

文章编号:1006-9941(2008)06-0659-04

## TATB 基 PBX 介观结构的耗散粒子动力学模拟

张艳丽<sup>1,2</sup>, 姬广富<sup>2</sup>, 龚自正<sup>3</sup>, 李晓凤<sup>2,4</sup>, 崔红玲<sup>2,4</sup>

- (1. 西南交通大学高温高压物理研究所, 四川 成都 610031;  
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理国防重点实验室, 四川 绵阳 621900;  
3. 中国空间技术研究院总装与环境工程部, 北京 100094; 4. 四川大学原子分子物理研究所, 四川 成都 610065)

**摘要:**利用耗散粒子动力学对四种 TATB 基 PBX 的介观结构及其演变过程进行了研究。结果表明:聚合物在单质炸药 TATB 中形成线形的网状结构,但没有完全包覆 TATB;随着聚三氟氯乙烯重复单元在聚合物中含量比例的增加,聚合物在 TATB 中的扩散变得越来越容易;温度升高也会使更多的聚合物扩散到 TATB 中。研究发现,温度在 400 K 时,聚合物形成蜂窝状结构,能很好地包覆 TATB。

**关键词:**物理化学; TATB 基 PBX; 耗散粒子动力学; 介观结构; Flory-Huggins 参数

**中图分类号:**TJ55; O552.6; O64

**文献标识码:**A

### 1 引言

耗散粒子动力学(DPD)方法是一种介观尺度上的数值模拟方法,是在分子动力学和格子气模拟的基础上发展起来的。在 DPD 中,系统由一些离散的被粗粒化的粒子组成。所谓粗粒化,就是每颗粒子的运动代表实际流体中一小块区域的集体行为,内部包含大量的分子(或原子)。因此,耗散粒子动力学中粒子之间的相互作用势相当的“软”,DPD 方法通过这种粒子间的“软”相互作用获得系统的微观构象和分子聚集状态,并从中得到一些宏观性质。

DPD 方法是由 Hoogerbrugge 和 Koelman 首次提出<sup>[1-2]</sup>,后经过其他人不断完善<sup>[3-6]</sup>,现已证实它能成功地应用于高分子熔体<sup>[7]</sup>、表面活性剂溶液<sup>[8]</sup>、胶体等复杂流体的研究中。但是对于混合炸药的耗散粒子动力学模拟目前少见报道。本文利用耗散粒子动力学对 F<sub>2311</sub>、F<sub>2312</sub>、F<sub>2313</sub> 和 F<sub>2314</sub> 四种粘结剂的 TATB 基 PBX (高聚粘结炸药)的微观构象及其演变过程进行了研究,并从中得到该 PBX 的一些宏观性质。TATB 基 PBX 是一种具有高安全性能、易加工成型等优点的高能量密度炸药,一直以来倍受人们关注,人们对 TATB 及其混合炸药的研究一直都未停止过。近期便有 TATB 簇合物中分子间相互作用以及 TATB 基 PBX 力学性能的分子尺度上的理论研究工作发表<sup>[9-10]</sup>。为

了进一步加强与实验的联系,本文对 TATB 基 PBX 作介观尺度上的模拟和研究,提供了 TATB 基 PBX 的介观结构及其随组成和温度的演变等研究结果。

### 2 模拟方法和模型构建

DPD 是粗粒化的动力学方法,非常类似传统的分子动力学模拟方法。只不过 DPD 方法中的粒子(“珠子”)不是分子动力学中所描述的单个的分子或原子,而是包含着大量分子(或原子)的基团,在 DPD 粒子间存在保守力、耗散力和随机力三种相互作用力。这三种力分别代表着粒子间的排斥相互作用、粘滞阻力作用和补偿由耗散力所引起的系统能量降低的随机作用。DPD 粒子在这三种作用下满足牛顿运动方程。在求解过程中,为了方便起见,DPD 方法对模拟中的物理量进行了对比化处理。选取粒子的实际质量  $m$  和半径  $r_c$  (实际上是粒子间相互作用范围)分别作为体系的质量和长度单位,以  $K_B T$  作为体系的能量单位。其他物理量可通过与它们的组合项进行对比来实现无量纲化。例如粒子的速率  $v$  和时间  $t$  可通过(1)式关系转换为模拟中的对比量:

$$v_{\text{DPD}} = \frac{v}{\sqrt{\frac{K_B T}{m}}}, \quad t_{\text{DPD}} = \frac{t}{\sqrt{\frac{m r_c^2}{K_B T}}} \quad (1)$$

模拟中将 TATB 原胞、聚合物重复结构单元偏氟乙烯和三氟氯乙烯分别用三种不同的珠子来表示,四种高分子分别由偏氟乙烯和三氟氯乙烯珠子按个数比为 1/1, 1/2, 1/3 和 1/4 随机排列组成的线性长链来表示。DPD 方法对于高分子的模拟研究引进了珠子-弹

收稿日期:2008-04-25;修回日期:2008-07-09

基金项目:武器装备预研基金(9140C6711010805)

作者简介:张艳丽(1979-)女,博士,研究方向为混合炸药的计算机模拟。

通讯联系人:姬广富, e-mail: cyfjkf@caep.ac.cn

性模型,即在高分子相连的珠子间又添加了一个弹性力。因此,对于高分子中的珠子而言,除了受到其周围珠子的上述三种力外,还受到与其相连接的珠子的弹性力作用,根据研究结果<sup>[4]</sup>,这里弹性常数取为 4。模拟在大小为  $32r_c \times 32r_c \times 32r_c$  且各个方向都具有周期边界条件的立方盒中进行,系统的数密度为 3,即系统中的总粒子数为  $1.0 \times 10^5$ 。粘结剂与 TATB 的质量比为 5 : 95,粘结剂高分子的分子量控制在 10,000 左右。模拟的时间步长为  $0.05t_{\text{DPD}}$ ,每个模拟体系的模拟步数为 20,000 (当模拟步数延长到 400,000 时,结构仍然稳定存在,因此模拟为 20,000 足够能达到稳定态),随机力  $\sigma = 3$ 。

### 3 排斥参数

在 DPD 中,系统中不同种流体间的互溶性主要由流体之间的保守力系数(最大排斥参数)  $a_{ij}$  决定。Groot 等人<sup>[4]</sup>证实了超额排斥参数  $\Delta a_{ij}$  与 Flory-Huggins 模型中的  $\chi$  参数存在线性关系,即:

$$\chi = (0.286 \pm 0.002) \Delta a_{ij}, \quad \rho = 3 \quad (2)$$

式中,超额排斥参数表示不同种流体间与同种流体间排斥参数的差值。即假定  $a_{ii}$  为同种流体间的排斥参数,则超额排斥参数为  $\Delta a_{ij} = a_{ij} - a_{ii}$ 。 $\chi$  参数可以由很多种方法取得,本文利用 Material Studio 软件包中的 Blend 模块,通过计算在某一温度下两种流体混合时所产生的混合能获得  $\chi$  参数。再由(2)式得到 DPD 中的排斥参数  $a_{ij}$ 。表 1 给出了温度为 298K 时该体系中三种珠子间的  $\chi$  参数及排斥参数  $a_{ij}$ 。

表 1 在 289 K 时,  $\chi$  参数及排斥参数  $a_{ij}$  的计算值

Table 1 The calculated values of the  $\chi$  parameters and the repulsive parameters  $a_{ij}$  at 298 K

	$\chi$ parameter	repulsive parameter $a_{ij}$
PVDF/TATB	7.779	50.422
PCTFE/TATB	11.046	61.098
PVDF/PCTFE	1.996	31.523

对于同种珠子间的排斥参数,本文采用 Groot 给出的值  $a_{ii} = 25K_B T^{[4]}$ 。由表 1 可见,不同种珠子间的排斥参数总是大于同种珠子间的排斥参数,这说明了三种组分不完全互溶。 $a_{\text{PCTFE/TATB}}$  大于  $a_{\text{PVDF/TATB}}$ ,表明聚偏氟乙烯重复单元比聚三氟氯乙烯重复单元更容易与 TATB 接触,这种趋势和实验结果是一致的。为进一步观察排斥参数的温度效应,图 1 给出了该计算体系中三种不同珠子间 Flory-Huggins 参数随温度变化的关系。

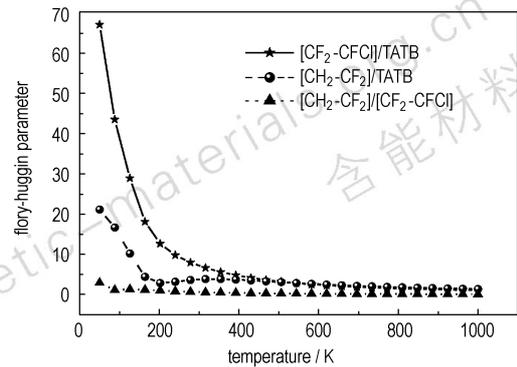


图 1 Flory-Huggins 参数与温度之间的关系

Fig. 1 The relationship between the Flory-Huggins parameters and temperature

由图 1 可见,随着温度的增加,  $\chi_{\text{PCTFE/TATB}}$  和  $\chi_{\text{PVDF/PCTFE}}$  单调递减。但  $\chi_{\text{PVDF/TATB}}$  在温度为 350 K 时存在极大值,当温度趋于无限大时,三者都趋于零。这表明当温度足够高时,三者可以互溶。

### 4 结果与讨论

图 2a, 2b, 2c 和 2d 分别给出了  $F_{2311}/\text{TATB}$ ,  $F_{2312}/\text{TATB}$ ,  $F_{2313}/\text{TATB}$  和  $F_{2314}/\text{TATB}$  四种高聚物粘结炸药在 298 K 时经过 20,000 时间步数后的微观结构。可见,四种聚合物都聚集成球状,球与球之间由高分子链连接,四种聚合物均在单质炸药 TATB 中形成了网状结构,TATB 就分散在由聚合物织成的网状结构中。该模拟的微观形貌与实验结果相当的吻合。图 2e 给出了质量比为 5/95 的  $F_{2314}/\text{TATB}$  在扫描电子显微镜下 (SEM) 的剖面形貌图。由图 2 可知,TATB 与这四种聚合物的混溶性并不是很好;但由于聚合物球与球之间有高分子网络连接,可以将 TATB 固定在网络中,但难以完全包覆。从图中还可见,随着聚三氟氯乙烯重复单元在聚合物中含量比例的增加,聚合物在 TATB 中的扩散变得越来越容易。此外,研究结果还表明与 TATB 亲和性好的偏氟乙烯珠子主要聚集在聚合物球的表面,而与 TATB 亲和性差的三氟氯乙烯珠子则主要聚集在球的内部,这有些类似于表面活性剂的作用机理(偏氟乙烯链是亲 TATB 基团,而三氟氯乙烯链是亲高分子基团)。由以上分析可以得出如下结论,虽然三氟氯乙烯对 TATB 的亲合性较差,但由于它的存在有助于聚合物的扩散,而且随三氟氯乙烯重复单元(刚性链段)在聚合物中比例含量的增加会降低该塑性粘结炸药的蠕变性能,因此,在聚偏氟乙烯/三氟氯乙烯包覆的 TATB 基 PBX 中,在一定程度上提

高三氟氯乙烯的含量有助于提高 TATB 基 PBX 的力学性能,但比例不能太高,否则会降低聚合物与 TATB 之间的粘合。

图 3 以  $F_{2311}/TATB$  塑性粘结炸药为例,展示了体系介观结构随时间的变化过程。由图 3 知,初态时(图 3a)聚合物与 TATB 均匀混合,后随时间的演化,由于体系组分间的微相互作用,逐渐发生相分离。到达 4,000 步(图 3b)时,结构变化变得缓慢。为了使系统达到最终平衡状态,将时间步数延长到 20,000 步(图 3e),当再延长步数时,发现此结构依然稳定存在,这说明了该状态是一种真正的稳定态。

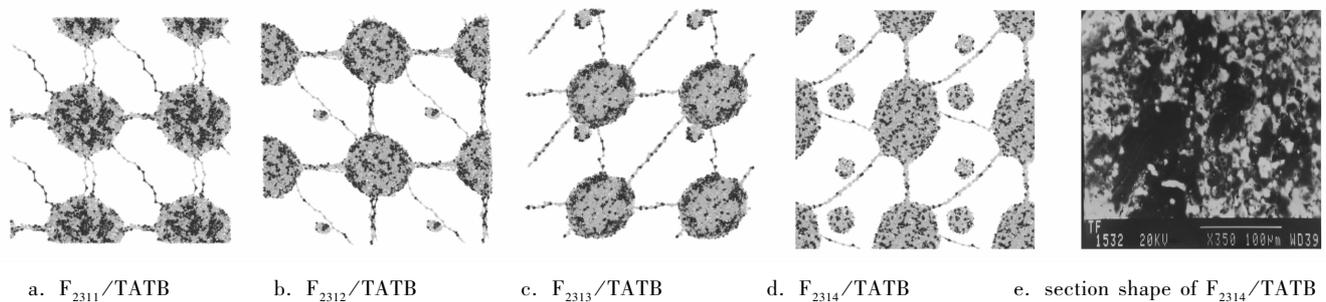


图 2 四种粘结炸药的介观结构和  $F_{2314}/TATB$  在 SEM 下的剖面图(e)

Fig. 2 The mesostructures of four types of polymer-based explosives and the section shape (e) of  $F_{2314}/TATB$  at SEM

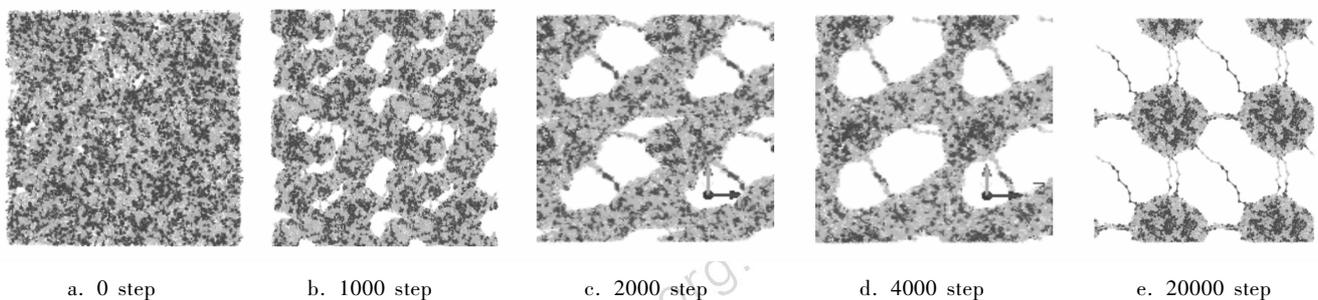


图 3  $F_{2311}/TATB$  在 298 K 时介观结构的演变过程

Fig. 3 Time evolution of mesostructure for the  $F_{2311}/TATB$  blend at 298 K

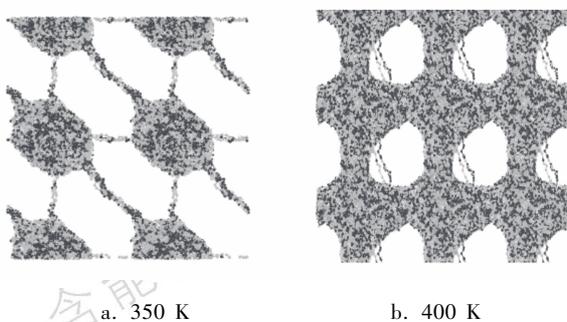


图 4 在不同温度下  $F_{2311}/TATB$  的介观结构

Fig. 4 The mesostructure for the  $F_{2311}/TATB$  blend at different temperatures

由第 2 部分已知  $\chi_{PVDF/TATB}$  参数随温度的升高不是单调递减的,在 200 ~ 350 K 间  $\chi_{PVDF/TATB}$  参数随温度的升高而增加,峰值出现在 350 K。由此,以  $F_{2311}/TATB$  高聚物粘结炸药为例,计算该体系在 350 K 时的介观结构,如图 4a 所示。发现,在此条件下,有更多的聚合物扩散到 TATB 中,在球与球之间形成更粗的线性网状结构。为了更进一步观察介观结构的温度效应,又计算了该体系在温度为 400 K 时的介观结构,如图 4b 所示。聚合物形成蜂窝状结构,TATB 被包裹在里面。即,提高造粒温度有助于聚合物在 TATB 中的扩散,同时还可以提高聚合物与 TATB 的混溶性。

## 5 结论

(1) 耗散粒子动力学可以方便模拟混合炸药的介观结构及其演变过程。

(2) 聚合物在 TATB 中形成线性的网状结构,偏氟氯乙烯结构单元在体系中起连接聚合物与 TATB 桥梁的作用;随着三氟氯乙烯结构单元含量的增加,聚合物在炸药中的扩散越来越容易;必须控制三氟氯乙烯结构单元在聚合物中的含量,使得粘合性与力学性能达到最佳匹配。

(3) 提高造粒温度,有助于提高聚合物在 TATB 中的扩散性和聚合物与 TATB 的混溶性。

## 参考文献:

- [1] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics[J]. *Europhys Lett*, 1992, 19(3): 155 - 160.
- [2] Koelman J M V A, Hoogerbrugge P J. Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear[J]. *Europhys Lett*, 1993, 21(3): 363 - 368.
- [3] Espanõ I P, Warren P B. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics[J]. *Europhys Lett*, 1995, 30(4): 191 - 196.
- [4] Groot R D, Warren P B. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation[J]. *J Chem Phys*, 1997, 107(11): 4423 - 4435.
- [5] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics[J]. *Europhys Lett*, 1992, 19(3): 155 - 160.
- [6] QIAN Hu-jun, LU Zhong-yuan, CHEN Li-jun, et al. Computer simulation of cyclic block copolymer microphase separation[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1395 - 1401.
- [7] Groot R D, Madden T J. Dynamics simulation of diblock copolymer microphase separation[J]. *J Chem Phys*, 1998, 108(20): 8713 - 8724.
- [8] Groot R D. Mesoscopic simulation of polymer surfactant aggregation[J]. *Langmuir*, 2000, 16(19): 7493 - 7502.
- [9] Szczepan R, Richard H G, Krishnan B, et al. Molecular interaction of TATB clusters. *Chem Phys Letters*, 2003, 374(3-4)
- [10] 肖继军, 谷成刚, 方国勇, 等. TATB 基 PBX 结合能和力学性能的理论研究[J]. *化学学报*, 2005, 63(6): 439 - 444.
- XIAO Ji-jun, GU Cheng-gang, FANG Guo-yong, et al. Theoretical study on binding energies and mechanical properties of TATB-based PBX. *Acta Chim Sinica*, 2005, 63(6): 439 - 444.

## Dissipative Particle Dynamics Simulation on the Mesoscopic Structure of TATB-based PBX

ZHANG Yan-li<sup>1,2</sup>, JI Guang-fu<sup>2</sup>, GONG Zi-zheng<sup>3</sup>, LI Xiao-feng<sup>2,4</sup>, CUI Hong-ling<sup>2,4</sup>

(1. Institute of High Pressure &amp; High Temperature Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

2. Laboratory for Shock Wave &amp; Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, Mianyang 621900, China;

3. Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094, China;

4. College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The mesoscopic structures of TATB (1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene)-based PBXs (polymer bonded explosive) and their time evolutions were investigated using the dissipative particle dynamics (DPD) method. The results show that most of the polymers are condensed to spheres and only several polymer chains extend into TATB, the polymers form reseau structure in TATB. TATB is fixed in the polymers, but can not be wrapped perfectly by the polymers. At the same time, with the increasing of the temperature and the content of the polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) monomers in the polymer, more polymers are dispersed in TATB. When the temperature is up to 400 K, the polymers form the alveolate structure, and wrap TATB perfectly.

**Key words:** physical chemistry; TATB-based PBX; dissipative particle dynamics; mesoscopic structure; Flory-Huggins parameter



## 向作者致谢

近年,《含能材料》得到了广大作者的大力支持,为表达我们深深的谢意,特向 2007 ~ 2008 两年来发表两篇以上论文的作者(第一作者)赠送 2009 年全年《含能材料》。本刊期望在新的一年里能得到广大作者更多的关心! 欢迎赐稿!

Bogdan ZYGMUNT	M. H. Keshavarz	霸书红	蔡瑞娇	陈智群	崔庆忠	丁黎	董海平
杜美娜	方东	高东磊	韩勇	何少蓉	洪东跑	胡荣祖	金韶华
李玲慧	李明	李娜	李全良	李如江	李晓刚	李晓杰	李秀丽
刘晶如	刘丽荣	陆春义	马中亮	孟征	潘清	钱新明	任慧
宋雪晶	唐维	涂小珍	王保国	王红霞	王军	王鹏	王平
辛春亮	胥会祥	徐瑞娟	杨利	叶迎华	郁卫飞	张伟	赵凤起
							周文静
							祝明水

《含能材料》编辑部  
二〇〇八年十二月