

文章编号:1006-9941(2021)09-0790-08

CL-20/DMMD 共晶炸药的制备与表征

孙康波^{1,2},张树海²,郝永平¹,霸书红¹,姜夏冰¹

(1. 沈阳理工大学装备工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 通过溶液共晶法制备得六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)与二硝基二氮杂戊烷(DMMD)的共晶炸药CL-20/DMMD。采用X射线单晶衍射(SCXRD)、扫描电镜(SEM)、X射线粉末衍射(PXRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、差式扫描量热法(DSC)对其进行测试及表征。结果表明该晶体为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,分子间以氢键为主要作用力并形成层状结构。PXRD表明CL-20与DMMD之间有新的晶相生成,FT-IR表明CL-20/DMMD部分衍射峰发生偏移的原因是产生了氢键作用。DSC显示CL-20/DMMD共晶熔点为180.8℃,比CL-20和DMMD的熔点分别提高了21.5℃和120.9℃;其主要热分解峰为240.1℃,比CL-20增加了3.5℃。根据Rothstein和Petersen理论预测爆速和爆压分别是9255 m·s⁻¹和41.08 GPa,较CL-20的爆速9386 m·s⁻¹,爆压45.09 GPa均略微下降,较DMMD的爆速7287 m·s⁻¹,爆压21.79 GPa、奥克托今(HMX)的爆速9048 m·s⁻¹,爆压40.55 GPa、黑索今(RDX)的爆速8945 m·s⁻¹,爆压37.28 GPa、梯恩梯(TNT)的爆速7042 m·s⁻¹,爆压21.44 GPa有所提高。

关键词: 共晶炸药;六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);二硝基二氮杂戊烷(DMMD);制备;表征

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020226

1 引言

共晶的首次研究1844年出现,详实报道在1978年^[1]。共晶技术主要应用是在药物共晶领域、材料领域、光学领域等^[2]。随着共晶技术^[3]的不断发展,此技术逐渐应用到含能材料领域,虽然共晶在含能材料领域的研究刚刚起步,还有很多空白和不足,但已经显现出巨大的潜力和应用价值。含能共晶技术是在分子水平上改变含能化合物之间的非共价键作用,从本质上调控含能材料的结构性能,拓展了含能材料的应用范围^[1,4-5]。

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),是多环硝胺化合物,使它具有优异的性能^[6],当前已实现批量合成的能量水平最高的高能量、高密度化合物,是一种综合能力良好的炸药。研究表明,CL-20能量高于奥克托今

(HMX),较HMX敏感,其摩擦感度和撞击感度与HMX、黑索今(RDX)相当^[7]。爆发点低于HMX,高于RDX及太安(PETN);其静电火花感度与HMX、PETN接近。与HMX相比,以CL-20为基的炸药的能量高,但是CL-20的感度高、成本高,且在极性溶剂中溶解度大,限制了其广泛应用。目前,对CL-20降感的研究主要有四种方法:一是设计和合成新的炸药^[8],二是将炸药颗粒细化至纳米级别^[9];三是钝化,通过采用不同的结晶工艺、加入合适的添加剂制备形貌规整、无尖锐棱角的晶体颗粒^[10-11]、利用低感材料对CL-20进行包覆^[12];四是通过共晶技术,将炸药进行改性^[13]。共晶含能材料的研究已经成为近年来的研究热点,已经报道的共晶含能材料约60种^[14],其中,对以CL-20为基的含能共晶炸药研究最为广泛和深入。如CL-20与1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7^[15])、TNT^[16]、HMX^[17]、3,4-二硝基苯吡啶(DNP^[18])、苯甲醛(benzaldehyde^[19])、1,3-二硝基苯(DNB^[20])、1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB^[21-22])等共晶炸药,研究人员对炸药共晶的形成原理、共晶组分的筛选和制备、表征及性能测定等方面进行了研究,验证了共晶制备的可行性。通过对含能材料共晶在热力学^[16,23-28]、溶剂

收稿日期:2020-08-18;修回日期:2021-01-20

网络出版日期:2021-06-30

作者简介:孙康波(1976-),女,讲师,主要从事含能材料制备及合成技术研究。e-mail:382857444@qq.com

通信联系人:孙康波(1976-),女,讲师,主要从事含能材料制备及合成技术研究。e-mail:382857444@qq.com

引用本文:孙康波,张树海,郝永平,等. CL-20/DMMD 共晶炸药的制备与表征[J]. 含能材料,2021,29(9):790-797.

SUN Kang-bo, ZHANG Shu-hai, HAO Yong-ping, et al. Preparation and Characterization of CL-20/DMMD Co-crystal Explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9):790-797.

对共晶炸药影响^[29-31]等方面的研究,确定影响共晶形成及稳定存在的主要因素。因此,随着共晶研究的不断深入,有望在实验室少量制备的基础上,探索工业化生产的途径,拓宽炸药共晶的应用领域^[17]。

二硝基二氮杂戊烷(DMMD)是新型线性二硝胺类含能材料的典型代表,具有结构对称、热稳定性好^[32]、感度低的特点。选择DMMD与CL-20共晶,是因为它在共晶体中的比重较小,对CL-20爆炸性能影响较小;其次,两者都为硝胺炸药,热安定性可以满足预期要求;第三,在不显著降低能量并改善其安全性能的前提下,使CL-20与DMMD能够形成具有独特结构的新型含能材料晶体,从而扩展CL-20的应用范围,可为共晶技术的发展提供参考。

为此,本研究基于共晶原理,采用溶液共晶技术,结合双层透明结晶器装置,制备出了CL-20与DMMD共晶炸药,对其结构、形貌、热性能进行详细研究并预测了CL-20/DMMD共晶炸药的爆轰性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

ϵ -CL-20,辽宁庆阳特种化工有限公司;DMMD,黎明化工研究院;乙醇,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;单晶衍射仪,Bruck smart 1000 CCD,德国西门子公司;傅里叶红外变换光谱仪IRAffinity-1S,日本岛津公司;X射线衍射仪ULTimaIV系列,日本岛津公司;扫描电子显微镜SU1510,日本日立高新技术公司;光学体视显微镜,zeiss, Discovery.20,结晶器,盐城市川腾玻璃仪器有限公司;恒温水浴锅,巩义市予华仪器有限责任公司;磁力搅拌器,上海雷磁。

共晶实验装置如图1所示。

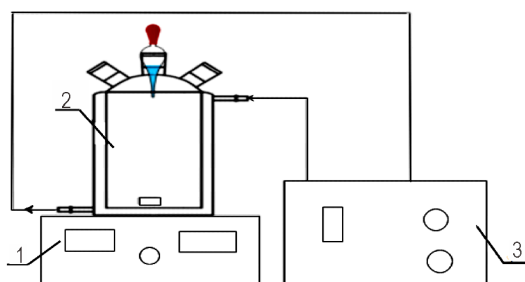


图1 CL-20/DMMD共晶制备装置图

1—磁力搅拌器, 2—结晶器, 3—恒温水浴锅

Fig.1 Setup for preparation of CL-20/DMMD co-crystal

1—magnetic stirrer, 2—crystallizer,

3—thermostat water bath

2.2 实验过程

在313 K恒温水浴条件下,将2 mol的CL-20和1 mol的DMMD溶解在乙醇溶剂中,先后加入到300 mL结晶器内,开动磁力搅拌器,使其完全溶解(时间约为1 h),形成无色透明的溶液。静止4~5 h后观察结晶器内的现象:共晶溶液在结晶器中逐渐出现小晶粒,小颗粒逐渐长大,最终结晶。再恒温10 d,直至溶剂完全蒸发,所得物冷却至10~15 °C后,然后用乙醇溶液清洗,过滤得到晶体,将获得的目标产物放入烘箱中烘干1 h,收集备用。

2.3 表征测试

采用Bruck smart 1000 CCD对单晶结构进行衍射分析,在293.15(2) K温度下,以石墨单色化的Mo-K α 射线($\lambda=0.7107$ Å)为辐射源和 ω, ψ 方式扫描, $3.142^\circ \leq \theta \leq 27.548^\circ$ 扫描进行衍射数据收集衍射点进行结构计算并采用SHELXS-97和SHELXL-97程序对结构进行解析,然后利用最小二乘法修正这些结构,并用差值Fourier合成并完善得到最后结构;采用扫描电子显微镜(SEM)表征共晶的形貌,测试电压范围10~15 kV;采用粉末X射线衍射仪,Cu K α ($\lambda=0.154056$ Å)衍射靶,电压40 V,步长0.03°,扫描速度0.4 s,收集 2θ 在 $5^\circ \sim 60^\circ$ 之间的衍射数据;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)表征化学键和官能团,在 $500 \sim 4000$ cm^{-1} 范围,分辨率为 0.1 cm^{-1} 下收集数据;采用差热扫描量热仪(DSC)进行热分解性能分析,温度区间为 $0 \sim 300$ °C,升温速率为 10 °C $\cdot\text{min}^{-1}$,氮气流为 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,Al $_2$ O $_3$ 坩埚,试样质量不超过3.0 mg。

3 结果与讨论

3.1 X-射线单晶衍射分析(SCXRD)

选取尺寸为 0.20 $\text{mm} \times 0.20$ $\text{mm} \times 0.20$ mm的CL-20/DMMD共晶晶体进行结构解析,解析的结构数据如表1所示。

CL-20/DMMD共晶衍射分子单元结构图和晶胞堆积图见2,由图2可以看出,CL-20/DMMD共晶结合比是2:1,沿a轴和c轴,CL-20层与DMMD层交错。从b轴上看,可以观察到锯齿状的分子排列。

CL-20/DMMD分子间非键距离如图3所示。CL-20/DMMD分子中的H(14A)、H(15C)与DMMD中的O(3)、O(19)形成的非键距离分别是 0.2614 nm、 0.2548 nm,小于氧原子与氢原子之间的范德华半径之和(0.2720 nm)^[33-34]。这说明共晶

表1 CL-20/DMMD 晶体结构数据

Table 1 Crystallographic data for CL-20/DMMD

parameters	CL-20/DMMD
formula	$C_{15}H_{20}N_{28}O_{28}$
temperature / K	293.15
stoichiometry	2:1
space group	$P2_1/c$
crystal system	monoclinic
$a / \text{\AA}$	12.9853(11)
$b / \text{\AA}$	22.5824(15)
$c / \text{\AA}$	12.9397(12)
$\alpha / (^\circ)$	90
$\beta / (^\circ)$	104.664(3)
$\gamma / (^\circ)$	90
Z	4
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.883
$V / \text{\AA}^3$	3670.85(5)
$F(000)$	2119
GOF	1.049
$R_1, \omega R_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0410, 0.1066
$R_1, \omega R_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0472, 0.1118

内 CL-20 分子与 DMMD 分子之间形成了氢键, 且键的类型为 C—H...O 氢键。在乙醇溶液中形成共晶炸药时, 不同溶质分子间存在竞争作用, 分子间作用力强的会优先吸附。因此, CL-20 与 DMMD 由于氢键的作用较强, 会以非键力结合。氢键增加了分子间的缔结程度, 具有饱和性和方向性, 形成以错位方式面对面排列, 导致整个晶体排列紧密, 密度为 $1.883 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 比 CL-20/TNT 共晶炸药的密度 ($1.840 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 高^[35]。

3.2 CL-20/DMMD 共晶形貌

原料 CL-20、原料 DMMD 和 CL-20/DMMD 共晶的 SEM 图 4 所示。

由图 4 可以看出, CL-20 与 DMMD 原料单质的分子晶形与 CL-20/DMMD 共晶分子的晶形明显不同。CL-20 晶体为棱锥形, DMMD 为无规则形, CL-20/DMMD 共晶体为棱柱形, 表明共晶技术能有效改变晶体的形貌, 这样的外形结构会使晶体堆积密度高, 流动性好。

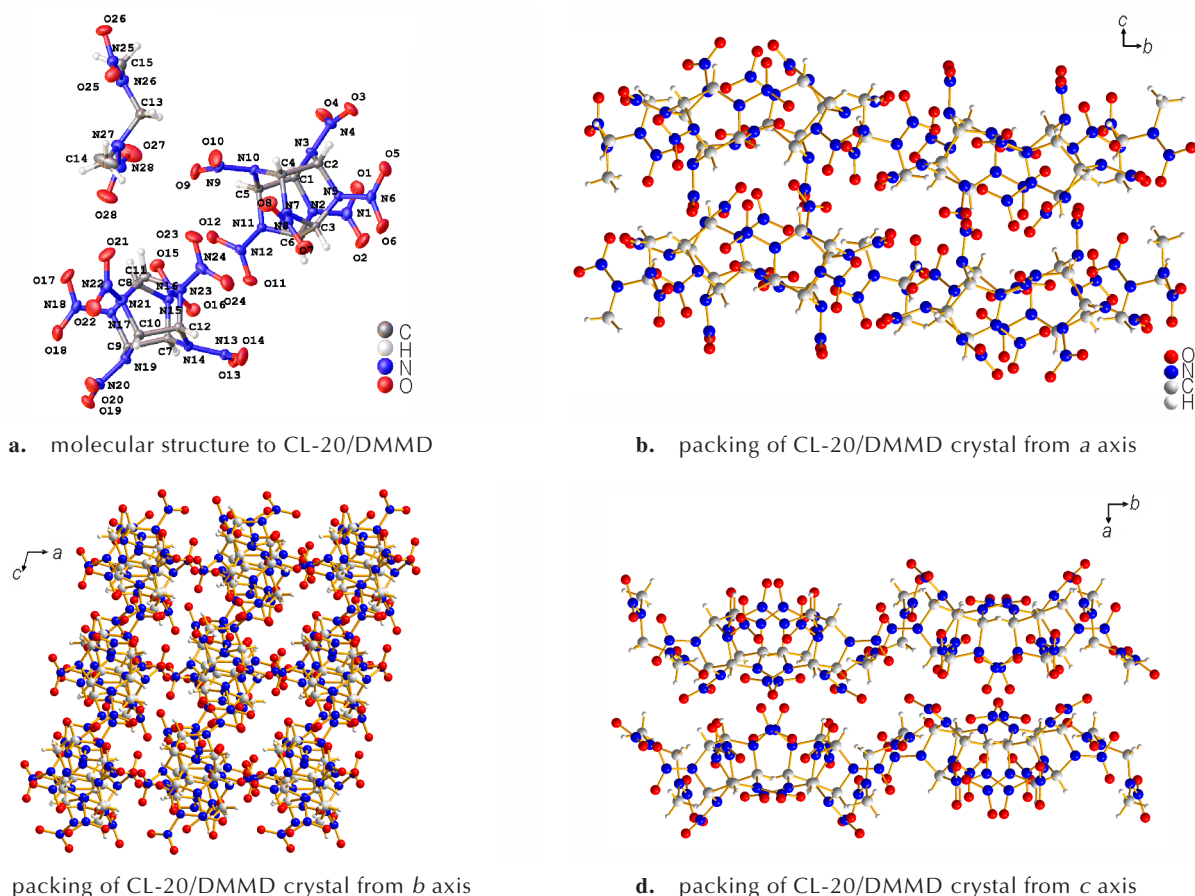


图2 CL-20/DMMD 共晶分子结构和晶胞堆积图

Fig.2 Molecular unit structure and packing of CL-20/DMMD co-crystal

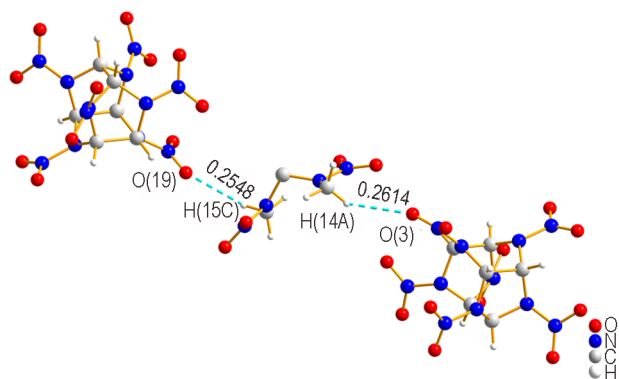
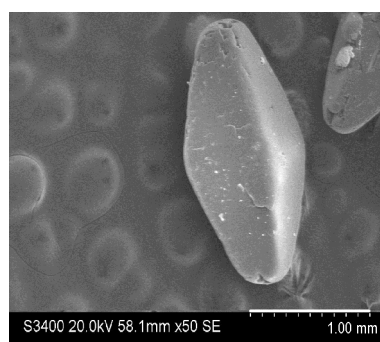
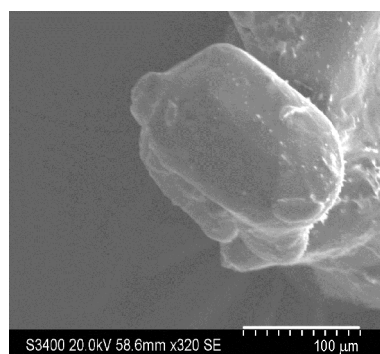


图3 CL-20/DMMD 晶体分子间的非键距离 (nm)

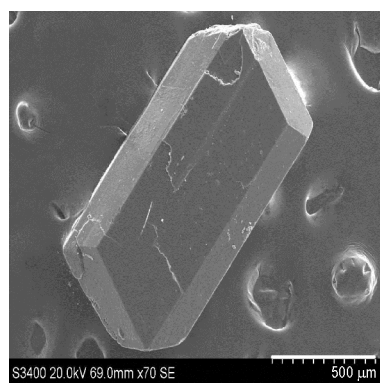
Fig.3 The intermolecular hydrogen bond interactions of CL-20/DMMD co-crystal (nm)



a. CL-20



b. DMMD



c. CL-20/DMMD co-crystal

图4 CL-20、DMMD、CL-20/DMMD 共晶扫描电镜图

Fig.4 SEM photographs of CL-20, DMMD, and CL-20/DMMD co-crystal

3.3 X射线粉末衍射分析 (PXRD)

对所得样品的粉末 XRD 衍射曲线与 mercury^[36] 软件模拟共晶 CIF 文件得到的 XRD 衍射曲线进行分析,结果如图 5 所示。

CL-20/DMMD 共晶与 CL-20、DMMD 的 XRD 衍射曲线之间有明显不同。CL-20 的主要衍射峰在 2θ 为 12.640° , 13.860° , 30.380° , 此处 CL-20 的衍射峰位置与 ε -CL-20 相符合。DMMD 衍射峰为 9.438° , 14.799° , 17.420° , 25.860° 。CL-20/DMMD 的共晶主要衍射峰为 9.438° , 14.152° , 16.235° , 谱图的衍射峰发生了明显变化,并且在 2θ 为 7.862° , 25.386° 等处出现了新的衍射峰,这表明了 CL-20 和 DMMD 形成了共晶,这与软件模拟的共晶衍射图谱的衍射峰的位置基本一致,这不仅说明制备所得的粉末已形成共晶,而且能够说明该粉末是纯度较高^[33] 的 CL-20/DMMD 共晶。

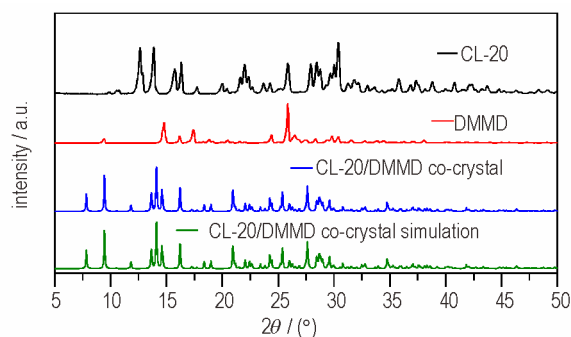


图5 CL-20、DMMD、CL-20/DMMD 共晶的 X 射线粉末衍射图谱

Fig.5 Powder X-ray diffraction patterns of CL-20, DMMD, and CL-20/DMMD co-crystal

3.4 红外光谱分析 (IR)

原料 CL-20、原料 DMMD 及 CL-20/DMMD 共晶的傅里叶红外光谱如图 6 所示。

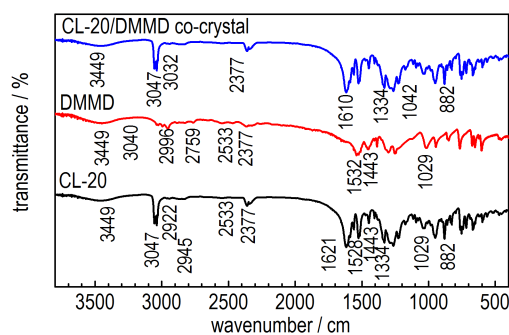


图6 CL-20、DMMD 和 CL-20/DMMD 共晶红外曲线

Fig.6 Infrared curves of CL-20, DMMD, and CL-20/DMMD co-crystal

从图6可以看出,CL-20/DMMD共晶材料的红外光谱图与CL-20的谱图的吻合度很高,很多吸收峰的位置基本上重合,主要明显的区别是在高波数峰的位置消失,低波数范围出现了一些新峰和偏移。在 3449 cm^{-1} 处为羟基伸缩振动峰,三个材料的吸收峰位置和强度基本上没有发生明显的变化; 3047 、 2922 、 2945 、 3022 cm^{-1} 处为C—H伸缩振动峰,相比CL-20和DMMD原材料在 2922 cm^{-1} 和 2945 cm^{-1} 的吸收峰,CL-20/DMMD共晶材料的吸收峰为 3032 cm^{-1} ,向高波数发生了移动,发生了蓝移,这可能是由于共晶结构中形成了C—H...O氢键,使电子云密度平均化,从而使得C—H伸缩振动吸收峰的波数发生了偏移。 1630 、 1621 、 1610 、 1532 cm^{-1} 和 1528 cm^{-1} 的特征峰由 NO_2 不对称伸缩产生, 1334 cm^{-1} 的特征峰则是由 NO_2 对称伸缩得到的。通过CL-20/DMMD共晶与原材料对比发现,共晶材料在 1630 cm^{-1} 处出现了比较明显的吸收峰,同时峰位置也发生了一些移动,相较于CL-20、DMMD稍微有所改变,这都是由于共晶结构中分子之间存在氢键等相互作用而产生的。 1029 cm^{-1} 、 1042 cm^{-1} 处哌嗪环的平面弯曲振动,相比原材料,共晶体发生了明显的蓝移,由 1029 cm^{-1} 移动到了 1042 cm^{-1} 处,说明CL-20的哌嗪环结构周围的化学环境情况有变化。从以上分析结果来看,可以初步推断共晶体是与原料组分不同的。

3.5 差示扫描量热分析(DSC)

对原料CL-20、原料DMMD及CL-20/DMMD共晶的DSC曲线如图7所示。

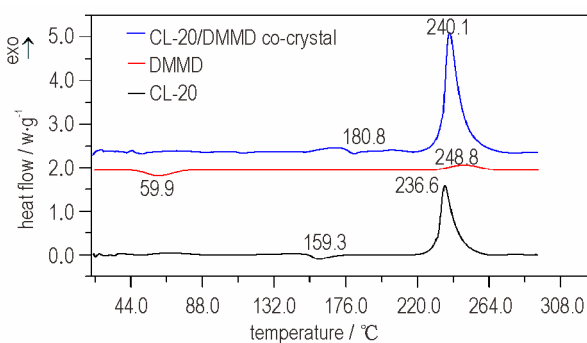


图7 CL-20,DMMD和CL-20/DMMD共晶的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of CL-20,DMMD, and CL-20/DMMD co-crystal

由图7可以看出,CL-20、DMMD及CL-20/DMMD共晶炸药热分解分别有两个阶段,包括一个吸热熔化阶段和一个放热阶段。三种物质的熔点分别为 $159.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $59.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $180.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。共晶的熔点相比于

DMMD的熔点 $59.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高 $120.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,比CL-20的熔点 $159.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高 $21.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明共晶的熔点有大幅度提高。三种物质的放热峰分别 236.6 、 $248.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以及 $240.1\text{ }^{\circ}\text{C}$;随着放热过程继续,共晶分子间作用力被破坏,CL-20/DMMD共晶分解放热峰的温度为 $240.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,比CL-20分解放热峰增加了 $3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,共晶形成后温度增加的原因可能是有氢键在CL-20和DMMD分子间形成,说明共晶材料的热性能发生了本质上的改变,证明CL-20/DMMD共晶的生成。

3.6 共晶爆速爆压计算

根据Rothstein和Petersen^[37]理论,对于理想的含C,H,N,O元素的炸药来说,假设理论最大密度时的爆速和仅决定于化学成分和结构的爆炸因子(F)之间存在线性关系,则爆轰因子 F 、爆速 D 计算可由式(1)、式(2)^[37]所示计算而得:

$$F = \frac{100(nO+nN - \frac{nH}{2nO} + \frac{A}{3} - \frac{nB}{1.75} - \frac{nC}{2.5} - \frac{nD}{4} - \frac{nE}{5})}{M} \quad (1)$$

$$D = \frac{F - 0.26}{0.55} \quad (2)$$

Kamlet和Abland^[38]经过计算机处理和大量实验得出爆压计算如式(3)所示:

$$p = \rho D^2 (1 - 0.713^{0.07}) \quad (3)$$

式中, F 为爆轰因子; D 为爆速, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; nO 、 nH 、 nN 为分子中氧、氢、氮原子的数目; nB 为满足生成 CO_2 、 H_2O 之后富裕的氧原子数目; nC 为氧原子与碳原子形成的双键数目; nD 为氧原子与碳原子形成的单键数目; nE 为硝酸脂或硝酸盐硝基的数目; M 为物质的分子质量, g ; A 为芳香族化合物为1,否则为0; G 为液体炸药为0.4,固体炸药为0; p 为爆轰产物的C-J压力, GPa ; ρ 为炸药的初始密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

原料CL-20、DMMD与CL-20/DMMD共晶以及HMX、RDX和TNT爆轰参数计算结果如表2所示。

由表2可以看出,CL-20/DMMD共晶的密度介于DMMD和CL-20之间,低于HMX的密度,高于RDX和TNT的密度。其爆速比CL-20低1.40%,比DMMD、HMX、RDX、TNT分别高27.01%、2.29%、31.43%。爆压比CL-20低8.90%,比DMMD、HMX、RDX、TNT分别高88.53%、1.31%、10.19%、91.60%。

可见,CL-20/DMMD共晶保持了较好的爆轰性能,爆速和爆压与CL-20相比有所下降,但是和HMX、TNT、RDX炸药的爆轰参数比较起来,爆轰性能都有所提高。计算结果只是从理论计算方面进行性能比

较,也能充分说明 CL-20/DMMD 共晶有望成为一种新型优质炸药。

表 2 六种炸药的爆轰参数

Table 2 The detonation parameters of six kinds of explosives

model	$\rho_{\max} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa
DMMD	1.550	7287	21.79
CL-20	2.044	9386	45.09
CL-20/DMMD co-crystal	1.883	9255	41.08
HMX ^[39]	1.903	9048	40.55
RDX ^[39]	1.816	8945	37.28
TNT ^[39]	1.654	7042	21.44

Note: ρ_{\max} is the maximum theoretical density, D is the theoretical detonation velocity, p is the theoretical pressure.

4 结论

(1) 采用溶液蒸发法制备得到 CL-20/DMMD 的共晶炸药,结构分析表明该共晶由 CL-20 与 DMMD 以 2:1(摩尔比)通过氢键结合形成,属 $P2_1/c$ 晶系。

(2) CL-20/DMMD 共晶的形貌为棱柱状,具有明显不同于 CL-20 和 DMMD 的宏观形状,形成了新型共晶。

(3) CL-20/DMMD 共晶的 XRD 衍射曲线有新峰出现,证明有新物质即 CL-20/DMMD 共晶的生成;CL-20/DMMD 共晶的 FT-IR 光谱与原材料 CL-20 和 DMMD 的光谱相比,共晶的谱峰在氢键作用下发生了偏移,这与 SCXRD 分析分子间作用力是氢键的结果一致;CL-20/DMMD 共晶的 DSC 曲线熔点数据不同于单组分熔点数据,较原材料 CL-20 提高了 3.5 °C,分解温度与两种单质原料 CL-20、DMMD 有明显区别。

(4) CL-20/DMMD 共晶爆速是 $9255 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压是 41.08 GPa,较 CL-20 均有所下降,但爆轰性能接近 HMX。

致谢:感谢辽宁庆阳特种化工有限公司,为本实验提供实验场地和技术指导。

参考文献:

- [1] 豆蓉蓉, Zerraza-sofiane, 张教强, 等. 含能共晶技术研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(9): 90-96.
DOU Rong-rong, Zerraza-sofiane, ZHANG Jiao-qiang, et al. Research progress of energetic cocrystal technology[J]. *Materials Reports*, 2017, 31(9): 90-96.
- [2] 赵波. 简述共晶的研究及应用[J]. 广东化工, 2014, 41(20): 59+68.
ZHAO Bo. A brief talk on research and application of cocrystal[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 41(20): 59+68.
- [3] Thomas S J M. Crystal engineering: origins early adventures and some current trends[J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13(13): 4304-4306.
- [4] 任晓婷, 卢艳华, 陆志猛, 等. 超细 CL-20/HMX 共晶的制备、表征及其与推进剂组分的相容性[J]. 含能材料, 2020, 28(2): 137-144.
REN Xiao-ting, LU Yan-hua, LU Zhi-meng, et al. Preparation, characterization of ultrafine CL-20/HMX cocrystal explosive and its compatibility with the components of propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(2): 137-144.
- [5] 费腾, 来祺, 张文瑾, 等. CL-20 制备结晶体研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 352-368.
FEI Teng, LAI Qi, ZHANG Wen-jin, et al. Research progress of synthesis and processing of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 352-368.
- [6] 陆明. 炸药的分子与配方设计[M]. 北京: 北京兵器工业出版社, 2004: 145.
Lu Ming. Primary Investigations on the Molecular and Formulation Design of explosive[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2004: 145.
- [7] 宋小兰, 王毅, 宋朝阳, 等. CL-20/DNT 共晶炸药的制备及其性能研究[J]. 火炸药学报, 2016, 39(1): 23-27.
SONG Xiao-lan, WANG Yi, SONG Zhao-yang, et al. Preparation of CL-20/DNT cocrystal explosive and study on its performance[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(1): 23-27.
- [8] 赵逸. CL-20 混合炸药的理論计算研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
ZHAO Yi. Theoretical calculation of CL-20 mixed explosives [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [9] 张朴, 郭学永, 张静元, 等. 机械研磨制备球形超细 CL-20[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 738-742.
ZHANG Pu, GUO Xue-yong, ZHANG Jing-yuan, et al. Preparation of Spherical Ultrafine CL-20 by Mechanical grinding[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 738-742.
- [10] 任晓婷, 孙忠祥, 曹一林. 细粒度 ϵ -CL-20 的制备及钝化[J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 21-25.
REN Xiao-ting, SUN Zhong-xiang, CAO Yi-lin. Preparation and Passivation of Fine ϵ -CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(4): 21-25.
- [11] 陈华雄, 陈树森, 金韶华, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷转晶中的分子动力学模拟[J]. 火炸药学报, 2007(5): 1-4+84.
CHEN Hua-xiong, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, et al. Molecular dynamic simulation of the crystallization of HNIW[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007(5): 1-4+84.
- [12] 邢江涛, 徐文峥, 王晶禹, 等. 丙烯酸酯橡胶对 CL-20 的包覆降感及改性[J]. 火炸药学报, 2017, 40(1): 34-39.
XING Jiang-tao, XU Wen-zheng, WANG Jing-yu, et al. Sensitivity reduction and modification of CL-20 coated with ACM [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2017, 40(1): 34-39.
- [13] 许达, 吴晓青, 卞成明, 等. 溶剂挥发法制备 CL-20/LLM-105 共晶含能材料的研究[J]. 精细化工中间体, 2018, 48(6): 57-60.
XU Da, WU Xiao-qing, BIAN Cheng-ming, et al. Preparation of CL-20/LLM-105 co-crystal energetic materials by solvent

- evaporation method[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2018, 48(6): 57-60.
- [14] 董海燕, 龙义强, 周婷婷, 等. CL-20/1,4-DNI 共晶形成的热力学[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 819-825.
DONG Hai-yan, LONG Yi-qian, ZHOU Ting-ting, et al. Thermodynamic on the formation of CL-20/1,4-DNI cocrystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 819-825.
- [15] Hang G Y, Yu W L, Wang T, et al. Molecular dynamics calculation on structures, stabilities, mechanic lproperties, and energy density of CL-20/FOX-7 cocrystal explosives[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 23(12): 362.
- [16] 王晶禹, 李鹤群, 安崇伟, 等. 超细 CL-20/TNT 共晶炸药的喷雾干燥制备与表征[J]. 含能材料, 2015, 23(11): 1103-1106.
WANG Jing-yu, LI He-qun, AN Chong-wei, et al. Preparation and characterization of ultrafine CL-20/TNT cocrystal explosive by spray drying method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(11): 1103-1106.
- [17] Ghosh, Mrinal, Sikder, et al. Studies on CL-20/HMX (2:1) Cocrystal: A new preparation method and structural and thermokinetic analysis[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(7): 3781-3793.
- [18] 罗念. CL-20/DNP 共晶炸药的制备、表征及性能的研究[D]. 太原: 中北大学, 2016: 19-50.
LUO Nian. Study on Preparation, Characterization and Properties of CL-20/DNP Cocrystal Explosive [D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [19] Bao L, Lv P, Fei T, et al. Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/benzaldehyde cocrystal[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1215: 128267.
- [20] 王玉平. CL-20/DNB 共晶炸药的制备、结构与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2014.
WANG Yu-ping. Preparation, structure and properties of CL-20/DNB cocrystal Abstract[D]. Taiyuan: North University of China, 2014.
- [21] 文国, 闻利群, 杜耀, 等. CL-20/TATB 共晶的分子动力学模拟[J]. 山西化工, 2014, 34(1): 17-20.
WENG Guo, WEN Li-qun, DU yao, et al. Molecular dynamic simulation on co-crystal of CL-20/TATB [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2014, 34(1): 17-20.
- [22] 宋小兰, 王毅, 赵珊珊, 等. 机械球磨法制备纳米 CL-20/TATB 共晶炸药[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(8): 146-151.
SONG Xiao-lan, WANG Yi, ZHAO Shan-shan, et al. Nanometer CL-20/TATB co-crystal fabricated by mechanical milling methodology[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2018, 39(8): 146-151.
- [23] 张蕾, 赵艳红, 姜胜利, 等. CL-20 及其共晶炸药热力学稳定性与爆轰性能的理论研究[J]. 含能材料, 2018, 26(6): 464-470.
ZHANG Lei, ZHAO Yan-hong, JIANG Sheng-li, et al. Theoretical study on thermodynamic stability and detonation performance of CL-20 and its cocrystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6): 464-470.
- [24] 董海燕. CL-20 基共晶炸药形成的热力学研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.
DONG Hai-yan. Thermodynamic study on the formation of CL-20 based cocrystal explosives[D]. Miangyang: Southwest University of Science and Technology, 2019.
- [25] Rong G, Jun T, Xiao-Hui D, et al. Study on phonon spectra and heat capacities of CL-20/MTNP cocrystal and cofomers by density functional theory method[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26(6): 148.
- [26] Zhao L, Yin Y, Sui H, et al. Kinetic model of thermal decomposition of CL-20/HMX co-crystal for thermal safety prediction[J]. *Thermochimica Acta*, 2019.
- [27] 郭蓉, 段晓惠, 李洪珍, 等. CL-20/1,4-DNI 共晶及共晶组分的声子谱和热力学性质的第一性原理研究[J]. 含能材料, 2020, 28(12): 1147-1155.
GUO Rong, DUAN Xiao-hui, LI Hong-zhen, et al. First-principle studies on phonon spectra and thermodynamic properties of CL-20/1,4-DNI cocrystal and co-formers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(12): 1147-1155.
- [28] Yi Liu, Rui-jun Gou, Shu-hai Zhang, et al. Effect of solvent mixture on the formation of CL-20/HMX co-crystal explosives[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26(1): 8-8.
- [29] 刘熠. 混合溶剂对 CL-20/HMX 共晶炸药的影响研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.
LIU Yi. Effect of solvent mixtures on CL-20/HMX cocrystal explosives[D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [30] 武春磊. 溶剂极性对炸药共晶的影响研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
WU Chun-lei. The Research on the Influence of Solvent Polarity to explosive cocrystal[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [31] 韩刚. 组分配比和溶剂行为对炸药结晶的影响研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
Han Gang. Investigations on the Effect of Component Ratio and Solvent Behavior on the Crystallization of Explosives[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [32] 陈斌, 汪莹磊, 陆婷婷, 等. 2,4-二硝基-2,4-二氮杂戊烷的合成与热性能[J]. 火炸药学报, 2018, 41(6): 543-548.
CHEN Bin, WANG Ying-lei, LU Ting-ting, et al. Synthesis and thermal properties of 2,4-dinitro-2,4-diazapentane[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2018, 41(6): 543-548.
- [33] 陶俊, 王晓峰, 赵省向, 等. CL-20/HMX 无规作用及其共晶作用的理论计算[J]. 火炸药学报, 2017, 40(4): 50-55.
Tao Jun, WANG Xiao-feng, ZHAO Sheng-xiang, et al. Theoretical calculation of the random interaction and co-crystal interaction of CL-20/HMX[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2017, 40(4): 50-55.
- [34] 胡盛志, 周朝辉, 蔡启瑞. 晶体中原子的平均范德华半径[J]. 物理化学学报, 2003(11): 1073-1077.
HU Sheng-zhi, ZHOU Zhao-hui, CAI Qi-ru, Average van der Waals radii of atoms in crystals[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2003(11): 1073-1077.
- [35] Yang Z, Li H, Huang H, et al. Preparation and performance of a HNIW/TNT cocrystal explosive[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2013, 38(4): 495-501.
- [36] 耿娜. 阿戈美拉汀多晶型和曲尼司特共晶的研究[D]. 广州: 中山大学, 2013.
Geng Na. Studies on the Polymorphism of Agomelatine and the Cocrystals of Tranilast [D]. Gangzhou: Sun Yat-sen University, 2013.
- [37] Muthurajan H, Sivabalan R, Talawar M B, et al. Computer simulation for prediction of performance and thermodynamic

- parameters of high energy materials [J]. *Journal of hazardous materials*, 2004, 112(1): 17-33.
- [38] Cooper P W. Extending estimation of C-J pressure of explosives to the very low-density region [C]//Proceedings of the 18th International Pyrotechnic Symposium, Breckenridge, 1992.
- [39] 田德余, 赵凤起, 刘剑洪. 含能材料及相关物性手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 168-290.
- TIAN De-yu, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong. Handbook of energetic materials and the related compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 168-290.

Preparation and Characterization of CL-20/DMMD Co-crystal Explosive

SUN Kang-bo^{1,2}, ZHANG Shu-hai², HAO Yong-ping¹, BA Shu-hong¹, JIANG Xia-bing¹

(1. School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The co-crystal of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and 2,4-dinitro-2,4-diazapentane (DMMD) was prepared by co-crystallization in solution. It was characterized by single crystal X-ray diffraction (SCXRD), scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (PXRD), and fourier transform infrared (FT-IR), and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that CL-20/DMMD co-crystal belongs to monoclinic system with space $P2_1/c$. Analysis of interactions in co-crystal shows that the main forces between two kinds of molecule in co-crystal are hydrogen bonds and features a layered motif. There is new crystal phase in the XRD pattern. The shift of peaks for CL-20/DMMD attributes to the formation of C—H...O hydrogen bonding in FT-IR pattern. Results of DSC show that the melting point of co-crystal is 180.8 °C, which is 21.5 °C and 120.9 °C higher than that of CL-20 and DMMD. The main thermal decomposition peak temperature of CL-20/DMMD co-crystal is 240.1 °C, which increases by 3.5 °C compared with CL-20. The predicted detonation velocity and detonation pressure of CL-20/DMMD co-crystal are 9386 m·s⁻¹ and 45.09 GPa according to the theories of Rothstein and Petersen, respectively. They are slightly lower than that of CL-20 and higher than that of DMMD ($D=7287$ m·s⁻¹, $P=21.79$ GPa), HMX ($D=9048$ m·s⁻¹, $P=40.55$ GPa), RDX ($D=8945$ m·s⁻¹, $P=37.28$ GPa), and TNT ($D=7042$ m·s⁻¹, $P=21.44$ GPa).

Key words: co-crystal explosive; hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); 2,4-dinitro-2,4-diazapentane (DMMD); preparation; characterization

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020226

(责编: 姜梅)