

# TATB/聚三氟氯乙烯复合材料力学性能的 MD 模拟\*

马秀芳<sup>a</sup>, 肖继军<sup>a</sup>, 殷开梁<sup>b</sup>, 肖鹤鸣<sup>a\*\*</sup>

( a. 南京理工大学化工学院, 南京 210094; b. 江苏工业学院化工系, 常州 213016 )

**摘要:** 用分子动力学(MD)方法对聚三氟氯乙烯(PCTFE)在1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)晶体表面的行为进行模拟计算,求得结合能和静态力学性能(弹性系数、模量和泊松比)。发现以氢键为主的分子间相互作用相当强。TATB基氟聚合物粘结炸药(Polymer Bonded Explosive, PBX)较TATB单体炸药的力学性能改变很大,拉伸模量、体积模量和剪切模量均减小,表明刚性减弱,弹性增强,力学性能显著改善。

**关键词:** 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene; 聚三氟氯乙烯; 高聚物粘结炸药; 分子动力学; 力学性能

中图分类号: O64 文献标识码: A

## Molecular Dynamics Simulation on Mechanical Properties of TATB/PCTFE Composite Material\*

Ma Xiufang<sup>a</sup>, Xiao Jijun<sup>a</sup>, Yin Kailiang<sup>b</sup>, Xiao Heming<sup>a\*\*</sup>

( a. Institute of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094;

b. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016 )

**Abstract** Molecular dynamics (MD) was performed to simulate and calculate the combination energy and static mechanical properties (i. e. elastic coefficient, modulus and poisson's ratio) of composite material, 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene coated with polychlorotrifluoroethylene (TATB/PCTFE). It is found that the intermolecular interaction especially H-bond is quite strong. The results show that the elastic properties of Fluorine-Polymer Bonded Explosive (PBX) have changed much compared to those of pure TATB. Its tensile modulus, bulk modulus and shear modulus are reduced evidently. The rigidity of PBX is lowered while the elasticity is increased, which manifests the mechanical property of PBX is improved greatly.

**Keywords** 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene, Polychlorotrifluoroethylene, Polymer Bonded Explosive, Molecular dynamics, Mechanical property,

### 1 引言

高聚物因具有良好的物理、化学稳定性以及与炸药组分的良好相容性,故常被用作混合炸药的粘结剂,构成高聚物粘结炸药(PBX),从而改进单体炸药的力学性能,使之具有较好的弹性、抗压机械性能和耐磨耐寒等特殊性能<sup>[1]</sup>。1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)基氟聚合物粘结炸药是其中一大类

倍受关注的高分子复合材料,具有良好的安全性、安定性和力学性能,被广泛应用于国防和国民经济各相关领域,对其界面和力学性质的研究一直是热点和焦点。先前既有以量子力学(QM)和分子力学(MM)方法计算TATB与系列高聚物相互作用的论著<sup>[2-4]</sup>,又有以实验方法研究其表面能<sup>[5]</sup>和界面性质<sup>[6]</sup>的报道。很显然,这些研究对优选粘结剂和指导PBX配方设计具有重要意义。

\* Project supported by the National Science Foundation of China(10176012, 20173028)

\*\* Corresponding author, Email: xiao@mail.njust.edu.cn Received 16 August 2004; in final form 30 December 2004.

近年来,分子动力学(MD)方法已广泛用于模拟体系的结构和性能<sup>[7-11]</sup>,如计算纯炸药或高聚物结构、性能的论著就较多<sup>[7-9]</sup>.然而至今尚未见关于PBX(尤其是其力学性能)的MD研究工作.本工作以最著名钝感炸药TATB为基(主体炸药)、以常用氟聚合物聚三氟氯乙烯(PCTFE)为粘结剂,构成双组分复合材料(TATB/PCTFE),首次实现该PBX的MD模拟计算,报道其结合能和力学性能,发现二者相互作用很强,PBX较单体炸药的力学性能大有改善.

## 2 计算方法

### 2.1 模型搭建

用Materials Studio<sup>[12]</sup> 3.0软件包Discover模块,在compass力场<sup>[13]</sup>下进行模拟.由TATB超晶胞( $4 \times 4 \times 4$ )取出含71个TATB分子(共1704个原子)的球形模型,单晶数据取自X射线衍射结果<sup>[14]</sup>.通过MM能量极小化和MD计算对该晶体模型进行表面处理.10个链节的PCTFE的模型由程序搭建,端基用氟原子饱和.在周期箱中,将6条10链节的高聚物链分别置于晶体的四周.于是即得PCTFE包覆TATB晶体的初始模型,共含2076个原子,如图1所示.

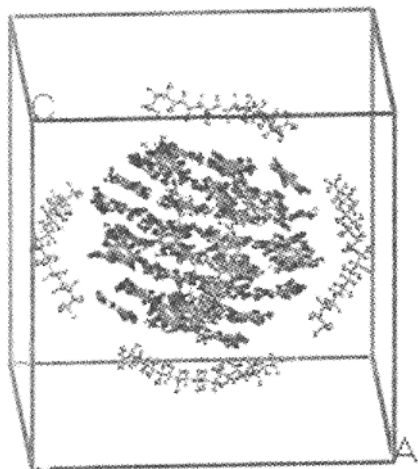


图1 TATB/PCTFE PBX的初始模型

Fig. 1 Initial model of TATB/PCTFE PBX

### 2.2 MD模拟

在compass力场下,取NVT系综,对纯TATB晶体进行MD模拟,时间步长1 fs,模拟 $8 \times 10^4$ 步,体系达到平衡后,密度为 $1.94 \text{ g/cm}^3$ .再模拟 $8 \times 10^4$ 步保存轨迹,最后进行静态力学分析.对图1所示周期

箱中的PBX初始模型进行压缩处理,直到接近理论密度( $1.81 \text{ g/cm}^3$ ),然后进行NVT系综下的MD模拟,与纯TATB类似,以 $8 \times 10^4$ 步求得PBX平衡构型(见图2).再模拟 $8 \times 10^4$ 步保存轨迹,最后进行静态力学分析.全部计算在Pentium IV微机上完成.

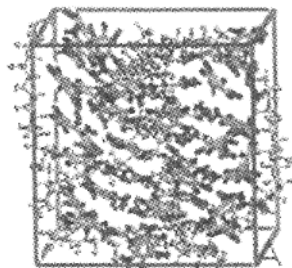


图2 MD平衡后的PBX构型

Fig. 2 Structure of PBX after MD simulation

## 3 结果和讨论

利用MD模拟所得平衡结构和轨迹文件,求得PBX的单点能 $E_{\text{Total}}$ ;在此平衡构型下,去掉高聚物链计算TATB的单点能 $E_{\text{TATB}}$ ,去掉TATB分子计算高聚物的单点能 $E_{\text{poly}}$ .将 $E_{\text{Total}}$ 、 $E_{\text{TATB}}$ 和 $E_{\text{poly}}$ 一并列于表1.图3示出纯TATB和PBX(TATB/PCTFE)的弹性系数.表2给出有效各向同性力学性质,包括一定密度( $\rho$ )下的拉伸模量、体积模量、剪切模量和泊松比.

判别MD模拟达到平衡的标准有两个.一是温度平衡,温度变化的标准偏差应小于10 K;二是能量平衡,能量恒定或沿恒定值上下波动较小.

表1 高聚物与TATB的结合能(kJ/mol)

Table 1 Combination Energies of Polymer with TATB(kJ/mol)

Frame No.	$E_{\text{Total}}$	$E_{\text{TATB}}$	$E_{\text{poly}}$	$E_{\text{combination}}$	$E_{\text{ave}}$
1	31053.8	35040.2	-1915.9	-2070.6	
2	31057.5	34998.7	-1885.8	-2055.4	
3	31086.1	35061.4	-1882.0	-2093.4	-2083.8
4	31033.6	35052.2	-1880.6	-2138.0	
5	31050.1	35078.7	-1996.8	-2061.8	

$E_{\text{Total}}$ ,  $E_{\text{TATB}}$ , and  $E_{\text{poly}}$  denote single point energy of PBX, TATB and PCTFE respectively.

$E_{\text{combination}}$  is the combination energy.  $E_{\text{ave}}$  is the average value of combination energy

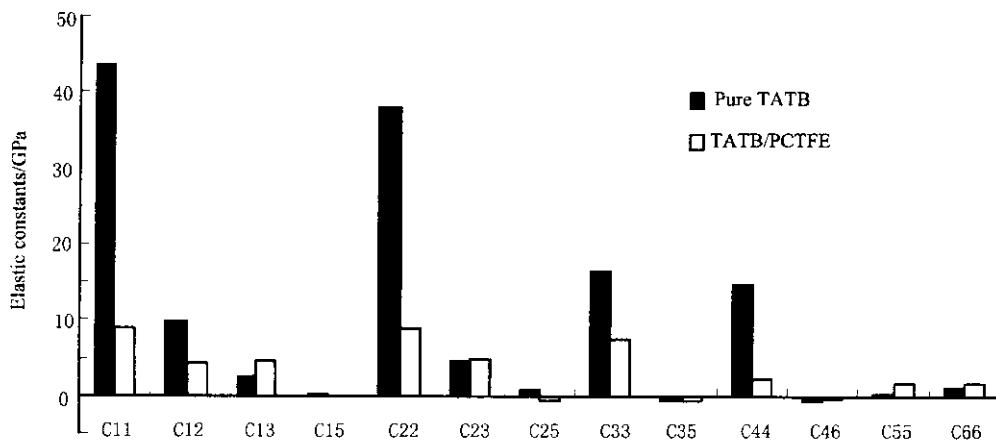


图 3 纯 TATB 和 PBX 的各向异性弹性常数

Fig. 3 Anisotropic elastic constants of pure TATB and PBX

表 2 有效各向同性弹性常数

Table 2 Effective Isotropic Elastic Constants

	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	Poisson's Ratio	Tensile /GPa	Bulk /GPa	Shear /GPa
Pure TATB	1.94	0.15	31.1	14.8	13.5
TATB /PCTFE	1.81	0.37	5.1	6.3	1.9

从图 4 和图 5 可见,本系统的 MD 模拟已较好达到平衡.从平衡时体系的结构(图 2)可见,高分子已较紧密包覆在炸药表面.对比图 1 发现,包覆后的晶体球形表面有些变形,归因于 TATB 和 PCTFE 二者的相互作用.但炸药的内核层面依然可辨,说明作用只在界面进行,求得 TATB 和 PCTFE 的邻接原子间距在 2.1 ~ 3.2 Å,属分子间相互作用范围,包括氢键和范德华作用.对该体系的相互作用能进行计算:结合能  $E_{combination} = E_{Total}$

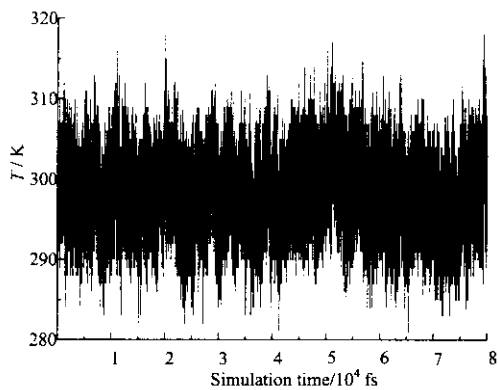


图 4 温度随时间的变化

Fig. 4 Temperature vs. simulation time

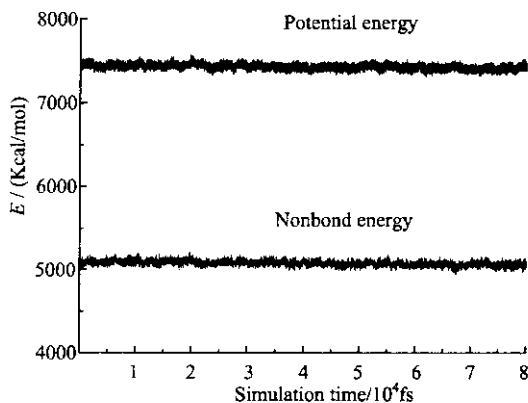


图 5 能量随时间的变化

Fig. 5 Energy vs. simulation time

-  $E_{TATB} - E_{poly}$ , 结果列于表 1, 结合能高达 -2083.8 kJ/mol 表明吸引作用相当强.

由于 TATB 炸药的脆性,实测其力学性能困难很大,故至今未见 TATB 的力学性能报道.对于 PBX 复杂体系的复杂受力情况,其一般应力应变关系也未见实测或理论研究报道.故以下只能将 TATB 和 PBX 的 MD 模拟结果进行比较讨论.

由弹性力学<sup>[15]</sup>可知,体系所受应力与应变的最

一般关系即广义胡克定律为：

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix}$$

其中  $C_{ij}$  是该体系的弹性系数. 通过  $C_{ij}$  反映材料在各处的不同弹性效应,  $C_{ij}$  越大, 说明要有相同的应变, 必须承受更大的应力. 由于存在弹性应变能, 即使极端各向异性材料也满足  $C_{ij} = C_{ji}$ , 即独立的弹性常数只有 21 个. 对于完全的各向同性体, 独立的弹性常数只有 2 个 ( $C_{11}, C_{12}$ ).

对 MD 模拟所得体系的平衡轨迹, 由程序对其进行小变型的 3 次单轴拉伸和 3 次纯剪切操作. 弹性系数矩阵由广义胡克定律等式两边对应变分量求一阶偏导数得到<sup>[16]</sup>. 比较 TATB 和 PBX 的弹性系数 (见图 5) 除对角矩阵元  $C_{ii}$  和  $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{23}$  之外, 其余值均接近为 0, 可见所模拟的 TATB 和 PBX 近似为正交各向异性弹性体<sup>[17]</sup>. 对求得的弹性系数  $C_{ij}$ , 通过最小二乘法拟合, 求得拉伸模量 (拉伸应力与拉伸应变之比) 和泊松比 (横向应变与拉伸应变之比的负值) 的平均值. 在此基础上, 可方便地得出其它有效各向同性弹性常数, 如体积模量、剪切模量和拉梅常数<sup>[15]</sup>.

从表 2 可见, 在高聚物包覆前后, TATB 的力学性质发生了很大变化. 纯 TATB 的拉伸模量很大 (31.1 GPa), 表明其抵抗变形的能力很强, 刚性很强. 当 PCTFE 包覆后, 其拉伸模量降为 5.1 GPa, 表明 PBX 具很强弹性. 从体积模量和剪切模量的变化进行分析也可得到同一结论. 总之, 计算表明, 高聚物包覆 TATB 后, 其机械性能有了很大改进, 弹性大大提高. 其泊松比从 0.15 增为 0.37, 表明 PBX 已具塑料的典型性质 (通常塑料的泊松比是 0.2~0.4).

通常认为, PBX 的力学性能除依赖于主体炸药 (基) 外, 主要取决于所含高聚物的力学性质. PCTFE 为线状高分子链, 有柔顺性, 其单键的内旋转能使它跨越能垒实现构象转变, 在 PBX 中, 其与 TATB 分子间存在许多氢键, 加之分子间弱相互作用, 导致弹性增加.

一般 PBX 中粘结剂的质量分数较小, 本工作之所以放置 6 条高聚物链于晶体表面, 使 PCTFE 在

PBX 中的质量分数较高, 主要是为了计算的方便和增强“粘结”效果, 使力学性能的变化较为显著. 后续研究将探讨浓度和温度对 PBX 力学性能的影响.

## 参 考 文 献

- [1] Sun Yebin(孙业斌), Hui Junming(惠君明), Cao Xinmao(曹欣茂). Military Mixed Explosive(军用混合炸药), Beijing(北京): Enginery Industry Publishing House(兵器工业出版社), 1995. 224.
- [2] Xiao Heming(肖鹤鸣), Ju Xueha(居学海). Intermolecular Interactions in Energetic Systems(高能体系中的分子间相互作用), Beijing(北京), Science Press(科学出版社), 2004. 282
- [3] Xiao Heming(肖鹤鸣), Li Jinshan(李金山), Dong Hais-har(董海山). *J. Phys. Org. Chem.*, 2001, **14**: 644
- [4] Li Jinshan(李金山), Xiao Heming(肖鹤鸣), Dong Hais-har(董海山). *Explosion and Shock Wave(爆炸与冲击)*, 2000, **20**: 221
- [5] Song Huajie(宋华杰), Dong Haishar(董海山), Hao Ying(郝莹). *Energetic Material(含能材料)*, 2000, **8**: 104
- [6] Chang Ha(常海). *Journal of Nanjing University(南京大学学报)*, 1995, **31**: 257
- [7] Bunte S W, Sun H. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 2477
- [8] Thomas D Swell, Ralph Menikoff, Dmitry Bedrov, Grant D Smith. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**: 7417
- [9] Yang Xiaozher(杨小震), *Molecular Simulation and Polymer Material(分子模拟和高分子材料)*, Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2002.
- [10] Zhang Changqiao(张长桥). *Chin. J. Chem. Phys.(化学物理学报)*, 2001, **14**: 669
- [11] Qin Xing(秦星), Zhang Bingjian(张秉坚), Zhang Hui(张晖), *et al. Chin. J. Chem. Phys.(化学物理学报)*, 2003, **16**: 467
- [12] Materials Studio 3.0, Discover/Accelrys: San Diego, CA, 2004.
- [13] Sun H. *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**: 7338
- [14] Cady H H, Larson A C. *Acta Crystallogr*, 1965, **18**: 485
- [15] Wu Jialong(吴家龙). *Mechanics of Elasticity(弹性力学)*, Shanghai(上海): Tongji University Press(同济大学出版社), 1993.
- [16] Weiner J H. *Statistical Mechanics of Elasticity*, New York, John Wiley, 1983.
- [17] Zhang Shuangyin(张双寅), Liu Jiqing(刘济庆), Yu Xiaoxia(于晓霞) *et al. Mechanical Properties of the Composite Material Structure(复合材料结构的力学性能)*, Beijing(北京): Beijing Institute of Technology Press(北京理工大学出版社), 1992.