

文章编号:1006-9941(2019)03-0230-06

温压作用下 α -DNAN的晶体结构及力学性能

李华荣,杨永林,宗和厚,于海江

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

摘要: 采用理论结合实验的方法研究了不同温度和压力条件下 α -2,4-二硝基苯甲醚(α -DNAN)晶体结构变化,探讨其应用于平面波透镜低速层的潜力。综合实验(变温X射线衍射、高压拉曼光谱)和理论计算(密度泛函理论、分子动力学)结果表明,在所考察的温度(298~358 K)和压力(0.0001~1.5 GPa)范围内 α -DNAN晶体均能稳定存在,没有发生相转移现象。热-力作用下, α -DNAN晶体的a轴方向因存在大量的 π - π 作用而最容易膨胀或压缩,b轴方向由于其较强空间位阻而最难压缩。较低压力(0.0001,0.6 GPa)时, α -DNAN晶体密度随温度升高而降低;0.2 GPa条件下,313 K时 α -DNAN晶体的密度较308 K和323 K时低,力学性能也相应较差,说明其晶体结构的变化是压力和温度协同作用的结果。

关键词: α -2,4-二硝基苯甲醚(α -DNAN);晶体结构;密度;力学性能;热-力耦合

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018132

1 引言

平面波透镜作为一种重要的爆轰元件,广泛应用于爆轰理论研究、炸药的冲击起爆、材料的高压、动力压缩及高压物理等学科领域中^[1]。以压制成型的3-硝基甲苯(TNT)为低速层的平面波透镜因其波形精度高而且稳定,于20世纪90年代开始用于实际,但是其存在机械强度差、渗油、膨胀、密度稳定性较差等问题,严重影响产品生产效率和储运。2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)感度和毒性较低,已被世界各国替代TNT作为液相载体用于铸装炸药中^[2-3],美国皮卡汀尼兵工厂、美国陆军研究所、澳大利亚国防科技局、西安近代研究所、中国工程物理研究院化工材料研究所、北京理工大学等单位正积极开展DNAN相关研究,研究的重点仍然集中在DNAN基熔铸炸药相关的配方^[4]、工

艺^[5-6]、爆轰性能^[7]、爆轰产物^[8]等,而对于DNAN单质目前关注更多的是DNAN本身及其降解产物的毒性等^[9-13],比如Hawari^[12]、Stanley等^[13]均证实DNAN及其降解产物的毒性较TNT、黑索今(RDX)小;Provatias^[14]研究了三种DNAN基熔铸炸药(ARX-4027、ARX-4028、ARX-4029)的老化特性,表明在长时间的温度循环刺激下,环境适应性比TNT基熔铸炸药好;刘瑞鹏等^[15]发现RDX为主体的高聚物粘结炸药(PBX)在高低温循环冲击过程中容易产生微裂纹,DNAN基熔铸炸药则没有变化,证明DNAN具有较好的环境适应性。常态下DNAN有 α ^[16]和 β ^[17]两种晶型,其中 α -DNAN在常温常压下热力学稳定性更好,应用更广泛。同时, α -DNAN的爆速、爆压比TNT的低,这有利于增大平面波透镜高速层与低速层的爆速差,从而减小整个平面波透镜的尺寸^[18],因此, α -DNAN有可能代替TNT作为温压型平面波透镜低速层。

内部密度均匀是炸药运用于平面波透镜低速层的关键条件之一,在温度和压力作用下 α -DNAN晶体若发生相变,将导致成型部件内部密度不均匀,进而影响产生的平面波的精度。而目前仅Takahashi^[19]等人指出 α -DNAN在173~303 K范围内没有发生相转移。因此,本研究采用理论结合实验的方法分析在压制成

收稿日期:2018-05-18;修回日期:2018-06-15

网络出版日期:2018-12-10

基金项目:中国工程物理研究院发展基金(2015B0302054);国家自然科学基金(11502251)

作者简介:李华荣(1986-),女,助理研究员,主要从事含能材料精密成型试验及理论研究。e-mail:lhryhj0219@caep.cn

通信联系人:于海江(1983-),男,助理研究员,主要从事含能材料精密装药技术研究。e-mail:yuhj@caep.cn

引用本文:李华荣,杨永林,宗和厚,等.温压作用下 α -DNAN的晶体结构及力学性能[J].含能材料,2019,27(3):230-235.LI Hua-rong, YANG Yong-lin, ZONG He-hou, et al. Crystal Structure and Mechanical Properties of α -DNAN Under Temperature-Pressure Coupling[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(3):230-235.

型的温度和压力作用下 α -DNAN 晶体结构和力学性能的变化,旨在为评判其能否用做平面波透镜低速层提供支撑。

2 理论计算与实验

2.1 实验部分

2.1.1 实验材料

α -DNAN 样品由甘肃银光化学工业集团有限公司科研所提供,批号 K-2016-10-1,纯度 99.8%。

2.1.2 结构变化测试

变温 X 射线衍射 (VTXRD) 采用中低温样品台 TTK450 精确控制实验温度;使用万特探测器,管电压 40 kV,管电流 40 mA;扫描范围 298~358 K,步长为 0.02 °C,步速为 0.2 s/step。拉曼光谱在 Renishaw 公司的 inVia 型拉曼光谱系统下完成,562.995 nm 激发,输出功率 30 mW。

2.1.3 成型性能试验

(1) 成型药柱准备:在材料试验机上压制 $\Phi 20$ mm \times 20 mm 的 α -DNAN 药柱,并让药柱自然冷却。

(2) 密度测试:采用排水法在 20 °C 的蒸馏水中测试药柱的密度,测量前将药柱置于 20 °C 的恒温间 24 h,待达到充分的热平衡后开始测试。

(3) 压缩力学性能测试:采用力学性能试验机进行抗压强度测试,抗压强度按 GJB772A-1997 方法 416.1 进行试验。

2.2 计算方法

2.2.1 密度泛函理论 (DFT) 计算

晶体结构、弹性常数及电子特性计算采用周期性平面波密度泛函理论结合模守恒赝势方法,采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 泛函^[20]处理相关势能。为考虑分子间的范德华力相互作用,应用 PBE + Grimme^[21]校正方法。DNAN 晶体在布里渊区的倒异空间格点采用 Monkhorst-Pack 方案^[22]选择 k 网格点为 $3 \times 1 \times 2$ 。基组的截断能设置为 830 eV。在保持晶体的对称性下采用 BFGS 算法^[23]优化晶胞参数和原子坐标。在对晶体进行结构优化计算的过程中,保证能量收敛标准为 5.0×10^{-6} eV \cdot atom⁻¹,原子间相互作用力低于 0.01 eV \cdot Å⁻¹,最大应力低于 0.02 GPa,原子最大位移不超过 5.0×10^{-4} Å。在弹性常数的计算过程中,每个应变模式设置为 4 步,最大应变振幅设为 0.003,能量收敛标准设为 5.0×10^{-6} eV \cdot atom⁻¹,原子间相互作用力低于 0.01 eV \cdot Å⁻¹,原子最大位移不超过 5.0×10^{-4} Å。

计算采用 Materials Studio 2017 的 CASTEP 模块^[24]。

2.2.2 分子动力学 (MD) 模拟

基于优化后的 DNAN 晶体原胞构建了 $4 \times 2 \times 2$ 超晶胞,将其置于具有周期性边界条件的周期箱里,并经分子力学优化,对优化后的模型进行分子动力学模拟,在 NPT 系综和 COMPASSII 力场^[25]下进行,力场适用性已被前期的研究工作证实。采用 Anderson^[26]方法控制温度,采用 Parrinello^[27]方法控制压力。初始速度采用 Maxwell 分布取样,velocity Verlet 算法被用于求解。范德华力和库仑力分别采用 atom-based 和 Ewald 方法计算。每次模拟持续 1000 ps 以确保温度和能量达到平衡,时间步长为 1 fs。计算采用 Materials Studio 2017 的 Forcite 模块^[24]。

3 结果与讨论

3.1 α -DNAN 晶体相结构变化

实际温压成型过程中,在温度和压力作用下,若晶体的相结构发生变化,会导致成型药柱密度不均匀。为此,首先考察了升温条件下, α -DNAN 晶体(熔点为 367~368 K)VTXRD 谱图的变化情况,如图 1 所示。由图 1 可以看出,由 298 K 升高到 358 K, α -DNAN 晶体的 VTXRD 谱图没有发生明显变化,仅是衍射峰位置的偏移,说明 α -DNAN 晶体没有发生相转变。

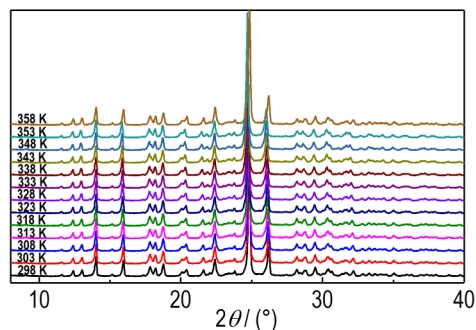


图 1 α -DNAN 晶体的变温 X 射线衍射 (VTXRD) 谱图(熔点为 367~368 K)

Fig.1 Variable temperature XRD (VTXRD) patterns of α -DNAN crystal (melting point is 367~368 K)

根据经验,实际炸药压制成型的工艺要求压力 \leq 0.2 GPa,但由于实验条件的限制,课题组仅获得了相对 α -DNAN 晶体在较高压力范围 (0.57~1.42 GPa) 内的拉曼谱图,如图 2 所示。由图 2 可见,在 0.57, 0.85, 0.93, 1.04, 1.42 GPa 压力下, α -DNAN 晶体的拉曼谱图没有发生明显变化,仅是拉曼峰位置的偏移。基于 VTXRD、高压拉曼测试的结果,以及成型实际工艺条

件, 课题组进一步采用 DFT 方法结合 MD 方法研究了压力 (0.0001~1.5 GPa) 和温度 (298~333 K) 耦合作用下 α -DNAN 晶体结构的变化。

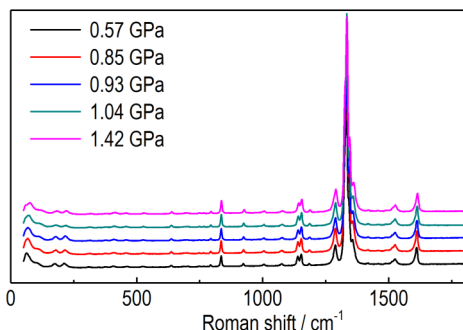


图 2 几种压力下 α -DNAN 晶体的拉曼谱图

Fig.2 Roman spectra of α -DNAN crystal under several pressure

3.2 热-力作用下 α -DNAN 晶体结构

3.2.1 不同压力下 α -DNAN 晶体结构

在常温常压下, α -DNAN 属于对称群为 $P2_1/n$ 的单斜晶系, 其晶体结构如图 3 所示^[16]。首先在单斜晶系对称性限制下, 采用 DFT 方法优化了 α -DNAN 晶体的所有原子和晶格常数。模拟得到的晶胞体积和晶格参数与文献的实验值^[16]列于表 1。由表 1 可见, 优化得到的平衡晶胞体积与基准实验值之间的差值仅为 0.42%, 且晶格参数值均与实验值大小相近, 表明本研究的计算结果与实验值吻合得很好。这说明本计算方法对 α -DNAN 晶体结构模拟的可靠性较好。

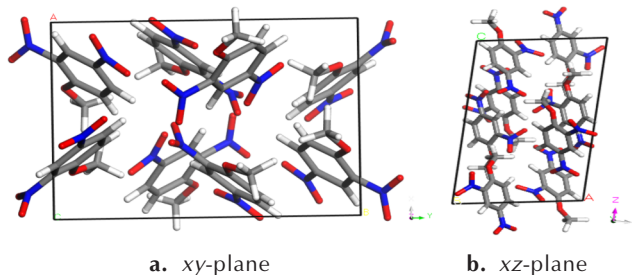


图 3 沿 xy 平面和 xz 平面观察的 α -DNAN 的晶体结构

(白色球体代表 H 原子, 红色代表 O 原子, 蓝色代表 N 原子, 灰色代表 C 原子)

Fig.3 Crystal structure of α -DNAN viewed along xy -plane and xz -plane

(The white sticks represent the H atoms, the red represent the O atoms, the blue are the N atoms, and the grey are the C atoms.)

为了进一步证实计算的可靠性, 采用上文所述的 DFT 方法和 MD 方法, 对报道较多的 β -DNAN 晶体在常压 (0.0001 GPa) 和相变压力 (0.16 GPa) 下的晶格常数进行了计算, 结果见表 2。由表 2 可见, DFT 方法和 MD 方法的计算结果均与文献^[17]报道的实验结

果较接近, 进一步说明所采用的计算方法是可信的。

表 1 计算得到 α -DNAN 晶格参数、晶胞体积 (V) 及与实验值对比

Table 1 Comparison of the values of lattice parameters, and cell volume (V) of α -DNAN obtained by calculation and the experimental ones

method	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / (^\circ)$	$V / \text{\AA}^3$
PBE(this work)	8.667	12.663	15.513	82.303	1687.17
Exp. ^[16]	8.772	12.645	15.429	81.89	1694.3

表 2 不同压力条件下 β -DNAN 晶体结构的变化

Table 2 Changes of crystal structure of β -DNAN under different pressure conditions

p / GPa	method	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / (^\circ)$
0.0001	Exp. ^[17]	3.970	13.726	15.437	91.06
	DFT	3.979	13.759	15.445	90.89
	MD	17.387	32.266	31.627	92.761
0.16	Exp. ^[17]	3.882	13.717	15.402	94.32
	DFT	3.703	14.331	15.467	95.15
	MD	18.388	27.218	31.973	94.91

Note: MD calculation was based on the optimized $4 \times 2 \times 2$ supercell of β -DNAN.

基于上述计算的 DFT 方法, 课题组在常压下优化的结构基础上, 计算了不同压力条件下 α -DNAN 结构的演化。图 4 列出了不同压力 (0.0001~1.5 GPa) 条件下 α -DNAN 晶体结构的变化。可以发现, 压力作用下, α -DNAN 晶体主要沿 a 轴和 c 轴进行压缩, 其变化率分别为 8.70% 和 3.52%。这是由于 b 轴方向的空间位阻较大 (如图 3 所示), a 轴和 c 轴方向的空间位阻小, 而 a 轴方向因存在大量的 π - π 作用而最容易压缩。此外, 整个压力范围内, 晶体的 β 角随压力的增加而增大, 总体积 V 随压力的增大而减小。结合高压拉曼

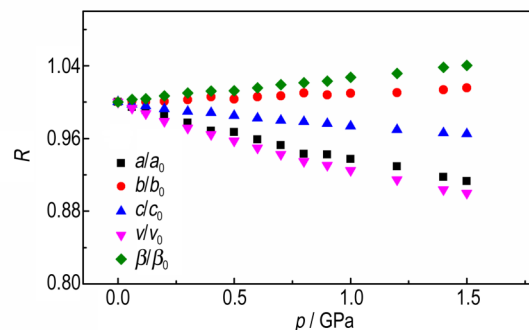


图 4 α -DNAN 晶胞参数的相对值 (R) 随压力 (p) 的变化 (DFT 计算)

Fig.4 Change of relative values of α -DNAN cell parameter (R) with pressure (p) by DFT

(0.57~1.42 GPa)的结果,说明在 0.0001~1.5 GPa 范围内, α -DNAN 没有发生晶型转变。

3.2.2 热-力作用下 α -DNAN 晶体密度

采用 MD 方法计算了不同压力和温度条件下 α -DNAN 晶体密度变化。由 α -DNAN 的密度(ρ_c)随压力(p)的变化趋势(图 5)可以看出, α -DNAN 晶体结构的变化是压力和温度协同作用的结果,相同温度条件下, α -DNAN 的晶体密度随压力的增大而升高。而在相同压力条件下,较低压力(0.0001,0.06 GPa)时,随着温度的升高,晶体密度呈膨胀趋势,温度效应起主导作用;在较高压力时(0.12,0.2 GPa),压力和温度协同效应明显,随着压力的进一步升高,压力的压缩效应起主导作用,压力在 0.2 GPa 时,各个温度下的晶体密度值较接近。

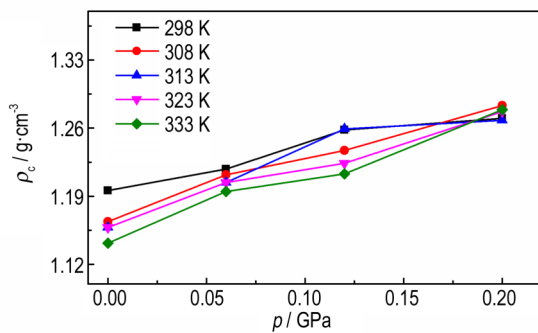


图 5 α -DNAN 的密度随压力的变化(MD 模拟)

Fig.5 Change of densities of α -DNAN with pressure by MD modeling

由于实际成型工艺的压力 ≤ 0.2 GPa,故计算了 0.2 GPa 条件下 α -DNAN 晶体的晶胞结构及密度,结果见表 3。由表 3 可见,0.2 GPa 条件下,随着温度的升高其晶体密度呈上升趋势,但是在 313 K 时,其密度反而下降。此外,随着温度的升高, α -DNAN 晶体的 a 轴和 c 轴受到较大的扰动,而 b 轴方向由于其较强的分子间相互作用下所受扰动较小,这一结果与上述不同压力下晶体结构变化情况相符。

表 4 α -DNAN 晶体在压力为 0.2 GPa 不同温度下的弹性常数(DFT 计算)

Table 4 Elastic constants C_{ij} of α -DNAN crystal at 0.2 GPa under different temperature predicted from DFT

T/K	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{55}	C_{66}	C_{35}	M_6	M_9
298	8.65	10.804	13.75	6.591	3.731	4.477	-1.226	4.277	2.334
308	7.564	12.03	15.607	6.551	3.465	5.327	-0.808	5.127	4.066
313	7.597	9.283	9.658	6.151	2.167	4.833	-2.187	4.633	0.025
323	9.694	11.773	12.097	5.966	3.585	5.174	-0.483	4.974	3.281
333	8.479	9.402	16.301	6.865	3.558	4.590	-0.967	4.39	3.859

Note: 1) C_{11} , C_{22} and C_{33} are three diagonal elements of the elastic constant matrix. 2) $M_6=C_{66}-p$, $M_9=(C_{33}-p)(C_{55}-p)-C_{55}^2$.

表 3 0.2 GPa 时不同温度下 α -DNAN 的结构及密度(MD 模拟)
Table 3 Structure and density of α -DNAN at 0.2 GPa under different temperature by MD modeling

T/K	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\rho_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
298	37.159	22.663	33.735	1.270
308	35.224	22.768	33.648	1.283
313	36.970	22.916	32.943	1.268
323	37.328	22.484	33.394	1.277
333	35.383	23.177	33.706	1.279

Note: ρ_c is the density by MD calculating.

3.3 力学性质

3.3.1 弹性常数

α -DNAN 属于分子晶体类含能材料,力学性能是其能否应用于实际的关键因素。弹性是表征材料对外界应力的机械响应的基本特性。定量研究含能材料的弹性特性对理解分子间相互作用进而分析材料硬度有至关重要的作用。弹性常数矩阵的三个对角元素 C_{11} 、 C_{22} 和 C_{33} 与三个晶轴方向的分子间相互作用强度相关。采用 DFT 方法计算了 α -DNAN 晶体的弹性常数,结果见表 4。由表 4 可见,在 0.2 GPa, 298~333 K 时, α -DNAN 晶体三个晶轴方向的弹性常数大小顺序为 $C_{33}>C_{22}>C_{11}$ 。这归因于 c 轴方向分子间相互作用最强,其次是 b 轴, a 轴方向的分子间相互作用最弱。此外,在 313 K 时,对应的 C_{11} 、 C_{22} 和 C_{33} 几乎均较其他温度的低,说明该温度下各个方向上的分子间相互作用强度较其他几种温度下的弱,即 313K 时晶体内总的分子间相互作用强度最弱。Liu^[28] 等报道了由 $M_6=C_{66}-p>0$ 及 $M_9=(C_{33}-p)(C_{55}-p)-C_{55}^2>0$ 作为单斜晶系的力学稳定性的评判标准。由表 4 可知,在 0.2 GPa, 298~333 K 时, α -DNAN 的 M_6 和 M_9 均大于 0,说明其能稳定存在。这也说明了在 0.2 GPa 条件下, α -DNAN 晶体没有发生相结构的变化,实际压制成型过程中有利于成型药柱密度的均匀性。

3.3.2 力学性能

0.2 GPa时不同温度下, α -DNAN 药柱的压缩强度及压缩模量列于表 5。采用 MD 方法计算的 0.2 GPa时不同温度下 α -DNAN 的杨氏模量(拉伸模量, E)、体积模量(K)也列于表 5。由表 5 可以看出, 体现抗压性能的压缩模量(试验值)和体积模量(计算值)随温度的变化趋势一致; 不同压力下 α -DNAN 的成型密度与 MD 计算值(表 3)变化趋势一致, 这说明试验和理论计算结果具有可靠性。同时, 计算和试验结果都表明, 0.2 GPa 压力时, 313 K 时的密度最低(表 3 和表 5), 其对应的压缩强度和压缩模量均相

对较低(表 5), 这一结果可由弹性力学常数数据分析结果(如表 4), 即 313 K 时 α -DNAN 晶体内总的分子间相互作用强度最弱, 这也体现了 α -DNAN 晶体结构的变化是温度和压力协同作用的结果。此外, 由表 5 可知, 所考察的 α -DNAN 的压缩强度和压缩模量数值仅略低于常用的高性能炸药(例如, 常压 293 K 条件下, 运用于平面波透镜高速层的高聚物粘结炸药聚奥-9159(JO 9159)的压缩强度和压缩模量分别为 30.89 MPa 和 8.23 GPa)^[29], 说明若将其运用于平面波透镜低速层, 其力学性能在理论上能满足要求。

表 5 0.2 GPa 时不同温度下 α -DNAN 的密度及力学性能

Table 5 Densities and mechanical properties of α -DNAN under different temperature at 0.2 GPa

T / K	$\rho_r / g \cdot cm^{-3}$	compressing strength / MPa	compressing modulus / GPa	Young modulus / GPa	bulk modulus / GPa
298	1.506	34.09	7.87	3.10	2.45
308	1.509	39.48	8.15	10.80	2.73
313	1.505	36.52	7.40	8.75	0.83
323	1.513	41.13	7.93	10.33	2.55
333	1.520	42.71	6.97	11.22	0.78

Note: 1) ρ_r is the density of α -DNAN with size $\Phi 20$ mm \times 20 mm by compacting in reality. 2) Compressing intension and compressing modulus were from the compressing experiment. 3) Young modulus and bulk modulus were obtained by MD modeling.

4 结论

(1) 在温度(298~358 K)和压力(0.0001~1.5 GPa)条件下, α -DNAN 没有发生晶相转变行为, 这有利于其压制成型时内部密度的均一性。计算结果表明, 在相同压力条件下, 较低压力(0.0001, 0.6 GPa)时, 随着温度的升高, 晶体密度呈膨胀趋势, 温度效应起主导作用; 在较高压力时(0.12, 0.2 GPa), 压力和温度协同效应明显, 随着压力的进一步升高, 压力的压缩效应起主导作用。计算和试验结果均表明, 0.2 GPa 条件下, 313 K 时 α -DNAN 晶体的密度较 308 K 和 323 K 时低, 力学性能也相应较差, 该现象可归因于该温度时 α -DNAN 晶体内总的分子间相互作用强度最弱, 说明其晶体结构的变化是压力和温度协同作用的结果。

(2) 0.2 GPa 时, 不同温度条件下, α -DNAN 的压缩力学性能数值仅略低于常用的高性能炸药, 若将其运用于平面波透镜低速层, 其力学性能理论上满足要求。此外, α -DNAN 的爆速、爆压比 TNT 的低, 这有利于增大平面波透镜高速层与低速层的爆速差, 从而减小整个平面波透镜的尺寸, 因此, 认为 α -DNAN 有运用于平面波透镜低速层的潜力。

参考文献:

- [1] 黄交虎, 尹锐, 黄辉. 小尺寸炸药平面波透镜界面曲线的设计[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 425-427.
HUANG Jiao-hu, YING Rui, HUANG Hui, et al. Design of interfacial curve of small-sized explosive planar wave lens[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 425-427.
- [2] 王红星, 王浩, 高杰, 等. 2, 4-二硝基苯甲醚应用基础性性能研究[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(25): 72-75.
WANG Hong-xing, WANG Hao, GAO Jie, et al. Application basic research on 2, 4-dinitroanisole[J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, 14(25): 72-75.
- [3] Ravi P, Badgujar D M, Gore G M, et al. Review on melt cast explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393-403.
- [4] Nicolich S, Niles J, Doll D, et al. Development of a novel high fragmentation/high blast melt pour explosive[C]//2003 IMEMTS (Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium), Orlando, Florida, USA, 2003.
- [5] Shen J Y, Ou C J, Zhou Z Y. Pretreatment of 2, 4-dinitroanisole (DNAN) producing wastewater using a combined zero-valent iron (ZVI) reduction and fenton oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 993-1000.
- [6] Wang D L, Xie Z Y, Sun W X, et al. Solidification simulation of melt-cast explosive under pressurization[C]//Proceedings of the 6th International Conference on Physical and Numerical Simulation of Materials Processing. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2012: 71.
- [7] Coulouarn C, Aumasson R, Lamy-Bracq P, et al. Energetic binders: DNAN vs TNT. Evaluation of melt-cast explosive

- compositions based on TNT and DNAN[C]//45th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2014.
- [8] Walsh M R, Walsh M E, Ramsey C A. Energetic residues from the detonation of IMX-104 insensitive munitions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(2): 243–250.
- [9] Kennedy A J, Poda A R, Melby N L, et al. Aquatic toxicity of photo-degraded insensitive munition 101 (IMX-101) constituents [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2017, 36(8): 2050–2057.
- [10] Kennedy A J, Lounds C D, Melby N L, et al. Development of environmental health criteria for insensitive munitions: aquatic ecotoxicological exposures using 2, 4-dinitroanisole[R]. U. S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS, 2013.
- [11] Dodard S G, Sarrazin M, Hawari J, et al. Ecotoxicological assessment of a high energetic and insensitive munitions compound: 2, 4-dinitroanisole (DNAN) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 143–150.
- [12] Hawari J, Monteil-Rivera F, Perreault N N, et al. Environmental fate of 2, 4-dinitroanisole (DNAN) and its reduced products [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 16–23.
- [13] Stanley J K, Lotufo G R, Biedenbach J M, et al. Toxicity of the conventional energetics TNT and RDX relative to new insensitive munitions constituents DNAN and NTO in *Rana pipiens* tadpoles [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2015, 34(4): 873–879.
- [14] Provatias A, Wall C. Ageing of Australian DNAN based melt-cast insensitive explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 555–561.
- [15] 刘瑞鹏, 王红星, 王浩, 等. 高低温环境对不同炸药结构影响研究 [J]. *科学技术与工程*, 2014, 14(25): 274–277.
LIU Rui-peng, WANG Hong-xing, WANG Hao, et al. Effect of environment temperature on different explosive structures [J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, 14(25): 274–277.
- [16] Nyburg S C, Faerman C H, Prasad L, et al. Structures of 2, 4-dinitroanisole and 2, 6-dinitroanisole [J]. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1987, 43(4): 686–689.
- [17] Xue G, Gong C R, Chen H Y. Crystal structure of 2, 4-dinitroanisole, $C_7H_6N_2O_5$ [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 2007, 222(3): 321–322.
- [18] Chavez D E, Harry H H, Olinger B W. An environmentally friendly baratol replacement for plane wave generator applications [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014, 32(2): 129–134.
- [19] Takahashi H, Tamura R. Low temperature phase transition induced biaxial negative thermal expansion of 2, 4-dinitroanisole [J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17(46): 8888–8896.
- [20] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 6671.
- [21] Grimme S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2004, 25(12): 1463–1473.
- [22] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188.
- [23] Pfrommer B G, Côté M, Louie S G, et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method [J]. *Journal of Computational Physics*, 1997, 131(1): 233–240.
- [24] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2005, 220(5/6): 567–570.
- [25] Gautheron F, Eyrich W, Konstantinov V, et al. Compass-II proposal [R]. Tech. Rep. CERN-SPSC-2010-014. SPSC-P-340, CERN, Geneva, 2010.
- [26] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384–2393.
- [27] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method [J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(12): 7182–7190.
- [28] Liu Q J, Zhang N C, Sun Y Y, et al. Density-functional theory study of the pressure-induced phase transition in hydronitrogen compound N_4H_4 [J]. *Physics Letters A*, 2014, 378(18–19): 1333–1335.
- [29] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 62–63.
DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen. High energetic explosives and properties [M]. Beijing: Science Press, 1989: 62–63.

Crystal Structure and Mechanical Properties of α -DNAN Under Temperature-Pressure Coupling

LI Hua-rong, YANG Yong-lin, ZONG He-hou, YU Hai-jiang

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: The change in crystal structure of α -2, 4-dinitroanisole (α -DNAN) under the different conditions of temperatures and pressures was studied by the method of combining theory and experiment, and its application potential in the low velocity layer of plane wave lens was discussed. The results of comprehensive experiments (variable temperature X-ray diffraction, high pressure Raman spectra) and theoretical calculations (density functional theory, molecular dynamics) show that the α -DNAN crystals can exist stably in the range of the studied temperatures (298–358 K) and pressures (0.0001–1.5 GPa), and the phase transition phenomenon does not occur. Under temperature-pressure coupling, the a -axis direction of the α -DNAN crystal is most easily expanded or compressed due to the large amount of π - π action. The b -axis direction is most difficult to be compressed due to its strong steric hindrance. At lower pressures (0.0001, 0.6 GPa), the density of α -DNAN crystals decreases with temperature increasing. Under the condition of 0.2 GPa, the density of α -DNAN crystals at 313 K is lower than that of at 308 K and 323 K, and the mechanical properties are also correspondingly worse, which indicates that the change of crystal structure is the result of the synergistic effect of pressure and temperature.

Key words: α -2, 4-dinitroanisole (α -DNAN); crystal structure; density; mechanical properties; temperature-pressure coupling

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018132

(责编 王艳秀)