69	1.10	Yes
DNTF/BR	1.86	1.75	28.62	1.17	Yes
DNTF/PVDF	1.96	1.83	28.20	1.59	Yes

Note:  $\Delta\delta = \delta_{\text{DNTF}} - \delta_{\text{DNTF/polymers}}$ .

言, 通常熵的增加有限, 因此混合自由能的正负通常取决于混合焓的大小。Hildebrand等<sup>[35]</sup>经过研究发现物质间的相互作用力取决于内聚能密度。因此, 其创建了溶度参数( $\delta$ )的概念(其大小定义为内聚能密度的平方根), 如(2)式所示。对于分子间没有强极性基团或氢键作用的有机体系, 在允许的误差范围内, 若含能材料与共混物的溶度参数之差( $\Delta\delta$ )满足 $|\Delta\delta| < 3 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ , 共混物就满足相容原则。两组分的溶度参数值越小, 越容易满足此条件, 相容性越好<sup>[15, 36-37]</sup>。这一判据也适用于一般有机分子体系。通过溶度参数计算可以发现, DNTF与DNTF/PMMA, DNTF/F<sub>2603</sub>, DNTF/BR和DNTF/PVDF的溶度参数差值均小于 $3 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ , 表明DNTF与PMMA, F<sub>2603</sub>, BR以及PVDF之间均可相容。这个结果与通过径向分布函数分析所得结果一致。

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}} = \sqrt{\text{CED}} \quad (2)$$

式中,  $\Delta E$ 为体系的内能, J·mol<sup>-1</sup>,  $V$ 为体系的体积, L·mol<sup>-1</sup>, CED为内聚能密度, J·cm<sup>-3</sup>。

### 3.1.4 相容性的Flory-Huggins相互作用参数模拟分析

Flory-Huggins相互作用参数 $\chi$ 可以作为判断物质间相容性好坏的一个理论依据。对于聚合物A与溶剂B二元共混物混合过程中的能量变化 $\Delta E_{\text{mix}}$ 可表示为<sup>[38]</sup>:

$$\Delta E_{\text{mix}} = \phi_A \left( \frac{E_{\text{coh}}}{V} \right)_A + \phi_B \left( \frac{E_{\text{coh}}}{V} \right)_B - \left( \frac{E_{\text{coh}}}{V} \right)_{\text{mix}} \quad (3)$$

式中,  $\phi_A$ 、 $\phi_B$ 为A、B组分的体积分数。 $\left( \frac{E_{\text{coh}}}{V} \right)_A$ 、 $\left( \frac{E_{\text{coh}}}{V} \right)_B$ 、 $\left( \frac{E_{\text{coh}}}{V} \right)_{\text{mix}}$ 分别为组分A、B以及混合体系的内聚能密度, J·cm<sup>-3</sup>。根据式(4)可以得到Flory-Huggins相互作用参数( $\chi$ )<sup>[39]</sup>:

$$\chi_{AB} = \left( \frac{\Delta E_{\text{mix}}}{RT} \right) V_{\text{mon}} \quad (4)$$

式中,  $T$ 为温度, K;  $R$ 为气体常数, J·(mol·K)<sup>-1</sup>;  $V_{\text{mon}}$ 为单体的平均摩尔体积, L·mol<sup>-1</sup>, 可由模拟体系的体积除以重复单元个数得到。 $\chi_{AB}$ 的大小并不能直接反映物质间的相容性, 还需要与临界Flory-Huggins相互作用参数( $\chi_{AB})_{\text{critical}}$ 值作比较。根据式Flory-Huggins理论,  $\chi_{AB}$ 的临界值定义为<sup>[40]</sup>:

$$(\chi_{AB})_{\text{critical}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{n_A}} + \frac{1}{\sqrt{n_B}} \right)^2 \quad (5)$$

式中,  $n_A$ 和 $n_B$ 为各组分的重复单元个数。可以通过比

较 $\chi_{AB}$ 与 $(\chi_{AB})_{critical}$ 的大小判断共混物的相容性,如果 $\chi_{AB} < (\chi_{AB})_{critical}$ ,则共混物相容,否则两组分不相容或者部分相容。图8给出了由MD计算模拟得到的 $\chi_{AB}$ 及 $(\chi_{AB})_{critical}$ 。

由图8可见,DNTF与PMMA、F<sub>2603</sub>、BR和PVDF的 $\chi_{AB}$ 均小于 $(\chi_{AB})_{critical}$ ,说明DNTF与PMMA、F<sub>2603</sub>、BR和PVDF是相容的。这与其他判据得出的结论一样。

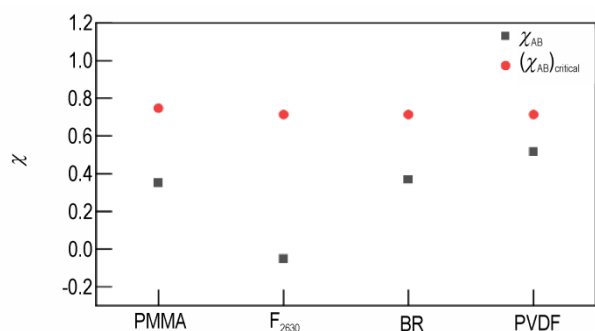


图8 DNTF与不同聚合物的Flory-Huggins相互作用参数

Fig. 8 Flory-Huggins interaction parameters between DNTF and different polymers

### 3.2 真空安定性实验法(VST)研究相容性

对DNTF与4种高分子材料组分组成的混合体系进行真空安定性实验,结果及相容性评估见表3。VST法实验中,利用R值评价体系相容性的判据是: $R < 0.6$  mL,相容; $R$ 为 $0.6 \sim 1.0$  mL,中等反应; $R > 1.0$  mL,不相容<sup>[41-42]</sup>。

从表3中的数据可看出,在真空性安定性实验中DNTF与PMMA、F<sub>2603</sub>、BR和PVDF组成的混合体系净增放气量均在0.6 mL以下,混合体系放气量均符合VST判据中的相容性标准,说明DNTF与这4种高分子材料均具有良好的相容性。

### 3.3 MD和VST评价相容性结果比较分析

真空安定性法判断相容性,其基本原理是:含能材料与其他材料接触后,在受热条件下,根据混合组分较

表3 DNTF与高分子聚合物组分混合体系的VST实验结果及相容性评估

Table 3 VST experimental results and compatibility evaluation for the mixed systems of DNTF with different polymers

mixed system (0.5 g/0.5 g)	the volumes of produced gases for the mixed systems heated for 40 h at 100 °C	
	R / mL	rating
RDNTF/PMMA	0.37	compatible
DNTF/F <sub>2603</sub>	0.38	compatible
DNTF/BR	0.56	compatible
DNTF/PVDF	-0.04	compatible

单组分释放气体量的变化情况,来判断彼此间是否有相互作用。若多余放气量明显增加,超过相应标准,表明混合体系的热稳定性不好,同时也说明组分间相互作用较弱。从VST实验测试结果可知,DNTF与这4种高分子材料相互作用较好,形成的体系热稳定性也越稳定,相容性也越好。而分子动力学模拟方法的原理是:通过计算材料的径向分布函数、溶度参数和Flory-Huggins相互作用参数来判断相容性,因为这些参数可以较好地表征混合体系之间的相互作用大小以及揭示相互作用的本质。从MD模拟结果可知,相比较纯DNTF体系,混合体系的相互作用变强,其体系也就越稳定,相容性也较好。通过MD与实验分析可知氢键作用是导致相互作用较好的重要原因。

## 4 结论

通过对DNTF分别与PMMA、F<sub>2603</sub>、BR和PVDF 4种单一体系以及共混物体系的MD模拟,计算了共混物分子间的径向分布函数、溶度参数和Flory-Huggins相互作用参数来预测DNTF与4种高分子聚合物钝感剂的相容性并通过VST实验对预测结果进行了验证,主要结论如下:

(1) 径向分布函数揭示了5种纯物质以及4种共混物状态下的相互作用力,DNTF、PMMA分子间主要为强范德华作用,F<sub>2603</sub>、BR以及PVDF分子间主要为氢键作用和强范德华作用。共混物体系分子间相互作用的本质是氢键作用和强范德华作用。

(2) 通过对5种纯物质和4种共混物进行MD模拟,径向分布函数、溶度参数、Flory-Huggins作用参数计算结果表明:共混物中同组分的分子间径向分布函数均低于异组分的分子间径向分布函数,体系溶度参数值均小于 $3 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ ,体系相互作用参数值也小于临界作用参数值,说明DNTF分别与4种高分子聚合物钝感剂均相容。同时在真空安定性实验中DNTF与4种高分子聚合物钝感剂组成的混合体系净增放气量均在0.6 mL以下,说明DNTF分别与4种高分子聚合物钝感剂均具有良好的相容性。MD模拟和VST实验均证明,DNTF分别与4种高分子聚合物钝感剂均相容,说明这4种高分子材料均可用于DNTF基混合炸药配方中使用。

致谢:感谢南京理工大学化工学院分子与材料计算研究所给予本课题的指导和帮助。



## 参考文献:

- [1] 董海山. 钝感弹药的由来及重要意义[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 321-322.  
DONG Hai-shan. The origin and significance of insensitive ammunition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 321-322.
- [2] 邹政平, 赵凤起, 张明, 等. DNTF 应用技术研究进展[J]. 爆破器材, 2019, 48(4): 11-16.  
ZOU Zheng-ping, ZHAO Feng-qi, ZHANG Ming, et al. Research progress of DNTF applied technology[J]. *Explosive Materials*, 2019, 48(4): 11-16.
- [3] 谭彦威, 刘玉存, 杨宗伟, 等. 熔铸炸药的研究进展[J]. 山东化工, 2011, 40(5): 22-24.  
TAN Yan-wei, LIU Yu-cun, YANG Zong-wei, et al. Research progress of molten-cast explosives[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2011, 40(5): 22-24.
- [4] LI H N, AN C W, DU M Y, et al. Study on kinetic parameters of thermal decomposition reaction and thermal stability of 3, 4-Bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan based on kisinger method[J]. *Chinese journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(3): 58-60.
- [5] 陈泽源, 王小军, 苟瑞君, 等. CBNT 与高聚物黏结剂界面作用的分子动力学模拟[J]. 火炸药学报, 2018, 41(5): 479-483.  
CHEN Ze-yuan, WANG Xiao-jun, GOU Rui-jun, et al. Molecular dynamics simulation on the interface interactions of CBNT and polymers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(5): 479-483.
- [6] 胡丽爱, 劳允亮, 孙艳峰. 相容性判据与动力学参数研究[J]. 火工品, 1995(1): 25-29.  
HU Li-ai, LAO Yun-liang, SUN Yan-feng. Compatibility criterion and kinetic parameter research[J]. *Initiating Explosive Devices*, 1995(1): 25-29.
- [7] 杨钊飞, 赵凤起, 李鑫. 含能材料相容性评定方法研究进展[J]. 四川兵工学报, 2015, 36(3): 141-146.  
YANG Zhao-fei, ZHAO Feng-qi, LI Xin. Research progress on the compatibility assessment method of energetic materials[J]. *Journal of Sichuan Ordnanc*, 2015, 36(3): 141-146.
- [8] 曾一兵, 张廉正, 于翹. 聚合物与含能材料的相容性[J]. 导弹与航天运载技术, 1995, (5): 53-62.  
ZENG Yi-bing, ZHANG Lian-zheng, YU Qiao. Compatibility of polymers with energetic materials[J]. *Missiles and Space Vehicles*, 1995, (5): 53-62.
- [9] 安亭, 赵凤起, 高红旭, 等. 超级铝热剂的制备及其与双基系推进剂组分的相容性[J]. 材料工程, 2011(11): 23-28.  
AN Ting, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Preparation of super thermites and their compatibilities with DB propellants components[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011(11): 23-28.
- [10] 刘晶如, 罗运军. 贮氢合金燃烧剂与固体推进剂常用含能组分的相容性研究[J]. 兵工学报, 2008(9): 1133-1136.  
LIU Jing-ru, LUO Yun-jun. A study on the compatibility of hydrogen storage alloy incendiary agent with some common energetic components of solid propellants[J]. *Acta Armamentarii*, 2008(9): 1133-1136.
- [11] 曲家利, 李相元, 程珏, 等. 分子模拟技术在高分子科学实验中的应用[J]. 高分子通报, 2017, (5): 69-72.  
QU Jia-li, LI Xiang-yuan, CHENG Yu, et al. Application of molecular simulation technology in polymer science experiments[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, (5): 69-72.
- [12] MATSUDA T, TAI K. Computer simulation of the fracture of perfectly oriented polymer fibres[J]. *Polymer*, 1997, 38(7): 1669-1676.
- [13] RUI P, LIU X, ZHANG A, et al. Molecular simulation on structure-property relationship of polyimides with methylene spacing groups in biphenyl side chain[J]. *Computational Materials Science*, 2007, 39(4): 887-895.
- [14] 牛诗尧, 曲文刚, 高红旭, 等. DNTF 与凡士林混合体系相互作用研究[J]. 固体火箭技术, 2021, 44(5): 614-621.  
NIU Shi-yao, QU Wen-gang, GAO Hong-xu, et al. Interaction investigation between DNTF and vaseline blends[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021, 44(5): 614-621.
- [15] 马卿. B 炸药组分与改性剂相互作用及低熔点含能化合物合成的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.  
MA Qing. Investigation on the interaction of main component of composition B with modifier and synthesis of energetic compounds with low melting-point[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [16] 李席, 李建, 李秋, 等. PMMA 与含能增塑剂 A16 相容性的模拟分析[J]. 塑料, 2021, 50(4): 87-89.  
LI Xi, LI Jian, LI Qiu, et al. Simulation investigation on the compatibility between PMMA and energetic plasticizer A16[J]. *Plastics*, 2021, 50(4): 87-89.
- [17] 杨月诚, 焦东明, 强洪夫, 等. HTPB 推进剂组分溶度参数的分子模拟研究[J]. 含能材料, 2008, (2): 191-195.  
YANG Yue-cheng, JIAO Dong-ming, QIANG Hong-fu, et al. Molecular simulation of solubility parameter for HTPB solid propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, (2): 191-195.
- [18] ABOU-RACHID H, LUSSIER L S, RINGUETTE S, et al. On the correlation between miscibility and solubility properties of energetic plasticizers/polymer blends: Modeling and simulation studies[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(4): 301-310.
- [19] GROSSE-KUNSTLEVE R W, ADAMS P D. Substructure search procedures for macromolecular structures[J]. *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr*, 2003, 59(11): 1966-1973.
- [20] SAITO R, MATSUO R, KIMURA T, et al. Anomalous potential barrier of double-wall carbon nanotube[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 348(3-4): 187-193.
- [21] 邓小秋. 有机玻璃的一维力学行为研究与分子动力学模拟[D]. 山西: 太原理工大学, 2014.  
DENG Xiao-qiu. One-dimensional mechanical behavior research and molecular dynamics simulation of organic glass[D]. Shanxi: Taiyuan University of Technology, 2014.
- [22] 付健博. FOX-7 基不敏感传爆药的配方与性能研究[D]. 山西: 中北大学, 2021.  
FU Jian-bo. Research on formulation and properties of FOX-7-based insensitive booster[D]. Shanxi: North University of China, 2021.
- [23] 甘露瑶. n-Al/F2604 复合粒子的形成及热反应机理研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.  
GAN Lu-Yao. Formation and thermal reaction mechanism of n-Al/F2604 composite particles[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.
- [24] LEVITT M, LIFSON S. Refinement of protein conformations using a macromolecular energy minimization procedure[J]. *Journal of molecular biology*, 1969, 46(2): 269-279.
- [25] ANDERSEN, HANS C. Molecular dynamics simulations at con-



- stant pressure and/or temperature [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384–2393.
- [26] BERENDSEN H J C P, POSTMA J, GUNSTEREN W, et al. Molecular-dynamics with coupling to an external bath [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684–3690.
- [27] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer simulation of liquids [M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [28] KARASAWA N, GODDARD W A. Force fields, structures and properties of poly (vinylidene fluoride) crystals [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(26): 7268–7281
- [29] EWALD P P J. Die Berechnung optischer and elektrostatischer Gitterpotentiale [J]. *Annalen der Physik*, 1921, 369(3): 253–287.
- [30] SUN T, XIAO J J, LIU Q, et al. Comparative study on structure, energetic and mechanical properties of a  $\epsilon$ -CL-20/HMX cocrystal and its composite with molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(34): 13898–13904.
- [31] ABOU-RACHID H, LUSSIER L S, RINGUETTE S, et al. On the correlation between miscibility and solubility properties of energetic plasticizers/polymer blends: Modeling and simulation studies [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2008, 33(4): 301–310.
- [32] FU X L, FAN X Z, JU X H, et al. Molecular dynamic simulations on the interaction between an HTPE polymer and energetic plasticizers in a solid propellant [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(65): 52844–52851.
- [33] CLANCY T H, PUETZ M, WEINHOLD J D, et al. Mixing of isotactic and syndiotactic polypropylenes in the melt [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(25): 9452–9463.
- [34] AKTEN E D, MATTICE W L. Monte Carlo simulation of head-to-head, tail-to-tail polypropylene and its mixing with polyethylene in the melt [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(10): 3389–3395.
- [35] HUGGINS M L. The solubility of nonelectrolytes [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1951, 55(4), 619–620.
- [36] MASON J A, SPERLING L H. Polymer blends and composites [M]. New York: New York Plenum Press, 1976.
- [37] 赵贵哲, 冯益柏, 付一政, 等. 端羟基聚丁二烯/增塑剂共混物相容性的分子动力学模拟和介观模拟 [J]. *化学学报*, 2009, 67(19): 2233–2238.
- ZHAO Gui-zhe, FENG Yi-bai, FU Yi-zheng, et al. Molecular dynamics and mesoscopic simulations of the compatibility of hydroxyl-terminated polybutadiene/plasticizer blends [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(19): 2233–2238.
- [38] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- CHEN Zheng-long, XU Wei-ren, TANG Li-da. Theory and Practice of Molecular Simulation [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [39] ZHUANG Q, XUE Z, LIU X, et al. Molecular simulation of miscibility of poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene ether)/poly (styrenecoacrylonitrile) blend with the compatibilizer triblock terpolymer SBM [J]. *Polymer Composites*, 2011, 32(10): 1671–1680.
- [40] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2007.
- HE Man-jun, ZHANG Hong-Dong, CHEN Wei-xiao, et al. Polymer Physics [M]. Shanghai: Fudan University press, 2007.
- [41] GJB737.13-1994. Compatibility test pressure transducer method [S].
- [42] 岳璞, 衡淑云, 韩芳, 等. 三种方法研究 ADN 与几种粘合剂的相容性 [J]. *含能材料*, 2008, 16(1): 66–69.
- YUE Pu, HENG Shu-yun, HAN Fang, et al. Three methods to study the compatibility of ADN with several adhesives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 66–69.

## Molecular Dynamics Simulation of the Compatibility of DNTF With Polymers

WANG Sheng-hui<sup>1</sup>, JONG Rong-hui<sup>2</sup>, LUO Yi-ming<sup>2,3</sup>, XIAO Ji-jun<sup>4</sup>, MA Hai-xia<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University/Xi'an Key Laboratory of Special Energetic Materials, Xi'an 710069, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 3. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China; 4. Molecules University of Science and Technology, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** To determine the compatibility of 3,4-Dinitrofurazanfuroxan (DNTF) with different polymeric passivators, models of fusion-cast explosives were constructed. These fusion-cast explosives were mixtures of DNTF with polymethyl methacrylate (PMMA), fluororubber (F<sub>2603</sub>), cis-butadiene rubber (BR), or polyvinylidene fluoride (PVDF). The molecular dynamics (MD) simulation method was used to study the compatibility between DNTF and the above-mentioned four polymer passivators from the radial distribution function, solubility parameter and Flory-Huggins interaction parameter under the COMPASS force field. The nature of the intermolecular interaction force in the blends was revealed. The compatibility of the four blend systems was further experimentally verified by using the vacuum stability tests (VST). The results show that the intermolecular radial distribution function values for individual components are lower than that between two different components in the blends. The solubility parameters of these systems are less than  $3 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ . The interaction parameter values of the systems are less than the critical interaction parameter value. The outgassing volume of these systems are all less than 0.6ml, indicating that DNTF is compatible with PMMA, F<sub>2603</sub>, BR and PVDF. The numerical simulation results are well consistent with the experimental results.

**Key words:** molten explosives; polymers; molecular dynamics simulation; vacuum stability; compatibility; DNTF

**CLC number:** TJ55; O631; O641

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022163

**Grant support:** Shaanxi Province Innovation Team Construction Project(2022T-33)

(责编:王馨逸)