

文章编号: 1006-9941(2012)06-0674-06

CL-20/TNT 共晶炸药的制备、结构与性能

杨宗伟, 张艳丽, 李洪珍, 周小清, 聂福德, 李金山, 黄辉

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 通过溶液共结晶法制得 CL-20/TNT 共晶炸药, 采用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线单晶衍射对其形貌和结构进行了表征, 该晶体属于正交晶系, *Pbca* 空间群, 晶胞参数: $a=0.9735(2)$ nm, $b=1.9912(6)$ nm, $c=2.4695(6)$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=4.787$ nm³, $Z=8$ 。采用差示扫描量热 (DSC) 法分析了共晶炸药的热分解, 并测定了其撞击感度, 结果表明, CL-20/TNT 共晶炸药在 180~275 °C 间放热分解, 并将 TNT 熔点显著提高 50 °C 左右; 共晶炸药撞击感度较低, 并将 CL-20 撞击感度明显降低 87%。

关键词: 物理化学; 共晶炸药; CL-20; TNT; 晶体结构; 性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.003

1 引言

提高武器的高效性和安全性是现代武器发展的两大目标, 其重要的解决途径是采用高能低感单质炸药。而现有单质含能材料能量和安全性存在突出矛盾, 严重制约其发展应用^[1]。目前, 高能低感炸药研制主要有两条途径: 一是设计和合成新的炸药^[2]; 二是对现有高能单质炸药进行改性研究^[3], 这也是目前最重要的途径。但目前对现有单质炸药的改性, 通常采用重结晶^[4]、高聚物包覆和复合^[5-6]等法, 这些传统改性方法均未改变炸药内部组成和晶体结构, 因此改性效果不理想, 迫切需要研发一种有效改性途径, 以满足高能低感炸药发展要求。

共晶作为一种新的改性技术, 是将两种或两种以上不同种类的分子通过分子间非共价键(氢键、离子键、范德华力和 $\pi-\pi$ 键等)作用, 微观结合在同一晶格中, 形成具有特定结构和性能的多组分分子晶体^[7-8]。目前, 共晶技术已广泛应用于药物方面, 并开发出一系列新型共晶药物, 有效改善了药物的溶解性, 提高了药物的稳

定性和生物利用度^[9-12]。但是共晶技术在含能材料领域的研究应用目前较少^[13-15], 国内外尚处于探索阶段。依据共晶原理, 如能在分子水平上实现具有不同性能炸药组分之间(如高能炸药分子和低感炸药分子)的非共价键作用, 即通过共晶技术, 使其结合在同一晶格中, 形成独特结构, 可以有效克服原炸药的缺陷, 赋予共晶炸药新的性能, 为炸药改性提供一条新的更有效途径。六硝基六氮杂异伍兹烷^[16](CL-20)是目前能量最高的单质炸药之一, 具有广阔应用前景。但是, 由于 CL-20 感度高, 不能很好满足现代战争和更多新型武器对安全性的更高要求; 而 2,4,6-三硝基甲苯^[17](TNT)感度较低, 安全性好, 但其能量严重制约其在高能武器弹药中应用。采用共晶技术, 若能将 CL-20 与 TNT 实现共晶, 形成具有特殊结构且同时拥有高能和低感度特性的共晶炸药, 将为解决现有单质含能材料能量和安全性矛盾, 大大拓展 CL-20 和 TNT 的应用范围。

本研究将共晶技术引入含能材料研究领域, 采用溶液共结晶技术, 制备了 CL-20/TNT 共晶炸药及其单晶, 运用扫描电镜和 X 射线单晶衍射仪分别对其形貌和结构进行了表征; 通过 DSC 和感度测试研究了共晶的热分解行为和感度性能。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

日本 Hitachi TM-1000 型扫描电镜; 深圳时代超声设备 TEA-1 型超声机; 上海跃进医疗器械厂

收稿日期: 2012-09-13; 修回日期: 2012-10-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 11072225), 中物院发展基金面上项目 (No. 2010B0302040) 和中国博士后基金 (No. 2012M511944) 资助

作者简介: 杨宗伟 (1982-), 男, 博士后, 主要从事含能材料晶体制备及改性研究。e-mail: yzw_019@163.com

通讯联系人: 黄辉 (1961-), 男, 研究员, 主要从事高效毁伤弹药技术研究。e-mail: huangh0816@163.com

HH·B11·360BS-II 型电热恒温培养箱; 荷兰 ENRAF NON US CAD 4 型四圆单晶 X-射线衍射仪; 美国 TA 公司 Q-100 型差示扫描量热仪; ML-1 型撞击感度仪; BUCHI B-545 熔点测试仪。

ϵ -CL-20(辽宁庆阳化工有限公司), TNT(东方化学工业公司), 乙酸乙酯为分析纯试剂。

2.2 CL-20/TNT 共晶制备

分别将适量的 CL-20 和 TNT 溶解于乙酸乙酯, 配置得到 1 mol/L 的炸药溶液。分别取 100 mL 上述 CL-20 溶液和 TNT 溶液相互混合, 室温下超声振荡混合均匀, 形成略带黄色透明结晶液, 置于 30 °C 恒温培养箱, 缓慢挥发溶剂, 5 d 后得到无色棱柱状 CL-20/TNT 共晶炸药及其单晶。

2.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.40 mm × 0.35 mm × 0.35 mm 的共晶单晶, 在四圆单晶衍射仪上, 以石墨单色化的 MoK α 射线($\lambda = 0.071073$ nm) 辐射, 在 293 K 温度下, 用 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 在 $6.04^\circ \leq \theta \leq 26.37^\circ$ 收集衍射点 12659 个 ($-6 \leq h \leq 12$, $-24 \leq k \leq 23$, $-30 \leq l \leq 17$), 其中独立衍射点 4892 个 ($R_{\text{int}} = 0.0298$), 4468 个 [$I > 2\sigma(I)$] 可观测衍射点用于结构计算, 全部强度数据均经过 Lp 因子校正和多次扫描吸收校正。晶体结构测定中, 非氢原子坐标由直接法得到, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。结构由全矩阵最小二乘法优化, 氢原子采用各向同性热参数修正, 非氢原子采用各向异性热参数修正。晶体结构的解析和结构修正分别用 SHELXS-97^[18] 和 SHELXL-97^[19] 程序完成。

2.4 DSC 测试

在 DSC 测试过程中, 将 1.1 mg 左右样品置于敞口铝坩埚内, 流动氮气气氛, 流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 以 $10.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升至 300 °C。

2.5 撞击感度测试

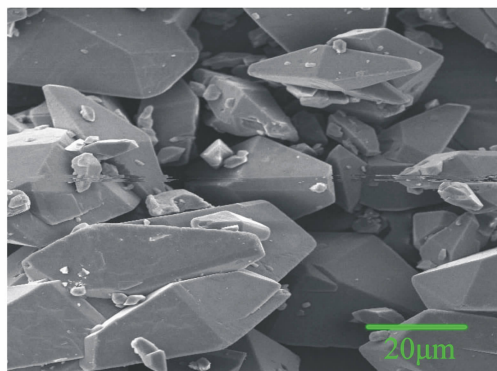
按照 GJB772A-97《炸药实验方法》方法 601.2 的规定测试: 药量 (30 ± 1) mg, 落锤质量 2 kg, 环境温度 $10 \sim 35$ °C, 相对湿度不大于 80%。

3 结果与讨论

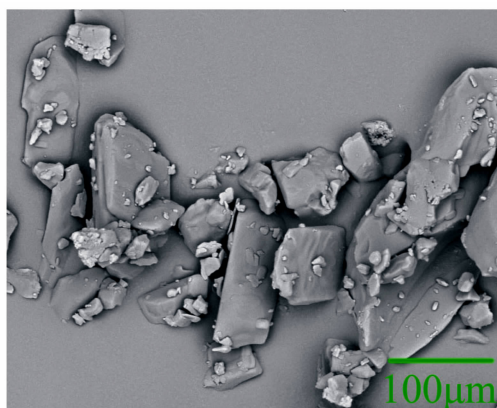
3.1 共晶形貌

CL-20、TNT 和 CL-20/TNT 共晶炸药的 SEM 图片分别如图 1(a)、图 1(b) 和图 1(c) 所示。由图 1 可知, 原料与 CL-20/TNT 共晶炸药晶体形貌明显不同, CL-20 的晶体呈纺锤状, TNT 呈不规则块状结晶, 而 CL-20/TNT 共晶为棱柱状晶体, 表面光滑完整, 大小均

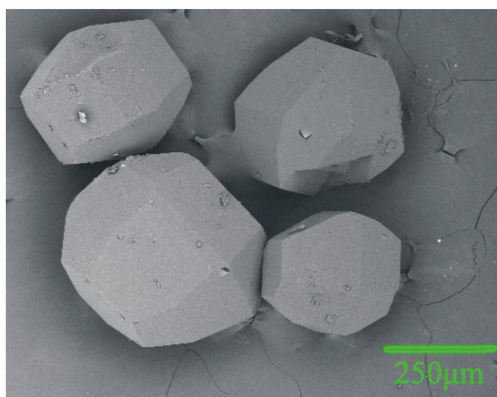
匀, 平均粒径为 270 μm 左右。结果表明: 共晶可有效改变炸药晶体形貌和尺寸大小。



a. CL-20



b. TNT



c. CL-20/TNT cocrystal

图 1 炸药晶体 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of explosives

3.2 共晶的晶体结构

CL-20/TNT 共晶炸药晶体的非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1, 部分键长和键角数据列于表 2。CL-20/TNT 共晶分子结构和分子在晶胞中的堆积分别见图 2, 图 3。

表 1 CL-20/TNT 共晶炸药的非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 和等效温度因子 ($\times 10^5 \text{ nm}^2$)Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\times 10^5 \text{ nm}^2$) of CL-20/TNT cocrystal explosive

atom	x	y	z	U_{eq}	atom	x	y	z	U_{eq}
O(1)	8794(17)	2745(12)	4408(7)	61(6)	N(5)	5558(2)	2123(9)	4070(7)	34(5)
O(2)	8338(17)	2471(11)	5028(7)	49(5)	N(6)	5905(3)	1480(12)	4135(10)	68(8)
O(3)	9527(16)	2163(9)	3082(7)	46(5)	N(7)	4336(17)	2999(9)	3778(7)	27(4)
O(4)	7883(19)	1926(1)	2520(7)	52(5)	N(8)	2911(19)	2997(12)	3900(8)	39(5)
O(5)	6740(4)	1347(14)	4501(12)	65(9)	N(9)	6142(19)	3775(9)	3953(7)	28(4)
O(5A)	5786(13)	1413(5)	4679(4)	65(9)	N(10)	5930(2)	4455(10)	4069(8)	37(5)
O(6)	5586(4)	1086(13)	3771(12)	69(10)	N(11)	6177(18)	3285(9)	3046(7)	28(4)
O(6A)	4624(16)	1189(5)	3957(5)	69(10)	N(12)	5082(2)	3648(11)	2841(7)	34(5)
O(7)	2231(18)	2550(12)	3705(9)	67(6)	N(13)	5475(2)	613(12)	6296(9)	46(6)
O(8)	2517(17)	3470(10)	4167(7)	47(5)	N(14)	8799(3)	1074(11)	-5580(9)	52(6)
O(9)	5069(2)	4576(9)	4411(8)	55(5)	N(15)	8685(3)	-511(12)	7493(9)	51(6)
O(10)	6648(2)	4853(9)	3836(8)	56(5)	C(1)	7858(2)	2952(11)	3669(8)	28(5)
O(11)	4180(18)	3332(9)	2615(7)	45(7)	C(2)	6016(2)	2558(11)	3123(8)	28(5)
O(12)	5146(19)	4255(9)	2898(7)	47(5)	C(3)	6975(2)	3574(11)	3500(8)	27(5)
O(13)	4659(2)	552(12)	5929(9)	69(6)	C(4)	4924(2)	2377(11)	3576(8)	28(5)
O(14)	5405(2)	1054(11)	6641(8)	66(6)	C(5)	6175(2)	2667(11)	4378(8)	26(5)
O(15)	8062(3)	-1254(11)	5208(8)	77(7)	C(6)	5266(2)	3276(11)	4193(8)	26(5)
O(16)	10001(2)	-1218(12)	5620(9)	78(7)	C(7)	8115(3)	-429(12)	6947(9)	37(6)
O(17)	8185(3)	-186(14)	7856(8)	91(9)	C(8)	8677(3)	-786(12)	6527(10)	39(6)
O(18)	9665(2)	-879(12)	7547(8)	75(7)	C(9)	8170(3)	-665(12)	6017(10)	38(6)
N(1)	7582(18)	2799(10)	4226(7)	29(4)	C(10)	7156(3)	-191(12)	5891(10)	37(6)
N(2)	8646(19)	2658(10)	4576(8)	35(5)	C(11)	6619(2)	129(12)	6348(10)	35(5)
N(3)	7372(18)	2392(9)	3323(7)	30(4)	C(12)	7072(2)	24(12)	6868(9)	37(6)
N(4)	8333(2)	2150(1)	2940(8)	36(5)	C(13)	6787(3)	-4.5(16)	5322(10)	55(8)

表 2 CL-20/TNT 共晶炸药的部分键长和键角

Table 2 Bond lengths and angles of CL-20/TNT cocrystal explosive

bond	length/nm	bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
O(1)—N(2)	0.1204(2)	N(2)—N(1)—C(1)	120.3(17)	O(12)—N(12)—N(11)	115.8(2)
O(2)—N(2)	0.1215(2)	N(2)—N(1)—C(5)	120.8(17)	O(13)—N(13)—O(14)	123.8(2)
O(17)—N(15)	0.1208(3)	C(1)—N(1)—C(5)	117.7(16)	O(13)—N(13)—C(11)	119.4(2)
O(18)—N(15)	0.1210(3)	O(1)—N(2)—O(2)	126.2(19)	O(14)—N(13)—C(11)	116.8(2)
N(1)—N(2)	0.1378(2)	O(1)—N(2)—N(1)	116.7(18)	O(15)—N(14)—C(9)	117.8(2)
N(1)—C(1)	0.1434(3)	O(2)—N(2)—N(1)	116.9(18)	O(16)—N(14)—O(15)	124.2(2)
N(1)—C(5)	0.1445(3)	N(4)—N(3)—C(1)	115.5(17)	O(16)—N(14)—C(9)	118.0(2)
N(3)—N(4)	0.1414(2)	N(4)—N(3)—C(2)	117.0(17)	O(17)—N(15)—O(18)	124.1(2)
N(3)—C(1)	0.1483(3)	C(2)—N(3)—C(1)	108.3(16)	O(17)—N(15)—C(7)	118.0(2)
N(3)—C(2)	0.1448(3)	O(3)—N(4)—N(3)	115.6(19)	O(18)—N(15)—C(7)	117.8(2)
N(5)—N(6)	0.1333(3)	O(4)—N(4)—O(3)	126.9(2)	N(1)—C(1)—N(3)	109.4(18)
N(5)—C(4)	0.1457(3)	O(4)—N(4)—N(3)	117.3(19)	N(1)—C(1)—C(3)	108.7(17)
N(5)—C(5)	0.1455(3)	C(5)—N(5)—N(4)	110.7(17)	N(3)—C(1)—C(3)	105.5(16)
N(7)—N(8)	0.1421(2)	O(6)—N(6)—O(5)	123.9(3)	N(3)—C(2)—N(11)	99.8(17)
N(7)—C(4)	0.1452(3)	N(8)—N(7)—C(4)	117.1(18)	N(3)—C(2)—C(4)	108.6(17)
N(7)—C(6)	0.1478(3)	N(8)—N(7)—C(6)	116.6(16)	N(7)—C(4)—N(5)	100.3(16)
N(9)—N(10)	0.1400(3)	C(4)—N(7)—C(6)	108.3(16)	N(7)—C(4)—C(2)	107.9(17)
N(9)—C(3)	0.1438(3)	O(7)—N(8)—O(8)	128.0(2)	N(7)—C(6)—C(5)	105.0(17)
N(9)—C(6)	0.1437(3)	O(7)—N(8)—N(7)	116.8(2)	C(7)—C(8)—C(9)	117.4(2)
N(11)—N(12)	0.1383(3)	O(8)—N(8)—N(7)	115.1(2)	C(8)—C(9)—N(14)	115.0(2)
N(11)—C(2)	0.1469(3)	O(10)—N(10)—O(9)	127.1(2)	C(8)—C(9)—C(10)	125.1(2)
N(11)—C(3)	0.1480(3)	O(10)—N(10)—N(9)	116.9(19)	C(10)—C(9)—N(14)	119.9(2)
N(13)—C(11)	0.1479(3)	N(12)—N(11)—C(2)	118.6(17)	C(9)—C(10)—C(13)	123.0(2)
N(14)—C(9)	0.1484(3)	N(12)—N(11)—C(3)	109.9(16)	C(11)—C(10)—C(9)	113.1(2)
N(15)—C(7)	0.1467(3)	O(11)—N(12)—O(12)	127.1(2)	C(7)—C(12)—C(11)	118.1(2)

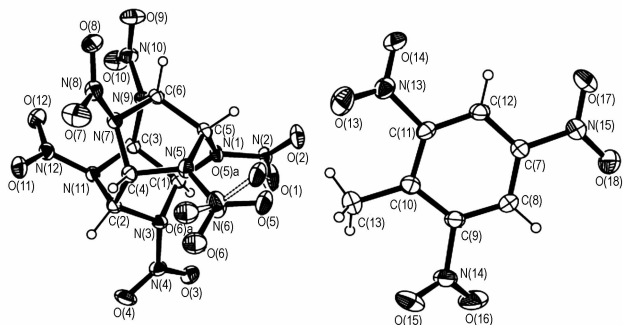


图2 CL-20/TNT 共晶分子结构图

Fig. 2 Molecular structure of CL-20/TNT cocrystal

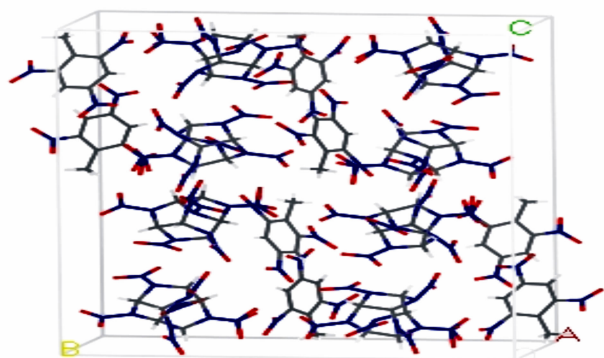


图3 CL-20/TNT 共晶分子的三维晶胞堆积图

Fig. 3 3D packing of CL-20/TNT cocrystal

晶体结构分析表明,CL-20/TNT 共晶炸药由 CL-20 与 TNT 以 1:1 (摩尔比) 结合形成,该晶体属于正交晶系, $Pbca$ 空间群,晶胞参数: $a = 0.9735(2)$ nm, $b = 1.9912(6)$ nm, $c = 2.4695(6)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 4.787(2)$ nm³, $D_c = 1.84$ g · cm⁻³, $Z = 8$, $\mu = 0.173$ mm⁻¹, $F(000) = 2704$, $R_1 = 0.0734$, $\omega R_2 = 0.1166$ 。表 1 显示 CL-20/TNT 共晶炸药分子中 CL-20 和 TNT 分子的非氢原子空间位置,与原料 CL-20/TNT 的非氢原子坐标明显不同^[20-21],说明共晶产生了新结构。

由图 2 和表 2 可见,CL-20/TNT 共晶炸药分子中所有键长和键角均可认为处于正常范围,并与 CL-20、TNT 的相应键长和键角相近^[20-21]。共晶炸药分子中 CL-20 的 C—N 键长为 0.1434 ~ 0.1483 nm,原料 CL-20 中 C—N 键长为 0.1432 ~ 0.1473 nm; 共晶分子中 CL-20 的六个 N—N 键的平均键长为 0.1388 nm,较普通硝胺中 N—N 键长(0.1358 nm)^[22]长,这是由于硝基相对于五元环和六元环的取向不同的缘故。共晶炸药分子中 TNT 苯环 C 原子与硝基 N 原子形成的 C(11)—N(13), C(19)—N(14), C(7)—N(5) 平均键长为 0.1477 nm,较普通 C=N(0.1321 nm)^[23]

长,接近 C—N 单键,说明硝基与苯环骨架的共轭作用较强。

CL-20/TNT 共晶炸药的晶体结构(见图 3),CL-20 分子中 O(3),H(5) 分别与 TNT 分子中 H(8),O(13) 的非键距离为 0.231 nm,0.244 nm,小于它们的范德华半径之和(0.272 nm)^[24],说明存在分子间氢键。通过分子间 C—H...O 氢键相互作用(见图 4),CL-20 和 TNT 分子被连接成有序的锯齿链状结构,并结合形成稳定结构的 CL-20/TNT 共晶炸药。研究表明,分子间氢键,使得 CL-20 与 TNT 分子在晶体中的排列比较规则,晶体的堆积系数 K 值升高^[25],分子堆积紧密,因此,其具有较高的晶体密度(1.84 g · cm⁻³)。

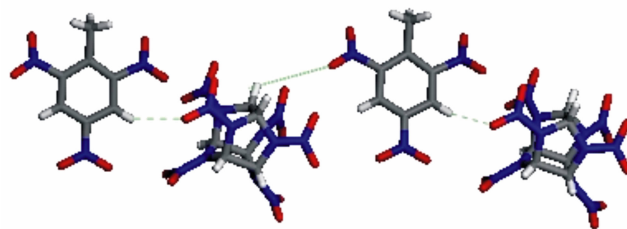


图4 CL-20/TNT 共晶分子间氢键

Fig. 4 Intermolecular hydrogen bond of CL-20/TNT cocrystal

3.3 共晶的热分解

为研究 CL-20/TNT 共晶炸药的热分解性能,对 CL-20/TNT 共晶样品进行 DSC 测试。在 10 °C · min⁻¹ 升温速率条件下,测试样品的 DSC 曲线如图 5 所示。

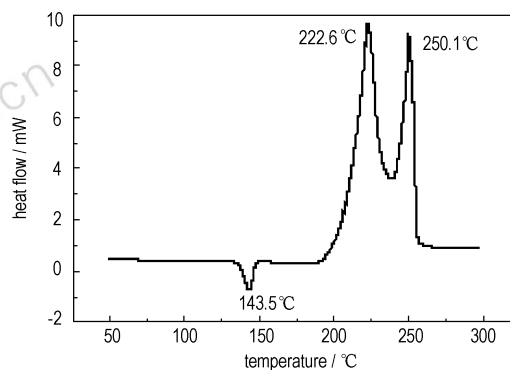


图5 CL-20/TNT 共晶炸药的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curve of the CL-20/TNT cocrystal explosive

从图 5 可知,CL-20/TNT 共晶炸药的热分解过程主要分为三个阶段,包括一个吸热熔化阶段和二个放热分解阶段。CL-20/TNT 共晶的最大吸热峰顶温度为 143.5 °C,其外推起始温度为 134 °C,较原料 TNT 熔点(81 °C^[26])提高了 50 °C 左右。随着温度升高,共

晶分子间氢键断裂^[27], 分子结构被破坏, 变得不稳定, 在 180 ~ 275 °C 间发生二个集中放热分解过程, 其峰顶温度分别为 222.6 °C 和 250.1 °C, 与原料 CL-20 和 TNT 最大放热峰值 (321.5 °C^[26], 245 °C^[28]) 相比, 共晶放热峰值发生了偏移, 说明共晶改变了原料组分的热分解特性, 并赋予共晶炸药独特的热分解行为。

3.4 共晶的撞击感度

为了研究 CL-20/TNT 共晶炸药的安全性, 对 CL-20、TNT 和 CL-20/TNT 共晶样品进行了撞击感度性能测试, 以 50% 爆炸的特性落高 H_{50} 表征样品感度, 测试结果于表 3。

表 3 样品的撞击感度测试结果

Table 3 Impact sensitivity results of samples

samples	H_{50} / cm
CL-20	15
TNT	102
CL-20/TNT cocrystal	28

由表 3 知, CL-20/TNT 共晶炸药的撞击感度值 $H_{50} = 28$ cm, 与 CL-20 相比 ($H_{50} = 15$ cm), 共晶使 CL-20 撞击感度明显降低 87%, 较原料 CL-20 显著降低。低感度的 TNT 与高感度的 CL-20 通过共晶技术, 在分子尺度水平结合形成共晶, 与传统降感方法^[29-30] 比, 改变了炸药的内部组成和晶体结构; 此外, 由于分子间氢键, 一方面增加了共晶炸药分子体系的稳定性, 另一方面提高了共晶分子对机械外力的抗振性, 故降感效果明显, 通过共晶技术可有效实现高感炸药的降感, 提高其安全性能。

4 结论

制备得到新型 CL-20/TNT 共晶炸药, 晶体结构分析表明该共晶由 CL-20 与 TNT 以 1 : 1 (摩尔比) 通过氢键结合形成, 属正交晶系, 空间群 $Pbca$ 。热分解研究发现该共晶的分解过程经历了一个吸热熔化和二个放热分解阶段, 其熔点比 TNT 提高 50 °C 左右。撞击感度测试结果表明, CL-20/TNT 共晶炸药较 CL-20 感度下降 87%。CL-20/TNT 共晶炸药不仅具有特殊结构与性能, 还有效改变了原料 CL-20 和 TNT 的性能。因此, 通过共晶技术可有效改善炸药性能, 有望为炸药改性研究提供一条新的有效途径。

参考文献:

- [1] Sikder A. K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space application[J]. *J Hazard Mater*, 2004, 112(2): 1-15.
- [2] Fischer N, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. New energetic materials featuring tetrazoles and nitramines-synthesis, characterization and properties[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2010, 636(4): 735-749.
- [3] Van der Heijden A E, Bouma R H B. Crystallization and characterization of RDX, HMX, and CL-20[J]. *Crys Growth Des*, 2004, 4(5): 999-1007.
- [4] Kim C K, Lee B C, Lee Y W, et al. Solvent effect on particle morphology in recrystallization of HMX using supercritical carbon dioxide as antisolvent[J]. *Korean J Chem Eng Technol*, 2009, 26(4): 1125-1129.
- [5] Kim K J, Kim H S. Coating of energetic materials using crystallization[J]. *Chem Eng Technol*, 2005, 28(8): 946-951.
- [6] 曾贵玉, 聂福德, 刘兰, 等. 聚氨酯原位结晶包覆 HMX 的研究[J]. *含能材料*, 2011, 19(2): 138-141.
Zeng G Y, Nie F D, Liu L, et al. In-situ crystallization coating HMX by polyurethane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 138-141.
- [7] Bond A D. What is a cocrystal? [J]. *Cryst Eng Comm*, 2007, 9(4): 833-834.
- [8] Dunitz J D. Crystal and co-crystal: a second opinion[J]. *Cryst Eng Comm*, 2003, 5(2): 506-507.
- [9] Weyna D R, Shattock T, Zaworotko M J. Robust supramolecular heterosynthons in chiral ammonium carboxylate salts[J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(4): 1106-1109.
- [10] Alshahateet S F. Synthesis and X-ray crystallographic analysis of pharmaceutical model rac-ibuprofen cocrystal[J]. *J Chem Crystallogr*, 2011, 41(3): 276-279.
- [11] Sheikh A Y, Rahim S A, Hammond R B, et al. Scalable solution cocrystallization: case of carbamazepine-nicotinamide[J]. *Cryst Eng Comm*, 2009, 11(3): 501-509.
- [12] Goud N R, Babu N J, Nangia A. Sulfonamide-pyridine-N-oxide-cocrystals[J]. *Cryst Growth Des*, 2011, 11(5): 1930-1939.
- [13] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystal engineering of a prototype energetic material: supramolecular chemistry of 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Cryst Growth Des*, 2010, 10(12): 5341-5347.
- [14] Shen J P, Duan X H, Luo Q P, et al. Preparation and characterization of a novel cocrystal explosive[J]. *Cryst Growth Des*, 2011, 11(5): 1759-1765.
- [15] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(38): 8960-8963.
- [16] Bogdanova Y A, Gubin S A, Korsunskii B L. Detonation characteristics of powerful insensitivities[J]. *Combust Expl Shock Waves*, 2009, 45(6): 738-743.
- [17] Salunke M R B, Sikder A K, Agrawal J P. Synthesis and characterization of PADNT: a new insensitive explosive[J]. *J Hazard Mater*, 2001, 84(2): 117-122.
- [18] Sheldrick, G. M. SHELXS-97, Program for the Refining of Crystal Structure, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for the Solution of Crystal Structure, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [20] Wu Y K, Ou Y X, Liu J Q, et al. Synthesis, Crystal Structure and Theoretical Study of Tetranitrodiazidoacetylhexaazaisowurtzitane

- (TNDIAW)[J]. *Propell Explos Pyrot* 2004, 29(3): 155–159.
- [21] Kleiza V, Bekesiene S. Theoretical Investigation of Electronic Structure and Vibrational Spectra of Conformers of Trinitrotoluene and Trinitrophenol[J]. *Acta Phys Pol A*, 2011, 119(2): 189–192.
- [22] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷与二甲基甲酰胺分子加合物的制备、性能及晶体结构[J]. 有机化学, 1999, 19(4): 500–507.
- Ou Y X, Jia H P, Chen B R, et al. Preparation, properties and crystal structure of adduct from Hexanitrohexaazaisowurtzitane and DMF[J]. *Chin J Org Chem* 1999, 19(4): 500–507.
- [23] 李海波, 聂福德, 李金山, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成及其晶体结构[J]. 合成化学, 2007, 15(3): 296–300.
- Li H B, Nie F D, Li J S, et al. Synthesis and crystal structure of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. *Chin J Synthe Chem*, 2007, 15(3): 296–300.
- [24] 王军, 董海山, 黄奕刚, 等. 3,4-二氨基咪唑基氧化咪唑的制备及晶体结构研究[J]. 化学学报, 2006, 64(2): 158–162.
- Wang J, Dong H S, Huang Y G, et al. Study on the preparation and crystal structure of DAFF[J]. *Acta Chim Sinica*, 2006, 64(2): 158–162.
- [25] 吕春绪. 耐热硝基芳烃化学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 56–58.
- Lü C X. Chemistry of Heat Resistant Nitro-aromatic Compounds[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2006: 56–58.
- [26] 董海山, 胡荣祖, 姚朴, 等. 含能材料热谱分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999: 53–54.
- Dong H S, Hu R Z, Yao P, et al. Thermogram analysis of Energetic Materials[M]. Beijing: National Defence Industrial Press, 1999: 53–54.
- [27] 冯金玲, 张建国, 李志敏, 等. 高氮含能配合物 $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTNR})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构及性质[J]. 化学学报, 2010, 68(24): 2493–2499.
- Feng J L, Zhang J G, Li Z M, et al. Synthesis, crystal structure and properties of a novel high nitrogen energetic complex $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTNR})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Acta Chim Sinica*, 2010, 68(24): 2493–2499.
- [28] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 264–270.
- OU Yu-xiang. Explosive Science[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006: 264–270.
- [29] Krober H, Teipel U. Crystallization of insensitive HMX[J]. *Propell Explos Pyrot*, 2008, 33(1): 33–36.
- [30] Creighton Y L M, Marino E, Bouma R H B. Energetic materials: crystallization, characterization and insensitive plastic bonded explosives[J]. *Propell Explos Pyrot*, 2008, 33(1): 25–32.

Preparation, Structure and Properties of CL-20/TNT Cocrystal

YANG Zong-wei, ZHANG Yan-li, LI Hong-zhen, ZHOU Xiao-qing, NIE Fu-de, LI Jin-shan, HUANG hui

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: A novel CL-20/TNT cocrystal explosive was prepared by cocrystallization in solution, and its morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM), and the crystal structure was determined using single crystal X-ray. Results show that the crystal is orthorhombic, space group *Pbca* with crystal parameters of $a = 0.9735(2)$ nm, $b = 1.9912(6)$ nm, $c = 2.4695(6)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 4.787$ nm³, $Z = 8$. The thermal decomposition and impact sensitivity of the product were measured by differential scanning calorimetry (DSC) and sensitivity test, respectively. The results reveal that the exothermic decomposition of CL-20/TNT cocrystal explosive occurs in the temperature range of 180–275 °C, and the melting point of TNT significantly increases by about 50 °C. CL-20/TNT cocrystal has lower impact sensitivity and the impact sensitivity of CL-20 obviously reduces by 87%.

Key words: physical chemistry; cocrystal explosive; CL-20; TNT; crystal structure; property

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.003