

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.05.002

# 聚醋酸乙烯酯与黑索今体系的 分子动力学模拟\*

王泽清<sup>①</sup> 余咸早<sup>②</sup> 刘威<sup>①</sup> 高登学<sup>②</sup> 郝尧刚<sup>②</sup> 张璇<sup>②</sup> 陈厚和<sup>①</sup>

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②甘肃银光化学工业集团有限公司(甘肃白银,730900)

**[摘要]** 聚醋酸乙烯酯(PVAc)与黑索今(RDX)的界面相互作用会直接影响RDX的表面包覆效果,因此,在原子、分子层次研究其作用方式,可以发现相互作用机制。利用分子动力学模拟方法,以径向分布函数描述组分间相互作用的方式;研究不同温度下PVAc与RDX晶面的相互作用,并计算PVAc在RDX晶体表面的扩散速率。结果表明,在298~353 K温度下,PVAc与RDX的结合能随温度升高略有降低;通过对有效各向同性模量和柯西压的分析得到,加入PVAc能够有效改善RDX的力学性能。此外,在343 K的温度下,PVAc在RDX表面的扩散速率最大,体系的力学性能最为优异。

**[关键词]** 分子动力学;黑索今;结合能;力学性能

**[分类号]** TQ560.1;O643.1

## Molecular Dynamics Simulation of PVAc and RDX

WANG Zeqing<sup>①</sup>, YU Xianhan<sup>②</sup>, LIU Wei<sup>①</sup>, GAO Dengxue<sup>②</sup>, HAO Yaogang<sup>②</sup>, ZHANG Xuan<sup>②</sup>, CHEN Houhe<sup>①</sup>

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Gansu Yingguang Chemistry Corporation (Gansu Baiyin, 730900)

**[ABSTRACT]** Interfacial interaction between polyvinyl acetate (PVAc) and hexogen (RDX) directly affects the surface coating effect. Therefore, the interaction mechanism can be found by studying its mode of action at the atomic and molecular level. Molecular dynamics simulation method was used to describe the interaction between components by radial distribution function. Interaction between PVAc and RDX crystal planes at different temperatures was studied, and diffusion rate of PVAc on the surface of RDX crystal was calculated. The results show that binding energy of PVAc and RDX decreases slightly with the increase of temperature at 298-353 K. By analyzing the effective isotropic modulus and Cauchy pressure, it has been found that PVAc can effectively improve the mechanical properties of RDX. In addition, at the temperature of 343 K, diffusion rate of PVAc on the surface of RDX is the largest, and the mechanical properties of the system are the most excellent.

**[KEYWORDS]** molecular dynamics; hexogen; binding energy; mechanical properties

## 引言

黑索今(RDX)为三大单质炸药之一。而硝铵类炸药含量过大,在满足火炸药能量要求的同时,也会带来很多问题,如推进剂的机械感度升高、力学性能降低和燃速降低等,也会使混合炸药的成型性、流散性和安全性降低<sup>[1]</sup>。国内外研究表明,对

硝铵类炸药进行适当的表面改性或包覆是提高其综合性能的一种重要方法<sup>[2-3]</sup>。

聚醋酸乙烯酯(PVAc)作为聚酯类黏结剂,具有优异的物理机械性能,并且弹性、耐寒性、软硬度等随温度变化不太大,在混合炸药和推进剂等领域得到了广泛的应用<sup>[4-7]</sup>。在炸药中添加少量高聚物,确能大大地改善主体炸药的力学性能<sup>[8]</sup>。高聚物黏结炸药包覆层的包覆度、均匀性和致密度会严重影响

\* 收稿日期:2019-05-28

第一作者:王泽清(1993-),男,硕士,主要从事含能材料包覆技术的研究。E-mail:awesomewzq@163.com

通信作者:陈厚和(1961-),男,博士,研究员,主要从事含能材料的研究。E-mail:chhh42792@sina.cn

炸药的感度、力学性能和加工成型性<sup>[9-10]</sup>。高聚物黏结炸药的力学性能主要取决于主体炸药本身性质、黏结剂性质和界面相互作用<sup>[11-14]</sup>。

经 PVAc 包覆后的 RDX 颗粒,物理特性显著提升,可应用于国防炸药设计当中。因而,利用分子动力学模拟计算高聚物黏结炸药及其组分的相互作用方式,有助于指导其配方及工艺设计。对 PVAc 与 RDX 体系进行分子动力学模拟,可为 RDX 的包覆过程研究提供理论基础,为含能材料的包覆机理研究提供借鉴。

## 1 模型的建立与计算方法

### 1.1 RDX 与 PVAc 模型的建立

根据 RDX 的晶体衍射数据<sup>[15]</sup>,由模拟软件构建一个 RDX(2×2×3)超晶胞。构建的 RDX 晶体共含 2 016 个原子,即 96 个 RDX 分子。同时按照 PVAc 与 RDX 的质量比 1:50,需要构建一条  $n=5$  的 PVAc 高聚物链。高聚物以氢原子饱和。

### 1.2 分子动力学模拟方法

对构建所得的 RDX(2×2×3)超晶胞进行能量优化后,选取 NVT 系综(即粒子数、体积、温度在模拟过程中保持不变)对能量优化后的体系充分弛豫。将所得到的高聚物链放入周期性边界条件的周

期箱中,经能量优化后再进行 NVT 系综分子动力学模拟,得到 PVAc 的平衡构型。RDX(2×2×3)超晶胞上,沿(001)晶面切割,设置合适的真空层。将 RDX 与 PVAc 置于同一周期箱中,不断进行结构调整与优化,使模型密度接近真实密度(1.78 kg/m<sup>3</sup>)。

计算需要保持压力、密度和温度等条件一定,研究 PVAc 与 RDX 体系的分子动力学,要求模拟的模型需要接近质量比 1:50 的 PVAc-RDX 真实密度,因此,在系综的选择上选取 NVT 系综。分别在温度为 298、323、333、343、353 K 条件下,进行 NVT 系综分子动力学模拟。条件:Compass<sup>[16-17]</sup>力场,控温方法 Anderson,积分步长 1 fs。总模拟时间为 2 000 ps,范德华作用和静电作用分别用 Atom-based<sup>[18]</sup>和 Ewald<sup>[19]</sup>方法,每隔 1 000 步输出一帧,时间步长为 1fs。总模拟步数为 20 万步,其中前 10 万步用于平衡,后 10 万步用于统计分析。所建立的模型在不同温度下进行动力学模拟后,平衡结构如图 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 体系能量

由于 PVAc 是惰性高分子材料,所以 PVAc 的加入一般不会使 RDX 的化学性质发生变化。因此,通过计算体系中 PVAc 与 RDX 的结合能可以对两物

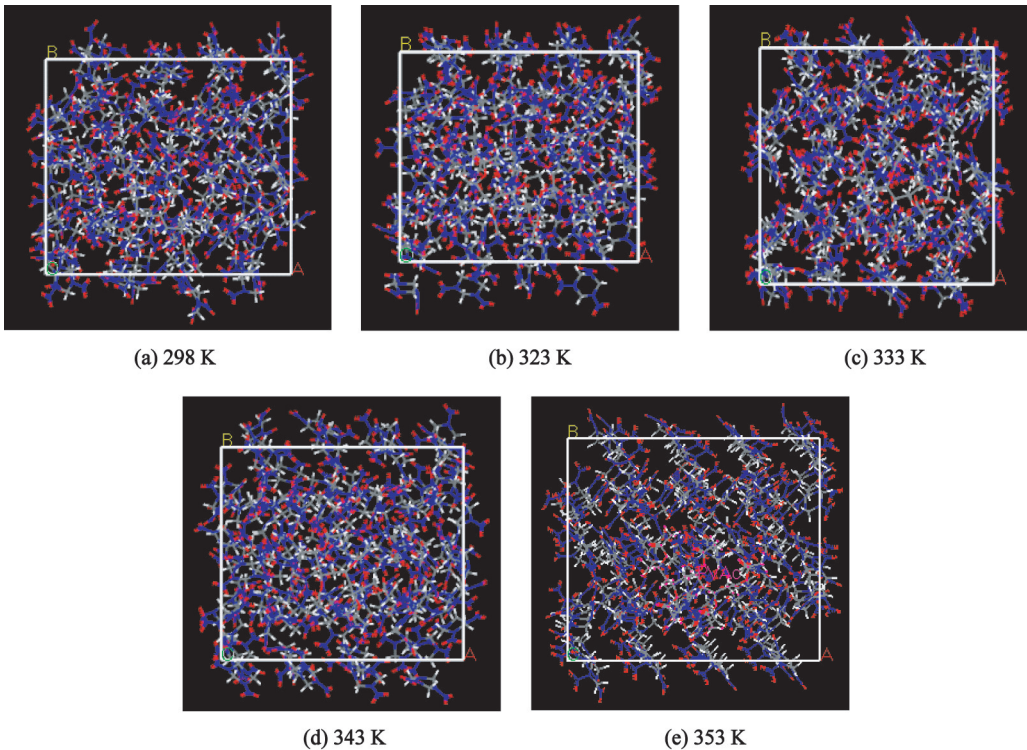


图 1 经分子动力学模拟后的 RDX-PVAc 结构  
Fig. 1 Structure of RDX-PVAc after MD simulation

质的相容性作出判断。在不同温度的条件下计算体系能量,结果如表 1。

结果表明,体系的总能量随温度的升高略有降低,整体上变化不大。

结合能可以用来表示 PVAc 与 RDX 结合的紧密程度,其数值大小对结构的稳定性有较大影响。结合能 ( $E_{\text{bind}}$ ) 是相互作用能 ( $E_{\text{inter}}$ ) 的负值,即  $E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}}$ 。结合能越大,表明形成的 RDX-PVAc 体系越稳定,反映了 RDX 和 PVAc 之间的相容性越好。为此,对所得到的平衡构型计算其总势能  $E_{\text{total}}$ ,把有机分子删除,计算晶体的单点能  $E_{\text{surface}}$ ,在平衡构型中删除晶体结构,计算高聚物的单点能  $E_{\text{poly}}$ 。用公式  $E_{\text{bind}} = -(E_{\text{total}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{poly}})$  计算结合能。

表 2 中,通过实验计算可以得到,动力学模拟过程中结合能  $E_{\text{bind}}$  随温度的升高略有降低,但均在 290 kJ/mol 以上。结果表明,PVAc 与 RDX 体系中,两者的结合性好,得到的体系稳定性强。

2.2 径向分布函数

径向分布函数是确定其中一个粒子的坐标,寻找其他粒子在给定粒子周边空间的分布几率。可以用来表示给定目标原子之间的相互作用。以 323 K 下的动力学模拟为例,计算模拟过程中的径向分布函数。

图 2 中,PVAc-O1 为 PVAc 链上羟基氧原子,PVAc-O2 为 PVAc 链上羰基氧原子。氢键距离一般

在 0.26 ~ 0.31 nm 中,在强范德华力作用下,径向分布函数通常在 0.31 ~ 0.50 nm 之间有峰出现;而大于 0.50 nm 时,即为弱范德华力作用。如图 2(b) 所示,在 0.26 ~ 0.31 nm 的范围内有一较为尖锐的峰,说明其存在氢键。而 PVAc 链上的羟基氧原子未与 RDX 链上的氢原子形成氢键。在图 2(c) 中,RDX 链上的氮原子没有与 PVAc 链上的氢原子形成氢键。如图 2(d) 所示,在 0.26 ~ 0.31 nm 的范围内也有一较为尖锐的峰,表示 PVAc 链上的氢原子与 RDX 上的氧原子形成了氢键;0.40 ~ 0.50 nm 的范围内有峰出现,也存在范德华力。

2.3 均方位移

由于分子、原子的热运动的原因,其不会待在同一个固定位置,这种质量传递的方式可以用分子扩散来解释。分子动力学模拟中对均方位移的分析可以近似理解为分子在基底物质上的扩散。均方位移 (MSD)  $D_{\text{ms}}$  可以由公式计算:

$$D_{\text{ms}} = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle. \tag{1}$$

当均方位移与时间呈线性关系时,其斜率与扩散系数  $D$  有着如下的关系:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle. \tag{2}$$

式中  $\langle \rangle$  内的内容是对组内所有原子平均,对于单个原子的计算可以省略;曲线斜率的 1/6 即为扩散系数。

表 1 不同温度条件下的平衡构型系统能量

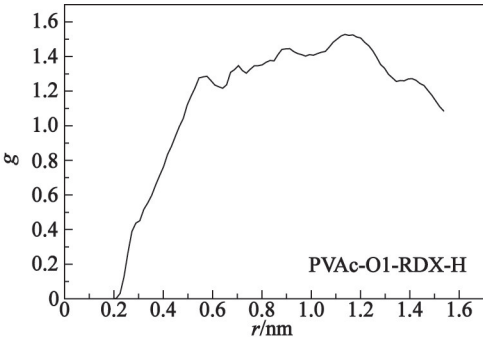
Tab. 1 Equilibrium configuration energy at different temperatures

kJ/mol					
温度/K	总能量	键能	非键能	范德华力	静电力
298	-73 224.405	2 814.900	-78 042.021	-491.423	-77 422.905
323	-72 580.241	2 953.119	-77 831.440	-407.929	-77 295.822
333	-72 499.674	2 951.720	-77 894.379	-432.891	-77 333.799
343	-71 985.097	3 235.793	-77 618.583	-506.156	-77 047.738
353	-71 895.580	3 234.442	-77 778.856	-302.831	-77 348.332

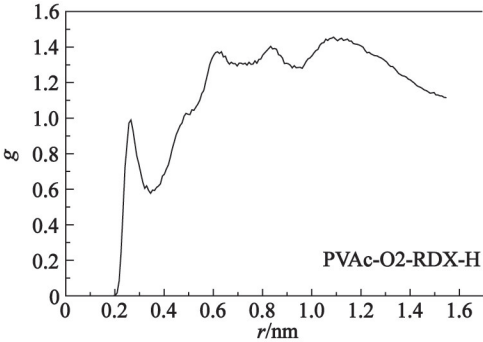
表 2 不同温度条件下的平衡构型的结合能

Tab. 2 Binding energy of equilibrium configuration at different temperatures

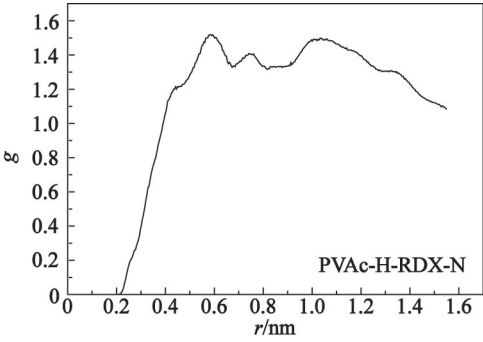
kJ/mol				
温度/K	$E_{\text{total}}$	$E_{\text{surface}}$	$E_{\text{poly}}$	$E_{\text{bind}}$
298	-73 224.405	-72 588.592	-302.852	332.961
323	-72 580.241	-71 932.487	-329.629	318.125
333	-72 499.674	-71 859.941	-322.863	316.870
343	-71 985.097	-71 350.733	-337.638	296.726
353	-71 895.580	-71 267.687	-325.958	301.935



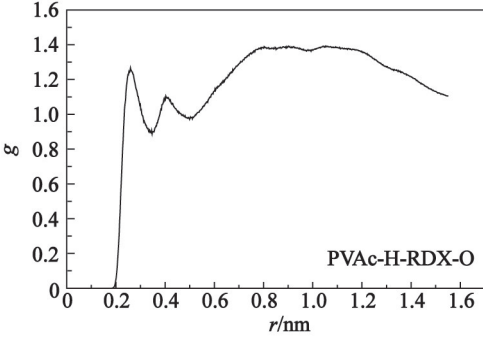
(a) PVAc 羟基氧原子与 RDX 氢原子



(b) PVAc 羰基氧原子与 RDX 氢原子



(c) PVAc 氢原子与 RDX 氮原子



(d) PVAc 氢原子与 RDX 氧原子

图 2 RDX-PVAc 的径向分布函数

Fig. 2 Radial distribution function of RDX-PVAc

图 3 为在不同温度下 PVAc 在 RDX 表面上的均方位移图。

对于固相体系,均方位移曲线存在一个上限值。

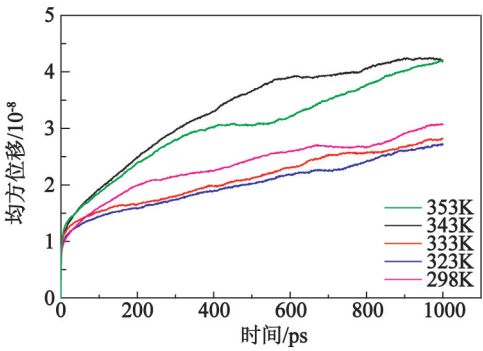


图 3 不同温度下的均方位移曲线

Fig. 3 Mean square displacement at different temperatures

由上到下,曲线所对应的温度依次为 343、353、298、333 K 和 323 K,温度对于扩散过程有着明显的影响,但并不是温度越高越好。为了减少扩散过程的时间,选取曲线斜率较大的温度具有重要意义。计算 200 ~ 600 ps 的均方位移曲线的扩散系数,结果表明,在 343 K 的温度下,扩散过程最快,扩散系数最大,为  $0.0021 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

2.4 力学性能

对于各向同性材料而言,仅有 2 个独立的弹性常数,故用两个拉梅系数  $\lambda$  和  $\mu$ ,即可求出各模量和泊松比<sup>[20-21]</sup>。

$$\lambda = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}); \tag{3}$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66})。 \tag{4}$$

由这两个拉梅系数计算得到拉伸模量  $E$ 、剪切模量  $G$ 、体积模量  $K$  以及泊松比  $\gamma$ 。

$$\begin{cases} E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}; \\ G = \mu; \\ K = \lambda + \frac{2}{3}\mu; \\ \gamma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}。 \end{cases} \tag{5}$$

表 3 列出了 RDX 晶体(298 K)和含 2% (质量分数)PVAc 的 RDX 体系在 298、323、333、343 K 和 353 K 的温度下通过分子动力学模拟得到的弹性系数和拉伸模量  $E$ 、剪切模量  $G$ 、体积模量  $K$ 、泊松比  $\gamma$  以及  $K/G$  等力学性能。

拉伸模量  $E$ 、体积模量  $K$  以及剪切模量  $G$  是材料刚性的度量,其值越大,材料的刚性越强。泊松比为横向正应变与轴向正应变的比值,用来反映材料横向变形。柯西压是衡量体系的延展性与脆性,其值越大,则表示材料的延展性越好。 $K/G$  的值越大,



表 3 RDX 晶体与 RDX-PVAc 在不同温度下的力学性能  
Tab. 3 Mechanical properties of RDX crystals and RDX-PVAc at different temperatures

力学参数	RDX	RDX-PVAc				
		298 K	323 K	333 K	343 K	353 K
$C_{11}/\text{GPa}$	11. 106	12. 037	12. 067	9. 912	11. 868	12. 131
$C_{22}/\text{GPa}$	6. 814	11. 467	10. 574	8. 902	12. 416	13. 739
$C_{33}/\text{GPa}$	-0. 488	10. 385	11. 406	10. 809	9. 944	11. 355
$C_{44}/\text{GPa}$	1. 457	3. 770	1. 836	3. 492	1. 558	2. 684
$C_{55}/\text{GPa}$	-0. 032	2. 313	2. 225	3. 718	1. 681	2. 579
$C_{66}/\text{GPa}$	3. 475	3. 327	2. 473	2. 059	2. 615	3. 054
$C_{12}/\text{GPa}$	3. 416	7. 709	5. 824	5. 953	5. 819	6. 638
$C_{13}/\text{GPa}$	0. 334	5. 414	7. 367	4. 907	6. 435	5. 828
$C_{23}/\text{GPa}$	-0. 406	7. 531	6. 637	4. 846	6. 369	5. 957
$E/\text{GPa}$	4. 261	8. 205	6. 017	7. 863	20. 970	18. 615
$K/\text{GPa}$	3. 633	7. 112	8. 445	5. 755	8. 807	8. 711
$G/\text{GPa}$	1. 633	3. 137	2. 178	3. 090	1. 951	2. 772
泊松比 $\gamma$	0. 305	0. 307	0. 381	0. 272	0. 329	0. 356
柯西压/ $\text{GPa}$	1. 960	3. 939	3. 988	2. 461	4. 261	3. 954
$K/G$	2. 093	2. 267	3. 877	1. 862	4. 514	3. 142

说明材料的韧性越强。

通过对表 3 的分析,在向 RDX 晶体表面添加一层 PVAc 后,其力学性能得到显著的提升。在温度逐渐升高的同时,体系的刚性在一定范围内波动,但总体上刚性是呈逐渐增强的趋势。在 298 K 温度下,剪切模量  $G$ (3. 137 GPa)最大。在 323 K 时,泊松比  $\gamma$ (0. 381)最大,该温度下的材料在受力之后未发生塑性变形前,横向变形量较纵向变形量要大。343 K 温度下,拉伸模量  $E$ (20. 970 GPa)和体积模量  $K$ (8. 807 GPa)达到最大,在该温度下体系的刚性较强。柯西压(4. 261 GPa)最大,该温度下体系的延展性强。 $K/G$  随温度的升高略有降低,但总体变化不大,在 343 K 温度下, $K/G$ (4. 514)达到最大,体系的韧性最强。综上所述,温度的变化对体系的影响较大,但并不是越高越好。

3 结论

对 PVAc 与 RDX 体系进行了分子动力学模拟,通过对能量、径向分布函数、均方位移和力学性能等方面的计算,具体结论如下:

1)PVAc 与 RDX 具有较大的结合能,随温度的升高,PVAc 与 RDX 的结合能略有降低,但所受影响有限。5 个不同温度下的模拟中,PVAc 与 RDX 的结合能在 290 kJ/mol 以上,PVAc 与 RDX 的相容性

较好,得到的体系稳定性强。

2)径向分布函数表示,RDX 与 PVAc 两种物质之间存在氢键和较弱的范德华力。

3)不同温度下对均方位移的研究表明,在 343 K 的温度下,PVAc 扩散系数最大,达到  $0. 002 1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ,完全扩散所需的时间最短。

4)RDX 表面加入 PVAc 后,能够有效地提升其力学性能,在 343 K 温度下,体系的力学性能最为优异。

参 考 文 献

[1] 任务正,王泽山. 火炸药理论与实践[M]. 北京:中国北方化学工业总公司, 2001.

[2] KINCAID J F, REED R. Bonding agent for HMX(cyclo-tetramethylenetetranitramine ):4350542[P]. 1982-09-21.

[3] SOMOZA C. Process for reducing sensitivity in explosives:US5279492[P]. 1994-01-08.

[4] MONNIER A, SHUTH F, HUO Q, et al. Cooperative for mation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicatemeso structures[J]. Science, 1993, 261 (5126): 1299-1303.

[5] JONES W T. Desensitizing explosives : US4425170[P]. 1984-01-10.

[6] 李江存,焦清介,任慧,等. 海因/三嗪类复合键合剂包覆黑索今的研究[J]. 含能材料, 2008, 16(1):56-59.

- [1] LI J C, JIAO Q J, REN H, et al. RDX coated with hyantoin/triazines composite bonding agent[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(1): 56-59.
- [2] 李江存, 焦清介, 任慧, 等. 不同键合剂与 RDX 表界面作用[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 274-277.
- [3] LI J C, JIAO Q J, REN H, et al. Interfacial bonding between RDX and bonding agents[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(3): 274-277.
- [4] 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.
- [5] XIAO J J, GU C G, FANG G Y, et al. Theoretical study on binding energies and mechanical properties of TATB-based PBX [J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(6): 439-444.
- [6] 杨志剑, 刘晓波, 何冠松, 等. 混合炸药设计研究进展[J]. 含能材料, 2017, 25(1): 2-11.
- [7] YANG Z J, LIU X B, HE G S, et al. Advances in design and research of composite explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(1): 2-11.
- [8] LIU Z W, XIE H M, LI K X, et al. Fracture behavior of PBX simulation subject to combined thermal and mechanical loads[J]. Polymer Testing, 2009, 28(6): 627-635.
- [9] WEESE R K, BURNHAM A K, TURNER H C, et al. Physical characterization of RX-55-AE-5 a formulation of 97.5% 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) and 2.5% Viton A; UCRL-CONF-214557 [R]. Lawrence Livermore National Laboratory, CA, 2005.
- [10] WANG H J, LIU S S. Study on coating and technological conditions of LLM-105 [J]. Advanced Materials Research, 2011, 328/329/330: 1161-1166.
- [11] XIAO J J, HUANG H, LI J S, et al. Computation of interface interactions and mechanical properties of HMX-based PBX with Estane 5703 from atomic simulation [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(17): 5685-5691.
- [12] WANG H J. The choice and application of binder in new energetic materials [J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 330: 3-7.
- [13] CHOI C S, PRINCE E. The crystal structure of cyclotrimethylenetrinitramine [J]. Acta Crystallographica, 1972, B28: 2857-2862.
- [14] BUNTEAND S W, SUN H. Molecular modeling of energetic materials: the parameterization and validation of nitrates in the COMPASS force field [J]. Physical Chemistry B, 2000, 104: 2477-2480.
- [15] LI C L, ZHANG T T, JI X J, et al. Effect of  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  on the stability of the foam system stabilized by an anionic surfactant: a molecular dynamics study [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 489: 423-432.
- [16] KARASAWA N, GODDARD W A. Force fields, structures, and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals [J]. Macromolecules, 1992, 25(26): 7268-7272.
- [17] EWALD P P. Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials [J]. Annalen der Physik, 1921, 369(3): 253-255.
- [18] QIU L, XIAO H M. Molecular dynamics study of binding energies, mechanical properties, and detonation performances of bicycle HMX-based PBXs [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1): 329-336.
- [19] ZHU W, XIAO J J, ZHU W H, et al. Molecular dynamics simulations of RDX and RDX-based plastic-bonded explosives [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 1082-1088.

YANG C N, CHEN M, JIA L, et al. Determination of the purity of ammonium dinitramide by RP-HPLC[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2014, 37(3):74-77.

- QUAN H N, JIN S Z, LEI Y S, et al. Research progress on selection and optimization of mobile phase in RP-HPLC[J]. *Drugs & Clinic*, 2014, 29(10): 1190-1194.

- [15] 火炸药用高效液相色谱分析方法指南:WJ/Z 20038—2018[S]. 北京:国家国防科技工业局,2018.
- [16] 于世林. 高效液相色谱方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.