

• 研究论文 •

TATB 基 PBX 结合能和力学性能的理论研究

肖继军 谷成刚 方国勇 朱伟 肖鹤鸣*
(南京理工大学化学系 南京 210094)

摘要 以 SCF-MO-AM1 方法和 MM-COMPASS 力场, 对 TATB (1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯)与系列高聚物组成的 PBX(高聚物粘结炸药)尺寸匹配原子簇, 分别进行全优化几何构型计算, 发现两种方法求得的结合能存在良好的线性关系。对 TATB ($3 \times 3 \times 4$)超晶胞及其与系列氟聚物组成的双组分 PBX, 实施 COMPASS 力场下的分子动力学(MD)周期性模拟计算, 首次求得其弹性系数、模量和泊松比, 发现添加少量高聚物即能有效改善炸药的力学性能。

关键词 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB); 高聚物粘结炸药(PBX); 结合能; 力学性能; 分子动力学

Theoretical Study on Binding Energies and Mechanical Properties of TATB-based PBX

XIAO, Ji-Jun GU, Cheng-Gang FANG, Guo-Yong ZHU, Wei XIAO, He-Ming*
(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract The SCF-MO-AM1 method and MM-COMPASS force field have been applied to the calculation on TATB (1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene) and a series of PBX (Polymer Bonded Explosive). A great deal of parameters of structures and properties including binding energies of PBX were obtained using full geometry optimization on the basis of atomic cluster matching size model. It is found that there is good linear relation between binding energies calculated by AM1 and MM methods. Atomistic molecular dynamics (MD) has been used to simulate mechanical properties of TATB and a series of PBX. Elastic coefficients and effective isotropic elastic constants, such as tensile module, bulk module, shear module, and Poisson's ratio were determined at room temperature and pressure. The results indicate that elastic properties of TATB can be greatly improved by adding a little amount of polymer.

Keywords TATB (1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene); polymer bonded explosive (PBX); binding energy; mechanical property; molecular dynamics (MD)

通常实际使用的不是单体炸药(化合物)而是混合炸药。PBX(高聚物粘结炸药)即典型的混合炸药。因 PBX 具有安全性能好、机械强度大和易于加工成型等显著优点, 故对其结构-性能的研究成为炸药和材料学的重要热门课题^[1~5]。PBX 研制的关键在于选择与基炸药粘接强度大、力学性能好的高聚物, 通常需经大量预选配方的力学和界面等性能的实测而加以筛选^[6~8]。因缺少配方设计的理论指导, 故费时费力欠安全。早期用酸碱、

扩散和吸附理论等解释 PBX 中炸药与高聚物间的相互作用^[8]; 近期有以先进技术实测^[9]或从混合(超分子)体系结构和分子间相互作用的高度加以理论计算的报道^[10~12]。近年来, 以分子动力学(MD)方法模拟计算炸药或高聚物的报导虽较多^[13~15], 但迄今未见关于 PBX(尤其是其力学性能)MD 研究的任何报导。

本文用量子力学(QM)、分子力学(MM)和 MD 方法, 选择最著名钝感炸药 TATB (1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基

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

Received September 14, 2004; revised November 1, 2004; accepted November 28, 2004.

国家自然科学基金(Nos. 10176012, 20173028)资助项目。

苯)为基,与系列高聚物构成 PBX 模型加以研究。通过 SCF-MO AM1 方法、MM 和 MD COMPASS^[16]力场优化其静态和动态结构,报道其结合能和力学性能,发现 MO 和 MM 计算结合能之间彼此线性相关,添加少量氟聚物即能显著改善 TATB 的力学性能。

1 计算方法和细节

模拟计算系列 PBX 的结构和性能,在当今各类理论方法中,第一性原理从头计算法显然难以广泛应用。本文选取半经验分子轨道(MO)和 COMPASS 力场(MM 和 MD)方法加以近似的综合比较研究。全部计算均在 Pentium IV 微机上完成。

1.1 结合能计算

以 Materials Studio 软件包^[17]的 DISCOVER 模块中 COMPASS^[16]力场和 MOPAC^[18]软件中 AM1^[19]方法,计算炸药分子 TATB 与系列高聚物(表 1)之间的相互作用。按“尺寸匹配原则”^[20]组成 PBX 原子簇,高分子链节数(*n*)一律取 7,视端基实际状况分别以 H 或 F 原子加以饱和。对各子体系和超分子体系作几何构型全优化计算。以稳定构型下各体系的生成热代替总能量进行分子间相互作用能(ΔE)计算。定义结合能为相互作用能的负值。

表 1 高聚物的名称和编号^a

Table 1 Name and numbers of polymer

No.	Name	No.	Name
1	聚偏二氟乙烯(PVDF)	8	聚丙烯(PP)
2	聚三氟氯乙烯(PCTFE)	9	含氟共聚物(F ₂₃₁₁)
3	聚四氟乙烯(PTFE)	10	含氟共聚物(F ₂₃₁₂)
4	聚六氟丙烯(PPFP)	11	含氟共聚物(F ₂₃₁₃)
5	聚乙烯醇(PVA)	12	含氟共聚物(F ₂₃₁₄)
6	聚丙烯腈(PAN)	13	含氟共聚物(F ₂₄₆₃)
7	聚乙烯(PE)	14	含氟共聚物(F ₂₆₀₃)

^a F₂₃₁₁, F₂₃₁₂, F₂₃₁₃ 和 F₂₃₁₄ 分别为偏二氟乙烯与三氟氯乙烯的 1:1, 1:2, 1:3 和 1:4(质量比)无规共聚物; F₂₄₆₃ 为偏二氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯的 1:1:1(质量比)三元无规共聚物; F₂₆₀₃ 为偏二氟乙烯和六氟丙烯的 1:1(质量比)无规共聚物。

MM 相互作用能为超分子体系的生成热减去两子体系的生成热之和。

MO 相互作用能 $\Delta E = \Delta E^{\text{SCF}} + \Delta E^{\text{COR}} = \Delta E^{\text{SCF}} + \Delta E^D$ 其中 ΔE^{SCF} 和 ΔE^{COR} 分别为自洽场相互作用能和相关相互作用能,后者以色散能校正值^[21]代替。 ΔE^D 由原子-原子势经验方法加以近似估算:

$$\Delta E^D = -\sum_i^B \sum_j^B C_{ij} R_{ij}^{-6}$$

式中 R_{ij} 为 A 分子中 *i* 原子与 B 分子中 *j* 原子的间距; C_{ij} 系数为 C_{ii} 和 C_{jj} 的几何平均。C, H, N, O, F 和 Cl 原子的 C_{ii} 分别为 2.2542×10^{-3} , 1.038×10^{-4} , 1.5105×10^{-3} , 8.821×10^{-4} , 5.114×10^{-4} 和 $7.0335 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^6$ 。

1.2 MD 模拟细节

关于高分子链,一律取 *n*=10,视端基实际状况以 H 或 F 加以饱和,用 Materials Studio 软件包中 DISCOVER 模块,以 COMPASS 力场进行 MD 模拟。选取 NVT 系综,在真空条件下,采用 Anderson^[22]恒温器,温度设定为 295 K,时间步长为 1 fs,总模拟时间为 2.5 ns。获得的最终构象为高分子链的模拟平衡构象。

对于 TATB^[23]超晶胞(3×3×4),仍采用 Materials Studio 程序,在 COMPASS 力场中进行 MD 模拟。选取 NPT 系综,采用 Berendsen^[24]恒温器和 Parrinello^[25]恒压器,在常压下,温度设定为 295 K,时间步长为 1 fs,总模拟步数为 30 万步,其中前 10 万步用于平衡,后 20 万步用于统计分析,每 20 步记录一次轨迹文件。力学性质通过静力模型^[26]分析获得。

将上述模拟获得的具平衡构象的高分子链放入 TATB 超晶胞中,除去与高分子链中原子间距小于 1 Å 的 TATB 分子,使得 TATB/高聚物待模拟的 PBX 初始构型。对 TATB/高聚物的 MD 模拟细节与模拟 TATB 超晶胞时完全相同。

2 结果和讨论

2.1 TATB/高聚物的 MM 和 MO 结合能

图 1 和 2 分别示出 COMPASS-MM 和 AM1-MO 优化所得部分超分子的几何构型。表 2 列出 MM COMPASS 力场和 AM1-MO 法的 TATB/高聚物在优化构型下的结合能。按表 2 数据进行线性回归分析,图 2 示出所得的线性方程 $Y=aX+b$,线性相关系数 *R* 和标准偏差 SD,标样数 *N*=14。

从图 3 可见,以 COMPASS 力场和 AM1 MO 方法求得的结合能之间,存在良好的线性关系,*R*=0.97。

由表 2 可见,两种方法求得的 TATB/PVA, TATB/PVDF, TATB/PAN 超分子的结合能均较大,而含氟较多的 PCTFE, PTFE 和 PPFP 与 TATB 的结合能比较接近且相对较小,PE 和 PP 与 TATB 的结合能更小。因此,在研制以 TATB 为基的 PBX 时,从优选粘接剂角度考虑,聚偏二氟乙烯(PVDF)及其共聚物、聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯腈(PAN)应引起高度关注。事实上, F₂₃₁₁ 等恰为以 TATB 为基的 PBX 的常用粘结剂,而聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)很少用作粘结剂。

2.2 TATB 和(TATB/高聚物)PBX 的力学性能

表 3 示出 TATB 及其与 PVDF、PCTFE、F₂₃₁₁ 和 F₂₃₁₄ 组成的双组分 PBX 的弹性系数、各向同性(拉伸、体积和剪切)模量和泊松比。以 TATB 和 TATB/F₂₃₁₁ 为例, 图

4 示出其晶体的 MD 模拟结构。

比较图 4(a)和 (b) 可见, 经 MD 模拟以后的纯 TATB 晶体仍保留较理想类似石墨的平面层状结构(a); 在 F₂₃₁₁作用下, 仅距离分子链较近的 TATB 分子发生形

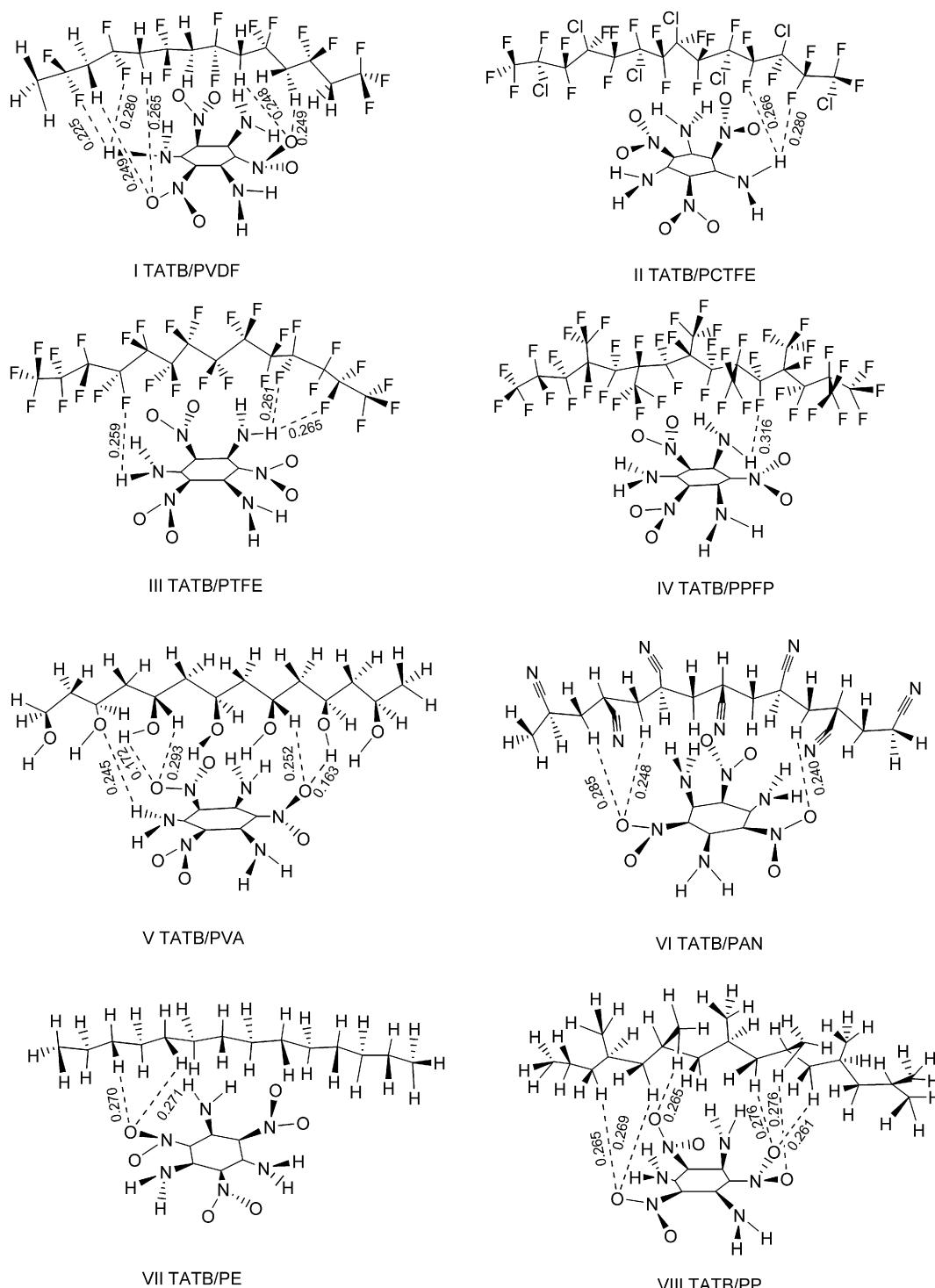


图 1 PBX (TATB /高聚物)的 MM 优化构型和分子间距(nm)

Figure 1 Optimized structures and intermolecular distances (nm) of PBX by MM

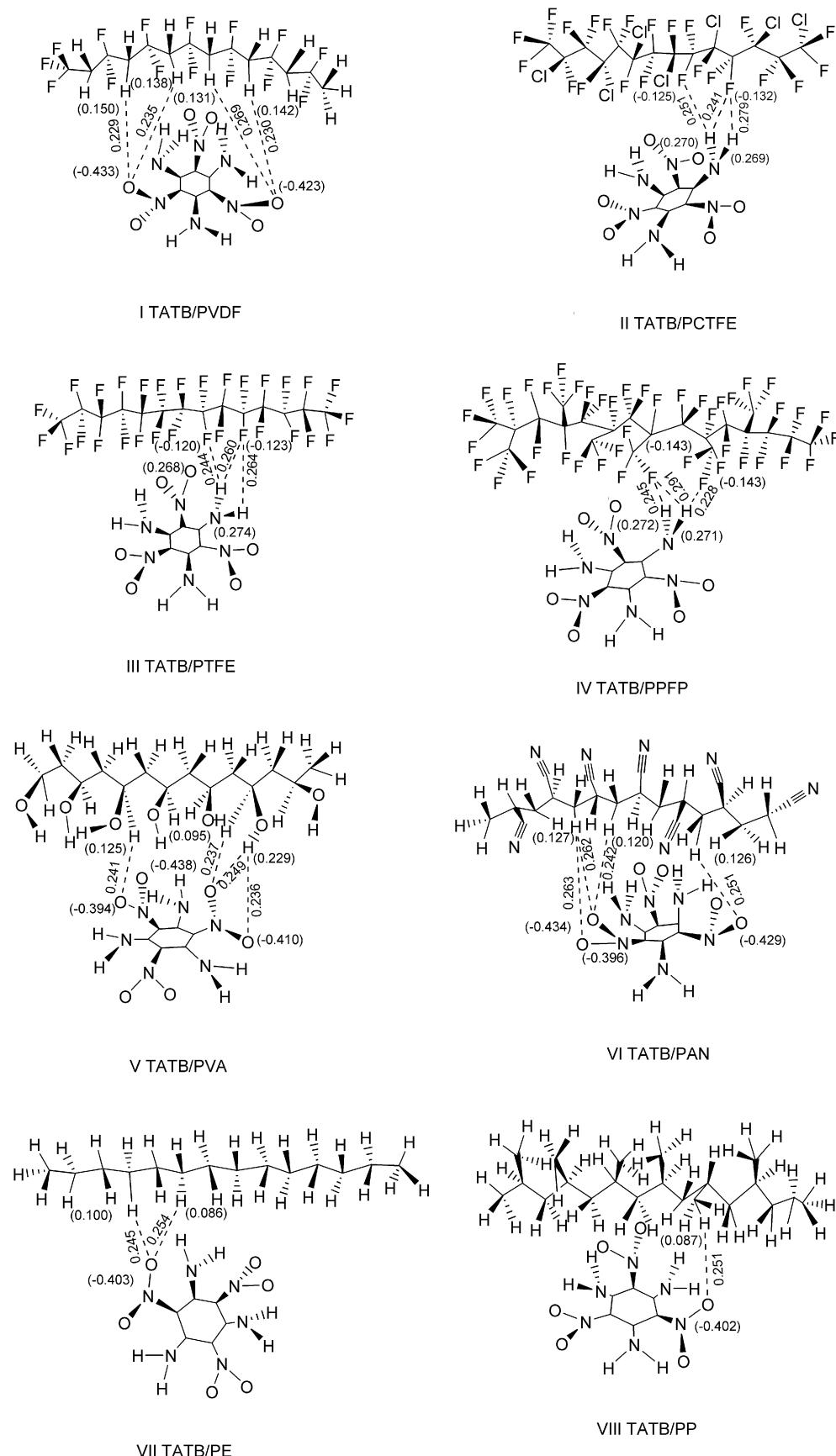


图 2 PBX (TATB /高聚物)的 AM1 优化几何、分子间距(nm)和相关原子电荷(e , 括弧中)

Figure 2 Optimized structures, intermolecular distances (nm) and atomic charges (e , in parenthesis) for PBX by AM1

表 2 TATB 与高聚物的 MM 与 AM1 计算结合能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^a

Table 2 Binding energies between TATB and a series of polymer by MM and AM1

Polymer	COMPASS	AM1
PVDF(1)	72.39	61.32
PCTFE(2)	45.31	29.45
PTFE(3)	44.85	21.63
PPFP(4)	42.59	27.55
PVA(5)	90.66	81.87
PAN(6)	81.21	88.7
PE(7)	33.8	14.95
PP(8)	34.01	23.79
F2311(9)	58.85	45.38
F2312(10)	54.34	40.07
F2313(11)	52.08	37.42
F2314(12)	50.73	35.82
F2463(13)	53.28	36.83
F2603(14)	57.49	44.44

^a 各共聚物的结合能按“单体或基团加和法则”^[20]求得.

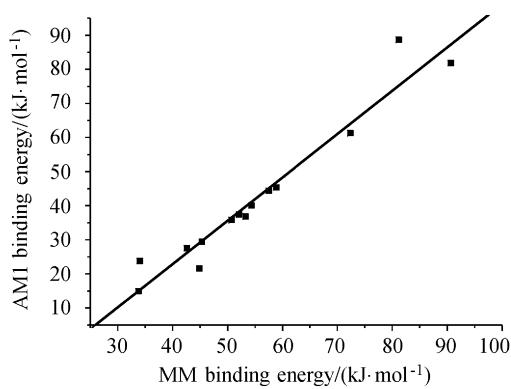
**图 3** PBX (TATB/高聚物) 的 MM 与 AM1 计算结合能的相关性

Figure 3 Relativity of binding energies calculated by MM and AM1 methods for PBX

变, 而相隔较远的 TATB 分子以及层状结构几乎不变. 测得图 4(b) 中 F₂₃₁₁ 高分子链上原子距 TATB 分子最近距离约为 2.16 Å, 表明存在较强氢键作用.

表 3 首次较完整地报道 TATB 和系列 PBX(TATB/高聚物) 的 MD 模拟力学性能. 从弹性力学如文献[27]可知, 弹性系数 C_{ij} ($i, j=1, 2, \dots, 6$) 36 个矩阵元, 反映小变形条件下弹性体应力与应变的最一般关系, 即广义胡克定律. 原则上讲, 从 C_{ij} 可导出体系的各种力学性能, 如给出有效各向同性拉伸模量、体模量、剪切模量和泊松比. 因 $C_{ij}=C_{ji}$, 故极端各向异性体也只有 21 (6+

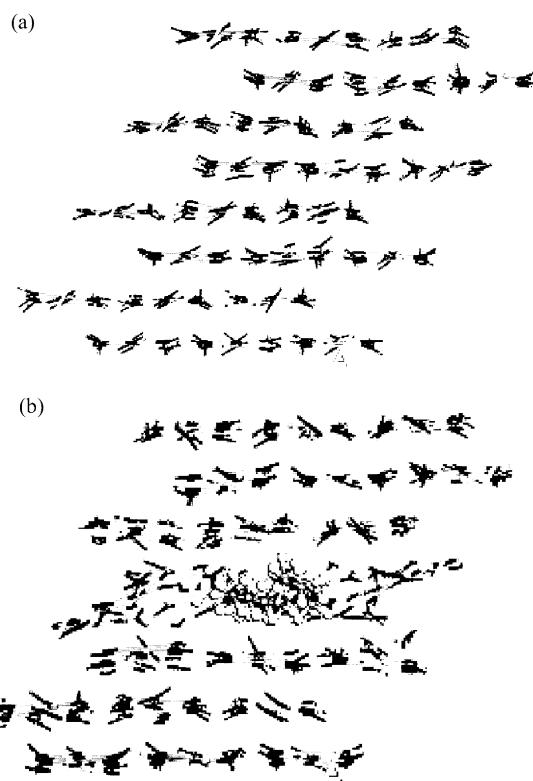
**图 4** TATB (a) 和 TATB/F₂₃₁₁ (b) 晶体的 MD 模拟结构

Figure 4 MD Simulation structures of TATB (a) and TATB/F₂₃₁ (b)

表 3 TATB 和系列 PBX (TATB/高聚物) 的力学性能(GPa)

Table 3 Mechanical properties of TATB and a series of PBX (TATB/polymer) (in GPa)

	TATB	TATB/ PVDF	TATB/ PCTFE	TATB/ F ₂₃₁₁	TATB/ F ₂₃₁₄
C ₁₁	35.0	20.8	24.0	26.8	23.2
C ₂₂	33.2	24.8	18.9	24.2	25
C ₃₃	11.9	8.9	6.6	7.6	7.4
C ₄₄	12.6	9.3	8.0	9.1	9.3
C ₅₅	1.4	1.0	0.8	0.9	1.0
C ₆₆	1.2	0.8	0.7	0.9	0.9
C ₁₂	7.2	5.2	3.7	4.6	5.1
C ₁₃	2.0	3.4	1.7	1.2	2.4
C ₂₃	2.2	3.0	1.2	1.5	2.4
C ₁₅	0.6	0.1	0.3	0.3	0.3
C ₂₅	0.6	0.1	0.6	0.4	0.3
C ₃₅	0.14	-0.02	0.2	-0.02	0.2
C ₄₆	-0.02	0.1	-0.1	0.04	0.02
Tensile module	25.7	16.8	16.6	19.0	17.5
Bulk module	11.4	8.6	7.9	8.2	8.4
Shear module	11.5	7.1	7.2	8.6	7.6
Poisson's Ratio	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2

30/2)个独立的弹性系数。表3中给出不为0的13个 C_{ij} , 加之 C_{15}, C_{25}, C_{35} 和 C_{46} 也近似为0, 可见TATB和系列PBX近似为正交各向异性弹性体^[27]。因无文献理论值可对比, 加之对PBX复杂体系的应力与应变一般关系, 也未见实验加以测量, 故这里仅将PBX与TATB的相应结果进行比较。从表3可见, 弹性系数和各向同性模量均系统地有所下降。模量减小, 表明材料刚性减弱, 同时韧性塑性增强、脆性降低。表3中PBX的泊松比(横向与纵向应变之比)较纯TATB的有所增大, 也表明塑性有所增强。在我们模拟的PBX中, 高聚物含量只占5%~10%, 与实际PBX中高聚物与基炸药之重量比相符。由此可见, 高聚物作为添加(粘结)剂少量混入炸药, 确能有效地改善其力学性能。

References

- 1 Gibbs, T. R.; Popolato, A. *LASL High Explosive Property Data*, University of California Press, **1980**.
- 2 Sun, G.-X. *Macromolecular Mixed Explosive*, National Defence Industry Press, Beijing, **1984** (in Chinese).
(孙国祥, 高分子混合炸药, 国防工业出版社, 北京, 1984.)
- 3 Dobratz, B. M.; Crawford, P. C. *UCRL-52997*, **1985**.
- 4 Dong, H.-S.; Zhou, F.-F. *Performance of High Energetic Explosive and Related Compounds*, Science Press, Beijing, **1989** (in Chinese).
(董海山, 周芬芬, 高能炸药及相关物性能, 科学出版社, 北京, 1989.)
- 5 Sun, Y.-B.; Hui, J.-M.; Cao, X.-M. *Military Mixed Explosive*, Enginery Industry Publishing House, Beijing, **1995** (in Chinese).
(孙业斌, 惠君明, 曹欣茂, 军用混合炸药, 兵器工业出版社, 北京, 1995.)
- 6 Hoffman, D. M.; Caley, L. E. *Polym. Eng. Sci.* **1986**, 26, 1489.
- 7 Balley, A.; Bellerby, J. M.; Kinloch, S. A. *Philos. Trans. R. Soc. Lond, Ser. A* **1992**, 339, 321.
- 8 Van Oss, C. J.; Chaudhury, M. K.; Good, R. J. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 927.
- 9 Song, H.-J.; Dong, H.-S.; Hao, Y. *Energetic Materials* **2000**, 8, 104 (in Chinese).
(宋华杰, 董海山, 郝莹, 含能材料, **2000**, 8, 104.)
- 10 Cumming, A. S.; Leiper, G. A.; Robson, E. *24th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, **1993**.
- 11 Li, J.-S.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 653 (in Chinese).
(李金山, 肖鹤鸣, 董海山, 化学学报, **2001**, 59, 653.)
- 12 Xiao, H.-M.; Li, J.-S.; Dong, H.-S. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, 14, 644.
- 13 Thomas, D. S.; Ralph, M.; Dmitry, B.; Grant, D. S. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119(14), 7417.
- 14 Bunte, S. W.; Sun, H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2477.
- 15 Yang, X.-Z. *Molecular Simulation and Polymer Material*, Science Press, Beijing, **2002** (in Chinese).
(杨小震, 分子模拟与高分子材料, 科学出版社, 北京, 2002.)
- 16 Sun, H. *J. Chem. Phys. B* **1998**, 102, 7338.
- 17 *Materials Studio 3.0*, Discover/Accelrys, San Diego, Ca, **2004**.
- 18 Stewart, J. J. P. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1990**, 4, 1 (Mopac6.0).
- 19 Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902 .
- 20 Xiao, H.-M.; Ju, X.-H. *Intermolecular Interaction in Energetic Systems*, Science Press, Beijing, **2003** (in Chinese).
(肖鹤鸣, 居学海, 高能体系中的分子间相互作用, 科学出版社, 北京, 2003.)
- 21 Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209.
- 22 Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 2384.
- 23 Cady, H. H.; Larson, A. C. *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 485.
- 24 Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3684 .
- 25 Parrinello, M.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 2662.
- 26 Theodorou, D. N.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1986**, 19, 139.
- 27 Wu, J.-L. *Elastic Mechanics*, Tongji University Press, Shanghai, **1996** (in Chinese).
(吴家龙编著, 弹性力学, 同济大学出版社, 上海, 1996.)

(A0409141 LU, Y. J.)