

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.03.001

基于分子动力学的 DNAN 基熔铸炸药结合能和热分解反应性能研究^{*}

孙 翠^① 张 力^②

①北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室(北京,100081)

②山西警察学院治安系(山西太原,030401)

[摘 要] 采用 Compass 力场对 DNAN 基熔铸炸药的结合能、溶度参数进行分子动力学模拟。计算结果表明: DNAN/RDX 混合体系的溶度参数大于 DNAN/HMX 混合体系的溶度参数;当 RDX 团簇和 HMX 团簇的直径均大于 15×10^{-10} m 时, DNAN/RDX 混合体系的结合能远大于 DNAN/HMX 混合体系的结合能。基于 ReaxFF-lg 力场的分子动力学计算方法,对目标温度为 2 000 ~ 3 500 K 时 DNAN/RDX 混合炸药的热分解反应进行研究。结果表明: DNAN 分子和 RDX 分子在高温下的初始分解反应路径均会受到影响;除了两种组分的确基官能团发生脱落形成硝基官能团的初始反应路径不会受到影响之外, DNAN 分子生成 CH_2O 碎片、RDX 分子生成 HONO 和 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ 碎片的反应路径均会受到抑制。

[关键词] 熔铸炸药;分子动力学;结合能;热分解

[分类号] O641

Binding Energy and Thermal Decomposition Reaction Properties of DNAN-Based Melt-Cast Explosive Based on Molecular Dynamics

SUN Cui^①, ZHANG Li^②

①State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology (Beijing, 100081)

②Department of Public Security, Shanxi Police College (Shanxi Taiyuan, 030401)

[ABSTRACT] Molecular dynamics simulation of the binding energy and solubility parameters of DNAN-based melt-cast explosive was carried out by Compass force field. The calculated results show that the solubility parameters of DNAN/RDX mixed system are greater than those of DNAN/HMX mixed system. When the diameter of RDX cluster and HMX cluster are greater than 15×10^{-10} m, binding energy of DNAN/RDX mixed system is much larger than that of DNAN/HMX mixed system. Based on the molecular dynamic calculation method of ReaxFF-lg field, thermal decomposition reaction of DNAN/RDX mixed explosive at the target temperature of 2 000-3 500 K was studied. Results show that the initial decomposition reaction path of both DNAN and RDX molecules would be affected by high temperature. In addition to the initial reaction path to form the nitro functional groups by shedding off the two components, the reaction path to form CH_2O fragments from DNAN and to form HONO and $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ fragments from RDX molecules would be inhibited.

[KEYWORDS] melt-cast explosive; molecular dynamics; binding energy; thermal decomposition

引言

在全球范围内,熔铸炸药是应用最广泛的一类军用混合炸药。在 20 世纪 90 年代,法国 Nexter 弹

药公司开发 XF[®]炸药系列,将 RDX(1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷,黑索今)和 NTO(3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮)作为添加剂,用来提高熔铸炸药的爆轰性能。

美国研发了系列含有 RDX 或 HMX(1,3,5,7-

^{*} 收稿日期:2021-06-27

基金项目:山西省高等学校教学改革创新项目(2020405)

第一作者:孙翠(1989-),女,硕士研究生,从事爆破器材理论及应用研究。E-mail:sc20080951@126.com

通信作者:张力(1987-),男,硕士,讲师,从事民用爆炸危险品安全管理机制及运行模式研究。E-mail:981834328@qq.com

硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷,奥克托今)、NQ(硝基胍)、AP(高氯酸铵)、NTO 和铝粉的 DNAN 基熔铸炸药,并投入使用。例如:含有 DNAN、NTO 和 NQ 的 IMX-101 被选为 TNT(三硝基甲苯)的替代品,是美国陆军认定为 155 mm M795 炮弹的主要填充炸药;而 IMX-104 含有 DNAN、NTO 和 RDX,被评估为 B 炸药的替代品。OSX-12 是 IMX-104 的含铝炸药的配方之一,除了具备钝感效果之外,还能提供高能量输出。对 DNAN 基钝感弹药进行的各种实验均证明,弹药对外部威胁刺激的反应得到降低^[1-2]。

DNAN 单质炸药被认为是 TNT 单质炸药的替代品。此外,实验结果表明,RDX 在 DNAN 中的溶解度是 RDX 在 TNT 中溶解度的数倍。这使得结晶填料在 DNAN/RDX 熔体中的动态黏度低于 TNT。因此,在熔铸炸药的制备过程中,即使对于固含量高的成分,也更容易获得 RDX/DNAN 混合炸药可行的黏度。同时,DNAN 还表现出更低的晶体密度、爆速和加速能力(20%~25%)。

为了从原子、分子层面深入研究 HMX、RDX 等硝胺类炸药与 DNAN 炸药组成的 DNAN 基熔铸炸药的物理化学性能,判断典型硝胺类炸药与 DNAN 炸药组分之间的关系,获得 HMX/DNAN、RDX/DNAN 混合体系在高温下的分解反应,采用基于 Compass 力场和 ReaxFF-lg 力场的多步分子动力学计算方法,提出了建立 DNAN 基混合炸药模型的方法,研究不同组分之间的结合能,并对其在高温下的热分解反应性能进行计算。

1 计算模型及方法

1.1 计算模型的建立

以 RDX 炸药为例,阐述建立的 RDX/DNAN 基混合炸药模型的方法。其中,RDX 炸药晶体的单胞结构属于正交晶系,空间群为 Pbca。晶格参数中, a 、 b 和 c 轴长分别为 13.182×10^{-10} 、 11.574×10^{-10} m 和 10.709×10^{-10} m;3 个夹角 α 、 β 和 γ 均为 90° 。RDX 炸药晶体的单胞体积为 $1\,633.86 \times 10^{-30}$ m³,对应的密度为 1.806 g/cm³。

首先,建立 RDX 炸药的球形团簇结构;然后,将不同数量的 DNAN 分子随机放置在 RDX 球形团簇的周围,用来模拟不同 DNAN 含量的 DNAN/RDX 基熔铸炸药。将 X 射线衍射实验得到的 RDX 单胞结构^[3]分别沿 a 轴、 b 轴和 c 轴扩大 3 倍;随后,建立直径为 10×10^{-10} m 的 RDX 球形团簇(图 1),用于模拟 DNAN/RDX 基熔铸炸药中 RDX 组分。

DNAN 的分子结构取自实验数据^[4]。图 1 的 DNAN 分子和 RDX 团簇中,灰色、蓝色、红色和白色小球分别表示碳原子、氮原子、氧原子和氢原子;RDX/DNAN 基熔铸炸药模型中,绿色表示 RDX 组分,红色为 DNAN 组分;DNAN 分子均匀地分布在 RDX 炸药组分周围。

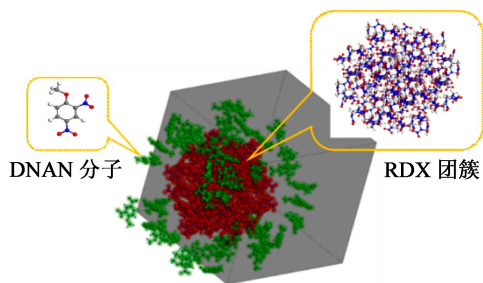


图 1 DNAN/RDX 基熔铸炸药组成结构

Fig. 1 Composition and structure of DNAN-based melt-cast explosive

为研究不同含量的 RDX、HMX 与 DNAN 炸药组成的混合体系的性质,分别建立团簇直径为 10×10^{-10} 、 15×10^{-10} 、 20×10^{-10} 、 25×10^{-10} m 和 30×10^{-10} m 等 5 种不同类型的 RDX 团簇和 HMX 团簇。

5 种不同直径的 RDX 团簇的结构分别为 $C_{66}H_{132}N_{132}O_{132}$ 、 $C_{210}H_{420}N_{420}O_{420}$ 、 $C_{498}H_{996}N_{996}O_{996}$ 、 $C_{960}H_{1920}N_{1920}O_{1920}$ 、 $C_{1698}H_{3396}N_{3396}O_{3396}$,这些结构分别包括 22、70、166、320、566 个 RDX 分子。为了方便讨论,将由 20 个 DNAN 单分子和直径为 10×10^{-10} m 的 RDX 团簇组成的 DNAN/RDX 混合体系表示为 DNAN(20 个)/RDX(10×10^{-10} m),用 $\alpha = 20/10$ 表示。其他情况类同。

5 种不同直径的 HMX 团簇的结构分别为 $C_{80}H_{160}N_{160}O_{160}$ 、 $C_{236}H_{472}N_{472}O_{472}$ 、 $C_{560}H_{1120}N_{1120}O_{1120}$ 、 $C_{1028}H_{2056}N_{2056}O_{2056}$ 、 $C_{1792}H_{3584}N_{3584}O_{3584}$,这些结构分别包括 20、59、140、257、448 个 HMX 分子。同理,将由 20 个 DNAN 单分子和直径为 10×10^{-10} m 的 HMX 团簇组成的 DNAN/HMX 混合体系表示为 DNAN(20 个)/HMX(10×10^{-10} m),用 $\beta = 20/10$ 表示。其他情况类同。

表 1 和表 2 分别为 DNAN/RDX、DNAN/HMX 的超晶胞结构的晶格参数及 DNAN 的质量分数。计算所用的 DNAN/RDX、DNAN/HMX 混合炸药超晶胞结构的密度均为 1.55 g/cm³,与 DNAN 炸药晶体结构密度保持一致。

从表 1 可以看出:当 RDX 团簇的直径为 10×10^{-10} m 时,混合体系中 DNAN 的质量分数在 44%~67% 之间;随着 RDX 团簇直径逐渐增加到 $15 \times$

表1 DNAN/RDX 混合炸药 的晶格参数

Tab.1 Lattice parameters of DNAN/RDX mixed explosives

RDX 团簇 直径/ 10 ⁻¹⁰ m	DNAN 分子个数	DNAN 质量 分数/%	晶格参数/ (10 ⁻¹⁰ m × 10 ⁻¹⁰ m × 10 ⁻¹⁰ m)
10	20	44.78	21.2 × 21.2 × 21.2
10	30	54.88	22.6 × 22.6 × 22.6
10	40	61.85	23.9 × 23.9 × 23.9
10	50	66.97	25.1 × 25.1 × 25.1
15	20	20.31	27.5 × 27.5 × 27.5
15	30	27.66	27.7 × 27.7 × 27.7
15	40	33.76	29.3 × 29.3 × 29.3
15	50	38.92	30.1 × 30.1 × 30.1
20	20	9.70	35.2 × 35.2 × 35.2
20	30	13.88	35.8 × 35.8 × 35.8
20	40	17.69	36.3 × 36.3 × 36.3
20	50	21.18	36.9 × 36.9 × 36.9
25	20	5.28	43.2 × 43.2 × 43.2
25	30	7.72	43.5 × 43.5 × 43.5
25	40	10.03	43.9 × 43.9 × 43.9
25	50	12.23	44.3 × 44.3 × 44.3
30	20	3.06	51.8 × 51.8 × 51.8
30	30	4.51	52.1 × 52.1 × 52.1
30	40	5.93	52.3 × 52.3 × 52.3
30	50	7.30	52.6 × 52.6 × 52.6

表2 DNAN/HMX 混合炸药 的晶格参数

Tab.2 Lattice parameters of DNAN/HMX mixed explosives

HMX 团簇 直径/ 10 ⁻¹⁰ m	DNAN 分子个数	DNAN 质量 分数/%	晶格参数/ (10 ⁻¹⁰ m × 10 ⁻¹⁰ m × 10 ⁻¹⁰ m)
10	20	40.08	22.0 × 22.0 × 22.0
10	30	50.09	23.3 × 23.3 × 23.3
10	40	57.23	24.6 × 24.6 × 24.6
10	50	62.58	25.7 × 25.7 × 25.7
15	20	18.49	28.4 × 28.4 × 28.4
15	30	25.38	29.3 × 29.3 × 29.3
15	40	31.20	30.1 × 30.1 × 30.1
15	50	36.18	30.8 × 30.8 × 30.8
20	20	8.72	36.5 × 36.5 × 36.5
20	30	12.54	37.0 × 37.0 × 37.0
20	40	16.04	37.5 × 37.5 × 37.5
20	50	19.29	38.0 × 38.0 × 38.0
25	20	4.95	44.1 × 44.1 × 44.1
25	30	7.24	44.5 × 44.5 × 44.5
25	40	9.43	44.8 × 44.8 × 44.8
25	50	11.52	45.2 × 45.2 × 45.2
30	20	2.90	52.7 × 52.7 × 52.7
30	30	4.29	53.0 × 53.0 × 53.0
30	40	5.64	53.2 × 53.2 × 53.2
30	50	6.95	53.5 × 53.5 × 53.5

10⁻¹⁰、20 × 10⁻¹⁰、25 × 10⁻¹⁰ m 和 30 × 10⁻¹⁰ m, DNAN 在混合体系中的质量分数分布范围为 20%~39%、9%~22%、5%~13% 和 3%~8%。这种变化表明,随着 RDX 团簇直径的逐渐增加,DNAN 在混合体系中的质量分数快速降低。

从表2可以看出:当 HMX 团簇的直径为 10 × 10⁻¹⁰ m 时,混合体系中 DNAN 的质量分数在 40%~63% 之间;随着 HMX 团簇直径逐渐增加到 15 × 10⁻¹⁰、20 × 10⁻¹⁰、25 × 10⁻¹⁰ m 和 30 × 10⁻¹⁰ m 时,DNAN 在混合体系中的质量分数分布范围为18%~37%、8%~20%、4%~12% 和 2%~7%。DNAN 在 DNAN/RDX 混合炸药中的质量分数分布要大于相同直径的 DNAN/HMX 混合炸药中的质量分数分布。

为了对比 DNAN 炸药对 HMX 和 RDX 团簇在高温下热分解反应的影响,采用相同的建模方式,分别建立了包括 20、30、40、50 个 DNAN 分子,直径分别为 10 × 10⁻¹⁰、15 × 10⁻¹⁰、20 × 10⁻¹⁰、25 × 10⁻¹⁰、30 × 10⁻¹⁰ m 的 RDX 团簇和 HMX 团簇的超晶胞结构。在上述的纯组分结构中,密度均为 1.55 g/cm³。

1.2 计算方法

为了获得原子、分子尺度下,不同组分的 DNAN/RDX 和 DNAN/HMX 混合炸药的性能,采用 4 个计算步骤,基于 Compass 力场^[5]和 ReaxFF-Ig 力场^[6-7],对两种混合炸药共进行了 260 ps 的模拟。

第一步,根据能量最小化的方法,采用力场指定方式获得混合炸药超晶胞结构中 HMX、RDX、DNAN 分子的电荷;静电相互作用和范德华相互作用分别采用 Ewald 和基于原子方式进行统计。能量收敛为 4.18 × 10⁻² J/mol,边缘宽度为0.5 × 10⁻¹⁰ m。采用 3 次样条插值方式求解,截断半径为 18.5 × 10⁻¹⁰ m,样条插值宽度为 1 × 10⁻¹⁰ m,边缘宽度为 0.5 × 10⁻¹⁰ m。

为了进一步验证截断半径对该计算体系的影响,截断半径范围在 10.5 × 10⁻¹⁰ ~ 18.5 × 10⁻¹⁰ m 之间,保持其他参数不变,对由 10 个 DNAN 分子、直径为 10 × 10⁻¹⁰ m 的 HMX 和 RDX 组成的 DNAN/RDX 和 DNAN/HMX 两种体系进行计算,并以截断半径为 18.5 × 10⁻¹⁰ m 时的计算结果作为基准,计算不同截断半径的误差。表3 结果表明,采用 Mate-

rial Studio 软件 8.0 版本计算 DNAN 基熔铸炸药的
能量最小化时,不同截断半径下的能量最小化值与
基准值之间的相对误差绝对值均小于 0.7%,表明截
断半径没有显著影响模拟结果。

表 3 不同截断半径时混合体系的能量最小化值

Tab.3 Energy minimization of mixed systems
with different truncation radii

截断 半径/ 10 ⁻¹⁰ m	DNAN/RDX		DNAN/HMX	
	能量/ (4.18 kJ·mol ⁻¹)	相对 误差/ %	能量/ (4.18 kJ·mol ⁻¹)	相对 误差/ %
10.5	-3 594.29	0.230	-4 252.81	-0.049
11.5	-3 605.71	-0.080	-4 278.52	-0.650
12.5	-3 608.55	-0.160	-4 263.03	-0.290
13.5	-3 604.11	-0.038	-4 263.68	-0.300
14.5	-3 594.29	0.230	-4 245.91	0.110
15.5	-3 594.60	0.230	-4 259.44	-0.200
16.5	-3 603.64	-0.025	-4 258.88	-0.190
17.5	-3 616.30	-0.380	-4 260.08	-0.220
18.5	-3 602.73		-4 250.73	

第二步,非反应分子动力学模拟。首先,采用
Compass 力场对第一步优化后的结构进行计算,选
择 NVT 系综、NHL 热浴进行时间步长为 1 fs、共计
1×10⁶步、即 100 ps 的模拟,每隔 5 000 步输出一次
结果。分子动力学模拟过程中,初始速度采用随机
分布方式给定,目标温度为 298 K,采用虚拟质量系
数为 0.01、衰减指数为 0.5 ps 的控温参数对体系的
目标温度进行控制。然后,以第 100 ps 时的最终构
象作为统计分析过程的初始计算模型采用相同计算
方法进行重启计算,计算混合炸药的结合能。

第三步,计算得到混合体系的结合能和溶度参
数。混合体系的结合能 E_b 为混合体系中不同组分
之间的相互作用能 E_i 的负值。DNAN/RDX 和
DNAN/HMX 混合炸药体系的结合能分别等于混合
炸药体系在平和状态下的总能量减去纯 DNAN 组
分、纯 RDX 组分或纯 DNAN 组分、纯 HMX 组分的
能量后的值。

2 混合体系的性能计算

2.1 力场适用性验证

为验证 Compass 力场对 RDX/DNAN 和 HMX/
DNAN 混合体系的适用性,采用了能量最小化方式,
对 DNAN 超晶胞结构(4×3×2)、HMX 超晶胞结构
(5×3×4)、RDX 超晶胞结构(3×4×4)、DNAN

(20 个)/RDX(30×10⁻¹⁰ m)、DNAN(20 个)/HMX
(30×10⁻¹⁰ m)等 5 种验证体系进行结构优化,将上
述 5 种计算体系分别表示为 S1、S2、S3、S4、S5,5 种
验证体系的晶格参数如表 4 所示。分析对比 S1、
S2、S3、S4、S5 中 DNAN 分子、RDX 分子、HMX 分子
的键长,并以键长作为判断依据,验证 Compass 力场
对熔融状态下 DNAN/RDX、DNAN/HMX 混合炸药
体系的适用性。

表 4 力场适用性的计算体系晶格参数

Tab.4 Lattice parameters of the computational
system with force field applicability

计算体系	编号	晶格参数/ (10 ⁻¹⁰ m×10 ⁻¹⁰ m×10 ⁻¹⁰ m)
DNAN	S1	35.088×37.935×30.858
HMX	S2	32.700×33.150×34.800
RDX	S3	39.546×46.296×42.836
DNAN/RDX	S4	51.800×51.800×51.800
DNAN/HMX	S5	52.700×52.700×52.700

含不同组分的 DNAN 基熔铸炸药的单分子结
构中,DNAN 分子、RDX 分子、HMX 分子包括 N—
O、N—N、C—N、C—H、O—C、C—C 等 6 种类型的化
学键。表 5 为采用基于 Compass 力场得到的 S1、S4
和 S5 计算体系中 DNAN 分子各化学键的键长。表
5 和表 6 中,DNAN^[4]和 RDX^[3]的实验值均来源于
晶体衍射数据。

为了确认力场对计算体系的影响,以实验得到
的 DNAN^[4]分子的键长为基准值,计算 S1、S4 和 S5
体系的相对误差。从表 5 中可以看出:在 S1 体系
中,H3—C6 键长的相对误差为 3.95%;O1—C1 键
长的相对误差为 3.90%;O3—N1、C5—C4 和 H5—
C7 键长的相对误差分别为 2.35%、2.33% 和
2.32%。在 S4 体系中,O1—C1、H5—C7、H3—C6
键长的相对误差分别为 4.73%、4.46% 和 4.33%。
在 S5 体系中,O1—C1、H3—C6、N2—C4 键长的相
对误差分别为 4.43%、3.39% 和 3.75%。除此之
外,在 3 种计算体系中,DNAN 分子键长相对误差均
小于 2.00%,表明 Compass 力场能够准确描述
DNAN 空间结构。

采用相同计算方法,验证 Compass 力场对熔融
状态下 RDX 炸药的适用性。从表 6 中可以看出:在
S3 体系中,N4—N1、C3—H6 键长的相对误差分别
为 3.11%、3.07%;在 S4 体系中,O2—N4 和 N5—
O3 键长的相对误差分别为 3.73%、3.00%。除此
之外,在两种计算体系中,RDX 分子键长相对误差

表 5 实验和计算得到 DNAN 分子各化学键的键长
Tab.5 Chemical bond length of DNAN molecule
obtained by experiment and calculation

10⁻¹⁰ m

化学键	键长			
	实验值	S1	S4	S5
C2—C1	1.402	1.411	1.426	1.413
C3—C2	1.361	1.398	1.375	1.386
C4—C3	1.389	1.398	1.402	1.405
C5—C4	1.369	1.401	1.408	1.407
C6—C5	1.372	1.382	1.373	1.370
C6—C1	1.378	1.392	1.402	1.392
N1—C2	1.475	1.452	1.461	1.441
O3—N1	1.190	1.218	1.208	1.209
O2—N1	1.188	1.210	1.220	1.218
O1—C1	1.333	1.385	1.396	1.392
O1—C7	1.436	1.425	1.409	1.400
H5—C7	1.076	1.101	1.124	1.098
H6—C7	1.082	1.098	1.094	1.096
H4—C7	1.117	1.099	1.155	1.099
H3—C6	1.062	1.104	1.108	1.098
H2—C5	1.102	1.100	1.117	1.099
H1—C3	1.101	1.096	1.093	1.100
N2—C4	1.467	1.450	1.480	1.522
O4—N2	1.211	1.213	1.201	1.209
O5—N2	1.212	1.214	1.203	1.211

均小于 2.00%,表明 Compass 力场能够准确描述 RDX 空间结构。

由于 HMX 分子具有中心对称结构,因此仅分析了一半的 HMX 分子化学键的不同键长。从表 7 中可以看出:在 S3 体系中,O3—N4、H1—C1 键长的相对误差分别为 2.16% 和 2.88%;在 S5 体系中,N2—C2、N3—C1、O4—N4、H3—C2 键长的相对误差分别为 3.59%、3.30%、2.40% 和 2.60%。除此之外,在两种计算体系中,HMX 分子键长相对误差均小于 2.00%,表明 Compass 力场能够准确描述 HMX 空间结构。

综上所述,通过分析 S1、S2、S3、S4、S5 计算体系中 DNAN、RDX、HMX 等 3 种分子的键长相对误差可知,Compass 力场能够准确描述 3 种分子在晶体状态、熔融状态的空间结构。

2.2 结合能和溶度参数

在DNAN基熔铸炸药的计算过程中,结合能是评价混合体系稳定性及安全性的一个重要参考指标。混合炸药体系的结合能越大,则RDX组分或HMX组分与DNAN组分之间的相容性就越好,形成的体系就越稳定。这种稳定的体系,形成了单个组

表 6 实验和计算得到 RDX 分子各化学键的键长
Tab.6 Chemical bond length of RDX molecule
obtained by experiment and calculation

10⁻¹⁰ m

化学键	键长		
	实验值	S3	S4
C1—N1	1.464	1.454	1.432
N1—C3	1.450	1.450	1.398
C3—N3	1.440	1.451	1.437
N3—C2	1.457	1.450	1.409
C2—N2	1.467	1.448	1.452
C2—N2	1.443	1.454	1.431
N4—N1	1.351	1.393	1.338
O2—N4	1.232	1.212	1.186
O1—N4	1.209	1.211	1.201
N2—N5	1.392	1.388	1.390
N5—O4	1.207	1.211	1.195
N5—O3	1.203	1.210	1.167
N6—N3	1.398	1.399	1.397
N6—O6	1.205	1.212	1.200
O5—N6	1.201	1.213	1.194
H2—C1	1.059	1.081	1.084
H1—C1	1.091	1.102	1.075
C2—H3	1.087	1.106	1.072
C2—H4	1.085	1.103	1.104
H5—C3	1.087	1.103	1.102
C3—H6	1.075	1.108	1.079

表 7 实验和计算得到 HMX 分子各化学键的键长
Tab.7 Chemical bond length of HMX molecule
obtained by experiment and calculation

10⁻¹⁰ m

化学键	键长		
	实验值	S3	S5
N2—C1	1.464	1.454	1.432
N2—C2	1.450	1.450	1.398
C2—N3	1.440	1.451	1.437
N3—C1	1.457	1.450	1.409
N2—N1	1.467	1.448	1.452
O1—N1	1.443	1.454	1.431
O2—N1	1.448	1.460	1.465
N4—N3	1.472	1.451	1.468
O3—N4	1.437	1.468	1.430
O4—N4	1.455	1.470	1.420
H1—C1	1.354	1.393	1.378
H2—C1	1.221	1.210	1.208
H3—C2	1.233	1.212	1.201
H4—C2	1.373	1.392	1.386

分无法存在的范德华相互作用、静电相互作用、氢键等弱相互作用,有利于提高混合体系的耐热性能、力

学性能,降低混合体系的各类感度。

计算得到的 DNAN/RDX 的结合能和 DNAN/HMX 的结合能如表 8 和表 9 所示。采用分子动力学计算方法得到的 DNAN 分子的能量为 8 871.38 kJ/mol。采用分子动力学计算方法得到的 DNAN/RDX、DNAN/HMX 两种混合体系的结合能均为正值,表明 HMX 和 RDX 两种组分均能与 DNAN 组分稳定存在,其相容性良好。

表 8 DNAN/RDX 混合体系的结合能

Tab. 8 Binding energy of DNAN/RDX mixed system

4.18 kJ/mol

α	$E_{\text{RDX/DNAN}}$	E_{RDX}	E_{b}
20/10	-3 602.73	-3 020.91	2 704.16
30/10	-3 209.86	-3 020.91	2 311.29
40/10	-1 743.64	-3 020.91	845.07
50/10	-1 164.01	-3 020.91	265.44
20/15	-12 818.18	-7 127.33	7 813.19
30/15	-12 190.71	-7 127.33	7 185.72
40/15	-11 873.78	-7 127.33	6 868.79
50/15	-11 633.28	-7 127.33	6 628.29
20/20	-30 070.36	-23 749.08	8 443.62
30/20	-29 218.66	-23 749.08	7 591.92
40/20	-25 406.79	-23 749.08	3 780.05
50/20	-23 655.78	-23 749.08	2 029.04
20/25	-49 956.82	-43 441.82	8 637.34
30/25	-49 424.77	-43 441.82	8 105.29
40/25	-48 736.70	-43 441.82	7 417.22
50/25	-48 184.11	-43 441.82	-6 864.63
20/30	-89 452.04	-83 903.32	7 671.06
30/30	-88 963.27	-83 903.32	7 182.29
40/30	-88 276.38	-83 903.32	6 495.40
50/30	-87 597.63	-83 903.32	5 816.65

图 2 为不同直径的混合体系超晶胞结构的结合能。从图 2 中可以看出,当 RDX 或 HMX 组分的直径超过 15×10^{-10} m 时,DNAN/RDX 混合体系的结合能远大于 DNAN/HMX 混合体系的结合能。对比分析不同计算体系的势能组成项,结果表明,在 DNAN/RDX 和 DNAN/HMX 体系中,当 RDX 团簇和 HMX 团簇的直径大于 15×10^{-10} m 时,后者的键长、键角、二面角等势能均大于前者,但前者的范德华相互作用、长程相互作用校正和电场能量等非键相互作用要远大于后者,导致 DNAN/RDX 混合体系的结合能远大于 DNAN/HMX 混合体系的结合能。这种变化与 RDX 组分在 DNAN 炸药的熔融状态时具有较大的溶解度的现象相一致^[8]。

通过第三步计算得到 DNAN、RDX、HMX 3 种纯

表 9 DNAN/HMX 混合体系的结合能

Tab. 9 Binding energy of DNAN/HMX mixed system

4.18 kJ/mol

β	$E_{\text{HMX/DNAN}}$	E_{HMX}	E_{b}
20/10	-3 393.15	-1 999.78	3 515.71
30/10	-3 002.20	-1 999.78	3 124.76
40/10	-2 356.11	-1 999.78	2 478.665
50/10	-1 839.11	-1 999.78	1 961.674
20/15	-12 197.36	-11 773.57	2 546.13
30/15	-11 547.22	-11 773.57	1 895.99
40/15	-11 325.93	-11 773.57	1 674.70
50/15	-10 633.00	-11 773.57	981.77
20/20	-28 761.50	-26 767.84	4 116.00
30/20	-27 101.58	-26 767.84	2 456.08
40/20	-26 398.05	-26 767.84	1 752.55
50/20	-25 788.12	-26 767.84	1 142.62
20/25	-51 776.61	-51 171.62	2 727.33
30/25	-51 233.94	-51 171.62	2 184.66
40/25	-50 455.49	-51 171.62	1 406.21
50/25	-49 969.46	-51 171.62	920.18
20/30	-91 348.42	-89 810.23	3 660.53
30/30	-90 481.22	-89 810.23	2 793.33
40/30	-90 202.98	-89 810.23	2 515.09
50/30	-89 445.18	-89 810.23	1 757.29

组分的溶度参数的范围分别为 5.15~6.77、9.39~10.28、0.14~0.27,而采用相同计算方法得到的 DNAN/HMX、DNAN/RDX 两种混合组分的溶度参数为 0.893~2.852、3.674~8.926。这种变化表明,RDX 比 HMX 更容易与 DNAN 进行混合。

2.2 热分解反应

考虑到计算量的问题,仅对 40 种体系中最简单的 RDX 组分与 DNAN 炸药组成的混合体系在高温下的热分解反应过程进行计算。此时计算体系为 DNAN(20 个)/RDX(10×10^{-10} m)。

图 3 是不同目标温度下,DNAN/RDX 体系中 DNAN 分子和 RDX 分子及主要中间产物片段个数随时间的变化。可以看出,在 4 种不同目标温度下,混合体系中 DNAN 分子和 RDX 分子均发生分解反应,生成的主要中间产物包括 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ 、 NO_2 、 CH_2O 、HONO 等。其中, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ 、HONO 和 NO_2 等为 RDX 分子的初始分解产物, CH_2O 和 NO_2 等为 DNAN 分子的初始分解产物。对比 4 种温度下主要中间产物随时间的变化发现,在混合体系中,DNAN 分子和 RDX 分子之间存在的相互作用影响了 DNAN 分子和 RDX 分子的初始分解反应路径,导致发生了与纯 RDX 组分和纯 DNAN 组分不同的反应过程。

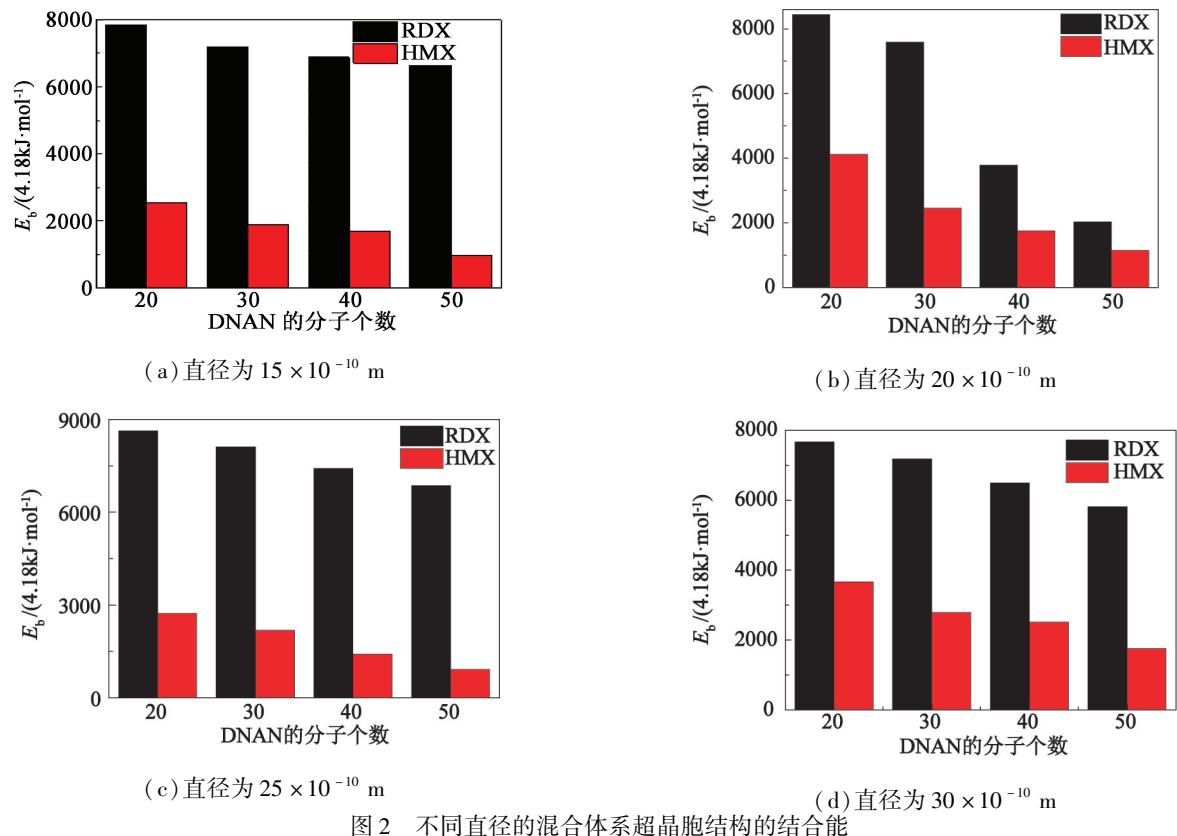


图 2 不同直径的混合体系超晶胞结构的结合能

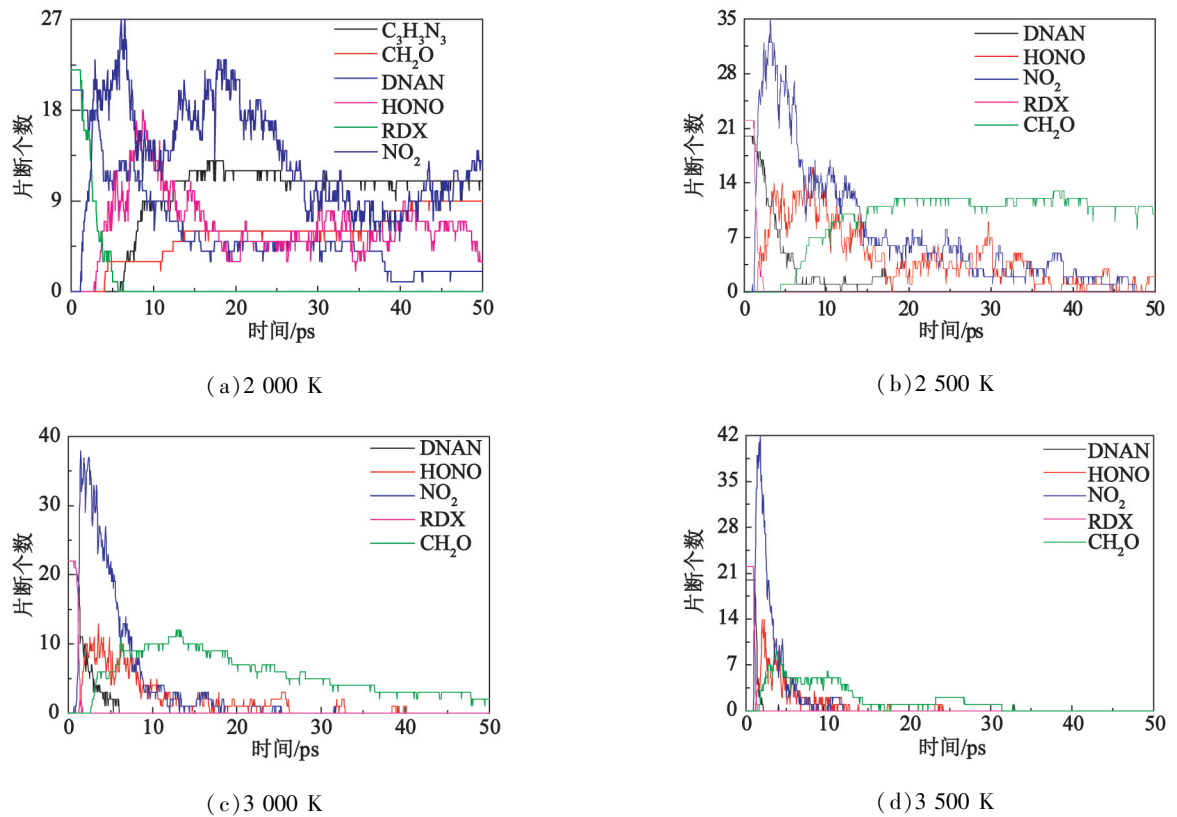


图 3 混合体系中不同组分及主要中间产物随时间的变化曲线

Fig. 3 Variation curves of different components and main intermediates with time in mixed system

混合体系在高温下发生分解反应,生成 NO_2 分子的个数随着目标温度的升高而增加,从 2 000 K 时的 27 个增加到 3 500 K 的 42 个;表明在混合体系中 RDX 分子和 DNAN 分子发生分解反应,生成 NO_2 碎片的数量随着目标温度的升高而迅速增加,且在 3 500 K 时平均每摩尔 DNAN 分子和 RDX 分子中均有一个硝基官能团发生断裂,生成硝基自由基。

HONO 碎片随目标温度和时间变化过程表明,随着目标温度的逐渐升高,HONO 碎片的数量缓慢降低;且在 3 000 K 时和 3 500 K 时,HONO 碎片数量的最大值相同,均为 14 个。可见,在混合体系中,RDX 分子生成 HONO 的反应路径受到抑制,导致在高温下 HONO 碎片的峰值数量降低。

DNAN 分子的初始分解反应路径:与苯环相连的 CH_3O 官能团发生 $\text{O}-\text{C}$ 键断裂,随后 CH_3O 碎片发生 $\text{C}-\text{H}$ 键断裂,生成 CH_2O 碎片和 H 自由基。而在混合体系中, DNAN 分子生成 CH_2O 碎片的最大数量会随着目标温度的升高先增加后降低;这种变化表明,在混合体系中, DNAN 分子发生分解反应的路径会受到温度的影响。

$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ 碎片随温度的变化表明,在 2 000 K 时,混合体系中 RDX 分子的 3 个硝基官能团均会发生 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键断裂,生成硝基自由基。计算得到的 DNAN/RDX 混合体系中 RDX 分子的初始反应路径与 Strachan 等^[9]对 RDX 超晶胞结构在冲击和高温等加载条件下 RDX 分子的初始反应路径相同。但本文中的计算结果表明,RDX 在高温下的反应路径随着目标温度的升高而受到 DNAN 炸药的抑制。

3 结论

采用 Compass 力场对 DNAN 基熔铸炸药的结合能、溶度参数和初始分解路径进行分子动力学模拟。结果表明, DNAN/RDX 混合体系的溶度参数大于 DNAN/HMX 混合体系的溶度参数,即 RDX 组分在 DNAN 熔融状态时的溶解度大于 HMX 组分在 DNAN 熔融状态时的溶解度。当 RDX 团簇和 HMX 团簇的直径大于 $15 \times 10^{-10} \text{ m}$ 时, DNAN/RDX 混合体系的结合能远大于 DNAN/HMX 混合体系的结合能,使 DNAN/RDX 混合体系的相容性和力学性能均优于相同条件下 DNAN/HMX 混合体系的性能。

基于 ReaxFF-lg 力场的分子动力学计算方法,研究目标温度在 2 000~3 500 K 时 DNAN/RDX 混合炸药的热分解反应。结果表明: DNAN 分子和 RDX 分子在高温下的初始分解反应路径均会受到

影响,表现出与纯 DNAN 超晶胞结构和 RDX 超晶胞结构不同的性质;除了两种组分的硝基官能团发生脱落形成硝基官能团的初始反应路径不会受到影响之外, DNAN 分子生成 CH_2O 碎片、RDX 分子生成 HONO 和 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ 碎片的反应路径均会受到抑制。

参 考 文 献

- [1] RUTKOWSKI J, CIRINCIONE R, PATEL C. Common low-cost insensitive munitions explosive to replace TNT and Comp B[C]//2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium-International Progress in Insensitive Munitions and Energetic Materials. Munich, DE, 2010.
- [2] FUNG V, PRICE D, LECLAIRE E, et al. Further development and optimization of IM ingredients at Holston Army Ammunition Plant[C]//2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium-International Progress in Insensitive Munitions and Energetic Materials. Munich, DE, 2010.
- [3] CHOI C S, PRINCE E. The crystal structure of cyclotri-methylene-trinitramine[J]. Acta Crystallographica, 1972, 28:2857-2862.
- [4] NYBURG S C, FAERMAN C H, PRASAD L, et al. Structures of 2, 4-dinitroanisole and 2, 6-dinitroanisole [J]. Acta Crystallographica, 2010, 43(4):686-689.
- [5] 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, 102:7338-7364.
- [6] VANDUIN 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] 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.
- [8] 罗观, 黄辉, 张帅, 等. RDX 在 2, 4-二硝基苯甲醚 (DNAN) 低共熔体系中的溶解度[J]. 含能材料, 2012, 20(4):437-440.
LUO G, HUANG H, ZHANG S, et al. Solubility of RDX in melting DNAN/MNA[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(4):437-440.
- [9] STRACHAN A, VAN DUIN A C T, CHAKRABORTY D, et al. Shock waves in high-energy materials: the initial chemical events in nitramine RDX[J]. Physical Review Letters, 2003, 91(9):098301.