

文章编号: 1006-9941(2017)02-0094-06

共晶和共混对 CL-20/DNB 感度和热解机理影响的 MD 模拟

付一政¹, 康志鹏¹, 郭志婧¹, 苗瑞珍¹, 孟瑞鸿², 杨潞霞³, 刘亚青¹

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051;

3. 山西大学商务学院信息学院, 山西 太原 030031)

摘要: 为了从分子水平进一步揭示共晶和共混对六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)/1,3-二硝基苯(DNB)含能材料的感度、力学性能和热解机理的影响,采用分子动力学(MD)模拟方法在 COMPASS 力场条件下对 CL-20、DNB、两者的共混物及共晶的感度、结合能和力学性能进行了模拟计算。在 ReaxFF/Ig 力场条件下对其热解机理进行了研究。结果表明,共晶和共混均会降低体系的感度,但共晶效果更加明显;与共混物结构相比,共晶结构更加稳定,共晶和共混均可以改变复合体系的力学性能,降低体系的刚度,增加体系的柔性和安全性,但共混会使体系的力学性能劣化。共晶分子间强的作用会促进体系中各组分的热解反应,NO₂、N₂、NO、H₂O、HONO、HON 以及 CO₂ 等是共晶和共混体系的主要热解产物。与共混相比,共晶是一种更加有效的含能材料改性方法,可为含能材料的配方设计提供理论指导。

关键词: 共晶; 共混; 分子动力学; 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 1,3-二硝基苯(DNB)

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.02.001

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷^[1](CL-20)是目前能量最高的单质炸药之一,具有广阔的应用前景,但高感度及高成本严重制约了它的发展应用。发展低感度、低成本和高能量炸药一直以来都是含能材料领域研究者们追求的目标,但单质炸药很难在能量、安全和价格上得以平衡^[2]。共晶和共混均可以作为含能材料的改性方法,但与共混相比,共晶是一种新的改性技术,其通过将两种或两种以上的炸药在分子层面上通过分子间作用力加以结合,可克服普通改性方法不能改变炸药内部组成和晶体结构的局限,形成具有独特结构的共晶炸药,赋予 CL-20 炸药新的性能^[3-5]。含能材料主要通过极端条件下发生复杂的化学反应释放能量,反应速度非常快,给实验研究带来了时间和空间上的挑战,当前的实验条件很难从分子或原子尺度上提供含能材料的微观信息。分子动力学(MD)模拟可以描述原子水平和飞秒尺度上的详细信息,有助于在原子水平上

认识含能材料在极端条件下的性质和反应机理,得到其能量释放规律^[6-8],对新材料的设计、开发、合成具有重要意义。CL-20/1,3-二硝基苯(DNB)共晶由于兼具 CL-20 高能和 DNB 钝感廉价的优势,具有优异的使用价值,近年来得到极大的关注^[9]。本课题组已经采用反应分子动力学(Reactive Molecular Dynamics, RMD)模拟方法对 CL-20/DNB 共晶的热解机理进行了初步研究^[10]。为了进一步探讨共晶和共混对 CL-20/DNB 结构和热解机理的影响,本研究在已有工作的基础上首先基于 COMPASS^[11]力场采用 MD 模拟方法对 CL-20、DNB、CL-20 与 DNB 物理混合组成的共混物及 CL-20/DNB 共晶结构进行了研究,分析了共晶和共混对含能材料感度和力学性能等的影响,然后采用 ReaxFF/Ig 力场^[12],通过 RMD 模拟对其热解过程进行了研究,分析了共晶和共混对含能材料热解机理的影响规律。

2 模型构建与模拟细节

2.1 模型构建

CL-20/DNB 共晶结构(图 1a)的构建见文献^[10],为了比较,同时构建了 CL-20 的 2×2×2(图 1b)、DNB 的 2×1×4 晶体结构(图 1c)和与共晶结构配比相同的 CL-20 与 DNB 物理混合组成的共混物(图 1d)具体建模参数如表 1 所示。

收稿日期: 2016-08-30; 修回日期: 2016-10-17

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金联合资助项目(20131420120004); 山西省高校“131”领军人才工程项目; 山西省高等学校科技创新项目

作者简介: 付一政(1981-),男,副教授,硕士生导师,主要从事高分子材料的共混改性、理论计算与模拟等方面的研究。e-mail: fuyizheng@nuc.edu.cn

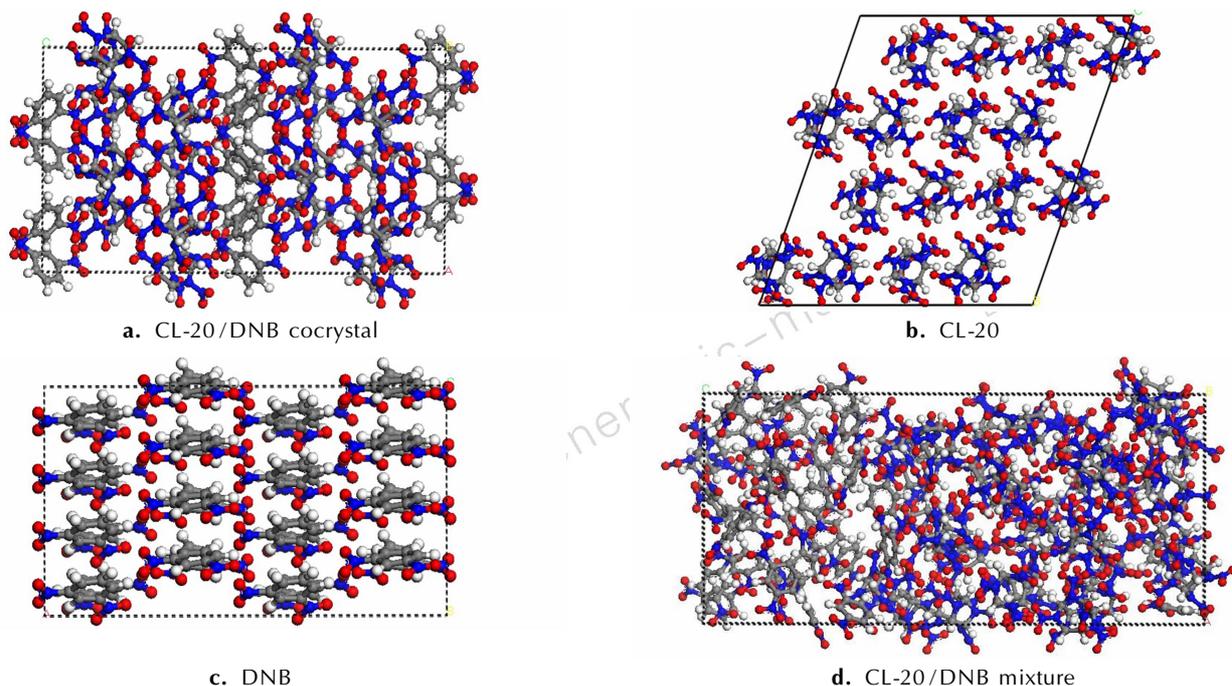


图 1 CL-20/DNB 共晶、CL-20、DNB 和 CL-20/DNB 共混物分子结构

Fig. 1 The molecular structures of CL-20/DNB cocrystal, CL-20, DNB and CL-20/DNB mixture

表 1 模拟系统的晶胞参数、密度和原子数

Table 1 Crystal parameters, density and number of atoms of the simulation systems

system	space group	lattice parameters of supercell/ \AA			$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	number of atoms	number of CL-20	number of DNB
		a	b	c				
CL-20	<i>P21/n</i>	26.4260	16.3220	29.7960	1.918	1152	32	—
DNB	<i>Pbn21</i>	26.5140	14.0480	15.2240	1.575	512	—	32
CL-20/DNB cocrystal	<i>Pbca</i>	9.4703	13.4589	33.6200	1.880	1664	32	32
CL-20-DNB mixture	—	20.4938	20.4938	44.4490	1.726	1664	32	32

利用 Materials Studio 6.0 软件^[13] 在 COMPASS 力场条件下对所构建的分子模型进行结构优化,将优化后的模型在 300 K 下先进行 500 ps 的等温等容 (NVT) MD 模拟,再进行 500 ps 温度为 300 K,压力为 0 GP 的等温等压 (NPT) MD 模拟,目的是为了对超晶胞内部的压力进行弛豫,获得常温常压条件下系统的初始状态,使其更加接近实际情况。最后 50 ps 体系已经平衡,用于分析键长、结合能和力学性能等。模拟过程中采用 Andersen 控压方法^[14], Berendsen 控温方法^[15], 各分子起始速度按 Maxwell 分布取样, velocity Verlet 算法^[16] 进行求解,范德华 (vdW) 和静电 (coulomb) 作用分别用 atom based^[17] 和 Ewald^[18] 方法计算,非键截取半径 (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,时间步长 1 fs。

最后运用 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 软件^[18] 在 ReaxFF/Ig 力场条件下进行 2000 K 下 50 ps 的 NVT 分子动力学计算,采用 Berendsen 方法对温度和压力进行控制,耦合参数为 100 fs,使其在设定的范围内波动,采用周期性边界条件,步长为 0.1 fs,每隔 50 fs 记录一次原子轨迹以及键级信息,键级为 0.3。

3 结果与讨论

3.1 共晶和共混对引发键键长的影响

研究表明引发键的最大键长可以关联感度^[20-21], 可作为感度相对大小的理论判据,虽然最大键长在 MD 平衡轨迹文件中出现的概率很小,但是它一旦被引发,最容易引发初始的热解和爆轰反应。表 2 给出不同模拟体系中引发键的平均键长 (L_{ave}) 和最大键长

(L_{\max})的 MD 模拟结果,可见与 CL-20 和 DNB 相比,无论是共晶还是共混都会对引发键的最大键长产生影响,使得 CL-20 引发键 N—NO₂ 的最大键长减小,感度降低, DNB 引发键 C—NO₂ 的最大键长增大,感度增加,而且共晶的影响效果比共混的大。

表 2 CL-20 引发键(N—NO₂)和 DNB 引发键(C—NO₂)的最大键长(L_{\max})和平均键长(L_{ave})

Table 2 Maximum length (L_{\max}) and average length (L_{ave}) of the trigger bond (N—NO₂) of CL-20 and (C—NO₂) of DNB for different systems

trigger bond	$L_{\max}/\text{\AA}$	$L_{\text{ave}}/\text{\AA}$
N—NO ₂ of CL-20	1.543	1.395
N—NO ₂ of CL-20 of mixture	1.525	1.395
N—NO ₂ of CL-20 of cocrystal	1.517	1.393
C—NO ₂ of DNB	1.600	1.454
C—NO ₂ of DNB of mixture	1.605	1.455
C—NO ₂ of DNB of cocrystal	1.618	1.453

3.2 共晶和共混对体系结合能的影响

结合能是组分间相互作用强弱的标志,结合能越大,组分间的相互作用越强,形成的体系越稳定。表 3 给出共晶和共混模型得到的 CL-20 与 DNB 之间的结合能,及各能量项对结合能的贡献情况,可见共晶结构中 CL-20 与 DNB 的结合能远大于共混体系,说明共晶的结构较共混更加稳定,同时还发现对结合能的贡献主要是由非键相互作用引起,其中静电力所占比例较大,范德华能量项所占比例较小。可见共晶通过改变炸药的内部组成和晶体结构,使组分间形成强烈的分子间作用力,增加了共晶炸药分子体系的稳定性,提高了共晶分子对机械外力的抗振性,从而提高了其安全性。

表 3 体系的结合能(E_{bind})及库仑相互作用能(E_{coulomb})和范德华能量(E_{vdw})

Table 3 The binding energy (E_{bind}), columbic interaction energy (E_{coulomb}) and van der Waals energy (E_{vdw}) of systems

system	E_{bind}	E_{coulomb}	E_{vdw}
cocrystal	4031.70	2484.75	1331.39
mixture	1655.40	874.96	581.16

3.3 共晶和共混对体系力学性能的影响

力学性能是含能材料的最重要性能之一,其关系到材料的制备、加工和使用,表 4 给出基于 MD 模拟

的原子运动轨迹分析所得体系的力学性能。由表 4 可见,与 CL-20 和 DNB 相比,CL-20/DNB 共晶和共混体系的大部分弹性系数(C_{ij})、模量均比 CL-20 的低,比 DNB 的高,说明共晶和共混均可以使 CL-20 体系的刚性减小,柔性增强,即体系变“软”,当体系受到外力作用时,可以有效缓冲和分散外力作用,减小炸药颗粒之间的摩擦,使其内部应力分布更均匀,从而减少“热点”的形成,减低材料的感度,增加体系的安全性,但共混会使体系的力学性能下降过多。

表 4 不同体系的力学性能

Table 4 The mechanical properties of different systems

parameter	CL-20	DNB	cocrystal	mixture
C_{11}	12.1	4.3	8.9	8.0
C_{22}	14.7	4.4	7.0	5.1
C_{33}	16.7	5.5	12.9	6.0
C_{44}	2.5	1.1	2.8	1.2
C_{55}	2.4	1.1	9.1	2.0
C_{66}	6.0	1.2	2.7	1.9
C_{12}	5.1	2.6	3.9	3.4
C_{13}	5.1	2.9	9.6	2.7
C_{23}	6.5	2.9	4.4	2.9
($C_{12}-C_{44}$)	2.6	1.5	1.1	2.2
tensile modulus (E)	9.2	2.5	2.9	3.3
Poisson ratio (ν)	0.3	0.37	0.4	0.4
bulk modulus (K)	8.1	3.3	6.3	3.5
shear modulus (G)	3.3	1.0	2.5	1.3
K/G	2.5	3.3	2.5	2.7

Note: C_{ij} is an element of the elastic coefficient matrix of 6×6 . The unit of C_{ij} , E , K and G is GPa.

3.4 共晶和共混对体系热解势能和总物种数的影响

图 2a 给出了不同体系热解过程中势能随模拟时间的变化情况,为了便于比较,纵坐标设为势能的变化量。从图 2a 中可以看出由于 CL-20 感度较高,受热很快发生热解,放出大量的热,势能发生明显下降,但 DNB 由于感度较低,几乎在整个模拟时间内都没有发生明显变化;而共晶体系中 CL-20 与 DNB 分子间隔排列,由于 DNB 的阻隔作用使得相邻 CL-20 分解的初级和次级产物很难再发生接触,限制了 CL-20 的进一步快速分解;而共混体系中 CL-20 与 DNB 仅在两者界面处有少量接触, DNB 的加入并不会明显影响 CL-20 的反应,所以反应初期共混体系中 CL-20 迅速分解,放出大量热量,导致较共晶体系势能下降的快;但在反应后期(25 ps 以后),由于共晶中 CL-20 与 DNB 接触的机会较共混的多,更容易促进 DNB 的热解,共晶体系中的 DNB 开始大量分解,所以势能下降

趋势较共混体系的更加明显。

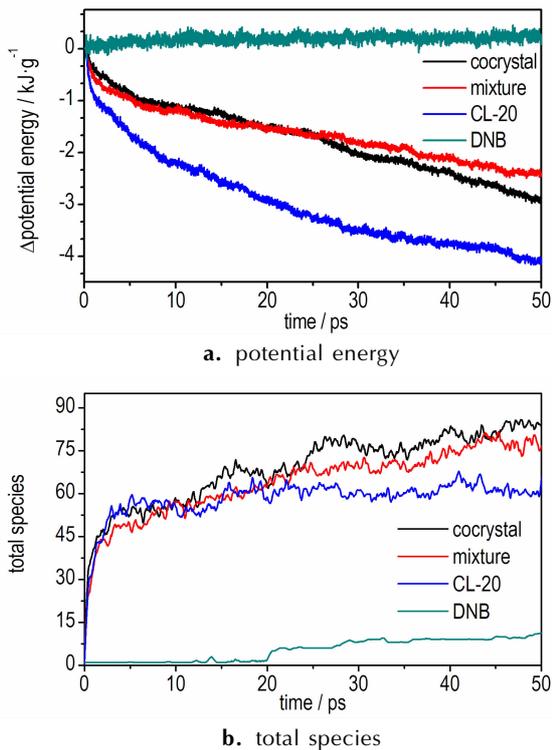


图 2 体系势能及反应过程中总物种数量随模拟时间的变化

Fig. 2 Change in system potential energy and total species number in the reaction process with the simulation time

图 2b 是模拟反应过程中总物种数量随时间的变化情况,由于 CL-20 和 DNB 体系中初始原子个数较少(分别为 1152 和 512 个原子),所以最终产生的物种数比共晶和共混体系的少; DNB 的感度较低,在前 12.5 ps 内都没有发生热解反应,最终产生的物种数也很少,而 CL-20 的感度较高,反应初期(5 ps 内)就有大量的产物生成,随后在 17 ps 左右发生波动。将两者通过机械共混后,由于低感度 DNB 的加入使得体系初期的分解速度和产生的物种数较纯 CL-20 的低,但由于体系的总原子个数较纯 CL-20 的多,后期产生的总物种数快速增加。而对于共晶体系,反应开始分解产物的物种数就比 CL-20 的多,2.15 ps 后可能要引发 DNB 的分解,使得反应速率下降,产生的物种数较 CL-20 的少,但 20 ps 后伴随 DNB 的大量分解,产物的总物种数迅速增加,而且高于共混体系。

3.5 共晶和共混对体系主要产物分布的影响

图 3 为不同体系热解的主要产物,可以看到 CL-20 的分解速度很快(图 3a,图 3b 和图 3c),几乎在 0.05 ps 内就分解完毕,但 DNB 的分解速度却非常慢(图 3d),在 20 ps 内都未见明显变化,即使到 50 ps

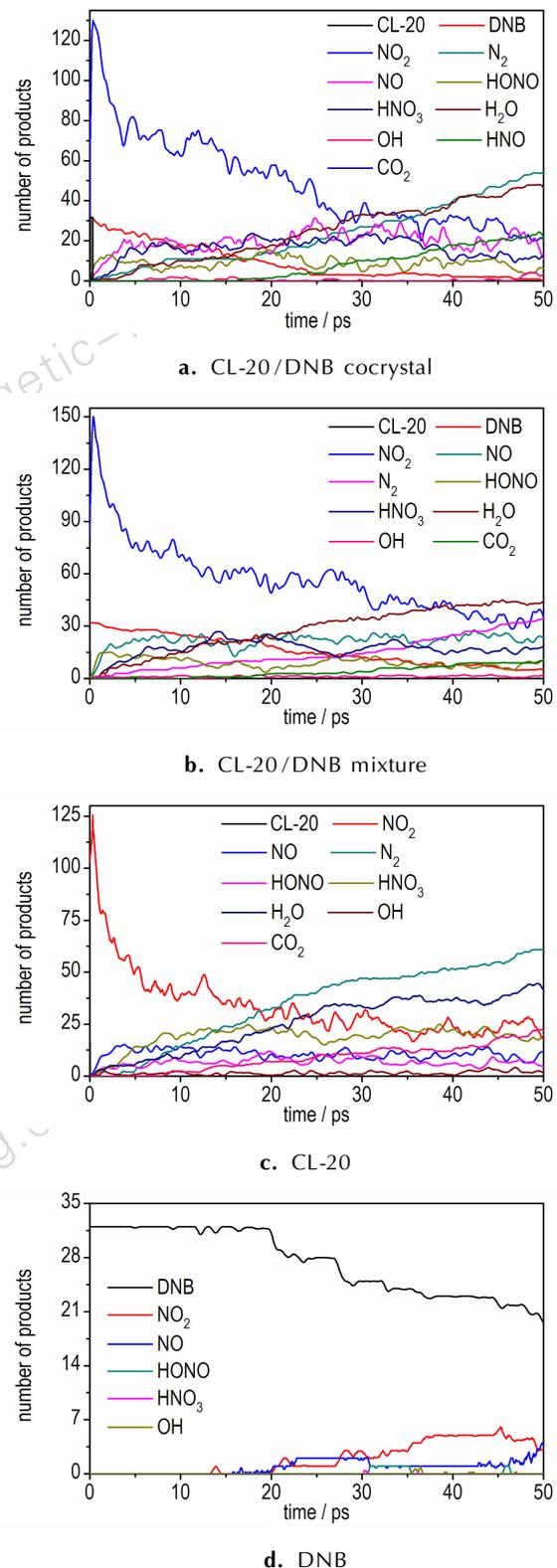


图 3 CL-20/DNB 共晶, CL-20/DNB 共混, CL-20 和 DNB 主要产物分布曲线随模拟时间的变化

Fig. 3 Change in distribution curves of main products of CL-20/DNB cocystal, CL-20/DNB mixture, CL-20 and DNB with the simulation time

仍有大量的残余。4 个体系的热解产物主要有 NO_2 、 N_2 、 NO 、 H_2O 、 HONO 、 HON 以及 CO_2 等, 其中最早生成的产物均为 NO_2 , 这主要是由于 CL-20 的热解反应中首先发生的是 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键的断裂, 这是环状硝胺类化合物热解的特征引发反应, 而 DNB 热解的引发键为 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键, 它是硝基芳香化合物中最弱的键, 这两个键断裂后的产物均为 NO_2 , 所以降解初期主要产物为 NO_2 , 由于 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键断裂所需的能量比 $\text{N}-\text{NO}_2$ 的多, 所以 DNB 的分解速率比 CL-20 慢。随后次级反应会消耗掉大量的 NO_2 , 使其数量急剧减少, 生成 NO 、 HONO 和 HNO_3 等物质。NO 也是模拟体系中一种重要的产物, 其变化情况与 NO_2 相似, 前期均快速生成, 随后发生次级反应, 最终生成大量的 N_2 。

4 结 论

在 COMPASS 力场和 ReaxFF/lg 力场条件下采用分子动力学(MD)模拟方法对 CL-20、DNB、CL-20 与 DNB 组成的共晶和共混物的结构进行了研究, 分析了材料的感度、力学性能和热解过程, 得到如下结论:

(1) 共晶和共混会使 CL-20 引发键 $\text{N}-\text{NO}_2$ 最大键长减小, 感度降低, DNB 引发键 $\text{C}-\text{NO}_2$ 最大键长增大, 感度增加, 但共晶的效果更明显。共晶结构中 CL-20 与 DNB 的结合能远大于共混体系, 说明共晶较共混结构更加稳定。共晶和共混均可以使得 CL-20 体系的刚性减小, 柔性增强, 增加体系的安全性, 但共混会使体系的力学性能下降过多。

(2) 热解过程初期由于共晶中 DNB 对 CL-20 次级反应的阻隔作用使得共混体系势能下降的趋势较共混体系的慢, 但后期共晶会促进 DNB 的分解, 使得体系势能下降较共混体系明显。共晶和共混体系的主要热解产物主要有 NO_2 、 N_2 、 NO 、 H_2O 、 HONO 、 HON 以及 CO_2 等。综上所述, 相同配比条件下共晶对 CL-20 的改性效果比共混的明显。

参考文献:

[1] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.

[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] 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.

[4] 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.

[5] Guo C, Zhang H, Wang X, et al. Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/caprolactam cocrystal[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1048: 267-273.

[6] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396-9409.

[7] Rom N, Zybin S V, van Duin A C T, et al. Density-dependent liquid nitromethane decomposition: molecular dynamics simulations based on ReaxFF[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(36): 10181-10202.

[8] Han S, van Duin A C T, Goddard III W A, et al. Thermal decomposition of condensed-phase nitromethane from molecular dynamics from ReaxFF reactive dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(20): 6534-6540.

[9] Wang Y, Yang Z, Li H, et al. A novel cocrystal explosive of HNIW with good comprehensive properties[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 590-596.

[10] 苗瑞珍, 刘伟帅, 王建, 等. CL-20/DNB 共晶高温热解的 ReaxFF 反应分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2016, 24(2): 111-117. MIAO Rui-zhen, LIU Wei-shuai, WANG Jian, et al. ReaxFF reactive molecular dynamics simulation of thermal decomposition under high temperature for CL-20/DNB cocrystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(2): 111-117.

[11] 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.

[12] Liu L, Liu Y, Zybin S V, et al. ReaxFF-lg: Correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(40): 11016-11022.

[13] Materials Studio 6.0[CP]. Accelrys Software Inc, USA: 2013.

[14] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.

[15] Wiberg K B, Wasserman D J, Martin E. Enthalpies of hydration of alkenes. 2. The n-heptenes and n-pentenes[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(16): 3684-3688.

[16] Swope W C, Andersen H C, Berens P H, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules; Application to small water clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(1): 637-649.

[17] Tosi M P. Cohesion of ionic solids in the Born model[J]. *Solid State Physics*, 1964, 16: 1-120.

[18] Ewald P P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale[J]. *Annalen der Physik*, 1921, 369(3): 253-287.

[19] Plimpton S J. Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator[CP]. Sandia National Laboratories: 2003.

[20] 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, 2012: 10-34. XIAO Ji-jun, ZHU Wei-hua, ZHU Wei, et al. *Molecular Dynamics of Energetic Materials* [M]. Beijing: Science Press, 2012: 10-34.

[21] 朱伟, 肖继军, 郑剑, 等. 高能混合物的感度理论判别——不同

配比和不同温度 AP/HMX 的 MD 研究[J]. 化学学报, 2008, 66(23): 2592-2596.

ZHU Wei, XIAO Ji-jun, ZHENG Jan, et al. A theoretical criteri-

on for sensitivity of energetic composites—molecular dynamics studies on AP/HMX systems at various concentrations and temperatures[J]. *Acta Chim Sinica*, 2008, 66(23): 2592-2596.

Effect of Cocrystallizing and Mixing on Sensitivity and Thermal Decomposition Mechanisms of CL-20/DNB via MD Simulation

FU Yi-zheng¹, KANG Zhi-peng¹, GUO Zhi-jing¹, MIAO Rui-zhen¹, MENG Rui-hong², YANG Lu-xia³, LIU Ya-qing¹

(1. College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. Business College of Shanxi University, Taiyuan 030051, China)

Abstract: To further reveal the effect of cocrystallizing and mixing on the sensitivity, mechanical properties and thermal decomposition mechanism of hexanitrohexaazawaueztitane (CL-20)/1,3-dinitrobenzene (DNB) energetic material from molecular level, the sensitivity, binding energy and mechanical properties of CL-20, DNB, CL-20/DNB cocrystal and CL-20/DNB mixture were simulated and calculated using molecular dynamics (MD) simulation method under the condition of COMPASS stress force field. Their thermal decomposition mechanisms were studied under the condition of ReaxFF/Ig force field. Results show that the cocrystallizing and mixing can reduce the sensitivity of CL-20, increase that of DNB, but the cocrystallizing effect is more obvious. Compared with the mixture structure, the cocrystallizing structure is more stable. Cocrystallizing and mixing can change the mechanical properties of the system, reduce the stiffness, increase the flexibility and safety of CL-20 system, but mixing makes the mechanical properties of the system deteriorate. The strong effect between cocrystal molecules can promote the thermal decomposition of the components in the system. NO₂, N₂, NO, H₂O, HONO, HON and CO₂ are the main products of cocrystallizing and mixed systems. Considering that compared with mixing, co-crystallization is a more effective modification way for energetic materials, which can provide theoretical guidance for the formulation design of energetic materials.

Key words: cocrystallizing; mixing; molecular dynamics simulations; hexanitrohexaazawaueztitane (CL-20); 1,3-dinitrobenzene (DNB)

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.02.001