

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-09

CL-20/MNP 共晶炸药的制备与表征

马凡¹,刘泽宁¹,宁霆曜¹,乔申²,杨宗伟²,梁金虎¹

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为降低六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的机械感度,研究采用共晶技术将CL-20与甲基硝基吡唑(MNP)的同分异构体分子1-甲基-3-硝基吡唑(3-MNP)和1-甲基-4-硝基吡唑(4-MNP)制备出共晶炸药CL-20/3-MNP(共晶化合物1)和CL-20/4-MNP(共晶化合物2)。并通过单晶X射线衍射仪(SXRD)确定单晶结构,采用差示扫描量热法(DSC)和BAM落锤撞击感度仪测试共晶的热性能和撞击感度,利用EXPLO5对其爆轰性能进行预测。结果表明共晶化合物1为三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,室温下晶体密度为 $1.707\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;共晶化合物2为正交晶系, $Pbca$ 空间群,室温下晶体密度为 $1.829\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。共晶化合物1与2熔点分别为 $113.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $147.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,比3-MNP和4-MNP分别提高了 $25.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $53.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,分解温度均高于CL-20,具有更好的热稳定性;共晶化合物1和2的撞击感度分别为 20 J 和 18 J ,有效降低CL-20(2.5 J)感度;理论爆速分别为 $8060\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $8643\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,理论爆压分别为 26.16 GPa 和 32.61 GPa ,较CL-20有所下降,其中共晶化合物2感度和爆轰性能与LLM-105(17 J , $8560\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 34.99 GPa)相当,有望作为一种新的高能低感共晶炸药。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);1-甲基-3-硝基吡唑(3-MNP);1-甲基-4-硝基吡唑(4-MNP);共晶炸药

中图分类号: TJ55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025004

0 引言

共晶^[1-3]是将两种或者两种以上的中性分子通过非共价键的形式(如范德华力、氢键和 π 堆积等)以一定比例结合在同一晶格内,形成具有特定结构和性能的多组分晶体。共晶技术可以在不改变分子结构的基础上,通过非共价键连接两种分子,从微观尺度平衡炸药的安全性能和爆轰性能,从而改变含能材料的密度、熔点、感度、爆速和爆压等理化性质^[4-8]。CL-20^[9-13]是目前综合性能最好的含能材料之一,具有高密度、高爆热和高生成焓等特点,然而,由于其安全性差,极大限制了CL-20的广泛应用^[14-15]。因此,国内外研究人员期望通过共晶技术改善CL-20感度高的问题,并制备出系列CL-20共晶炸药,如CL-20和1-甲基-2,3,4-三

硝基吡唑(MTNP)共晶炸药^[16],表明共晶技术可以有效调节CL-20的爆轰性能和安全性能。但目前合成共晶仍面临配体种类和数量太少的问题。

同分异构体是一类具有相同分子式,但化学结构不同的重要分子,可能表现出类似的相互作用,更容易与合适的炸药分子形成共晶^[17-18]。如近期报道的CL-20与1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI)、1-甲基-4,5-二硝基咪唑(4,5-MDNI)、等多硝基唑类分子共晶^[19-21]的例子,表明同分异构体分子作为共晶配体,能够提高共晶的筛选效率,增加共晶的种类和数量。且上述共晶的爆轰性能良好(爆速 $>8500\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压 $>31\text{ GPa}$),但对CL-20撞击感度提升有限。

因此,为进一步降低CL-20的机械感度,研究选择甲基硝基吡唑(MNP)的同分异构体1-甲基-3-硝基吡唑(3-MNP)和1-甲基-4-硝基吡唑(4-MNP)作为新的共晶配体设计CL-20共晶。3-MNP与4-MNP分子同属于硝基唑类化合物,能量适中,感度低并且价格低廉^[22]。通过3-MNP、4-MNP与CL-20共晶,一方面可以形成具有特定结构的新晶体,提升CL-20的安全性和热稳定性^[23];另一方面能够增加CL-20共晶数量,进

收稿日期:2025-01-06;修回日期:2025-01-24

网络出版日期:2025-01-27

基金项目:国家自然科学基金(22275175和21975233)

作者简介:马凡(2000-),男,硕士研究生,主要从事共晶含能材料实验研究。e-mail:mafano224@163.com

通信联系人:梁金虎(1987-),男,教授,主要从事多相燃烧自点火实验及理论研究。e-mail:jhliang@nuc.edu.cn

引用本文:马凡,刘泽宁,宁霆曜,等. CL-20/MNP共晶炸药的制备与表征[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025004.

MA Fan, LIU Ze-ning, NING Ting-yao, et al. Preparation and Characterization of CL-20/MNP Co-crystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2025004.

一步认识共晶结构和性能的关系,为后续高能低感共晶的设计提供指导。

采用溶剂挥发法分别制备了CL-20/3-MNP(共晶化合物1)和CL-20/4-MNP(共晶化合物2)共晶炸药,通过单晶X射线衍射仪(SXRD)确定其单晶结构,利用差示扫描量热法(DSC)和BAM落锤撞击感度仪测试共晶的热性能和机械感度,并运用EXPLO5^[24]预测了共晶的爆轰性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CL-20, 99%, AR, 辽宁庆阳化工集团公司; 3-MNP、4-MNP, 98%, AR, 上海化源世纪贸易有限公司; 无水乙醇, AR, 天津科密欧化学试剂。

分析天平(METTLER TOLEDO AL204); 磁力搅拌器(Heidolph MR Hei-MIX 5); 差示扫描量热仪(TGA/DSC, METTLER TOLEDO STAR° system), 单晶X射线衍射仪(Bruker APEX-II-CCD); 扫描电镜(SEM, 德国, Sigma-HD, Zeiss); BAM落锤撞击感度仪(BFH 12)。

1.2 CL-20/MNP共晶制备

共晶化合物1制备: 在室温(298 K)下, 将CL-20(438 mg, 1 mmol)与3-MNP(254 mg, 2 mmol)依次加入在60 mL无水乙醇中, 不断搅拌至完全溶解, 将溶液过滤后均分至四个小瓶中, 使用穿孔密封膜封口, 然后置于通风橱中缓慢挥发溶剂, 5 d后从溶剂中析出无色透明长片状炸药晶体。

共晶化合物2制备: 在室温(298 K)下, 将CL-20(438 mg, 1 mmol)与4-MNP(127 mg, 1 mmol)分别添加到60 mL无水乙醇中, 持续搅拌至溶液完全澄清, 过滤溶液并均分到四个小瓶中, 采用穿孔密封膜封口, 然后在室温下自然挥发溶剂, 6 d后从溶液中析出无色透明块状炸药晶体。

1.3 CL-20/MNP共晶结构的表征及性能测试方法

单晶结构表征: 通过Bruker APEX-II-CCD型衍射仪, 以石墨单色化的Mo-K_α射线(λ=0.071073 nm)作为射线源, 在温度为296 K下收集晶体数据, 使用OLEX2软件处理衍射数据, 使用SHELXS2软件求解单晶结构并细化, 最终得到单晶结构和晶体学数据。

热性能表征: 采用METTLER型差示扫描量热仪对CL-20、3-MNP、4-MNP、共晶化合物1和2等样品进行热性能分析, 温度区间为40~300 °C, 升温速率10 °C·min⁻¹, 氮气流速60 mL·min⁻¹, 氧化铝坩埚, 样

品质量1.0~1.5 mg。

感度测试: 撞击感度按照GB/T 21567-2008方法^[25]通过BFH 12 BAM型落锤撞击感度仪进行测量, 对CL-20、3-MNP、4-MNP、共晶化合物1和2进行撞击感度测试。对试样样品进行撞击感度测试前, 样品需在50 °C下干燥2h, 称取的每发试样药量为(20±1) mg, 温度为10~35 °C, 相对湿度不大于80%, 落锤质量为(2.500±0.005) kg, 试验次数不少于20次。

2 结果与讨论

2.1 CL-20/MNP共晶的晶体结构与相互作用力分析

采用SXRD对析出的共晶晶体做测试和表征, 解析的共晶结构数据如表1所示。

共晶化合物1晶体属于三斜晶系, 空间群为P $\bar{1}$, 单晶衍射结构见图1a, 最小非对称单元由一个CL-20分子和两个3-MNP分子组成(图1b)。晶胞参数: a=8.7159(16) Å, b=10.5478(16) Å, c=15.633(3) Å, α=88.012°, β=81.881°, γ=71.249°, 在296K时的晶体密度为1.707 g·cm⁻³。

共晶化合物2晶体属于正交晶系, 空间群为Pbca。共晶化合物2单晶衍射结构见图1b, 最小非对称单元

表1 共晶化合物1和共晶化合物2晶体结构数据

Table 1 Crystallographic data for cocrystal 1 and cocrystal 2

parameters	CL-20/3-MNP (cocrystal 1)	CL-20/4-MNP (cocrystal 2)
chemical formula	C ₁₄ H ₁₆ N ₁₈ O ₁₆	C ₁₀ H ₁₁ N ₁₅ O ₁₄
formula weight	692.4	565.3
temperature / K	296	296
stoichiometry	1:2	1:1
space group	P $\bar{1}$	Pbca
crystal system	triclinic	orthorhombic
a / Å	8.7159(16)	11.9344(12)
b / Å	10.5478(16)	10.9427(10)
c / Å	15.633(3)	31.436(3)
α / (°)	88.012	90
β / (°)	81.881	90
γ / (°)	71.249	90
V / Å ³	2	8
ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.707	1.829
V / Å ³	1347.2(4)	4105.4(7)
F(000)	708	2304
GOF	1.044	1.043
R ₁ , wR ₁ [I>2σ(I)]	0.0432, 0.0897	0.0480, 0.1171
R ₂ , wR ₂ (all data)	0.0698, 0.1045	0.0640, 0.1282

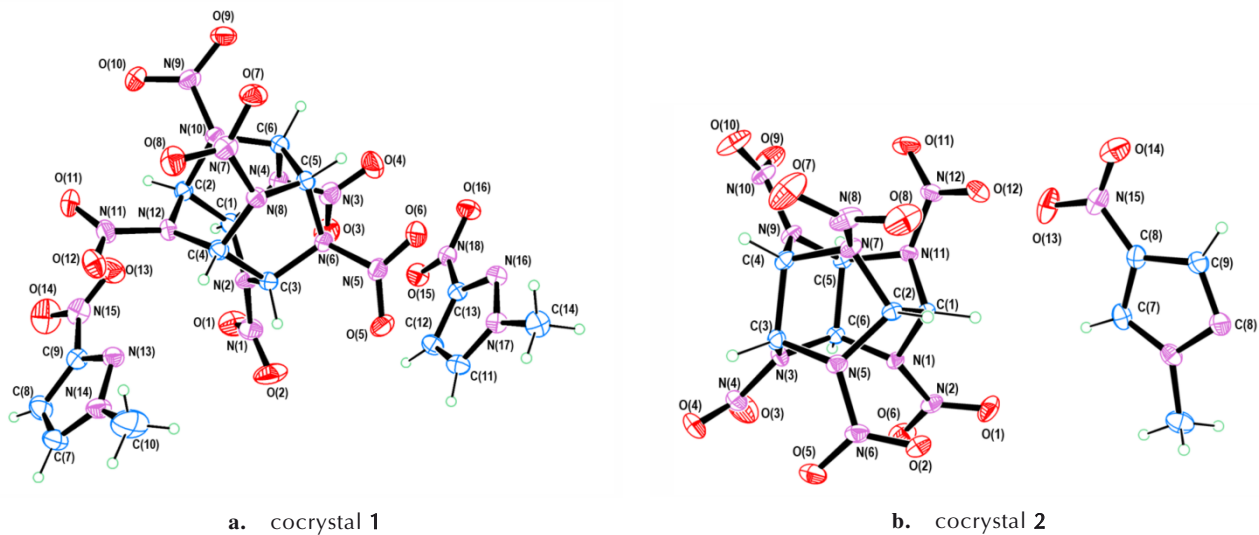


图1 共晶化合物1和2的最小不对称单元

Fig.1 Minimal asymmetrical elements of cocrystals 1 and 2

由一个CL-20分子和一个4-MNP分子组成(图2b)。晶胞参数： $a=11.9344(12)\text{ \AA}$ ， $b=10.9427(10)\text{ \AA}$ ， $c=41.436(3)\text{ \AA}$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，在296 K时的晶体密度为 $1.829\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。共晶化合物1的密度低于共晶化合物2的原因可能是大多数情况下共晶密度与纯组分按照特定比例混合的密度几乎一致^[26]，而共晶化合物1中低密度配体分子3-MNP比例高于共晶化合物2中4-MNP比例，且共晶化合物1的堆积系数(70.5%)也低于共晶化合物2(73.0%)的堆积系数，从而导致了共晶密度之间的差异。

对晶体结构分析发现，共晶化合物1呈现出“通道型”堆积方式，每一个CL-20分子均由四个3-MNP分子完全包裹(图2a)；共晶化合物2由4-MNP分子形成左右两层，中间为双层CL-20分子组成的“三明治”层状结构交叉排列(图3a)。对共晶分子结构分析可知，两种共晶分子间都存在C—H...O氢键(图2b,3b)和

C—H...N氢键(图2c,3c)，共晶化合物1中C—H...O氢键键长为 $2.663\sim 3.022\text{ \AA}$ ，C—H...N氢键键长为 2.604 \AA ；共晶化合物2中C—H...O氢键键长为 $2.600\sim 2.802\text{ \AA}$ ，C—H...N氢键键长为 2.428 \AA 。除共晶化合物2中C—H...O氢键由CL-20分子上一NO₂与4-MNP分子上一CH₃构成，其余氢键均由CL-20分子上C原子与配体分子上一NO₂和N原子之间形成。进一步通过2D指纹图谱对共晶相互作用分析^[27]，图4列出了晶体中原子相互作用排名前五的相互作用，分别是O...H、O...O、O...N、N...H和C...O相互作用。O...H和N...H相互作用在共晶化合物1中共占60.3%，在共晶化合物2中共占48.6%，表明氢键是共晶形成的主要驱动力；共晶化合物1中C...O和N...O的相互作用共占11.6%，低于共晶化合物2中16.1%，主要作用力为NO₂—NO₂相互作用；O...O相互作用的比例共晶化合物1(14.2%)低于共晶化合物2(26.1%)，

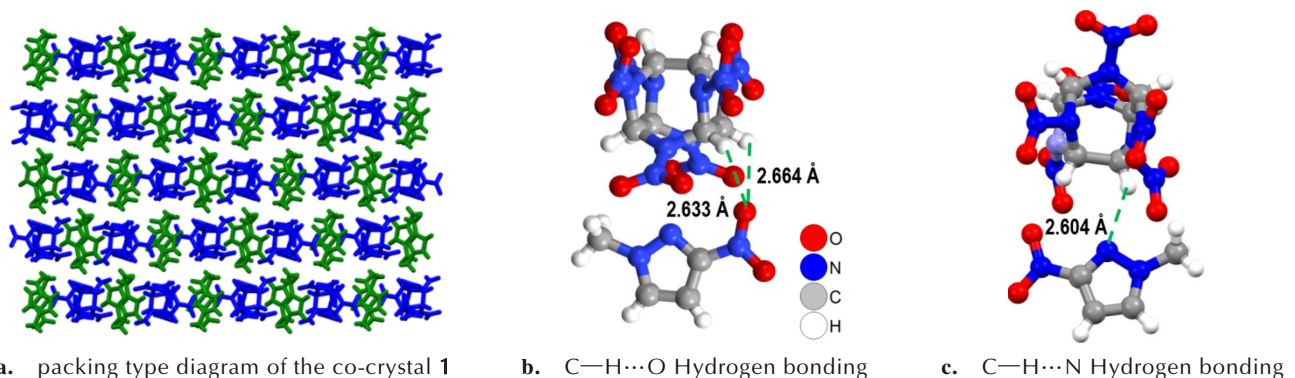


图2 共晶化合物1晶胞堆积图和氢键作用

Fig.2 Molecular packing and hydrogen bonding of the co-crystal 1

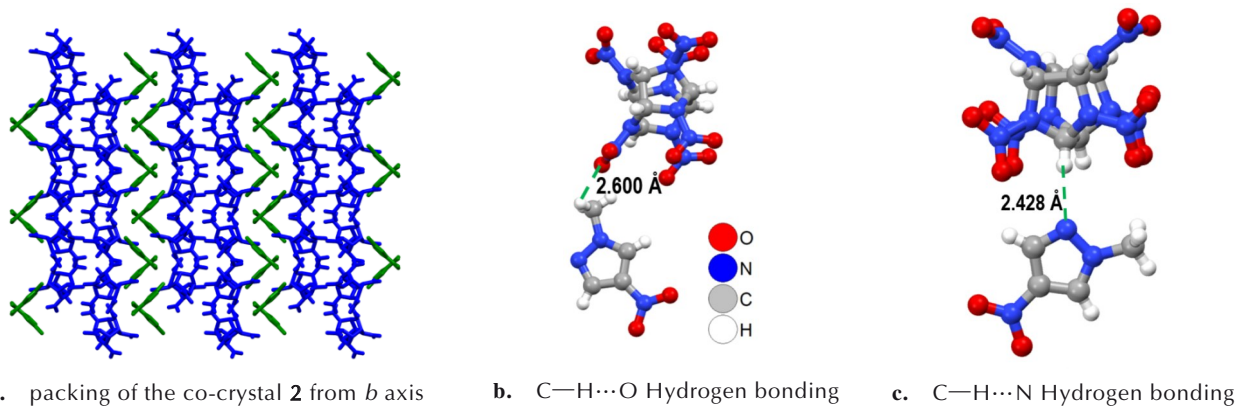


图3 共晶化合物2晶胞堆积图和氢键作用

Fig.3 Molecular packing and Hydrogen bonding of the co-crystal 2

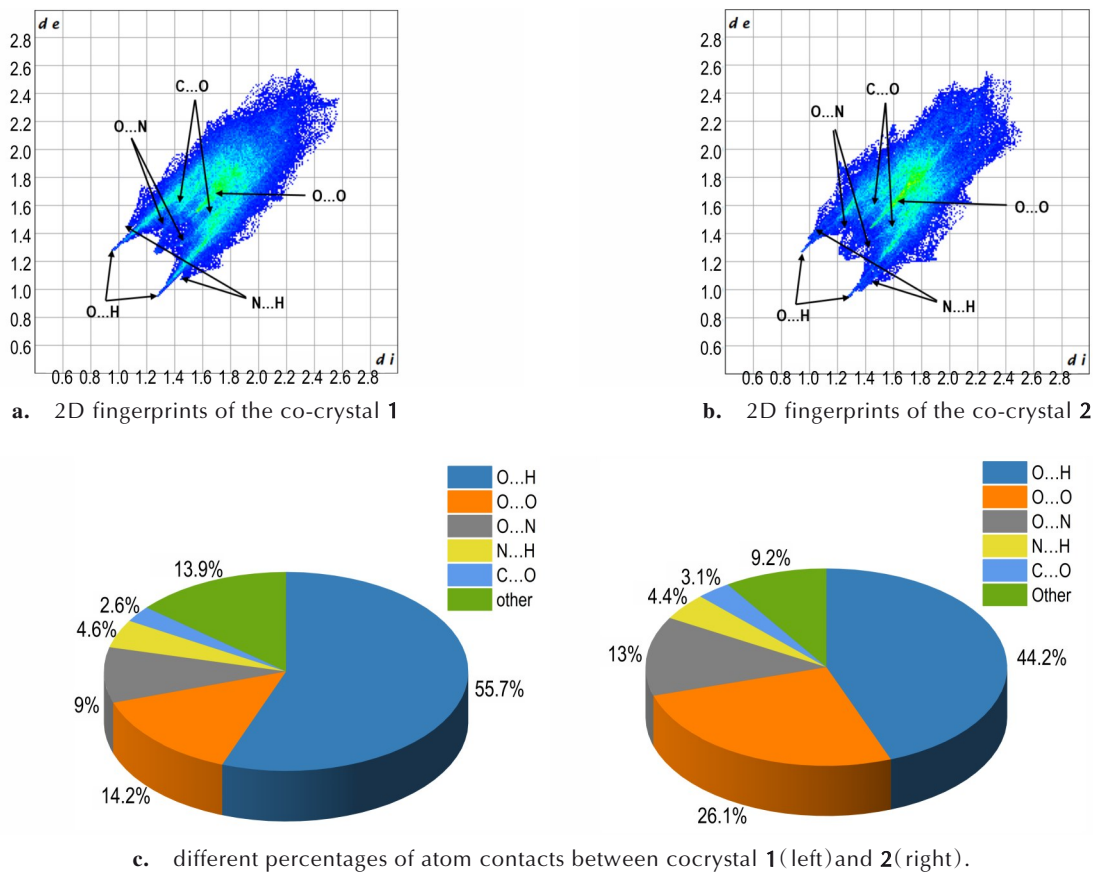


图4 共晶化合物1和2的2D指纹图谱与原子相互作用

Fig.4 2D fingerprints of the interactions with atoms for co-crystals 1 and 2

而高比例的O...O相互作用有助于共晶的紧密堆积, 可能导致共晶化合物1密度低于共晶化合物2。

2.2 CL-20/MNP共晶的热性能

CL-20、3-MNP、4-MNP、共晶化合物1和2的DSC曲线如图5所示。从图5中可以看出, 共晶和原料的DSC曲线存在明显差别。首先, 共晶化合物1在113.2 °C出现一个明显的熔化峰, 对应其熔点, 比

3-MNP(88.0 °C)提高了25.2 °C, 共晶化合物2熔点为147.2 °C, 较4-MNP(93.5 °C)提高了53.7 °C, 表明共晶出现了独特的热行为, 而共晶化合物1熔点低于共晶化合物2可能是由于共晶化合物1中3-MNP分子比例高于共晶化合物2中4-MNP分子比例, 共晶化合物1熔点更接近于3-MNP, 分子间相互作用弱于共晶化合物2, 且3-MNP熔点低于4-MNP熔点导致的; 其次,

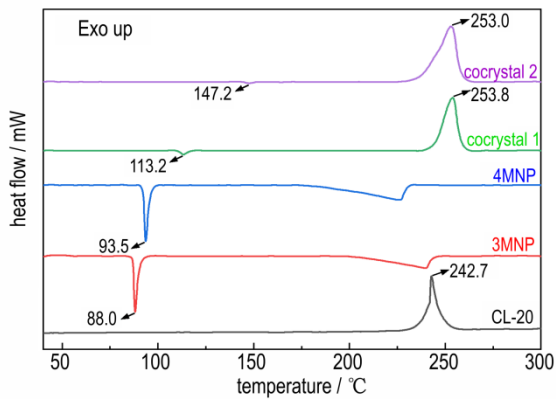


图5 CL-20、3-MNP、4-MNP、共晶化合物1和2的DSC曲线
Fig.5 DSC curves of CL-20, 3-MNP, 4-MNP, co-crystal 1 and co-crystal 2

放热分解阶段,共晶化合物1和2分别在253.8 °C和253.0 °C存在一个强而尖锐的分解峰,对应其分解温度,较CL-20(242.7 °C)分别提高了11.1 °C、10.3 °C,均表现出更好的热稳定性。共晶熔点和分解温度的改善表明通过选择不同热性能的共晶配体能够有效提升共晶的热性能。

2.3 CL-20/MNP 共晶的安全性能与爆轰性能

撞击感度是评价炸药安全性能的关键指标。采用BAM落锤进行撞击感度测试。结果以50%爆炸概率

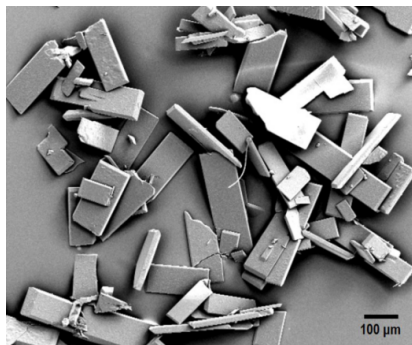
的撞击感度表示,LLM-105作为参考也被列于表2中。共晶化合物1和2的感度分别为20 J和18 J,均高于CL-20(2.5 J)和LLM-105(17 J)^[28],表明共晶有效降低了CL-20机械感度。由图6可以看出,共晶化合物1和2的晶体形貌分别为透明长片状和透明块状,平均粒径分别为196.14 μm和156.96 μm,晶体内部几乎无缺陷,表面光滑,且粒度分布均一,表明形貌和粒度对最终感度测试影响很小。因此,共晶感度显著降低的原因可能是共晶中引入了不敏感炸药组分MNP,且分

表2 原料、共晶和LLM-105的理论爆轰性能和安全性能

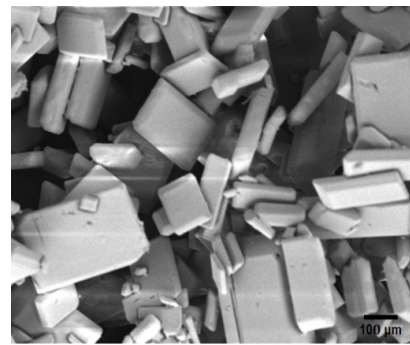
Table 2 The theoretical detonation parameters and impact sensitivity of raw materials, the cocrystals and LLM-105

explosives	ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	HOF / $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	D / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	$E_{50\%}$ / J
CL-20 ^[17]	2.040	319.890	9722	44.45	2.5
3-MNP	1.440	29.659	6642	14.25	36
4-MNP	1.440	38.742	6431	13.05	32
cocrystal 1	1.707	303.255	8060	26.16	20
cocrystal 2	1.829	286.156	8643	32.61	18
LLM-105 ^[30]	1.908	207.407	8560	34.99	17

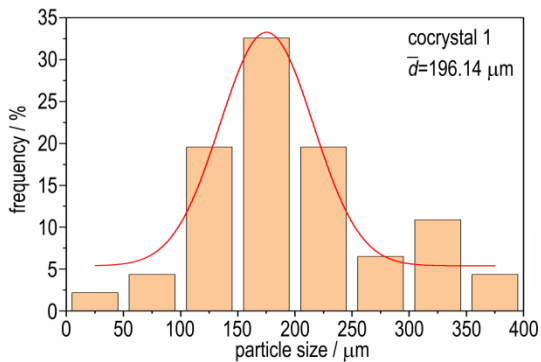
Note: ρ is the experimental density at temperature; HOF is the theoretical enthalpy of formation, D is the theoretical detonation velocity, p is the theoretical detonation pressure, $E_{50\%}$ is impact sensitivity.



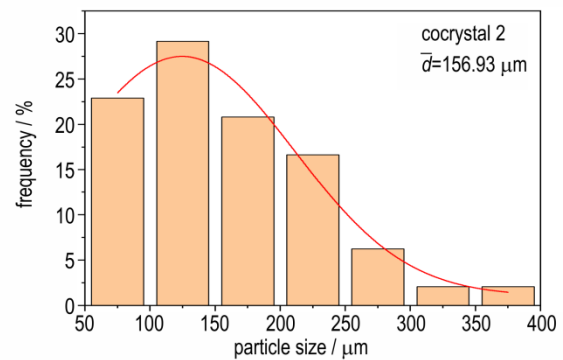
a. SEM image of the cocrystal 1



b. SEM image of the cocrystal 2



c. the particle size distribution of the co-crystal 1



d. the particle size distribution of the co-crystal 2

图6 共晶化合物1和2的扫描电镜图和粒径分布图

Fig.6 SEM images and particle size distribution of co-crystal 1 and 2

子中存在大量氢键相互作用(C—H...O和C—H...N氢键相互作用)^[29],并形成了独特的堆积模式,使晶体结构比CL-20更稳定。共晶感度之间的差异可能是因为配体分子感度、共晶中分子比例和排列方式不同引起的。首先,3-MNP分子感度低于4-MNP分子;其次,共晶化合物1中CL-20:3-MNP为1:2,而共晶化合物2中CL-20:4-MNP为1:1,共晶化合物1中不敏感组分3-MNP占比更高;最后,共晶化合物1为“通道型”堆积,晶体中CL-20分子被不敏感分子3-MNP包裹得更充分;共晶化合物2为层状堆积,晶体中存在双层CL-20分子结构,CL-20分子内接触更多,降感有限。因此,共晶化合物1感度低于共晶化合物2,也进一步表明共晶能够有效调节炸药机械感度。

采用EXPLO5对原料、共晶和LLM-105的理论爆速爆压进行预测,结果如表3所示。共晶化合物1和共晶化合物2的理论爆速爆压分别为8060 m·s⁻¹、26.16 GPa与8643 m·s⁻¹,32.61 GPa。低于CL-20(9722 m·s⁻¹,44.45 GPa)^[17],但明显高于配体3-MNP(6642 m·s⁻¹,14.25 GPa)和4-MNP(6431 m·s⁻¹,13.05 GPa)。两种共晶化合物爆速爆压之间的差异,可能是由于CL-20在两种共晶中比例不同导致的。随着CL-20在共晶化合物2中比例增加,密度增大,爆轰性能也随之增强,其中,共晶化合物2的爆轰性能与LLM-105(8560 m·s⁻¹,34.99 GPa)^[30-31]相当,有望作为一种新的高能低感共晶炸药。

3 结论

(1)采用溶剂挥发法制备出1:2 CL-20/3-MNP(共晶化合物1)和1:1 CL-20/4-MNP(共晶化合物2)两种新的共晶炸药,其中,共晶化合物1属单斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,晶体密度为1.707 g·cm⁻³;共晶化合物2属正交晶系, $Pbca$ 空间群。晶体密度为1.829 g·cm⁻³。共晶化合物1和2均通过C—H...O氢键和C—H...N氢键相互作用形成。

(2)共晶化合物1和2熔点均高于3-MNP和4-MNP,分解温度比CL-20分别提高了11.2℃和10.3℃,表现出良好的热稳定性。

(3)共晶化合物1和2的撞击感度分别为20 J和18 J,介于CL-20和配体之间,但远低于CL-20(2.5 J)。理论爆速分别为8060 m·s⁻¹和8643 m·s⁻¹,理论爆压分别为26.16 GPa和32.61 GPa,其中共晶化合物2撞击感度和爆轰性能接近于LLM-105。

参考文献:

- [1] 杨宗伟,李洪珍,刘渝,等.共晶含能材料的研究进展及发展展望[J].中国材料进展,2022,41(2):81-91+139.
YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, LIU Yu, et al. Research progress and prospect of energetic cocrystal materials[J]. *Materials Progress in China*, 2022, 41(2): 81-91+139.
- [2] BOND A D. What is a co-crystal?[J]. *CrystEngComm*, 2007, 9(9): 833-834.
- [3] 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.
- [4] LANDENBERGER K B, BOLTON O, MATZGER A J. Two Isostructural explosive cocrystals with significantly different thermodynamic stabilities[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(25): 6468-71.
- [5] ZHANG C, JIAO F, LI H. Crystal engineering for creating low sensitivity and highly energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(10): 5713-26.
- [6] LIU K, ZHANG G, LUAN J, et al. Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocrystal CL-20/DNT[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1110: 91-6.
- [7] LIU G, BU R, HUANG X, et al. Energetic cocrystallization as the most significant crystal engineering way to create new energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(2): 954-70.
- [8] BENNION J C, MATZGER A J. Development and Evolution of Energetic Cocrystals[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(7): 1699-710.
- [9] TAN Y, YANG Z, WANG H, et al. High Energy Explosive with Low Sensitivity: A New Energetic Cocrystal Based on CL-20 and 1,4-DNI[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(8): 4476-82.
- [10] 杨宗伟,张艳丽,李洪珍,等.CL-20/TNT共晶炸药的制备、结构与性能[J].含能材料,2012,20(6):674-679.
YANG Zong-wei, ZHANG Yan-li, LI Hong-zhen, et al. Preparation structure and properties of CL-20/TNT cocrystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012(6): 674-679.
- [11] 王玉平,杨宗伟,李洪珍,等.CL-20/DNB共晶炸药的制备与表征[J].含能材料,2013(4):554-555.
WANG Yu-ping, YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of CL-20/DNB cocrystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013(4): 554-555.
- [12] NAIR U R, SIVABALAN R, GORE G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations (review)[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2005, 41(2): 121-32.
- [13] GEETHA M, NAIR U R, SARWADE D B, et al. Studies on CL-20: The most powerful high energy material[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 73(3): 913-22.
- [14] YANG Z, LI H, ZHOU X, et al. Characterization and Properties of a Novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155-8.
- [15] GUO D, AN Q, ZYBIN S V, et al. The co-crystal of TNT/CL-20 leads to decreased sensitivity toward thermal decomposition from first principles based reactive molecular dynamics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10): 5409-19.
- [16] MA Q, JIANG T, CHI Y, et al. A novel multi-nitrogen 2,4,6,8,

- 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane-based energetic co-crystal with 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole as a donor: Experimental and theoretical investigations of intermolecular interactions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(10): 4165–72.
- [17] QIAO S, LI H, LIU Y, et al. Two Novel CL-20 Cocrystals with Different Performances obtained by molecular similarity combined with hydrogen bonding pairing energy: an effective strategy to design and screen energetic cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, 24(5): 1977–86.
- [18] YU Y, MIAO S, JIA K, et al. A new CL-20/1,4-DNP cocrystal explosive with good comprehensive performance [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(5).
- [19] YANG Z, WANG H, MA Y, et al. Isomeric Cocrystals of CL-20: A Promising strategy for development of high-performance explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(11): 6399–403.
- [20] 费腾, 来祺, 张文瑾, 等. CL-20 制备及晶体研究进展 [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.
- [21] LIAN P, ZHANG L, SU H, et al. A novel energetic cocrystal composed of CL-20 and 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole with high energy and low sensitivity [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 2022, 78: 133–9.
- [22] 潘永飞, 汪营磊, 赵宝东, 等. 硝基吡唑及其衍生物的合成、性能及应用研究进展 [J]. 含能材料, 2018, 26(9): 796–812.
PAN Yong-fei, WANG Ying-lei, ZHAO Bao-dong, et al. Research progress in synthesis, properties and applications of nitropyrazoles and their derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(9): 796–812.
- [23] 孙康波, 张树海, 郝永平, 等. CL-20/DMMMD 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/DMMMD Co-crystal Explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9): 790–797.
- [24] SUČESKA M J M S F. Calculation of detonation parameters by EXPLO5 computer program [J]. *Materials Science Forum*, 2004, 465–466: 325–30.
- [25] United Nations Economic Commission for Europe. Recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.
- [26] ZHANG C, CAO Y, LI H, et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal 1: evaluation of the power and the safety of observed energetic cocrystals [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(19): 4003–14.
- [27] SPACKMAN M A, JAYATILAKA D. Hirshfeld surface analysis [J]. *CrystEngComm*, 2009, 11(1): 19–32.
- [28] TAN Y, LIU Y, WANG H, et al. Different Stoichiometric Ratios Realized in energetic-energetic cocrystals based on CL-20 and 4,5-MDNI: A smart strategy to tune performance [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(6): 3826–33.
- [29] BU R, XIONG Y, WEI X, et al. Hydrogen bonding in CHON-containing energetic crystals: A review [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(10): 5981–97.
- [30] 保福成, 彭汝芳, 张朝阳, 等. 面向高通量含能分子设计筛选的三种生成焓计算方法评估 [J]. 含能材料, 2022, 30(7): 726–735.
BAO Fu-cheng, PENG Ru-fang, ZHANG Chao-yang, et al. Evaluation of three heat of formation calculation methods for high-throughput energetic molecule design and screening [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7): 726–735.
- [31] 张超, 张晓宏, 马亮, 等. LLM-105 研究新进展 [J]. 科学技术与工程, 2015, 15(023): 75–86.
ZHANG Chao, ZHANG Xiao-hong, MA Liang, et al. The new progress of 2,6-diamino-3,5-dinitro pyrazine-1-oxide [J]. *Science Technology and Engineering*, 2015, 15(023): 75–86.

Preparation and Characterization of CL-20/MNP Co-crystal

MA Fan¹, LIU Ze-ning¹, NING Ting-yao¹, QIAO Shen², YANG Zong-wei², LIANG Jin-hu¹

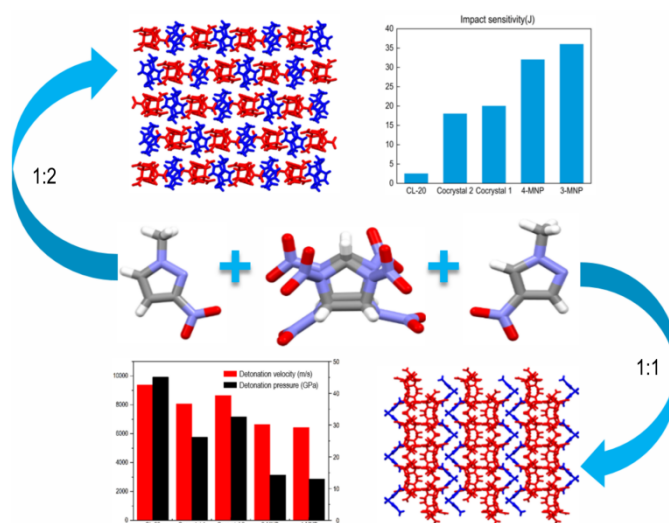
(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to reduce the mechanical sensitivity of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20), the co-crystal explosives CL-20/3-MNP (co-crystal **1**) and CL-20/4-MNP (cocrystal **2**) were prepared by cocrystal technology by combining the isomeric molecules of CL-20 and methyl-nitropyrazole (MNP): 1-methyl-3-nitropyrazole (3-MNP) and 1-methyl-4-nitropyrazole (4-MNP). The structure of the single crystal was determined by single crystal X-ray diffractometer (SXRD), and the thermal properties and impact sensitivity of the cocrystal were measured by differential scanning calorimetry (DSC) and BAM drop weight impact sensitivity instrument, and the detonation performance was predicted by EXPLO5. The results show that cocrystal **1** is a triclinic crystal system with a $P\bar{1}$ space group. Cocrystal **2** is an orthorhombic crystal system with a $Pbca$ space group. The melting points of cocrystal **1** and cocrystal **2** are 113.2 °C and 147.2 °C, respectively, which are 25.2 °C and 53.7 °C higher than those of 3-MNP and 4-MNP, respectively, and the decomposition temperature is higher than that of CL-20, which has better thermal stability, and the impact sensitivity of cocrystal **1** and cocrystal **2** is 20 J and 18 J, respectively, which effectively reduces the sensitivity of CL-20 (2.5 J). The theoretical detonation velocity is 8060 m·s⁻¹ and 8643 m·s⁻¹, and the theoretical detonation pressure is 26.16 GPa and 32.61 GPa, respectively, which are lower than those of CL-20, and the cocrystal **2** sensitivity and detonation performance are comparable to those of LLM-105 (17 J, 8560 m·s⁻¹, 34.99 GPa), which is expected to be used as a new high-energy and low-inductance cocrystal explosive.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); 1-methyl-3-nitropyrazole (3-MNP); 1-methyl-4-nitropyrazole (4-MNP); Cocrystal
CLC number: TJ55; O62 **Document code:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2025004
Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. 22275175, 21975233)

(责编: 姜梅)

图文摘要:



Two new low-sensitivity co-crystals (CL-20/3-MNP, CL-20/4-MNP) were prepared with the isomers of MNP (3-MNP, 4-MNP) and CL-20 by solvent evaporation, and the co-crystals were comprehensively characterized.