

DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.2015.03.011

# 高聚物黏结剂对 RDX 基含铝炸药性能影响的数值计算及实验验证

陶 俊, 王晓峰, 赵省向, 王彩玲, 韩仲熙, 刁小强

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:**为研究乙烯-醋酸乙酯共聚物(EVA)对 RDX 基含铝炸药性能的影响,在 A-IX-II 炸药中添加 EVA 制备了含铝 PBX 炸药。用分子动力学(MD)方法计算了黏结剂 EVA 与 A-IX-II 炸药各组分的结合能以及作用方式、A-IX-II 炸药及含铝 PBX 炸药的力学性能。计算结果表明,EVA 与 A-IX-II 炸药各组分的结合能均大于 0,相互作用力以范德华力为主;EVA 能够显著提升 A-IX-II 炸药的力学性能,使其弹性模量从 20.58 GPa 升至 33.27 GPa。对 A-IX-II 炸药和含铝 PBX 炸药进行了静态力学性能试验,计算结果与试验结果一致性较好。

**关键词:**应用化学;乙烯-醋酸乙酯共聚物;EVA;A-IX-II 炸药;黏结剂;结合能;感度;力学性能

中图分类号:TJ55;X93

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2015)03-0059-05

## Numerical Calculation and Experimental Validation of Effect of Polymer Binder on the Performance for RDX Based Aluminized Explosive

TAO Jun, WANG Xiao-feng, ZHAO Sheng-xiang, WANG Cai-ling, HAN Zhong-xi, DIAO Xiao-qiang  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065, China)

**Abstract:** In order to study the effect of the copolymer of ethylene and vinyl acetate (EVA) on the performance of RDX based aluminized explosive. The A-IX-II explosive and aluminized PBX explosive were prepared. The binding energy and the interaction mode between EVA and components of A-IX-II explosive and the mechanical properties and sensitivity of A-IX-II explosive and aluminized PBX explosive were simulated by the molecular dynamics method. Simulation results show that binding energy between EVA and each component of A-IX-II explosive is greater than 0 and EVA interacts with each component of A-IX-II explosive mainly in van der Waals force. The mechanical properties of A-IX-II explosive significantly increase by adding EVA and the elastic modulus of A-IX-II explosive increases from 20.58 GPa to 33.27 GPa. The static mechanical performance tests for A-IX-II explosive and PBX were proceeded. The calculated results agree well with the experimental ones.

**Key words:** applied chemistry; copolymer of ethylene and vinyl acetate; EVA; A-IX-II explosive; binder; binding energy; sensitivity; mechanical properties

## 引 言

A-IX-II 炸药是 20 世纪 50 年代前苏联开发使用的压装含铝炸药,用于航炮弹、半穿甲弹及高抛榴弹装药,也是我国 20 世纪 50 年代后主要研制和发展的含铝压装炸药<sup>[1-2]</sup>。尽管该炸药可以满足分步压装工艺对流散性等性能的需求,但存在成型性差、压制密度低、铝粉漂浮严重、安全隐患大等问题<sup>[3-5]</sup>。压装含铝炸药的发展趋势是在保证其能量及安全性的前提

下,使其拥有良好的工艺性、成型性以及力学性能。在以蜡和硬脂酸为钝感剂的含铝炸药中通过添加高聚物黏结剂的方式制备压装 PBX 炸药,可以有效改善炸药的成型性和力学性能<sup>[6]</sup>。

运用分子动力学模拟高聚物黏结炸药及其组分的结构和性能有助于指导其配方设计。T. D. Sewell 等<sup>[7]</sup>计算了不同晶型 HMX 的弹性系数和模量,其中  $\beta$ -HMX 在常态条件下体模量的模拟计算值与理论计算值相吻合;许晓娟等<sup>[8]</sup>模拟计算了不

收稿日期:2014-11-23; 修回日期:2015-01-18

基金项目:国防科工委基础产品创新计划火炸药科研专项

作者简介:陶俊(1987-),男,硕士,工程师,从事混合炸药及其装药工艺研究。

通讯作者:王晓峰(1967-),男,博士,研究员,从事混合炸药及其装药工艺研究。

同黏结剂/CL-20 体系的结合能、相容性、安全性、力学性能和能量性能。

由于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)分子中的乙烯基部分具有润滑性的长 C-H 链节,极性的醋酸乙烯部分(Lewis 碱)对炸药中的硝基(Lewis 酸)具有亲和力,特别是对环硝胺类炸药具有良好的黏附性,加之 EVA 良好的成膜性,因此对炸药晶体的包覆效率较高<sup>[9]</sup>。本研究在 A-IX-II 炸药中添加 EVA 制备了含铝 PBX,对 A-IX-II 炸药及含铝 PBX 炸药进行了分子动力学模拟,并对计算结果进行了试验验证,两者的一致性较好,为压装含铝 PBX 炸药的配方设计提供参考。

## 1 模型的建立及计算

### 1.1 力场选择

Compass 力场中多数力场参数的调试确定都基于从头算数据,之后以实验数据为依据进行优化,再以分子动力学(MD)求得液态和晶体分子的热物理性质精修其非键参数;另外,Compass 对 RDX 分子的优化构型与量子力学优化构型符合得很好,且基于 Compass 力场预测的 RDX 晶胞结构也与实验相符<sup>[10-11]</sup>。因此,选择 Compass 力场对 RDX 基含铝 PBX 炸药进行模拟。

### 1.2 硬脂酸、石蜡及 EVA 平衡构象的构建

按照硬脂酸的分子结构式构建了硬脂酸的化学结构;对石蜡的分子结构进行简化,简化为 C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>的直链脂肪族烷烃;按照实际使用过程中单体的共聚比例构建了 EVA 的分子结构,聚合度为 10。构建的钝感剂及黏结剂的分子结构如图 1 所示,分别对其结构进行优化。

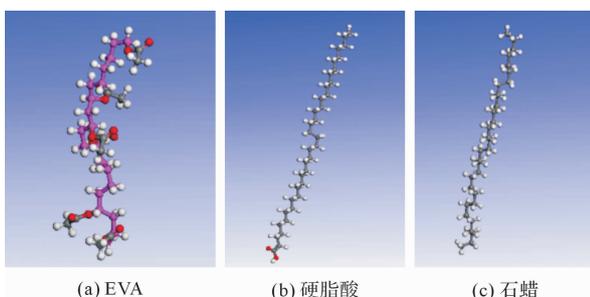


图 1 钝感剂的分子结构

Fig. 1 The molecule structure of desensitizing agent

用 Materials studio 软件中的 Discover 模块,以 Compass 力场进行 MD 模拟,选取 NVT 系综,在真空条件下,采用 Anderson 恒温器,温度为 298 K,时间步长为 1 fs,总模拟时间为 300 ps,获得的最终构象为高聚物链的平衡构象。

### 1.3 A-IX-II 平衡构象的构建

RDX 晶体结构以 X-ray 衍射结果为依据,按照 A-IX-II 配方中各组分的质量比建立初始模型。选取 RDX(2×2×3)和 Al(3×3×1)模型,将其随机放入 20 nm×20 nm×20 nm 周期箱中,并随机加入 2 条硬脂酸分子、3 条石蜡分子。在 Compass 力场下进行常温 NVT 20 ps MD 模拟,使体系达到平衡;然后缩小周期箱体积,同时进行 MD 模拟,以达到新的平衡;重复此过程直到体系的密度接近其理论密度(1.81 g/cm<sup>3</sup>)。取最终构象,设定温度为 298 K,进行 2 ns 的 NVT-MD 模拟,前 1 ns 用于热力学平衡,后 1 ns 用于统计分析,每 10 fs 取样一次,共得 10 000 帧轨迹。

### 1.4 含铝 PBX 炸药平衡构象的构建

按照含铝 PBX 炸药配方中各组分的质量比建立初始模型。选取 RDX(2×2×3)和 Al(3×3×1)模型,将其随机放入 20 nm×20 nm×20 nm 周期箱中,并随机加入两条硬脂酸分子、3 条石蜡分子和 1 条 EVA 分子。在 Compass 力场下进行常温 NVT 20 ps MD 模拟,使体系达到平衡;然后缩小周期箱体积,同时进行 MD 模拟,以达到新的平衡;重复此过程直到体系的密度接近其理论密度(1.81 g/cm<sup>3</sup>)。取其最终构象,设定温度为 298 K,进行 2 ns 的 NVT-MD 模拟,前 1 ns 用于热力学平衡,后 1 ns 用于统计分析,每 10 fs 取样一次,共得 10 000 帧轨迹。

### 1.5 A-IX-II 炸药及含铝 PBX 炸药力学性能的模拟计算

通过 MS 对 1.3 及 1.4 中密度接近得到的 A-IX-II 炸药及含铝 PBX 炸药的平衡结构进行形变量为 0.05% 的拉伸与纯切形变操作,得到应变各方向的应力分量-弹性系数  $C_{ij}$  ( $i, j=1\sim6$ ) 的矩阵,然后分析模型并计算可得拉伸模量  $E$ 、剪切模量  $G$  和体积模量  $K$ ,以及泊松比  $\gamma$  等力学性能参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高聚物黏结剂对含铝炸物理相容性的影响

图 2 为黏结剂 EVA 与 A-IX-II 炸药各组分混合体系的平衡结构。

结合能是表征共混体系组分间相互作用强度的特征参数,对共混体系力学性能有着重要影响。A 组分和 B 组分的结合能可表示为<sup>[14-15]</sup>:

$$E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}} = -[E_{\text{total}} - (E_A + E_B)] \quad (1)$$

式中: $E_{\text{bind}}$ 是 A 与 B 的结合能,通常  $E_{\text{bind}}$ 越大,A 与 B 的相互作用越强; $E_{\text{total}}$ 是由平衡结构求得的单点

能;  $E_A$  为去  $B$  后计算所得  $A$  的单点能;  $E_B$  为去掉  $A$  后计算所得  $B$  的单点能。

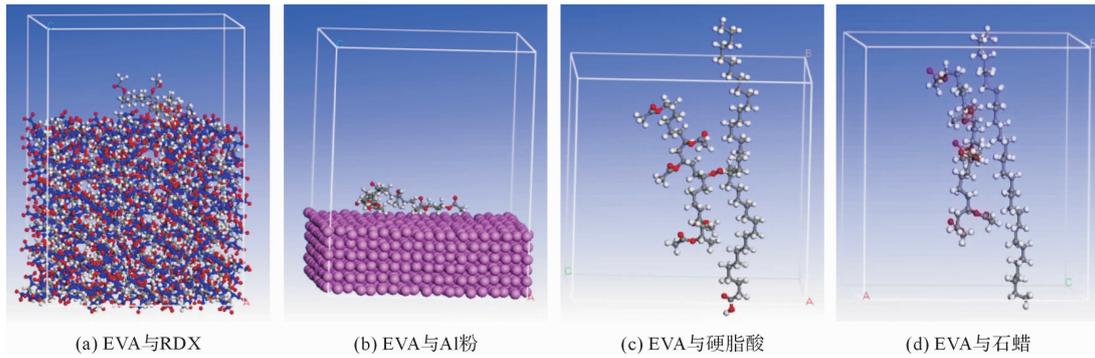


图 2 黏结剂与 A-IX-II 炸药各组分混合体系的平衡结构

Fig. 2 The equilibrium structure of binder with each component of A-IX-II explosive

表 1 为 EVA 与 A-IX-II 炸药各组分之间的结合能, 从表 1 可以看出, EVA 与 RDX、Al、硬酯酸、石蜡的结合能分别为 183.0、479.3、77.3 及 45.8 kJ/mol, 结合能的大小决定了 EVA 与炸药各组分作用的强度, 结合能越大, 作用强度越大。吸附能为正值, 表明吸附稳定; 吸附能为负值, 表明吸附不

稳定、可逆, 存在吸附与解吸附现象。因此, EVA 与 A-IX-II 炸药各组分能稳定吸附, 物理稳定性良好。范德华力对 EVA 与 RDX、Al、硬酯酸、石蜡的结合能贡献分别为 82.27%、93.33%、85.17% 及 97.81%, 故 EVA 与 A-IX-II 炸药各组分的相互作用以范德华力为主, 还有少量静电力及其他相互作用力。

表 1 EVA 与 A-IX-II 炸药各组分的结合能

Table 1 The binding energy between EVA and each component of A-IX-II explosive

能量类别	能量来源	$E/(kJ \cdot mol)$			
		EVA/RDX	EVA/Al	EVA/SA	EVA/石蜡
$E_{total}$	E	76 808.1	-105 435.2	-543.2	-402.0
	vdW	-6 624.9	-104 000.0	-0.42	6.9
	Electrostatic	-60 796.2	-565.3	-723.6	-564.4
$E_{EVA}$	E	-376.9	-104 685.9	-398.4	-320.6
	vdW	25.2	-103 574.8	33.3	27.8
	Electrostatic	-587.0	0	-587.7	-578.2
$E_{other}$	E	-76 248.3	-270.9	-67.5	-35.6
	vdW	-6 499.6	23.0	29.4	23.9
	Electrostatic	-60 212.7	-574.1	-135.6	13.4
$E_{inter}$	E	-183.0	-479.3	-77.3	-45.8
	vdW	-150.5	-447.3	-63.1	-44.8
	Electrostatic	3.5	8.8	-0.2	27.2
$E_{bind}$	E	183.0	479.3	77.3	45.8
	vdW	150.5	447.3	63.1	44.8
	Electrostatic	-3.5	-8.8	0.2	-27.2

注:  $E_{total}$  为平衡结构求得的单点能;  $E_{EVA}$  为去掉其他物质计算的 EVA 的单点能;  $E_{other}$  为去掉 EVA 高分子链计算的其 他物质的单点能;  $E$  为每个结构的总能量; vdW 为由范德华作用得到的能量; Electrostatic 为由静电相互作用得到的能量。

A-IX-II 炸药中加入 EVA 后, 装药过程中 Al 粉飞扬情况显著减轻, 说明添加 EVA 后, 黏结剂及钝感剂对 Al 粉的粘接增强。经计算得到 Al 粉与 EVA、硬酯酸及石蜡之间的结合能分别为 479.3、566.6 及 436.8 kJ/mol, EVA、硬酯酸及蜡与 Al 粉的结合能相当。A-IX-II 依靠硬酯酸及蜡粘接铝粉, 含铝 PBX 依靠 EVA、硬酯酸及蜡粘接铝粉。因此,

加入 EVA 后, 黏结体系对 Al 的粘接能力增强是因为黏结组分的含量增加, 而不是单组份对 Al 粉的粘接强度增加。

## 2.2 高聚物黏结剂对含铝炸药力学性能的影响

图 3 为 RDX 及接近理论密度的两种含铝炸药平衡结构, 表 2 为由图 3 结构计算得到的弹性系数及力学性能参数。

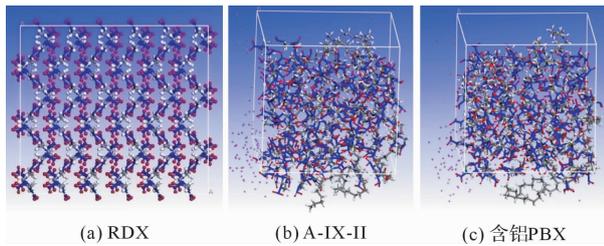


图 3 RDX 及接近理论密度的两种含铝炸药平衡结构  
Fig. 3 The equilibrium structure of RDX and two kinds of aluminized explosives close to the theoretical density

材料的应力是应变的线性组合,其线性组合系数为应变各方向应力分量—弹性系数  $C_{ij}$  ( $i, j=1\sim 6$ ) 的矩阵,原则上材料的所有力学性能均可从其弹性系数矩阵得到。

通过对弹性系数  $C_{ij}$  ( $i, j=1\sim 6$ ) 进行计算,得到拉梅系数  $\lambda$  和  $\mu$ ,计算方法为<sup>[13]</sup>:

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

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (2)$$

材料在拉伸、剪切和压缩情况下应力与应变的比值,即拉伸模量  $E$ 、剪切模量  $G$  和体积模量  $K$ ,以及泊松比  $\gamma$  均可用  $\lambda$  和  $\mu$  表示为<sup>[13]</sup>:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \gamma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}, G = \mu \quad (3)$$

式中: $E$  为拉伸模量, GPa;  $G$  为剪切模量, GPa;  $K$  为体积模量, GPa;  $\gamma$  为泊松比。

表 2 RDX、A-IX-II 炸药及含铝 PBX 炸药的弹性系数和模量的计算值

Table 2 The calculated values of elastic coefficients and modulus of RDX, A-IX-II and aluminized PBX

参数	RDX			A-IX-II 炸药	含铝 PBX 炸药
	计算值	文献 <sup>[14]</sup>	文献 <sup>[15]</sup>		
$C_{11}$	42.91	36.70	25.6	83.54	84.81
$C_{22}$	25.31	25.70	21.3	78.10	89.86
$C_{33}$	24.78	21.60	19.0	85.86	91.53
$C_{44}$	2.97	12.00	5.40	-4.84	13.28
$C_{55}$	5.04	2.70	4.30	18.90	10.27
$C_{66}$	8.22	7.70	7.30	7.18	11.49
$C_{12}$	16.59	1.40	8.70	59.55	75.79
$C_{13}$	16.77	1.70	5.70	69.68	68.45
$C_{23}$	20.82	9.20	6.40	56.92	67.95
$E/\text{GPa}$	15.09	19.69	15.71	20.58	33.27
$K/\text{GPa}$	23.79	18.05	22.95	73.06	73.16
$G/\text{GPa}$	5.41	7.47	5.67	7.08	11.68
$\gamma$	0.39	0.32	0.39	0.45	0.42
$(C_{12} - C_{44})/\text{GPa}$	13.62			61.76	54.67

从表 2 可以看出, RDX 晶体力学性能的计算结果与文献报道<sup>[14-15]</sup> 的实验结果很接近,证明该计算方法的可行性及准确性。RDX 中添加 Al 粉、硬酯酸及石蜡,使得 A-IX-II 炸药的  $E$ 、 $K$ 、 $G$  明显大于纯 RDX。A-IX-II 炸药和含铝 PBX 相比, EVA 的加入使得体系的弹性系数及模量都发生了不同程度的上升,表明 EVA 能够增强 A-IX-II 的刚性,而使其塑性减弱,在不同的受力情况下不易发生弹性形变,形状稳定性更佳。

在弹性系数中,  $C_{12}$  只与张应力有关,  $C_{44}$  只与切应力有关。当  $C_{12}$  大于  $C_{44}$  时,材料易发生剪切形变,此时材料的延展性较好;当  $C_{12}$  小于  $C_{44}$  时,材料易发生弹性形变,材料显脆性。因此可用  $C_{12} - C_{44}$  (柯西压, Cauchy) 评估材料的延展性和脆性。从表 2 可以看出, RDX 的  $C_{12} - C_{44}$  值为 13.62, 是一种韧性材料。与 RDX 相比, A-IX-II 中加入黏结剂及石蜡可以进一步提升 RDX 的延展性。含铝 PBX 炸药和 A-IX-II 炸药的  $C_{12} - C_{44}$  值分别为 54.67 和 61.76, 两者大小相当,表明 EVA 并不能显著改变 A-IX-II 炸药的延展性。

### 2.3 静态力学性能试验

为了验证力学性能的计算结果,采用 GJB 772A416.1 方法分别对 A-IX-II 炸药及含铝 PBX 炸药进行静态力学实验,结果如图 4 所示。从图 4 可以发现,含铝 PBX 炸药的应力值明显大于 A-IX-II 炸药的应力值。因此,含铝 PBX 的弹性模量大于 A-IX-II 的弹性模量,计算结果与实验结果相符。

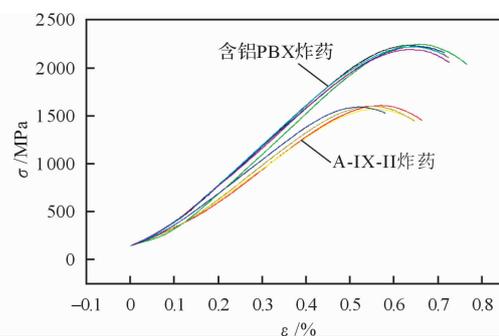


图 4 A-IX-II 炸药及含铝 PBX 炸药的应力—应变曲线

Fig. 4 The stress—strain curves of A-IX-II and aluminized PBX explosive

## 3 结 论

(1)建立了 A-IX-II 炸药及含铝 PBX 炸药的结构模型,计算结果表明:EVA 与 A-IX-II 炸药各组分能稳定吸附,物理稳定性良好,EVA 与 A-IX-II 炸药各组分的相互作用以范德华力为主,还有少量

的静电力及其他相互作用力; 含铝 PBX 炸药对 Al 粉的粘接能力的增强是因为黏接组分的质量分数增加, 而不是单组分对 Al 粉的粘接强度增强; EVA 的加入使得 A-IX-II 炸药的刚性增大, 塑性减弱, 不能进一步提高 A-IX-II 炸药的延展性。

(2) 对 A-IX-II 炸药及含铝 PBX 炸药进行了静态力学性能实验, 数值计算结果与实验结果一致性较好。

#### 参考文献:

- [1] 张冬梅, 常海, 郑朝民, 等. A-IX-II 压装炸药失效模式分析[J]. 火工品, 2014(1): 29-32.  
ZHANG Dong-mei, CHANG Hai, ZHENG Chao-min, et al. Failure modes analysis of pressed charge A-IX-II [J]. Initiators and Pyrotechnics, 2014(1): 29-32.
- [2] 刘瑞鹏, 王世英. 不同增塑剂含量对含铝炸药环境适应性能的影响[J]. 四川兵工学报, 2013, 34(2): 35-37.  
LIU Rui-peng, WANG Shi-ying. Environmental compatibility of aluminum explosives with different contents of plasticizer[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2013, 34(2): 35-37.
- [3] 孙家利, 夏克祥, 方晓玲, 等. 压制武器分步压装 RL-F 高能炸药工艺技术[J]. 兵工自动化, 2013, 32(10): 44-45, 65.  
SUN Jia-li, XIA Ke-xiang, FANG Xiao-ling, et al. Technology of step pressing on RL-F high-energy explosive[J]. Ordnance Industry Automation, 2013, 32(10): 44-45, 65.
- [4] 王淑萍. 分步压装装药的安全性分析[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 23-25.  
WANG Shu-ping. The safety analysis of the step-press-loading charges[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(2): 23-25.
- [5] 董军, 赵省向, 王淑萍, 等. 不同黏结剂制备的分步压装用炸药对撞击感度的影响[J]. 兵工自动化, 2011, 30(5): 74-75, 83.  
DONG Jun, ZHAO Sheng-xiang, WANG Shu-ping, et al. Influence of different binders on impact sensitivity of step-press-loading charge explosives[J]. Ordnance Industry Automation, 2011, 30(5): 74-75, 83.
- [6] 王淑萍, 王晓峰, 贾宪振, 等. 分步压装含铝炸药的成型性研究[J]. 兵工自动化, 2013, 32(9): 26-27, 41.  
WANG Shu-ping, WANG Xiao-feng, JIA Xian-zhen, et al. Molding property of aluminum-containing explosive for step-press-loading[J]. Ordnance Industry Automation, 2013, 32(9): 26-27, 41.
- [7] Sewell T D, Menikoff R, Bedrov D, et al. A molecular dynamics simulation study of elastic properties of HMX[J]. J Chem Phys, 2003, 119: 7417-7426.
- [8] 许晓娟, 肖继军, 黄辉, 等.  $\epsilon$ -CL-20 基 PBX 结构与性能分子动力学模拟—HEDM 理论配方设计初探[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2007, 37(6): 556-563.
- [9] 王晓峰, 戴蓉兰, 涂健. 乙烯-醋酸乙烯共聚物在钝感传爆药中的应用[J]. 火工品, 2002(1): 19-21.  
WANG Xiao-feng, DAI Rong-lan, TU Jian. Application of ethylene-vinyl acetate copolymers in insensitive booster compositions[J]. Initiators and Pyrotechnics, 2002(1): 19-21.
- [10] 朱伟, 肖继军, 马秀芳, 等. 不同温度下 RDX 晶体力学性能的 MD 模拟[J]. 火炸药学报, 2007, 30(4): 17-19, 24.  
ZHU Wei, XIAO Ji-jun, MA Xiu-fang, et al. Molecular dynamics simulation of elastic properties on RDX crystal at different temperatures[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(4): 17-19, 24.
- [11] 徐茜. RDX/氟聚物体系与 PEG/硝酸酯体系分子动力学模拟[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.  
XU Qian. Molecular dynamics simulation study on RBX/fluoropolymer and PEG/nitrate composite[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [12] Choi C S, Prince E. The crystal structure of cyclotrimethylenetrinitramine [J]. Acta Cryst, 1972, B28: 2857-2862.
- [13] 夏露. 高能材料结构和性能分子动力学模拟[D]. 苏州: 苏州大学, 2008.  
XIA Lu. Molecular dynamics simulations of the structures and properties of highly energetic materials[D]. Suzhou: Soochow University, 2008.
- [14] Hatcraft J J, Stevens L L, Eckhardt C J. The elastic constants and related properties of the energetic material cyclotrimethylene trinitramine (RDX) determined by Brillouin scattering[J]. Journal of Chemical Physics, 2006, 124: 024712.
- [15] Schwarz R B, Hooks D E, Dick J J, et al. Resonant ultrasound spectroscopy measurement of the elastic constant of cyclotrimethylene trinitramine[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98: 056106.