

文章编号: 1006-9941 (2015)04-0309-06

CL-20/DNB 共晶基 PBXs 相容性、界面作用和力学性能的 MD 模拟

孙婷¹, 肖继军¹, 赵锋², 肖鹤鸣¹

(1. 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; 2. 中国工程物理研究院冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为提高六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)/1,3-二硝基苯 (DNB) 共晶炸药的实际使用价值, 改善其安全性和力学性能, 沿其 (0 0 1) 晶面分别添加了端羟基聚丁二烯 (HTPB) 和聚乙二醇 (PEG) 高聚物粘结剂, 构建了两种 CL-20/DNB 共晶基高聚物粘结炸药 (PBX)——CL-20/DNB/HTPB 和 CL-20/DNB/PEG 的模型。在 COMPASS 力场下, 对该共晶炸药及其两种 PBX 模型进行了 295 K-NPT 分子动力学 (MD) 模拟研究。结果表明, CL-20/DNB/PEG 的结合能大于 CL-20/DNB/HTPB 的, 预示前者的稳定性和相容性优于后者。以对相关函数 $g(r)$ 揭示了粘结剂与基炸药之间界面的相互作用。与 CL-20/DNB 共晶炸药相比, 少量粘结剂 (HTPB 或 PEG) 的加入, 使弹性系数 (C_{ij})、拉伸模量 (E)、体积模量 (K) 和剪切模量 (G) 减小, 而柯西压 (C_{12} - C_{44}) 和 K/G 值增大, 表明 PBX 体系刚性减小, 延展性增强。CL-20/DNB/HTPB 的 (C_{12} - C_{44}) 和 K/G 值均大于 CL-20/DNB/PEG 的, 表明前者的延展性好于后者, 预示粘结剂 HTPB 比 PEG 在改变共晶炸药力学性能进而致钝的效果较好。

关键词: CL-20/DNB 共晶炸药; 高聚物粘结炸药; 分子动力学模拟; 界面相互作用; 力学性能; 感度

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.04.001

1 引言

在含能材料研究领域, 能量高、感度低的炸药一直是研究者追求的目标^[1], 而现有单体炸药的高能量与安全性之间存在突出矛盾, 严重制约其发展应用^[2]。共晶^[3-4]是由两种或两种以上的中性分子在分子间非共价键作用(如氢键、范德华力、 π - π 等作用)下, 形成具有固定的化学计量比和结构单元的多组分分子型晶体。而通过形成共晶炸药能有效改善部分炸药的氧平衡及感度, 提高其爆热、做功能力和安全性等^[5-17]。

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 是目前获得实际使用的典型高能量密度化合物 (HEDC) (图 1a), 在已知的四种晶型 (α -、 β -、 γ -和 ϵ -) 中, 以 ϵ -CL-20 密度最高、稳定性最好^[18-20]。但由于 CL-20 感度较高, 不能满足现代战争和新型武器对安全性的更高要求。最近, 研究者们尝试通过制备含 CL-20 共晶的方法来降

低其感度以提高应用范围^[7-8, 12-17], 其中最典型的是 CL-20/TNT 共晶^[7, 14-15], 不仅具有 CL-20 组分的高能量性质, 而且兼具 TNT 组分的钝感、低成本特点。为进一步改善 CL-20 炸药的安全性, 王玉平等^[17]选择比 TNT 更廉价、钝感的 1,3-二硝基苯 (DNB) (图 1b), 制备出摩尔比 1:1 的 CL-20/DNB 共晶炸药, 其能量与上述 CL-20/TNT 共晶炸药相当, 但较之更加钝感, 表明 CL-20/DNB 是含 CL-20 炸药配方中潜在的优异目标物。进一步设想, 如果向共晶炸药中添加少量高聚物粘结剂构成共晶基高聚物粘结炸药 (PBX), 则有可能因 PBX 具有安全性高、力学性能好、易于加工成型等优势^[21-22], 而使其有助于共晶炸药的实际使用。

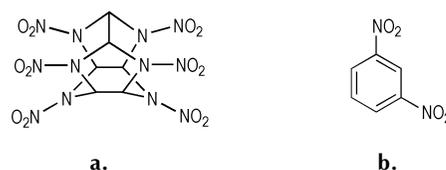


图 1 CL-20(a) 和 DNB(b) 的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of CL-20 (a) and DNB (b)

运用分子动力学 (MD) 方法模拟研究炸药、高聚物和 PBX 的结构和性能一直是当代理论研究的热点^[20, 22-23]。CL-20/DNB 共晶的结构特征是 CL-20 与 DNB 分子层沿 (0 0 1) 面相互平行, 选择该晶面为研

收稿日期: 014-06-13; 修回日期: 2014-08-21

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金 (U1230120)

作者简介: 孙婷 (1990-), 女, 硕士生, 主要从事含能材料结构-性能的理论研究。e-mail: suen_ting@163.com

通信联系人: 肖继军 (1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子物理和分子材料科学研究。e-mail: xiao_jijun@njust.edu.cn

究对象把握了共晶结构的特点。为探讨高聚物粘结剂对其性能影响及其致钝机理,本研究选取端羟基聚丁二烯(HTPB)和聚乙二醇(PEG)两种较为常用高聚物粘结剂^[2,21-22,24],构建以CL-20/DNB共晶为基的PBXs模型。基于MD模拟平衡结构和原子运动轨迹,研究比较两种粘结剂分别与CL-20/DNB共晶的结合能大小、界面作用方式;比较共晶及其为基PBX的力学性能和安全性,揭示高聚物致钝机理,为共晶炸药的实际应用提供理论信息预示和例证。

2 力场、模型和 MD 模拟

COMPASS 力场^[25]适用于凝聚相和不同类型组分相互作用的 MD 研究,对高能硝酸和硝基化合物及其与高聚物的复合物尤为合适^[20,22,26-28]。

依据 CL-20/DNB 共晶 X-ray 衍射数据^[17]单晶胞(图 2a),扩建为(3×2×1)超晶胞,包含 48 个 CL-20 分子和 48 个 DNB 分子,共 2496 个原子。

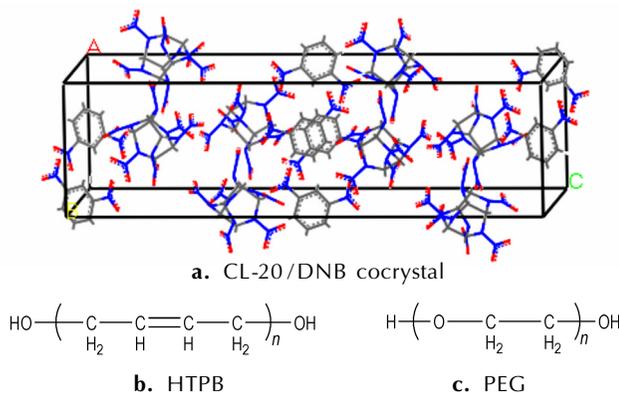


图 2 CL-20/DNB 共晶单胞结构(a), HTPB (b) 和 PEG (c) 分子结构

Fig.2 Primitive cell of CL-20/DNB cocrystal (a), molecular structures of HTPB (b) and PEG (c)

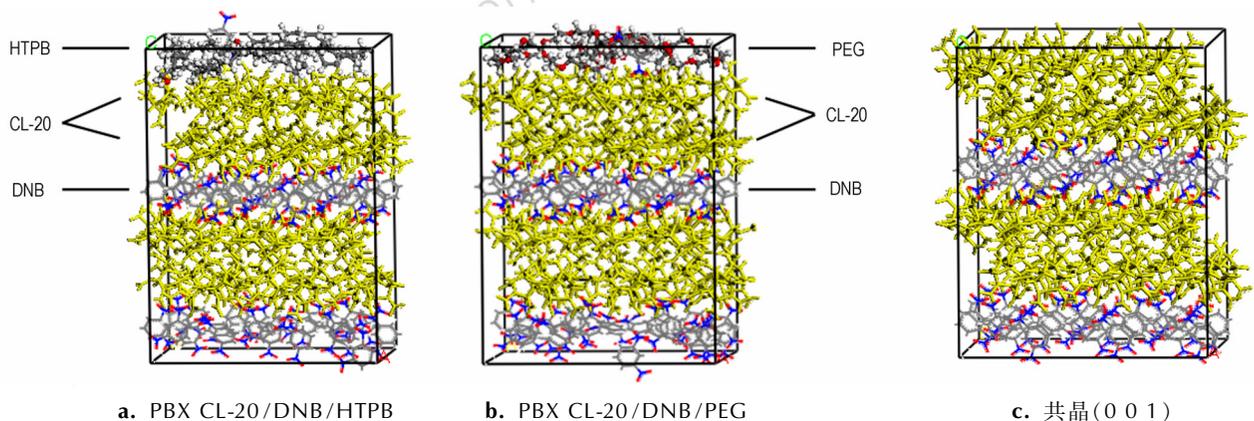


图 3 两种 PBX 和共晶(0 0 1) 295 K 的 MD 模拟平衡结构

Fig.3 MD equilibrium structures of two kinds of PBXs and cocrystal (0 0 1) at 295 K

图 2b 和图 2c 分别给出 HTPB 和 PEG 的分子结构。为贴近实验,控制粘结剂占 PBX 质量分数约 4.5% 左右。取 HTPB 链节 $n=24$, PEG 链节 $n=30$, 则相应粘结剂含量分别为 4.37% 和 4.40%。将构建好的 2 种粘结剂分子链分别置于周期箱中,逐步进行压缩和 MD 模拟以接近粘结剂理论密度。按照构建常规 PBX 模型的方法^[22],沿共晶炸药(3×2×1)超晶胞的(0 0 1)晶面添加粘结剂,构建以 CL-20/DNB 共晶为基的 PBXs MD 模拟模型,分别记作 CL-20/DNB/HTPB 和 CL-20/DNB/PEG,而未添加粘结剂的(0 0 1)切面共晶炸药(上部真空层高度设为 0)记作共晶(0 0 1)。(0 0 1)晶面面积为 $28.41 \times 26.92 \text{ \AA}^2$, CL-20/DNB/HTPB 体系中原子数为 2740, CL-20/DNB/PEG 中原子数为 2709, CL-20/DNB (0 0 1) 中原子数为 2496。

将上述 CL-20/DNB(0 0 1)共晶及其 PBX CL-20/DNB/HTPB 和 PBX CL-20/DNB/PEG 模型在 NPT 系综下分别完成 MD 模拟。在常压下温度取 295 K,采用 Andersen 控温和 Parrinello 控压,时间步长为 1 fs,当体系达到平衡后,收集 1 ns 平衡轨迹用于统计分析。以上模型的搭建和计算使用 Accelrys Inc. 公司(San Diego, CA) MS (Materials Studio) 软件。作为示例,图 3 给出两种 PBX 和共晶(0 0 1)模型经 MD 模拟所得平衡结构。

3 结果与讨论

3.1 结合能和相容性

定义结合能(E_{bind})为相互作用能(E_{inter})的负值。对 PBX 而言,某温度下基炸药与高聚物粘结剂的相互作用能等于该温度下 PBX 平衡结构的总能量(E_{total})

减去除掉高聚物粘结剂后该结构下的基炸药能量 (E_{base}),再减去除掉基炸药后该结构下高聚物粘结剂的能量 (E_{polymer}),即:

$$E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}} = -(E_{\text{total}} - E_{\text{base}} - E_{\text{polymer}})$$

结合能是组分相互作用强弱的标志。结合能越大,表示组分间的相互作用越强,形成的体系越稳定,二者相容性越好^[22,28]。表 1 给出两种 PBX 模型的 E_{total} , E_{base} , E_{polymer} 和 E_{bind} 及其质量分数归一值 E'_{bind} 。

表 1 两种 PBX 总能量、各组分能量、结合能及其归一值

Table 1 Total energies, component energies, binding energies and its normalized values of two different PBXs

model	E_{total}	E_{base}	E_{polymer}	E_{bind}	E'_{bind}
CL-20/DNB/HTPB	-51789.1 (114.1)	-51322.6 (108.0)	343.0 (29.5)	809.4 (31.3)	185.2 (7.2)
CL-20/DNB/PEG	-51451.5 (134.5)	-51367.3 (124.9)	858.4 (42.1)	942.6 (42.6)	214.2 (9.7)

Note: 1) E'_{bind} is the normalized E_{bind} by weighting percent; 2) Data in parentheses are corresponding standard deviations.

由表 1 可见,两种不同 PBX 模型的 E'_{bind} 值(或 E_{bind} 值):CL-20/DNB/PEG>CL-20/DNB/HTPB,即与 CL-20/DNB 共晶之间的相互作用,PEG 大于 HTPB,表明 PEG 与共晶炸药的相容性优于 HTPB,前者形成的 PBX 在热力学上较为稳定。

3.2 对相关函数分析相互作用机理

对相关函数 $g(r)$ 是衡量距指定参考粒子某处其他粒子出现的几率数密度,反映体系中粒子空间排列状况。因距离较远分子间相互作用较弱,故只需考虑与高聚物粘结剂距离较近的表面两层基炸药分子(CL-20 和 DNB 分子),将表层基炸药分子中氢、氧、氮(带负电荷的)原子分别记为 H, O, N; HTPB 中 H, O 原子则分别记作 H_{I} , O_{I} ,相应地,PEG 中 H 原子记作 H_{II} , O 记为 O_{II} 。图 4 和图 5 分别给出 CL-20/DNB/HTPB 与 CL-20/DNB/PEG 的对相关函数 $g(r)$ 。横坐标表示原子间距离,纵坐标表示相应空间范围内出现的几率数密度。几率数密度越大,表明单位体积出现粒子对数越多,可推测其相互作用越强。通常分子间作用力包括氢键和范德华(vdW)作用,氢键的距离一般为 2.5 ~ 3.1 Å,强 vdW 作用通常为 3.1 ~ 5.0 Å,大于 5.0 Å 的 vdW 作用就很微弱了。

由图 4 中曲线 a 可见,粘结剂 HTPB 中 H 原子(H_{I})与 CL-20/DNB 共晶基炸药中 O 在相距 2.6 ~

3.5 Å 范围内出现较大峰,且在 3.0 Å 处达最大值约 1.3,说明基炸药中 O 与粘结剂 HTPB 中 H 原子之间存在弱氢键作用;图 4 中曲线 b 显示,HTPB 中 H(H_{I})与基炸药中 N 直到原子间距 $r > 4.0$ Å,才出现较高峰值 [$g(r) > 1.0$],故表明 H_{I} 与基炸药中 N 之间主要是 vdW 作用;图 4 曲线 c 显示, r 在 2.2 ~ 3.2 Å 范围内 $g(r)$ 出现一强峰,且在 $r = 2.6$ Å 处达最大值约 5.6,表明 HTPB 中 O(O_{I})与基炸药中 H 之间存在强氢键作用。总之,CL-20/DNB 共晶与 HTPB 之间的氢氧原子对间存在着氢键作用,且以粘结剂 HTPB 中 O(O_{I})与基炸药中 H 之间氢键作用最强。

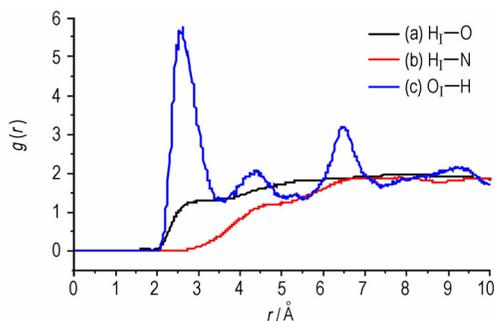


图 4 (CL-20/DNB)/HTPB 界面结构中原子对对相关函数
Fig. 4 Pair correlation function (PCF) for the atoms pairs in the (CL-20/DNB)/HTPB interface structure

由图 5 中曲线 a 可见, r 在 2.3 ~ 3.1 Å 范围内, $g(r)$ 出现较高峰值约为 1.5,表明粘结剂 PEG 中 H(H_{II})与基炸药中 O 之间存在较强氢键作用;图 5 中曲线 b 显示,在 $r > 4.1$ Å 时, $g(r)$ 才出现较高峰值,说明 PEG 中 H(H_{II})与基炸药中 N 之间属 vdW 作用;图 5 中曲线 c 显示, r 在 2.3 ~ 3.2 Å 范围内, $g(r)$ 出现较强峰值约 1.6,表明 PEG 中 O(O_{II})与基炸药 H 之间的氢键作用较强。可见,粘结剂 PEG 与基炸药作用方式中氢氧非键原子对间是氢键作用,氢氮非键原子对间是 vdW 作用。

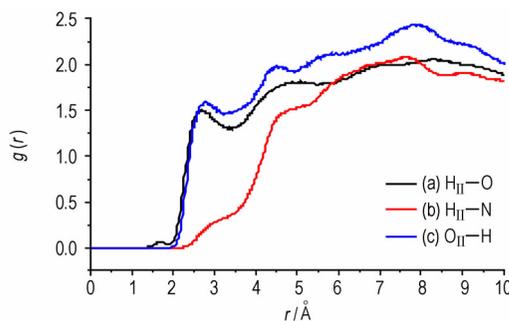


图 5 (CL-20/DNB)/PEG 界面结构中原子对对相关函数
Fig. 5 Pair correlation function for the atoms pairs in the (CL-20/DNB)/PEG interface structure

为进一步探讨粘结剂与 CL-20/DNB 共晶之间的作用机理, 图 6 给出粘结剂 HTPB 和 PEG 分别与 CL-20/DNB 共晶中不同组分(CL-20, DNB)之间氢氧非键原子对之间的对相关函数。由图6a可见, HTPB

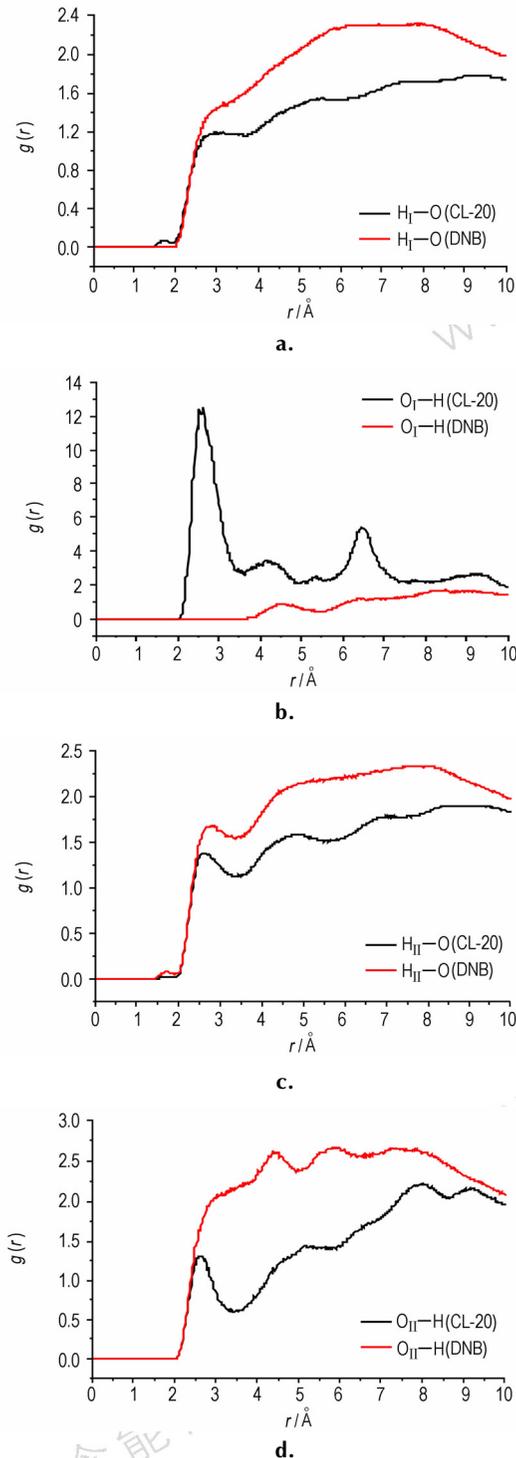


图 6 HTPB 和 PEG 与 CL-20/DNB 共晶中不同组分之间的 H—O 原子对对相关函数

Fig. 6 PCF for the H—O atoms pairs between polymers (HTPB or PEG) and different components in the CL-20/DNB cocrystal

中 $H(H_I)$ 与 DNB 组分中 O 原子 $g(r)$ 峰值在氢键作用区域高于 $H(H_I)$ 与 CL-20 中 O 原子的 $g(r)$, 说明在 HTPB 中 $H(H_I)$ 与基炸药中 O 之间氢键作用中, H_I 与 DNB 中 O 原子之间氢键作用强于 H_I 与 CL-20 中 O 之间氢键作用; 而图 6b 中 HTPB 中 $O(O_I)$ 与 CL-20 组分中 H 的 $g(r)$ 峰值远高于 $O(O_I)$ 与 DNB 组分中 H, 且在氢键作用区域 O_I 与 CL-20 组分中 H 出现强峰, 但 O_I 与 DNB 组分中 H 直到原子间距 $r > 4.0 \text{ \AA}$, 才出现峰, 说明 HTPB 中 $O(O_I)$ 与基炸药中 H 之间存在的氢键作用主要源于 O_I 与 CL-20 组分中 H 之间氢键作用。

由图 6c 和图 6d 可见, 粘结剂 PEG 与 DNB 组分中氢氧非键原子对 $g(r)$ 峰值均高于 PEG 与 CL-20 之间的 $g(r)$, 说明粘结剂 PEG 与 DNB 组分之间存在的氢键作用强于 PEG 与 CL-20 之间的氢键作用。

3.3 力学性能

力学性能是含能材料的最重要性能之一, 关系到材料的制备、加工和使用。弹性力学性能的主要参量包括弹性系数、弹性模量和泊松比。弹性系数 C_{ij} 反映应力-应变 (σ - ε) 关系^[29], 即广义胡克定律: $\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j$ 。 C_{ij} 越大, 产生相同的应变, 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) 和柯西压 (C_{12} - C_{44}), 均用于衡量材料的延展性, K/G 值越大材料延展性越好, 而 (C_{12} - C_{44}) 值为负, 表明材料显脆性, 若为正, 则表明材料延展性较好^[30-31]。两者的区别在于前者对材料延展性能的判别是基于关联塑性形变的程度, 而后者是基于关联材料断裂面的形貌^[32]。表 2 给出了基于 MD 模拟的原子运动轨迹通过波动法分析所得 3 种体系力学性能。

由表 2 可见, 与 CL-20/DNB 共晶炸药相比, 两种 PBX 弹性系数均减小, E 、 K 和 G 均较共晶炸药显著减小, 表明产生相同的应变所需承受的应力减小, 即刚性减小; 而两种 PBX 的 (C_{12} - C_{44}) 与 K/G 均显著增大, 表明加入粘结剂 HTPB 和 PEG 均能使 PBX 体系延展性增强。仔细比较两种 PBX 力学性能发现, 用于衡量体系延展性的 (C_{12} - C_{44}) 与 K/G 数值, PBX CL-20/DNB/HTPB (3.5, 5.3) 均显著大于 CL-20/DNB/PEG (2.4, 4.3) 的对应数值, 表明前者的延展性优于后者。

力学性能与感度密切关联。上述分析表明, 加入

HTPB 或 PEG 后,体系刚性均减小,柔性增强,即体系变“软”,在受到外界作用时,可以有效缓冲和分散外力作用,减小炸药颗粒之间的摩擦,使共晶炸药各处应力分布较均匀,从而减少“热点”形成。由于添加 HTPB 粘结剂体系(PBX CL-20/DNB/HTPB)延展性较 PEG 作粘结剂的体系(CL-20/DNB/PEG)更佳,故表明在 CL-20/DNB 共晶中添加少量 HTPB 的致钝效果更好,这与先前报道 HTPB 热容($1.35 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)大于 PEG 热容($1.22 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)相一致,因热容越大,隔热和吸热效果更好,利于减少“热点”形成,使 PBXs 体系更为钝感^[28,33]。

表 2 共晶(0 0 1)及其为基的两种 PBX 力学性能

Table 2 Mechanical properties of (0 0 1) cocrystal and two (0 0 1) cocrystal based PBXs

model	CL-20/DNB/HTPB	CL-20/DNB/PEG	(0 0 1)
C_{11}	5.9 (0.0)	5.3 (0.1)	8.2 (0.1)
C_{22}	7.8 (0.2)	7.5 (0.1)	9.8 (0.3)
C_{33}	6.6 (0.1)	5.5 (0.3)	12.7 (0.1)
C_{44}	0.9 (0.0)	1.5 (0.1)	3.4 (0.1)
C_{55}	0.5 (0.0)	0.5 (0.0)	7.2 (0.1)
C_{66}	2.8 (0.1)	2.9 (0.0)	3.3 (0.0)
C_{12}	4.3 (0.1)	3.9 (0.2)	4.7 (0.1)
C_{13}	4.2 (0.1)	3.8 (0.2)	7.4 (0.0)
C_{23}	3.6 (0.1)	2.8 (0.1)	5.1 (0.2)
$C_{12}-C_{44}$	3.5 (0.1)	2.4 (0.3)	1.3 (0.1)
tensile modulus(E)	2.5 (0.1)	2.6 (0.1)	7.3 (0.1)
Poisson ratio(ν)	0.4 (0.0)	0.4 (0.0)	0.3 (0.0)
bulk modulus(K)	4.8 (0.0)	4.0 (0.2)	6.8 (0.1)
shear modulus(G)	0.9 (0.0)	0.9 (0.0)	2.7 (0.0)
K/G	5.3 (0.1)	4.3 (0.3)	2.5 (0.0)

Note: Data in parentheses are corresponding standard deviations. The unit for E , K , G and $C_{12}-C_{44}$ is GPa.

4 结 论

通过对 CL-20/DNB 共晶及其两种共晶基 PBXs 模型的 NPT-MD 模拟,得出如下主要结论。

(1) 与 PBX CL-20/DNB/HTPB 相比,PEG 与该共晶构成的 CL-20/DNB/PEG 的结合能较大,表明后者的热力学稳定性和相容性优于前者,预示作为该共晶炸药的粘结剂,从相容性和热力学稳定性考虑,似以 PEG 较 HTPB 更为合适。

(2) 对相关函数 $g(r)$ 分析表明,粘结剂 HTPB 和 PEG 与基炸药 CL-20/DNB 之间的界面相互作用有氢键存在,且 HTPB 中 $H(H_1)$ 与基炸药中 O 之间氢键作用中 H_1 与 DNB 组分中 O 原子之间氢键作用强于

H_1 与 CL-20 中 O 之间氢键作用,而 HTPB 中 $O(O_1)$ 与基炸药中 H 之间存在的氢键作用则主要源于 O_1 与 CL-20 组分中 H 之间氢键作用;PEG 与 DNB 组分之间存在氢键作用均强于 PEG 与 CL-20 之间氢键作用。

(3) 与 CL-20/DNB 共晶基炸药相比,加入少量粘结剂(HTPB 或 PEG)形成的 PBXs 弹性系数 C_{ij} 下降,各工程模量(E , K 和 G)均显著减小,柯西压($C_{12}-C_{44}$)和 K/G 值均显著增大,表明 PBXs 刚性减小,弹性增大,延展性增强,力学性能大为改善,突显将共晶炸药制成 PBXs 以利于实际应用的重要性。从改善力学性能角度考虑,选择 HTPB 粘结剂形成 PBX 优于选择 PEG 形成 PBX。

(4) 综合先前^[22]和本研究结果,对于高聚物粘结剂使共晶基 PBXs 致钝,主要归因于其包覆、隔热和吸热作用,以及体系力学性能的改善,体系变“软”对外界刺激起缓冲作用。添加少量 HTPB 形成的 CL-20/DNB 共晶基 PBX 较以 PEG 作为粘结剂形成 PBX 的致钝效果较为显著。

参考文献:

- [1] Agrawal J P. Recent trends in high-energy materials[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1998, 24(1): 1-30.
- [2] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(1): 1-15.
- [3] Lara-Ochoa F, Espinosa-Perez G. Cocrystals definitions[J]. *Supramolecular Chemistry*, 2007, 19(8): 553-557.
- [4] Shan N, Zaworotko M J. The role of cocrystals in pharmaceutical science[J]. *Drug Discovery Today*, 2008, 13(9): 440-446.
- [5] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystal engineering of a prototype energetic material: Supramolecular chemistry of 2, 4, 6-Trinitrotoluene [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(12): 5341-5347.
- [6] Shen J P, Duan X H, Luo Q P, et al. Preparation and characterization of a novel cocrystal explosive[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(5): 1759-1765.
- [7] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38): 8960-8963.
- [8] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: A 2; 1 cocrystal of CL-20; HMX[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311-4314.
- [9] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystals of 1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazacyclooctane (HMX)[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(7): 3603-3609.
- [10] Guo C Y, Zhang H B, Wang X C, et al. Study on a novel energetic cocrystal of TNT/TNB[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(3): 1351-1357.
- [11] Zhang H B, Guo C Y, Wang X C, et al. Five energetic cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and π -stacking interactions [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(2): 679-687.
- [12] Millar D I A, Maynard-Casely H E, Allan D R, et al. Crystal engineering of energetic materials: Co-crystals of CL-20 [J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(10): 3742-3749.
- [13] Yang Z W, Li H Z, Zhou X Q, et al. Characterization and prop-

- erties of a novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155–5158.
- [14] 杨宗伟, 张艳丽, 李洪珍, 等. CL-20/TNT 共晶炸药的制备、结构与性能[J]. *含能材料*, 2012, 20(6): 674–679.
YANG Zong-wei, ZHANG Yan-li, LI Hong-zhen, et al. Preparation, structures and properties of CL-20/TNT cocrystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 674–679.
- [15] Yang Z W, Li H Z, Huang H, et al. Preparation and performance of a HNIW/TNT cocrystal explosive[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(4): 495–501.
- [16] Guo C Y, Zhang H B, Wang X C, et al. Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/caprolactam cocrystal[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1048: 267–273.
- [17] Wang Y P, Yang Z W, Li H Z, et al. A novel cocrystal explosive of HNIW with good comprehensive properties[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 35, 1–7.
- [18] Agrawal J P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 316–328.
- [19] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part I [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(1): 19–25.
- [20] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能密度材料的理论设计[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
XIAO He-ming, XU Xiao-juan, QIU Ling. Theoretical design of high energy density materials[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [21] Yan Q L, Zeman S, Elbeih A. Recent advances in thermal analysis and stability evaluation of insensitive plastic bonded explosives (PBXs)[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 537: 1–12.
- [22] 肖继军, 朱卫华, 朱伟, 等. 高能材料分子动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
XIAO Ji-jun, ZHU Wei-hua, ZHU Wei, et al. Molecular dynamics of energetic materials[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [23] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
YANG Xiao-zhen. Molecular simulation and polymer materials [M], Beijing: Science Press, 2002.
- [24] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations (review)[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2005, 41(2): 121–132.
- [25] Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338–7364.
- [26] Bunte S W, Sun H. Molecular modeling of energetic materials: the parameterization and validation of nitrate esters in the Compass force field[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(11): 2477–2489.
- [27] Xu X J, Xiao H M, Xiao J J, et al. Molecular dynamics simulations for pure ϵ -CL-20 and ϵ -CL-20-based PBXs[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(14): 7203–7207.
- [28] Xu X J, Xiao J J, Huang H, et al. Molecular dynamics simulations on the structures and properties of ϵ -CL-20-based PBXs—primary theoretical studies on HEDM formulation design[J]. *Sci Chin Ser B*, 2007, 50(6): 737–745.
- [29] Weiner J H. Statistical mechanics of elasticity[M]. New York: John Wiley, 1983.
- [30] Pugh S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. *Philosophical Magazine*, 1954, 45(367): 823–843.
- [31] Pettifor D G. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics[J]. *Materials Science and Technology*, 1992, 8(4): 345–349.
- [32] Xiao J J, Wang W R, Chen J, et al. Study on structure, sensitivity and mechanical properties of HMX and HMX-based PBXs with molecular dynamics simulation[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 999: 21–27.
- [33] 马秀芳, 赵峰, 肖继军, 等. HMX 基多组分 PBX 结构和性能的模拟研究[J]. *爆炸与冲击*, 2007, 27(2): 109–115.
MA Xiu-fang, ZHAO Feng, XIAO Ji-jun, et al. Simulation study on structure and property of HMX-based multi-components PBX [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2007, 27(2): 109–115.

Molecular Dynamics Simulation of Compatibility, Interface Interactions and Mechanical Properties of CL-20/DNB Cocrystal Based PBXs

SUN Ting¹, XIAO Ji-jun¹, ZHAO Feng², XIAO He-ming¹

(1. Molecules and Materials Computation Institute, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: To enhance practical values and improve safety and mechanical properties of 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane /1,3-dinitrobenzene (CL-20/DNB) cocrystal explosive, two polymer binders, hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and polyethylene glycol (PEG), were respectively added along its crystalline surface (0 0 1) and the models of two kinds of CL-20/DNB cocrystal based polymer-bonded explosives (PBXs), CL-20/DNB/HTPB and CL-20/DNB/PEG were constructed. Under the COMPASS force field, the 295 K-NPT molecular dynamics simulation (MD) study for cocrystal explosive and two kinds of PBXs models was conducted. The interface interaction between binder and explosives was explored using the pair correlation function ($g(r)$). Results show that the binding energy of CL-20/DNB/PEG is larger than that of CL-20/DNB/HTPB, predicting that the stability and compatibility of former is better than those of latter. In comparison with CL-20/DNB cocrystal explosive, adding of small amount of binder (HTPB or PEG) makes the elastic constants (C_{ij}), tensile modulus (E), bulk (K) and shear (G) modulus decrease, while Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$) and K/G value increase, showing that the stiffness of the PBXs system is weaker, and its ductibility is better. The values of ($C_{12}-C_{44}$) and K/G of CL-20/DNB/HTPB system are larger than those of PBX CL-20/DNB/PEG, indicating that the ductibility of former is better than that of latter, predicting that the desensitizing effect of HTPB by improving the cocrystal explosive's mechanical properties is better than that of PEG.

Key words: 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane /1, 3-dinitrobenzene (CL-20/DNB) cocrystal explosive; polymer-bonded explosives (PBXs); molecular dynamics simulation; interface interactions; mechanical property; sensitivity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.04.001