

文章编号: 1006-9941(2018)01-0002-09

含能材料能量-安全性间矛盾及低感高能材料发展策略

张朝阳

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 能量与安全性是含能材料最重要的两个性能,但人们通常认为它们二者之间存在不可避免的本质矛盾,即能量-安全性间的矛盾(E&S矛盾):能量越高,安全性越差。本文结合一些反例,对其进行了探讨,发现这一矛盾并非时时存在: E&S矛盾在分子水平上表现得最为突出,显示出其本质性;在晶体和混合物水平上,E&S矛盾可以极大程度地缓和。由于含能材料的能量与安全性分别主要决定于其分解的热力学与动力学,因此,E&S矛盾主要是含能材料分解的热力学与动力学间的矛盾。就此,提出了发展低感高能炸药的策略,即可通过提高含能分子的化学储能及分子堆积系数来提高能量;而通过晶体工程和复合技术分别来改善分子堆积结构和界面结构,以降低外界刺激能量转化为引发含能材料最终分解能量的效率,从而降低感度。

关键词: 含能材料; 能量-安全性间矛盾(E&S矛盾); 炸药; 高能低感

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.001

1 引言

含能材料(EM)包括推进剂、炸药和烟火剂,广泛应用于军事和民用领域。能量与安全性是EM最受关注的两个性能。能量决定了EM使用效率,而安全性则为其使用提供了保障。目前,关于它们的定义仍不明确。能量可以由反应热(爆热或燃烧热)、爆炸特性、威力、做功能力等来表示;而安全性通常由EM对外部刺激的响应程度——感度来评估:感度高表示安全性低。现实中存在多种形式的刺激,相应的,感度的形式也是多种多样,包括热感度、冲击波感度、撞击感度、摩擦感度、静电火花感度以及光感度等^[1-3]。因此,在讨论安全性时,一定要先弄清楚是何种感度。除此之外,对于一组EM,它们不同形式的感度排序很难保持一致。因此,通常情况下,很难确定EM A是否比EM B更安全。例如,EM A的冲击感度比EM B的高,而EM A的热感度却可能比EM B低。

除上述提到的能量与安全性的的重要性之外,一般认为,它们二者之间还存在本质矛盾,即能量与安全性间矛盾(E&S矛盾)^[4-5]。这一矛盾被认为是制约EM

快速发展的主要因素。例如,在过去的一百多年间,从2,4,6-三硝基甲苯(TNT)到2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(CL-20),爆速仅增加了近50%。这与在短时期内电子材料性能水平的数量级增长(如熟知的摩尔定律^[6])的情形存在巨大差别。有人认为E&S矛盾是本质的。如若如此,人们研发新型EM的空间则会非常有限。这可能会使人产生悲观情绪,从而不利于EM发展。为此,本文结合一些反例对E&S矛盾进行了剖析,明确了E&S矛盾的实质,并在此基础上提出了低感高能材料的发展策略,以期提升对EM组成、结构和性能关系的认识,发展高效的EM设计方法,以促进EM的快速发展。

2 含能材料能量与安全性的本质

2.1 E&S矛盾的表现

收集了20余种EM性能的具体数值^[1-2],包括爆速 D (表示能量)、特性落高 H_{50} 和DSC分解峰温 T_p (表示安全性),在形式上构建能量与安全性间的关系,见图1。对整体EM而言,图1表明了一种趋势:能量升高伴随安全性下降, D 增加, H_{50} 或 T_p 下降。此所谓E&S矛盾。

2.2 E&S矛盾的反例

图1展示的林E&S矛盾仅是一种趋势,而不是一种严格意义的能量-安全性间的关系。例如,爆速高于EM B的EM A,未必就比EM B敏感(或安全性差)。

收稿日期: 2017-09-06; 修回日期: 2017-10-20

基金项目: 国家自然科学基金 NSAF 重点项目(U1530262)和国家自然科学基金面上项目(21673210)

作者简介: 张朝阳(1971-), 研究员, 博士生导师, 主要从事计算含能材料科学研究。e-mail: chaoyangzhang@caep.cn

对应一组给定的 EM, 能量与安全性均占优势的例子比比皆是。这也表明, 有望获得一种新型 EM, 其能量与安全性相对于现有的某种 EM 均有所提高。

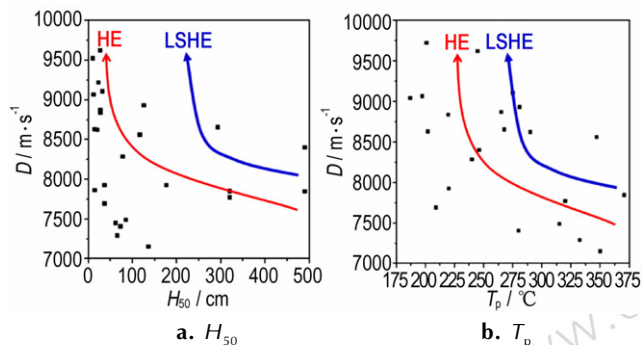


图1 表观 E&S 矛盾: 能量(爆速)升高伴随安全性(撞击感和热解峰温)下降(HE 和 LSHE 分别表示高能材料与低感高能材料)

Fig.1 Plots showing the seeming E&S contradiction: the energy (detonation velocity) increases with safety (impact sensitivity and peak temperature of thermal decomposition) reducing (The HE and LSHE represent high-energy materials and low sensitive high-energy materials, respectively)

反例 I: 能量与安全性同时都有提升的一组 EM 里, E&S 矛盾并不存在。图 2 表示四个结构相似的三硝基苯能量与安全性的关系, 由图 2 可知, 从 1, 3, 5-三硝基苯(TNB)到 2, 4, 6 三硝基胺(TNA)、1, 3-二氨基-2, 4, 6-三硝基苯(DATB)以及 1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯(TATB), 它们的能量与安全性同时都有提升。从分子分解的角度看, 由于氧平衡不断变差, 反应热并未按 TNB、TNA、DATB 和 TATB 的次序严格增加(在 PBE/DNP 水平下它们的反应热分别为 206.0, 192.5, 219.7, 229.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 或 0.97, 0.88, 0.90, 0.89 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$)。然而, 通过提高晶体堆积系数和分子稳定性可提高 EM 的能量与安全性, 即, 一方面, 从 TNB 到 TNA、DATB 和 TATB, 堆积系数依次增加, 分别是 0.72, 0.74, 0.78, 0.79^[7], 密度也依次增加, 分别为 1.690, 1.773, 1.837, 1.937 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[8-11]。密度(ρ)的增加可弥补放反应热(Q)的减少而使爆速增加, 这是由于密度对爆速的影响比反应热更明显。这可以从 K-J 方程($D = 1.01(NM^{0.5}Q^{0.5})^{0.5}(1 + 1.30\rho)$)^[12]得出结论, 爆速与密度 ρ 和反应热 $Q^{0.25}$ 成正比, 显然, 密度 ρ 的影响更显著。同时, 含能晶体的堆积模式对 EM 的安全性(如撞击感度)也将产生重要的影响。已有研究^[13-15]表明, 按照面-面、波状、交叉和混合 π - π 堆积的次序, 晶体缓冲分散外界撞击能力降低。上述

提到的四种三硝基苯, 它们分别以面-面(TATB)、交叉(DATB 和 TNA)以及混合(TNB) π - π 形式堆积, 表现出缓冲撞击能力减小, 预示其撞击感度增加。另一方面, 从 TNB 到 TNA、DATB 和 TATB, 随着含有共轭 π 电子及作为氢键供体的氨基的增加, 分子稳定不断增加, 撞击感度不断降低。总之, 在这一组包括四个类似分子结构的 EM 里, 能量与安全性同时提高。

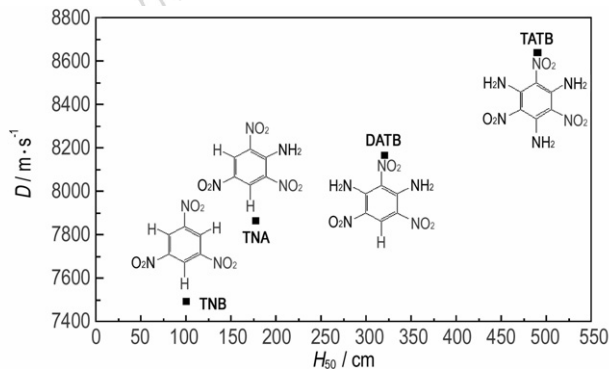


图2 能量升高伴随安全性提高的反例

Fig.2 Counter-examples showing that the energy increases with safety promoting

反例 II: 撞击感度-分子稳定性关系中经常存在例外, 预示着 E&S 矛盾也可能经常存在例外。分子稳定性是决定 EM 安全性的一个重要因素, 因此, 一些表示 EM 分子稳定性的参数就被用来同安全性相关, 这些参数包括最弱键的强度^[16]、与触发键相连基团的电荷(如含有 NO_2 和 N_3)^[17-19]、静电势^[20-21]以及 LUMO-HOMO 能隙^[22]。图 3 表示一些 EM 的 H_{50} -BDE 关系, 其中, 相对于较低 BDE 而言, DAAF(3, 3'-二氨基-4, 4'-氧化偶氮呋喃)、DAAzF(3, 3'-二氨基-4, 4'-偶氮呋喃)和 NQ(硝基胍)三种 EM 拥有异常高

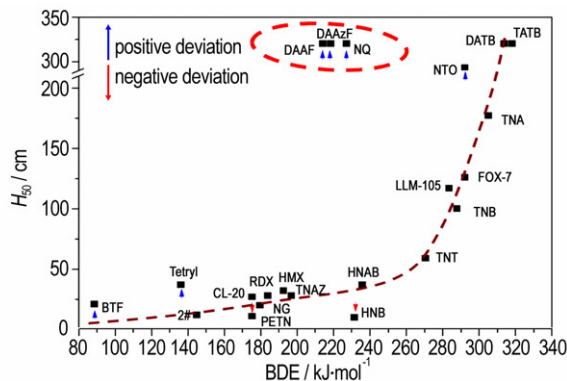


图3 撞击感度(H_{50})与引发键的解离能(BDE)间的关系
Fig.3 The relationship between the impact sensitivity (H_{50}) and the dissociation energy of the trigger bonds (BDE)

的 H_{50} (如图 3 中的虚线圈所示), 显示出它们异常低的撞击感度, 尽管它们分子稳定性一般, 即, 它们分子的稳定性与六硝基苯(HNB)差不多, 而后的撞击感度却很高^[23]。

硝基电荷 (Q_{Nitro})^[17] 是表示硝基含能分子稳定性的一个特征参量, 也可将之同 EM 的撞击感度进行关联, 如图 4 中的 H_{50} - Q_{Nitro} 关系。同样, 图 4 中的椭圆示出了反例, 即, 三种 EM 拥有很高的 H_{50} 值, 而它们的 Q_{Nitro} 却较少。TATB 的高撞击钝感的特性源于其高分子稳定性和近乎完美的面-面 π - π 堆积的晶体结构^[13-15]。对于其余的两种 EM, 它们的情形也与 TATB 类似^[13]。

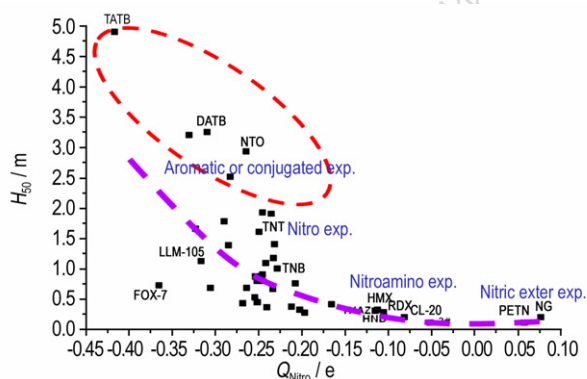


图 4 撞击感度 (H_{50}) 与硝基电荷 (Q_{Nitro}) 的关系 (红色虚线椭圆包含了几种相对于 Q_{Nitro} 而言, H_{50} 偏高的几种 EMs)

Fig.4 The relationship between the impact sensitivity (H_{50}) and nitro group charges (Q_{Nitro}) (The red dashed ellipse includes some EMs with exceptionally high H_{50} relative to their Q_{Nitro})

以含能分子稳定性指标关联撞击感度, 都会存在例外。这亦表明了感度机制的复杂性, 它与诸多因素有关, 仅考虑分子稳定性是不够的。由于 EM 的能量与安全性均可以通过分子特征来体现, 因此, E&S 矛盾中也将同样存在一些例外: 分子稳定性越高, EM 的安全性越高。然而, 这些分子稳定性-撞击感度间关系中的反例恰恰表明 E&S 矛盾仅仅是一种趋势, 而非具有严格的意义。

反例 III: 两种 EM 的不同感度往往存在不一致性, 导致很难评估 E&S 矛盾。如前所述, EM 存在多种形式的感度, 不同 EM 的不同感度的高低排序不可能是完全一致的。例如, 表 1 中, HMX 的撞击感度比 TKX-50 高 (撞击能 7 J vs. 20 J), 而 HMX 热安定性比 TKX-50 好^[24-25]。导致这种不一致性的原因可能在于: 一方面, 对于某一种 EM, 其不同形式的感度内在机制不同; 另一方面, 对于不同 EM 的同一种形式感

度的内在机制也可能存在差异。实际上, 由于多种刺激的交互作用, 一种 EM 只有在满足多种严格的感度测试后, 才能确定是否满足作为低感高能炸药 (IHE) 的要求^[26]。另外, H_{50} 与 T_p 之间也存在不一致性, 更高的 H_{50} 并不代表更高的 T_p (如图 1b 所示)。因此, 两种 EM 的不同形式感度的不一致性表明, 对于一些给定的 EM, 并无简单明了的 E&S 矛盾。

表 1 HMX 和 TKX-50 撞击感度与热稳定性的不一致性

Table 1 Inconsistency in impact sensitivity (IS) and thermal stability of HMX and TKX-50

explosives	IS/J ^[25]	T_p /°C ^[25]
HMX	7	275
TKX-50	20	221

反例 IV: 对于多晶型的 CL-20 和 HMX, 最高能量的晶型正是安全性最高的晶型, 此时, 能量与安全性共赢, 哪有所谓的 E&S 矛盾? CL-20 在通常条件下具有 β 、 γ 和 ε 这三种晶型^[27]。对同一组分的不同晶型, 它们的能量随着堆积密度的增加而增加。这就是说, CL-20 的能量是按照 γ - β -和 ε -晶型的次序增加的, 因为它们的堆积密度通常状态下依次为 1.916, 1.985, 2.044 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。而 H_{50} 实验 (2 kg 落锤) 结果表明, ε -CL-20 的撞击波感度最低, 其 H_{50} 为 53.1 cm, 高于 γ -CL-20 (36.9 cm) 和 β -CL-20 (13.5 cm)^[27]。HMX 也有与 CL-20 相似的情况。 β -HMX 是所有晶型中能量最高的, 因为它有最高的堆积密度; 同时, 它的安全性也最高^[28-29]。这种高堆积密度促成的高安全性被认为与自由体积少有关系, 自由体积越少, 分子分解越困难, 因此它的稳定性更高^[30]。有趣的是, 对于 HMX 或 CL-20 多晶型, 它们并不存在 E&S 矛盾, 而且, 能量最高的晶型, 正是安全性最高的晶型。

反例 V: 季戊四醇四硝酸酯 (PETN) 冲击感度的各向异性表明, 对于特定能量的某种含能晶体, 其感度或因冲击方向发生变化, 既然如此, E&S 矛盾有望通过晶体制备技术得到缓解。2000 年, Dick 等^[31] 报道 PETN (1 0 0) 晶面的冲击点火阈值至少是 (1 1 0) 晶面的 4 倍, 表明 (1 0 0) 晶面的冲击感度更低。这种冲击感度的各向异性之后在分子动力学模拟中得到了印证: 在相同冲击速度下, (1 1 0) 晶面的响应更强烈, 如有更快温升、压升和 NO_2 增加^[32]。这个例子中, 一种晶体具有多种感度值, 能在较大范围内变化, 此时, 很难阐述 E&S 矛盾。与此同时, 针对感度的各向异

性,可通过先进的制备以及装填技术,大大提升 EM 的安全性,这意味着 E&S 矛盾在很大程度上得到缓解。

反例 VI: 对于特定晶型的晶体,它们的能量变化范围很小,而它们的感度随着晶体品质的好坏变化显著。分子结构和分子堆积结构是材料的内在结构,是材料本征特性的根源,即,一种材料的分子结构和分子堆积结构总是不会改变的。基于这些内在结构,人们可以开发各种不同材料。比如,基于一种含能组分 HMX,通过添加不同组成及比例的添加剂可得到多种高聚物粘接炸药 (PBX),其性质性能可能发生较大范围的变化^[33-34]。除此之外,很多研究表明晶体品质(指其外形、完美度、纯度等^[26])的好坏也能够或多或少地影响 EM 的感度。例如, RDX、HMX 和 CL-20 的冲击波感度随着它们晶体表观密度增加或晶体尺寸减小有所降低,而几乎不会受到颗粒形貌的影响; HMX 孪晶会导致冲击波感度显著提高; 晶体表观密度对 RDX 和 CL-20 冲击波感度的影响较 HMX 更为明显^[35]。球形、高完美度和高纯度是降低感度或提高安全性的重要策略^[26]。上述这些研究表明,EM 晶体的感度变化范围较宽而能量水平可保持不变。

所有上述反例表明,EM 的 E&S 矛盾并不是普遍存在的。

2.3 能量与安全性的本质

如前所述,EM 能量的定义尚不是很清晰,可能指反应热、能量释放、爆炸特性或者做功能力等。实践中,通常以反应热来表示,这主要是因为便于计算获得 EM 的能量性能。实际的能量释放还与具体的反应机制密切相关,而能量释放量的多少可通过热力学循环计算获得。这就是说,爆炸反应可以被看作是在 C-J 状态下未反应的爆炸物转化为稳定产物的一个循环,C-J 状态为存在于质量、动量和能量守恒的条件下的速度最慢而稳定的爆轰波。与之相似的是,推进剂的燃爆过程是在恒温恒压下把反应物转变为稳定产物的过程。实际上,由于爆炸反应为微秒级,因此,任何时间尺度超过微秒级的反应就与爆炸反应不怎么相关了。这意味着仅有一部分能量对爆炸有贡献。因此,通过热力学循环理论来理解能量释放将忽略一个重要的问题——反应时间的尺度问题。尽管如此,爆炸产生的高压高温条件可以使得反应能够完全进行,这表明,热循环理论还是基本可行的。尽管在高温高压条件下很难知道物质的状态方程,但人们通过广泛的冲击试验得到了足够的信息,使得合理可靠的热力学模型得以使用^[5]。总之,EM 的能量可以由热力学模型来描述,而热力学模型中只需

要组成、密度和生成热,K-J 方程^[12]。

实际上,热力学通常用来描述能量性能,这需要一个前提,即,爆轰波后的热力学状态处于 Rayleigh 线(表示质量与能量守恒)和 Hugoniot 线(表示能量守恒)的交点上^[36-38]。C-J 理论表明,当 Rayleigh 线与 Hugoniot 相切时会发生稳定的爆炸,切点可以由给定产物的状态方程确定。由于产物的化学成分随着热力学状态有所变化,热力学代码能够同时解决状态变量和化学浓度的问题。例如 Becker-Kistiakowski-Wilson (BKW) EOS^[39] 和 JCZ3 (Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler/3) EOS^[40],它们变体已广泛应用于实践中,借助于这些状态方程和速率定律可以估计 EM 的能量。

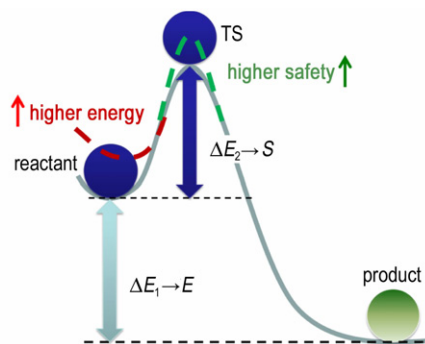


图 5 EM 的能量与安全性的实质

Fig.5 Plot showing the origin of the energy and safety of EMs

另一方面,EM 的能量特性同爆炸时的化学能释放强烈相关。简而言之,就化学能释放而言,它可以看作是反应热,这种反应热是一种状态函数并且仅仅由初始和终止状态决定,无需详细的中间步骤描述。此时,能量的变化就是化学键键能的变化,即,反应物与产物的键能差。同时,密度对 EM 的能量贡献是必须强调的。因此,广泛认为组成与密度一起决定了 EM 的能量。也就是说,对于含有相同组分和相同密度的各种含能材料,它们所含的能量近乎相同。因此,能量更具有热力学意义。这也是能够精确地预测由 CHON 或其它原子组成的 EM 的能量的根本原因。预测能量的模型总体来说数量少(如 K-J 方程、BKW 和 BLW 状态方程及其变体),但通用简单。

然而,由于 EM 的安全性与响应外界刺激的初始到终止状态具体路径强烈相关,因此更具有动力学意义。曾有研究采用 10 个以上经验公式来预测感度,因为一个公式只适用于一组特定的 EM^[41-42]。既然能量和安全性分别更具有热力学和动力学的意义,那么,E&S 矛盾就属于热力学-动力学矛盾。图 5 为 EM 能

量与安全性实质的示意图,从图 5 可以看出,EM 是一种处于动力学稳定状态而热力学不稳定状态的物质,其化学能的释放 ΔE_1 是爆炸反应热,这种反应热即为反应物和最终产物(通常含有稳定的小分子)的势能差,势能差越大, ΔE_1 越高。另一方面,只有更高的能垒(ΔE_2)才能保证 EM 更稳定。显然, ΔE_2 直接与安全性有关。因此,所谓的 E&S 矛盾可以简单视为 ΔE_1 & ΔE_2 的矛盾。

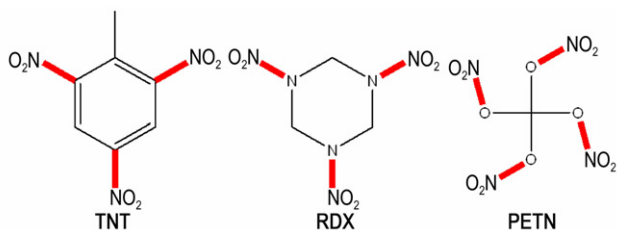


图 6 代表性的含能分子(红色键代表主要化学储能处和分子离解的始发处)

Fig.6 Representative energetic molecules (The red bond represents the main chemical energy storage places and the origin of molecular dissociation)

ΔE_1 & ΔE_2 矛盾难道真的无可避免吗?或者说这是否意味着更高的 ΔE_1 一直伴随着更低的 ΔE_2 ? 这个问题可能只有在不同结构水平上才能解释清楚。首先,在分子水平上,我们从分子的分解热与稳定性出发来探讨 ΔE_1 & ΔE_2 矛盾。原则上讲, ΔE_1 是由反应物和产物之间的键能总和之差来决定。对于给定的产物,越高的 ΔE_1 需要越小的反应物键能总和。反应物具有越小的键能总和表明反应物稳定性越差。另一方面, ΔE_2 越高,表明分子具有更高的稳定性,这就需要更稳定的反应物。因此,在分子水平上的确存在 E&S 矛盾(ΔE_1 & ΔE_2 矛盾):一方面,更高的 ΔE_1 要求反应物具有更小的键能,而更高的 ΔE_2 需要更大的键能。由图 6 可知,在 TNT、RDX 和 PETN 这三种 EM 中 C—NO₂、N—NO₂ 和 O—NO₂ 键分别为引发分子热解最弱键,其化学储能也是最大的。显然,加强这些键有助于提高 ΔE_2 而形成稳定的分子。但是,高 ΔE_1 却源于这些键低的解离能。

上述讨论表明,释放越多的化学能需要更低的分子稳定性。这就是在分子水平上的 ΔE_1 & ΔE_2 矛盾,或者 E&S 矛盾(图 7)。需要强调的是,仅仅在分子水平上才存在有这个矛盾。作为可用的含能材料,分子结构是基础,但不是全部。

同时,对于化学能释放源于产物与反应物键能和

的差值,而非单独的反应物的某一个键。通常情况下,分子稳定性是由弱键的强度来判定的。而一般情况下,能量释放越多就意味着更低的分子稳定性。

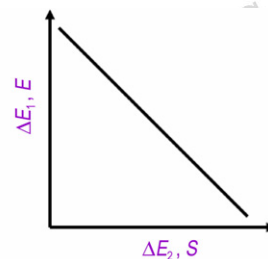


图 7 分子水平上 ΔE_1 & ΔE_2 矛盾:普通炸药的 ΔE_1 增加伴随着 ΔE_2 的减少

Fig.7 Plot showing the ΔE_1 & ΔE_2 contradiction at the level of molecule: the increase of ΔE_1 of common explosives is accompanied by a reduction of ΔE_2

3 E&S 矛盾的缓解及低感高能材料的发展策略

通常使用的 EM 具有分子、晶体和混合物的多尺度多层次结构。图 8 示出了三个尺度上的涉及到 EM 能量与安全的主要科学问题:含能分子对外界刺激响应的热力学和动力学;含能晶体的晶格堆积、形貌及其对外刺激响应的热力学和动力学;PBX 界面上的相互作用。这表明,可以在三个层次上考虑如何缓和 E&S 矛盾,目的是在一定的安全基础上增加能量。

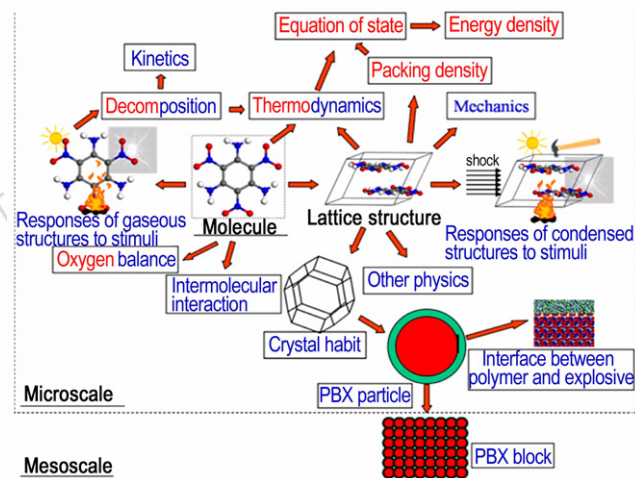


图 8 PBX 的微介观结构和能量与安全性中的主要问题

Fig.8 Micro- and meso-structures of a plastic bonded explosive (PBX) and main problems about the energy and safety

如 2.2 所述,在分子水平上,EM 存在固有的 E&S 矛盾,即,高能量源自于含能分子的低键能,而低键能必然导致分子稳定性低。需要注意的是,此处的键能

是指含能分子中所有键能之和,而含能分子稳定性很大程度上与弱键的强度相关,弱键一旦被破坏就会触发整个分子的分解。增加弱键的强度是增加分子稳定性的一种方法。例如,通过共轭作用,使得分子中的键能平均化,以克服“木桶效应”,这样可以在提高安全性的同时有效地提升能量。因此,在含能分子引入大 π 键,避免出现分子稳定性的“短板”,这是设计低感高能分子的要点。

在晶体水平上,大量的研究表明分子堆积可以影响EM的机械感度^[13-15,43-45]。而低感高能EM中的大 π 键分子的堆积方式分为4种,如图9所示。其中,面-面 π - π 堆积模式缓冲外界机械刺激的能力最强,这得益于其最小的空间位阻和牢固的层结构。如图10和图11中的分子间的氢键都是支撑层结构的主要作

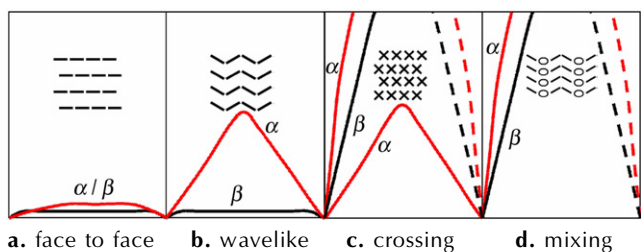


图9 四种晶体堆积中分子间/分子内势能(p)-滑移距离(d)间关系(α 和 β 分别表示沿左右和前后方向滑移)

Fig.9 Inter/intra-molecular potential energy (p)-sliding distance (d) dependences in four kinds of crystal stacking(α and β denote the sliding along right/left and front/back, respectively)

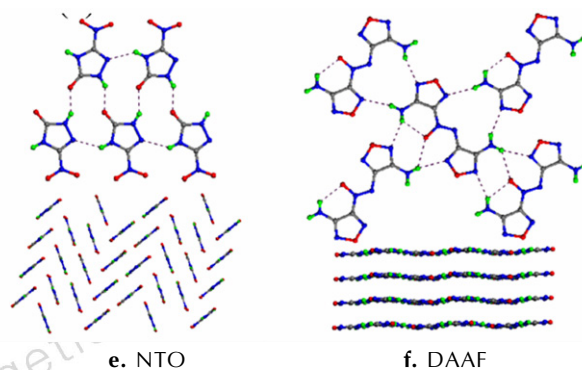
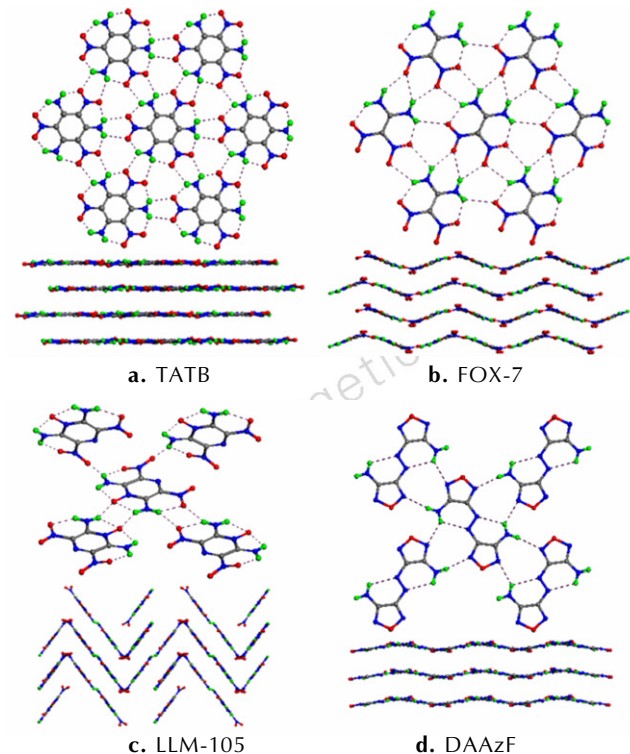


图10 典型由中性分子组成的低感高能EM层内的氢键(以紫色虚线示,上)和 π - π 堆积(下)

Fig.10 Intralayered HBs represented by purple dash (top) and π - π stacking (bottom) of typical LSHEMs composed of neutral molecules

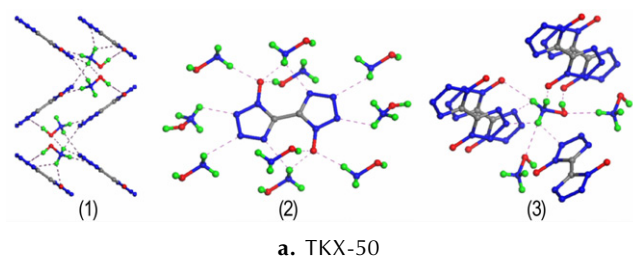


图11 低感高能离子盐中的 π - π 堆积(1)和阴(2)阳(3)离子周围的分子间氢键

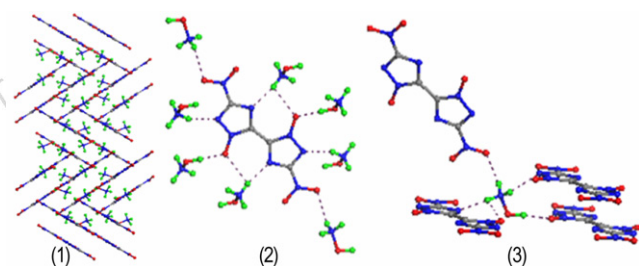


图11 低感高能离子盐中的 π - π 堆积(1)和阴(2)阳(3)离子周围的分子间氢键

Fig.11 The π - π stacking (1) and intermolecular hydrogen bonds around anions (2) and cations (3) in LSHE ion salts

用。对大量EM的分子间作用研究表明,分子间的作用与EM的能量和安全性有较强的关联性。如图12所示:强分子间氢键与 π - π 堆积似乎是低感高能EM的必备条件。需要说明的是,分子间相互作用的增强

可增加晶格能量而减少 ΔE_1 , 但撞击感度显著降低, 安全性提高。改善晶体堆积模式和增加分子间相互作用是含能材料晶体工程的一部分^[46-50]。事实上, 含能分子离子化同样也是 EM 的一种晶体工程, 通过离子化提高分子的稳定性与分子间相互作用^[51-53]。

混合 EM 是其使用的最终形式, 大量工作采用添加剂方式改善 EM 的感度和其它的性质性能^[1-2]。尽管含能配方多种多样, 但降低感度的基本原理是不变的, 即: 减低外界刺激导致分子分解的可能性, 防止热点的快速形成与长大。

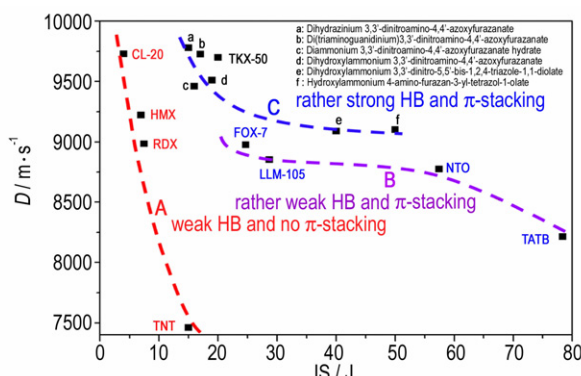


图 12 典型炸药的撞击感度 (IS) 和能量 (爆速 D)

Fig.12 Impact sensitivity (IS) and energy (shown by detonation velocity D) of typical explosives

4 结论

能量决定 EM 应用的效率, 而安全性则为 EM 应用提供保障。E&S 矛盾只是针对整个 EM 的大致的趋势, 而不是一个严格意义的关系。EM 的能量更具有热力学意义, 主要由 EM 反应的终始态决定; EM 的安全性更具动力学意义, 由 EM 响应外界刺激的具体途径决定。在分子水平上, E&S 矛盾的本质性显现得最为突出; 在晶体和混合物层次, E&S 矛盾可以得到很大程度的缓解。由于 EM 作为材料的使用都在分子水平之上, 晶体工程和复合工艺技术的发展一定给我们带来美好的前景——可望得到越来越多的低感高能材料。

参考文献:

[1] Dobratz B M, Crawford P C. LLNL Explosives Handbook: Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants[M]. California: Lawrence Livermore LAB, 1985, UCRL-52997-Change 2: 187-188.
 [2] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物理性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
 DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen. Properties of high energetic

explosives and relatives[M]. Beijing: Science Press, 1989.

[3] Zeman S, Jane S Murray, Energetic Materials, Part 2[M]. Elsevier B. V. Amsterdam, 2003: 25-52.
 [4] Dong H. Strategy for developing high energy density materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Suppl): 1-12.
 [5] Fried L E, Manaa M R, Pagoria P F, et al. Design and synthesis of energetic materials[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2001, 31(1): 291-321.
 [6] Schulz M. The end of the road for silicon? [J]. *Nature*, 1999, 399(6738): 729-730.
 [7] He X, Wei X, Ma Y, et al. Crystal packing of cubane and its nitril-derivatives; a case of the discrete dependence of packing densities on substituent quantities[J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, 19(19): 2644-2652.
 [8] Choi C S, Abel J E. The crystal structure of 1,3,5-trinitrobenzene by neutron diffraction [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1972, 28(1): 193-201.
 [9] Holden J R, Dickinson C, Bock C M. Crystal structure of 2,4,6-trinitroaniline[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1972, 76(24): 3597-3602.
 [10] Holden J R. The structure of 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene, form I [J]. *Acta Crystallographica*, 1967, 22(4): 545-550.
 [11] Hollingsworth M D, Brown M E, Santarsiero B D, et al. Template-directed synthesis of 1:1 layered complexes of α,ω -dinitriles and urea: packing efficiency versus specific functional group interactions [J]. *Chemistry of Materials*, 1994, 6(8): 1227-1244.
 [12] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-35.
 [13] Ma Y, Zhang A, Zhang C, et al. Crystal packing of low-sensitivity and high-energy explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(9): 4703-4713.
 [14] Ma Y, Zhang A, Xue X, et al. Crystal packing of impact-sensitive high-energy explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 6101-6114.
 [15] Zhang C, Wang X, Huang H. π -stacked interactions in explosive crystals: buffers against external mechanical stimuli [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8359-8365.
 [16] Murray J S, Concha M C, Politzer P. Links between surface electrostatic potentials of energetic molecules, impact sensitivities and C—NO₂/N—NO₂ bond dissociation energies [J]. *Molecular Physics*, 2009, 107(1): 89-97.
 [17] Zhang C, Shu Y, Huang Y, et al. Investigation of correlation between impact sensitivities and nitro group charges in nitro compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(18): 8978-8982.
 [18] Zhang C, Shu Y, Wang X, et al. A new method to evaluate the stability of the covalent compound: By the charges on the common atom or group [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(29): 6592-6596.
 [19] Zhang C. Investigations of correlation between nitro group charges and C-nitro bond strength, and amino group effects on C-nitro bonds in planar conjugated molecules [J]. *Chemical Physics*, 2006, 324(2): 547-555.
 [20] Owens F J, Jayasuriya K, Abrahmsen L, et al. Computational a-

- analysis of some properties associated with the nitro groups in polynitroaromatic molecules [J]. *Chemical Physics Letters*, 1985, 116(5): 434-438.
- [21] Murray J S, Lane P, Politzer P, et al. A relationship between impact sensitivity and the electrostatic potentials at the midpoints of C-NO₂ bonds in nitroaromatics [J]. *Chemical Physics Letters*, 1990, 168(2): 135-139.
- [22] Heming X. *Molecular Orbital Theory of Nitro-compound* [M], Peking: Publishing House of defense industry, 1994.
- [23] Akopyan Z A, Struchkov Y T, Dashevskii V G. Crystal and molecular structure of hexanitrobenzene [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 1966, 7(3): 385-392.
- [24] Choi C S, Boutin H P. A study of the crystal structure of β -cyclo-tetramethylene tetranitramine by neutron diffraction [J]. *Acta Crystallographica*, 2010, 26(9): 1235-1240.
- [25] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials - The synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [26] Teipel, U. *Energetic Materials* [M], Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [27] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.
- [28] Cady H H, Smith L C. Los Alamos Scientific Laboratory Report LAMS-2652 TID-4500 [R]. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1961.
- [29] Baytos J F. LASL explosive property data [M]. Univ of California Press, 1980.
- [30] Pospíšil M, Vávra P, Concha M C, et al. Sensitivity and the available free space per molecule in the unit cell [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2011, 17(10): 2569-2574.
- [31] Yoo C S, Holmes N C, Souers P C, et al. Anisotropic shock sensitivity and detonation temperature of pentaerythritol tetranitrate single crystal [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(1): 70-75.
- [32] Zybin S V, Goddard III W A, Xu P, et al. Physical mechanism of anisotropic sensitivity in pentaerythritol tetranitrate from compressive-shear reaction dynamics simulations [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(8): 081918.
- [33] Zhang C. Understanding the desensitizing mechanism of olefin in explosives versus external mechanical stimuli [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(11): 5068-5072.
- [34] Zhang C, Peng Q, Wang L, et al. Thermal sensitivity of HMX crystals and HMX-based explosives treated under various conditions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(6): 561-566.
- [35] Li H, Xu R, Kang B, et al. Influence of crystal characteristics on the shock sensitivities of RDX, HMX and CL-20 Immersed in Liquid [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(20): 203519.
- [36] Fickett W, Davis W C. *Detonation: theory and experiment* [M]. Courier Corporation, 2012.
- [37] Vaullerin M, Espagnacq A, Blaise B. Reparametrization of the BKW equation of state for the triazoles and comparison of the detonation properties of HMX, TNMA and NTO by means of ab-initio and semiempirical calculations [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23(2): 73-76.
- [38] He B, Long X, Jiang X, Wu X. Performance prediction of electrothermal chemical propellants with VLWEOS [R]. Proceedings of the Seventeenth Symposium on Explosives and Pyrotechnics. Philadelphia, 1999.
- [39] Kistiakowsky G B, Wilson E B. The prediction of detonation velocities of solid explosives [R]. Office of scientific research and development, Washington DC, Rep. OSRD-69, 1941.
- [40] Cowperthwaite M, Zwisler W H. The JCZ equations of state for detonation products and their incorporation into the TIGER code [C]// Sixth Symposium (International) on Detonation, 1976, 162.
- [41] Politzer P, Murray J S, Edward Grice M, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation [J]. *Molecular Physics*, 1997, 91(5): 923-928.
- [42] Pospíšil M, Vávra P, Concha M C, et al. A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2010, 16(5): 895-901.
- [43] Zhang C. Investigation of the slide of the single layer of the 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene crystal: sliding potential and orientation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(51): 14295-14298.
- [44] Zhang C. Computational investigation on the desensitizing mechanism of graphite in explosives versus mechanical stimuli: compression and glide [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(22): 6208-6213.
- [45] Zhang C, Cao X, Xiang B. Sandwich complex of TATB/graphene: An approach to molecular monolayers of explosives [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(51): 22684-22687.
- [46] Zhang C, Cao Y, Li H, et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal I: evaluation of the power and the safety of observed energetic cocrystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15(19): 4003-4014.
- [47] Zhang C, Xue X, Cao Y, et al. Toward low-sensitive and high-energetic co-crystal II: structural, electronic and energetic features of CL-20 polymorphs and the observed CL-20-based energetic-energetic co-crystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(26): 5905-5916.
- [48] Wei X, Zhang A, Ma Y, et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal III: thermodynamics of energetic-energetic cocrystal formation [J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17(47): 9037-9047.
- [49] Wei X, Ma Y, Long X, et al. A strategy developed from the observed energetic-energetic cocrystals of BTF: cocrystallizing and stabilizing energetic hydrogen-free molecules with hydrogenous energetic cofomer molecules [J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17(37): 7150-7159.
- [50] Ma Y, Meng L, Li H, et al. Enhancing intermolecular interactions and their anisotropy to build low-impact-sensitivity energetic crystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, 19(13): 3145-3155.
- [51] Meng L, Lu Z, Wei X, et al. Two-sided effects of strong hydrogen bonding on the stability of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(13): 2258-2267.
- [52] Meng L, Lu Z, Ma Y, et al. Enhanced Intermolecular Hydrogen Bonds Facilitating the Highly Dense Packing of Energetic Hydroxylammonium Salts [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016(12): 7231-7239.
- [53] Ma Y, He X, Meng L, et al. Ionization and separation as a strategy for significantly enhancing the thermal stability of an instable system: a case of hydroxylamine-based salts relative to pure hydroxylamine. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(47): 30933-30944.

On the Energy & Safety Contradiction of Energetic Materials and the Strategy for Developing Low-sensitive High-energetic Materials

ZHANG Chao-yang

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Energy and safety are the two most important concerns in the field of energetic materials (EMs). And it is universally believed that there exists an inevitable and inherent contradiction between them: the higher energy goes with the lower safety, i.e., the so-called energy and safety (E&S) contradiction. This article discusses the contradiction in combination with many counterexamples showing that the contradiction is not always the case. It is found that the contradiction is structure-level dependent: only on the level of molecule, the E&S contradiction appears most necessarily and remarkably as an inherent one; while, on the higher levels of crystal and mixture, the E&S contradiction can certainly be alleviated. Moreover, we think that the energy and safety of EMs are originated from a sense of more thermodynamics and a sense of more kinetics of chemical reactions, respectively, and thus the E&S contradiction is a thermodynamic-kinetic one. Accordingly, we stress again a strategy for developing EMs, i.e., the nature of increasing the energy is to increase the chemical energy stored in molecules and to enhance the molecular packing compactness; while, the principle of enhancing safety, or reducing sensitivity, is to make external stimuli more and more insufficient to ignite EMs, through crystal engineering and mixing technologies.

Key words: energetic materials; energy and safety (E&S) contradiction; explosives; high energy and low sensitivity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.001