

文章编号:1006-9941(2021)07-0641-09

## 新型高密度炸药 ICM-101 的热膨胀特性

陶玉婷<sup>1,2</sup>,徐金江<sup>1</sup>,张浩斌<sup>1</sup>,杨作银<sup>2</sup>,雷 鸣<sup>2</sup>,孙 杰<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 化学学院, 计算化学研究所, 北京 100029)

**摘要:** 炸药晶体在热刺激作用下的热膨胀特性是导致混合炸药应力增加及长贮时结构损伤的重要原因之一,采用原位 X-射线粉末衍射技术研究了[2,2'-联(1,3,4-噁二唑)]-5,5'-二乙酰胺(ICM-101)的热膨胀特性,基于 Rietveld 全谱拟合结构精修原理,获得了 ICM-101 的热膨胀系数。结果表明,ICM-101 在热场作用下表现出明显的可逆各向异性热膨胀,在 30~170℃ 温度范围内晶胞参数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴和体积  $V$  的热膨胀系数分别为  $9.19 \times 10^{-5}$ 、 $-9.22 \times 10^{-6}$ 、 $5.21 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  和  $13.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,其中  $b$  轴表现出负膨胀特性。基于分子光谱技术结合理论计算方法,对 ICM-101 在不同温度下晶胞堆积结构及其与热膨胀特性的关联展开研究,认为热刺激下 ICM-101 分子的四元环结构发生压缩变形使晶胞沿着  $b$  轴方向被压缩是导致晶胞在  $b$  轴呈现线性负膨胀的重要原因,同时与其它炸药晶体热膨胀特性对比,分析了晶胞堆积对炸药晶体结构热稳定性的影响。具有较强氢键作用的层状堆积结构的炸药晶体的热膨胀各向异性更明显,其中当分子与分子间的相对夹角大于  $100^\circ$  时,层内氢键网络对层间作用影响不大,反之,则会对  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴方向产生影响,限制其热膨胀。

**关键词:** [2,2'-联(1,3,4-噁二唑)]-5,5'-二乙酰胺(ICM-101);热膨胀特性;原位 XRD;Rietveld 全谱结构精修;晶胞堆积**中图分类号:** TJ55; O64**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/CJEM2021037

### 1 引言

炸药作为武器装备的能量载体,也是制约武器装备生存能力的薄弱环节,在复杂环境下需要具备更高的结构稳定性及性能可靠性,以保障武器系统在日益复杂的作战环境下长期安全有效。而热场是含能材料最常遭遇的环境刺激,由此导致的结构热膨胀是炸药的重要结构参数<sup>[1]</sup>。炸药受温度等环境刺激影响显著,对外界刺激敏感,因此获得炸药热膨胀特性的准确数据对炸药件热性能的可靠性评估及其结构热老化研究具有重要的参考价值,并且基于热膨胀特性可获得不同温度下炸药晶体的理论密度,从而为炸药晶体品

质评估及配方设计提供重要依据<sup>[2]</sup>。X-射线衍射法对样品要求低且同时考虑了衍射峰形及峰强的影响,容易操作且具有较高的准确度,是表征热膨胀特性的重要手段。目前对常见炸药晶体如黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、三氨基三硝基苯(TATB)及 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)等的热膨胀特性已开展较多的研究<sup>[3-5]</sup>。孙杰等<sup>[6]</sup>使用 X 射线粉末衍射(XRD)对 RDX 炸药晶体进行了热膨胀系数的研究,并估算出了 30~170℃ 的温度范围内各个晶胞参数更加精确的热膨胀系数。薛超等<sup>[7]</sup>利用 XRD 研究了 HMX 各相的热膨胀,结果发现  $\beta$ -HMX 的热膨胀系数与  $\delta$ -HMX 相似,并且从 30℃ 的  $\beta$ -HMX 膨胀到 230℃ 的  $\delta$ -HMX 大约有 10.5% 的膨胀,其中约 7% 可以归因于结构重建。Thompson 等<sup>[8]</sup>发现 TATB 不可逆热膨胀的大小与其结构取向有关。李静猷等<sup>[9]</sup>利用 XRD 对 LLM-105 的热膨胀进行了研究,结果表明分子间氢键的键长随着温度的升高而增加导致了 LLM-105 的温度依赖性热膨胀。Gump 等<sup>[5]</sup>发现 LLM-105 在不同温度下沿着每

收稿日期:2021-02-09;修回日期:2021-04-02

网络出版日期:2021-05-08

基金项目:国家自然科学基金资助(21805259,21975234)

作者简介:陶玉婷(1996-),女,在读硕士,主要从事含能晶体的研究。e-mail:635953611@qq.com

通信联系人:孙杰(1972-),男,研究员,主要从事炸药改性与性能研究。e-mail:zhuoshisun@163.com

雷鸣(1972-),男,教授,主要从事计算模拟研究。

e-mail:leim@mail.buct.edu.cn

引用本文:陶玉婷,徐金江,张浩斌,等.新型高密度炸药 ICM-101 的热膨胀特性[J].含能材料,2021,29(7):641-649.

TAO Yu-ting, XU Jin-jiang, ZHANG Hao-bin, et al. Thermal Expansion Characteristic of a New Type High Energy Explosive ICM-101[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(7): 641-649.

个晶胞轴的扩张是不均匀的,  $b$ 轴显示出比  $a$ 轴或  $c$ 轴更大的膨胀趋势。蒲柳等<sup>[10]</sup>在研究 CL-20 的热膨胀特性中发现,不同晶型的晶胞堆积结构会明显影响其热膨胀特性,甚至不同晶型晶体在某些晶轴方向上由正膨胀转变为负膨胀。以上研究主要针对硝酸类的平面环形或笼形分子,而对于唑类链状炸药晶体的热膨胀特性研究还较少,例如[2,2'-联(1,3,4-噁二唑)]-5,5'-二乙酰胺(ICM-101)分子具有长链状结构且分子间存在较强氢键,如何利用平面环形分子的计算方法来研究 ICM-101 晶体的热膨胀性质具有一定困难。

ICM-101 是张文全等<sup>[11]</sup>最新构筑的能量密度能与 CL-20 相媲美的高能炸药,其室温密度可达  $1.99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,热稳定性好且爆轰性能优良,具有广阔的应用前景。虽然 ICM-101 的分子堆积方式与 TATB、LLM-105 等炸药晶体相似,都是由分子间氢键和层间  $\pi$  型相互作用构成<sup>[11]</sup>,但 ICM-101 的链状分子结构会在一定程度上影响其热膨胀特性。因此,深入研究 ICM-101 的热膨胀性质,对深入理解炸药分子结构及晶胞堆积方式对热膨胀行为的影响机制具有重要的意义。

因此,采用原位 XRD 技术并基于 Rietveld 全谱拟合结构精修原理研究了 ICM-101 在热刺激作用下晶体热膨胀特性,利用分子光谱技术结合理论计算对不同温度下晶胞堆积结构及其与热膨胀特性之间的关联展开了研究,探讨了晶体结构对其热膨胀行为的影响机制,为高能炸药晶体的结构热稳定性评估提供重要支撑。

## 2 实验部分

### 2.1 实验样品及仪器

ICM-101,中国工程物理研究院化工材料研究所提供。

美国 Thermo Electron 公司的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪;德国 Bruker 公司的 D8 Advanced X 射线粉末衍射仪;日本 HORIBA 公司的 XploRA PLUS 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪。

### 2.2 ICM-101 热膨胀特性的原位 XRD 表征

采用原位 XRD 技术对 ICM-101 样品进行表征, XRD 衍射数据通过德国 Bruker D8 Advanced 衍射仪以  $\text{Cu-K}\alpha$  为辐射源进行数据收集。使用万特一维阵列探测器,中低温原位温载样品台,管电压 40kV、管电流 40 mA,扫描范围  $5\sim 50^\circ$ ,扫描速率为  $0.02^\circ/0.2 \text{ s}$ 。原位升降温程序为:从  $30^\circ\text{C}$  开始进行第一次扫描,然后每隔  $5^\circ\text{C}$  扫描一次,每次扫描前保温 2 min,直至完成最高  $170^\circ\text{C}$  的扫描,然后再以相同的温度点及控温速

率降至  $30^\circ\text{C}$ ,整个过程的升降温速率控制在  $0.1^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

### 2.3 ICM-101 的原位红外及拉曼光谱表征

采用 KBr 压片法及透射吸收光谱模式进行原位红外光谱测试,仪器的分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描范围为  $400\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。控温程序为:以  $0.8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的恒定升温速率下从  $30^\circ\text{C}$  加热至  $170^\circ\text{C}$  再降温至  $30^\circ\text{C}$ ,每  $4^\circ\text{C}$  收集一次数据。

同样,采用显微拉曼光谱技术结合原位热台,在线表征 ICM-101 的原位显微拉曼光谱数据,制样方式为将 ICM-101 炸药粉末平铺在载玻片上放置于热台内,以  $532 \text{ nm}$  为激光光源、采用 5% 的功率、30 s 的扫描时间进行数据收集。控温程度为:在  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的恒定升温速率下从  $30^\circ\text{C}$  加热至  $170^\circ\text{C}$  再降温至  $30^\circ\text{C}$ ,每  $10^\circ\text{C}$  收集一次数据。

### 2.4 ICM-101 理论计算

采用 CrystalExplorer 软件对分子进行 Hirshfeld 表面的计算和分析<sup>[12]</sup>。在本研究中,所有 Hirshfeld 表面均采用 High(Standard)的分辨率生成。得到的每个二维指纹图的图轴显示了  $d_e$  和  $d_i$  的距离比例,其中  $d_e$  表示为 Hirshfeld 表面与外部最近的原子核的距离,  $d_i$  表示为 Hirshfeld 表面与内部最近的原子核的距离,范围为  $0.4\sim 2.6 \text{ \AA}$ 。

### 2.5 晶体结构精修策略

基于 Rietveld 原理采用 X-射线粉末衍射全谱拟合方法对 ICM-101 的 XRD 数据进行结构精修<sup>[13]</sup>,从而获得热刺激下 ICM-101 的晶胞参数变化。全谱拟合是在假设晶体结构模型和结构参数基础上提出的,结合峰形函数计算多晶衍射谱、调整结构参数与峰值参数是计算的衍射谱与实验谱相吻合,从而获得结构参数与峰值参数的方法。由于采用的是全谱拟合方法,有一定的平均作用,可减少消光和择优取向等因素,相比传统方法能更有效地处理重叠峰问题,减少强度数据误差,提升结构精修的准确性。拟合过程中基于加权图形剩余方差因子  $R_{wp}$  大小,来判断拟合结果的优劣。该计算是通过 Topas 软件完成的<sup>[14]</sup>,对于取向严重的衍射数据,通过 Preferred Orientation 进行修正,用于结构精修的 ICM-101 晶体初始结构如下: $a=6.399 \text{ \AA}$ ,  $b=8.352 \text{ \AA}$ ,  $c=16.081 \text{ \AA}$  和  $V=859.540 \text{ \AA}^3$ ,属于  $Pbca$  空间群<sup>[11]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 ICM-101 的热膨胀特性

基于原位 XRD 技术,对 ICM-101 晶体进行原位升

温及降温扫描,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,所得衍射峰与 ICM-101 单晶结构模拟的 XRD 谱图相对应,除了衍射峰向较低的  $2\theta$  角移动以外,没有观察到其它明显变化,并且随着温度的升高,峰位漂移也会增加,可以说明在该温度范围内没有发生结构转变而是出现了晶格膨胀<sup>[15]</sup>。同一组衍射峰位置向低角度方向移动,说明相应的衍射面的面间距随温度增加而增大。其中,在 ICM-101 晶体中(200)晶面的衍射峰位移最明显,在 30~170 °C 的升温过程中(200)晶面衍射峰向低角度偏移约 0.379°,当晶体降温到 30 °C 后,ICM-101 的衍射谱图与初始谱图一致,说明 ICM-101 晶体在经过一个热循环加载后,其晶胞结构可以恢复到起始状态。

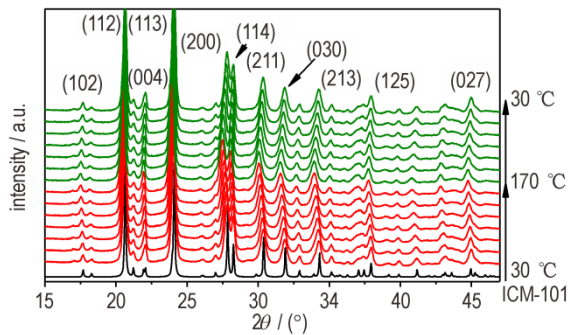


图 1 ICM-101 的原位 XRD 谱图(黑线表示 ICM-101 单晶结构模拟的 XRD 谱图,CCDC 1523415)

Fig.1 In situ XRD patterns of ICM-101 explosive (the black line represents the XRD pattern of ICM-101 simulated structure from single crystal CIF CCDC 1523415)

利用 Topas 软件对原位 XRD 图谱进行分析处理,计算得到了不同温度下 ICM-101 的晶胞参数。将精修后的晶胞参数值以温度为函数作图,并进行线性拟合,结果如图 2 所示,其中红色圆点为升温阶段的晶胞参数,蓝色圆点为降温阶段的晶胞参数。从图 2 中可以明显地观察到,  $a$  轴、 $c$  轴及晶胞体积  $V$  的参数随着温度的增加而明显增加表现为线性正膨胀,而  $b$  轴的参数随着温度的增加而明显减少表现为线性负膨胀。根据所得到的结果,对  $a$  轴、 $b$  轴、 $c$  轴进行数学计算得到线性热膨胀系数,分别为  $9.19 \times 10^{-5}$ ,  $-9.22 \times 10^{-6}$ ,  $5.21 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,具有明显的各向异性膨胀。虽然  $b$  轴表现出负膨胀的特性,但  $a$  轴和  $c$  轴的热膨胀系数的绝对值都要比  $b$  轴的热膨胀系数的绝对值大,说明  $a$  轴和  $c$  轴的正膨胀对晶胞的贡献比  $b$  轴大,因此晶胞体积表现出正膨胀的特性,其热膨胀系数大约是  $13.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,即从 30~170 °C 体积变化了约 1.9%,

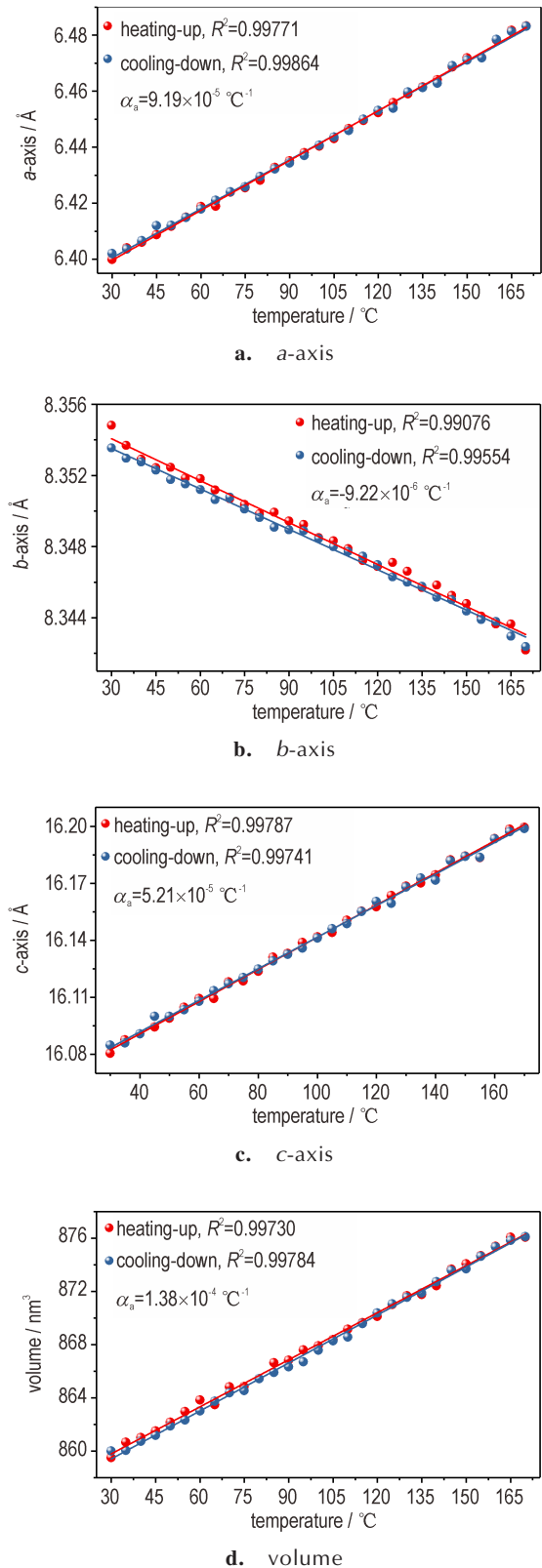


图 2 ICM-101 晶胞的热膨胀特性

Fig.2 Thermal expansion characteristic of the ICM-101 unit cell

相应的晶体的密度降低了约  $0.038 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。此外,在经过一次热循环后 ICM-101 的晶胞体积又恢复到初始位置,说明 ICM-101 属于可逆各向异性正膨胀。

从 ICM-101 晶胞堆积方式(图 3)分析可知, ICM-101 属于斜方晶系,晶体中分子之间存在氢键作用<sup>[11]</sup>。其中在  $c$  轴上堆积的分子间会形成  $\text{N}-\text{O}\cdots\text{H}$  氢键,长度约为  $2.139 \text{ \AA}$ ,在  $b$  轴上堆积的分子主要形成分子内氢键,也有部分分子间氢键,而在  $a$  轴上堆积的分子间仅有  $\pi$ - $\pi$  相互作用,如图 4 所示。由于  $c$  轴和  $b$  轴的分子间作用力比  $a$  轴强,导致  $c$  轴和  $b$  轴的热膨胀受到牵制,表现为  $a$  轴的热膨胀程度最大。还可以看出  $b$  轴的分子作用力比  $c$  轴强,使得  $b$  轴的热膨胀程度最小,甚至表现出负膨胀的特性。推断该热膨胀行为与晶胞中分子的层状排列有关,随着温度的升高使得晶体的骨架结构发生改变,在层间有滑移的趋势。在降温过程中,  $a$  轴、 $c$  轴及晶胞体积  $V$  的参数与加热前相比均增加,而  $b$  轴的参数却比加热前减少,这可能是由于滑移的 ICM-101 分子由于空间位阻难以恢复到原来的位置,使得已经缩小的  $b$  轴不能及时的恢复到原来的长度。这些晶胞参数都具有良好的相关系数( $R$ )且  $R$  值均大于  $0.995$ ,可以认为这些晶格参数随温度的变化是线性的,在这个温度范围内热膨胀系数是不变的。

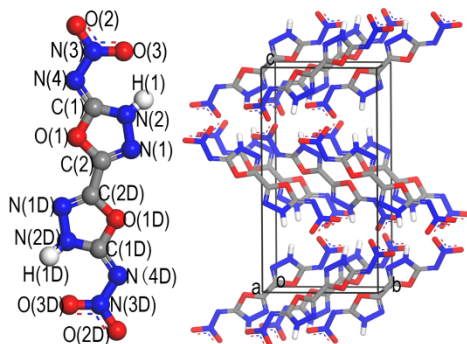


图 3 ICM-101 的分子及晶胞结构<sup>[11]</sup>

Fig.3 The molecular and unit cell structure of ICM-101<sup>[11]</sup>

从图 3 中也可以看出, ICM-101 分子包含了氢键供体(两个  $\text{N}-\text{H}$  基团)和氢键受体(两个  $\text{NO}_2$  基团),由此可以形成一个氢键网络。众所周知,当氢键形成或增强时,伸缩振动通常向低频移动,而变形振动通常向高频移动<sup>[16]</sup>。使用原位红外光谱记录了与温度相关的图谱,结果如图 5 所示。可以看出在  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  时 ICM-101 的红外光谱图与常温下 ICM-101 的红外光谱图基本一致,说明 ICM-101 未发生分解反应。在  $1600\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  的范围内主要是  $\text{NO}_2$  基团的不对称伸缩<sup>[17]</sup>,对称伸缩振动一般在  $1380\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ ,因此

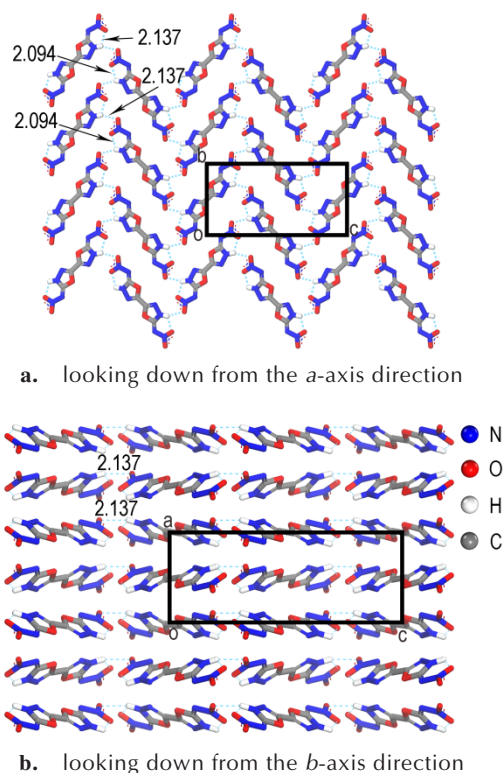


图 4 ICM-101 晶体中分子的堆积方式(单位:  $\text{\AA}$ )

Fig.4 The stacking method of molecules in ICM-101 crystal (unit:  $\text{\AA}$ )

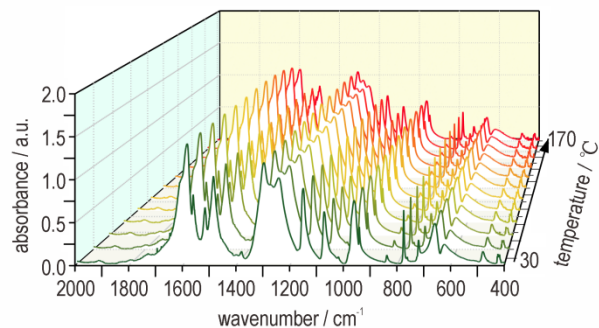


图 5 ICM-101 的原位红外光谱

Fig.5 In-situ infrared spectra of ICM-101

$1565, 1385 \text{ cm}^{-1}$  分别是  $\text{NO}_2$  基团的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰。从图 5 中可以看出,随着温度的增加,  $\text{NO}_2$  基团的不对称伸缩振动峰发生了  $2 \text{ cm}^{-1}$  的偏移,对称伸缩振动峰发生了约  $3 \text{ cm}^{-1}$  的偏移,说明氢键对这两个峰的影响较大。而杂环化合物在  $1610\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  会出现  $3\sim 4$  个振动峰<sup>[18]</sup>,并且  $1588, 1521, 1490 \text{ cm}^{-1}$  三个峰随温度的升高无明显偏移,这是因为环骨架自身较为稳定,其伸缩振动峰不受氢键影响。通过对比 LLM-105 以及 HMX 晶体的红外光谱<sup>[19-20]</sup>,可知  $1245 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{N}-\text{N}$  伸缩振动峰,  $1154, 1076 \text{ cm}^{-1}$  归属

于环上醚键(C—O—C)变形振动峰,963 cm<sup>-1</sup>是N—N反对称伸缩振动峰,661 cm<sup>-1</sup>是N—H变形振动峰。其中N—H变形振动峰随着温度的升高发生了5 cm<sup>-1</sup>的红移,这主要是因为随着温度的升高,氢键作用减弱,N—H键返回平面使共轭作用变强,导致N—H变形振动峰向低频率移动。

从 ICM-101 晶体的原位拉曼光谱(图 6)也可以看到类似的变化。图 6 中 1694 cm<sup>-1</sup>是环呼吸的拉曼振动峰,1556 cm<sup>-1</sup>归属于 O—N—O 的拉曼振动峰,1283 cm<sup>-1</sup>归属于 C—N 键的拉曼振动峰,1105 cm<sup>-1</sup>是 C—O 键的拉曼振动峰,970、990 cm<sup>-1</sup>是 C—N—N 键的伸缩拉曼振动峰,773 cm<sup>-1</sup>是 NO<sub>2</sub> 的剪切拉曼振动峰。随着温度的升高,ICM-101 分子的振动峰向低频移动,而当温度重新降温至 30 °C 时,只有 ICM-101 的 O—N—O, C—O 键和 C—N—N 键的振动峰位与升温前相比降低,说明这些键的振动频率降低,振动力常数减小,进一步说明了分子间氢键随着温度的升高而减弱。并且随着温度的升高 ICM-101 分子的键长

均有所增加,这也可能导致电子云的偏移使得拉曼的振动峰波数降低。

### 3.2 ICM-101 膨胀机理

用晶体的二维指纹图和相关的 Hirshfeld 表面分析了晶体结构中非共价相互作用随温度的变化<sup>[21-22]</sup>,结果如图 7 所示。根据 Hirshfeld 表面的定义,表面上的红色和蓝色分别表示分子间强或者弱的相互作用<sup>[23]</sup>。从图 7c 中可以看出 ICM-101 分子呈平板状,其中大多数位于边缘的红点主要表示分子间氢键(O…H 相互作用),而位于板状表面的红点表示 π-π 堆积(C…O 和 C…N 相互作用)。如图 7a 和图 7b 所示,O…H 相互作用在二维指纹图的左下角区域表现为一对尖锐的峰,并且在不同温度下占总弱相互作用的百分比基本一致(22.1%~22.2%)。但从图 7a 和图 7b 中可以看出,在 30 °C 时 O…H 相互作用的(*d<sub>i</sub>*, *d<sub>e</sub>*)=(1.18, 0.85),而在 170 °C 时(*d<sub>i</sub>*, *d<sub>e</sub>*)=(1.2, 0.87),说明氢键随着温度的升高有所减弱。此外 C…O 相互作用和 C…N 相互作用分别贡献了 8% 和 8.8% 的 Hirshfeld 表面,并且 C…O 间的距离由 30 °C 的 2.846 Å 增加到 170 °C 的 2.872 Å, C…N 间的距离也由 30 °C 的 3.011 Å 增加到 170 °C 的 3.043 Å,说明 ICM-101 的层间距离随着温度的升高而逐渐增加。其他重要的连接方式还有 N…O 相互作用,占了 Hirshfeld 表面的 29.1%~29.4%。

为了进一步解释其负膨胀机制,采用 Mercury 和 Diamond 软件对 ICM-101 分子间和分子内氢键随温度的变化进行了研究。由于 ICM-101 分子是中心对称的分子,所以在其晶体结构中只有一种分子间氢键和一种分子内氢键(如图 4a 所示),氢键分析的结果见表 2。从表 2 中可以看出,分子间氢键 N(2)—H(1)…O(2) 的电子给体和受体之间的距离随着温度的升高而逐渐增长,说明分子间氢键随着温度的升高而逐渐减弱。这可能是由于 ICM-101 的层状晶体结构,在分子受热膨胀时层间会发生滑移,从而导致分子间氢键的键长和键角均有所增加。并且 ICM-101 分子上的 NO<sub>2</sub> 基团和 N—H 键受分子间氢键的作用,与环平面存在一定的角度。因此当晶胞受热膨胀之后,分子间氢键减弱,使 NO<sub>2</sub> 基团和 N—H 键可以发生一定角度的转动促使 NO<sub>2</sub> 基团和 N—H 键与环共平面增强共轭作用,导致分子内氢键的键角有所减小。并且分子间氢键将 ICM-101 分子联系成一个四元环结构,其沿 *b* 轴方向的晶胞堆积方式如图 8a 所示。当 ICM-101 晶体受到热刺激后,分子的振动会随着温度的升高而逐渐加剧,使得分子间氢键被拉长且键角增大,导致 *b* 轴因为分

表 1 ICM-101 红外光谱特征吸收峰归属分析

Table 1 The vibration assignments for ICM-101 in the region of 3200-1000 cm<sup>-1</sup>

band / cm <sup>-1</sup>	assignments
1588	ring
1565	-NO <sub>2</sub> (ν <sub>as</sub> )
1521	ring
1489	ring
1385	-NO <sub>2</sub> (ν <sub>s</sub> )
1300	C—N(ν)
1245	N—N(ν)
1154	C—O—C(ν <sub>s</sub> )
1076	C—O—C(ν <sub>as</sub> )
661	N—H(δ)

Note: ν<sub>as</sub>=anti-symmetric stretching, ν<sub>s</sub>=symmetric stretching, ν=stretching, δ=formation.

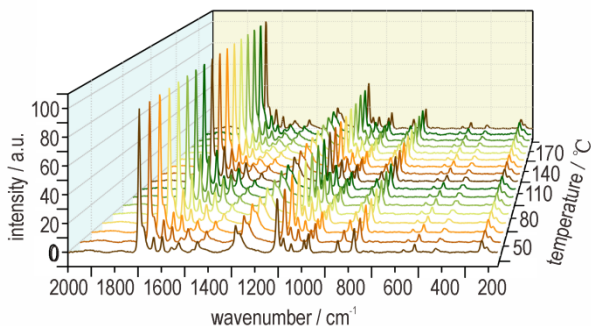
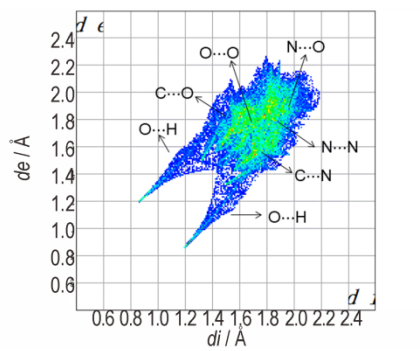
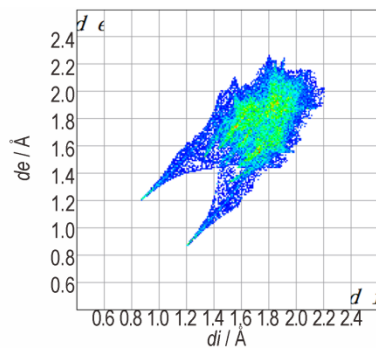


图 6 ICM-101 的原位拉曼光谱

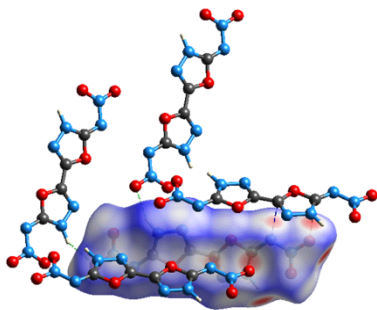
Fig.6 In-situ Raman spectra of ICM-101



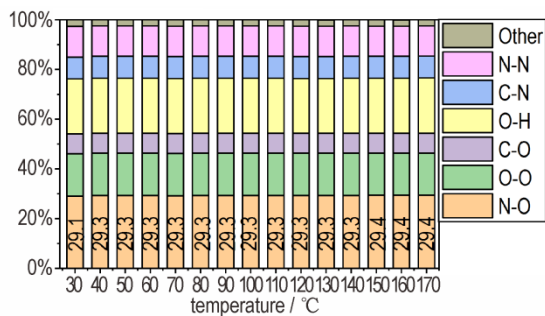
a. Hirshfeld surface of ICM-101 at 30 °C



b. Hirshfeld surface of ICM-101 at 170 °C



c. Interaction of the Hirshfeld surface of ICM-101



d. Contribution of a single atom to the percentage of Hirshfeld surface contact

图7 ICM-101 的 Hirshfeld 表面计算

Fig.7 Hirshfeld surface calculation of ICM-101

子的层间滑移发生压缩,呈现线性负膨胀,但是  $a$  轴和  $c$  轴的膨胀程度远大于  $b$  轴的压缩程度,因而 ICM-101 的晶胞体积仍然表现为线性正膨胀(如图 8a)。

表 2 不同温度下 ICM-101 晶胞中氢键变化

Table 2 Changes of hydrogen bonds in ICM-101 unit cell at different temperatures

donor-H...acceptor	$T$ /°C	D—H/Å	H...A /Å	D—A /Å	angles /(°)	
N(2)—H(1)...O(2)	30	0.938	2.137	2.994	151.379	
	40	0.938	2.138	2.996	151.385	
	50	0.939	2.139	2.997	151.392	
	60	0.940	2.141	2.999	151.396	
	70	0.940	2.142	3.001	151.408	
	80	0.940	2.142	3.002	151.418	
	90	0.941	2.143	3.004	151.425	
	100	0.941	2.145	3.005	151.436	
	110	0.942	2.146	3.007	151.442	
	120	0.942	2.147	3.008	151.452	
	130	0.943	2.148	3.010	151.459	
	140	0.943	2.148	3.011	151.468	
	150	0.944	2.150	3.013	151.472	
	160	0.945	2.151	3.015	151.479	
	170	0.945	2.152	3.016	151.489	
	N(2)—H(1)...O(3)	30	0.938	2.094	2.548	108.214
		40	0.938	2.094	2.548	108.209
50		0.939	2.094	2.549	108.203	
60		0.940	2.095	2.550	108.197	
70		0.940	2.095	2.550	108.193	
80		0.940	2.094	2.550	108.188	
90		0.941	2.095	2.550	108.181	
100		0.941	2.095	2.550	108.177	
110		0.942	2.095	2.551	108.170	
120		0.942	2.095	2.551	108.164	
130		0.943	2.095	2.551	108.158	
140		0.943	2.095	2.551	108.152	
150		0.944	2.095	2.552	108.144	
160		0.945	2.095	2.552	108.138	
170		0.945	2.095	2.552	108.131	

### 3.3 晶体堆积结构对热膨胀特性的影响

晶体堆积方式及分子间作用对炸药热膨胀特性起重要作用,特别是具有较强氢键作用的层状堆积结构炸药,由于晶体堆积的取向及相互作用差异,导致晶体的各向异性更明显。ICM-101 与典型的层状堆积炸药例如 LLM-105、TATB、FOX-7 等堆积方式类似,都具有较强氢键作用网络结构,对其热膨胀特性进行对比(表 3)。以晶胞三个晶轴中最大线膨胀系数与最小线膨胀系数之比表示各向异性程度,结果显示各向异性大小为:ICM-101>TATB>FOX-7>LLM-105> $\epsilon$ -CL-20。其中  $\epsilon$ -CL-20 属于非层状堆积结构,其热膨胀各向异

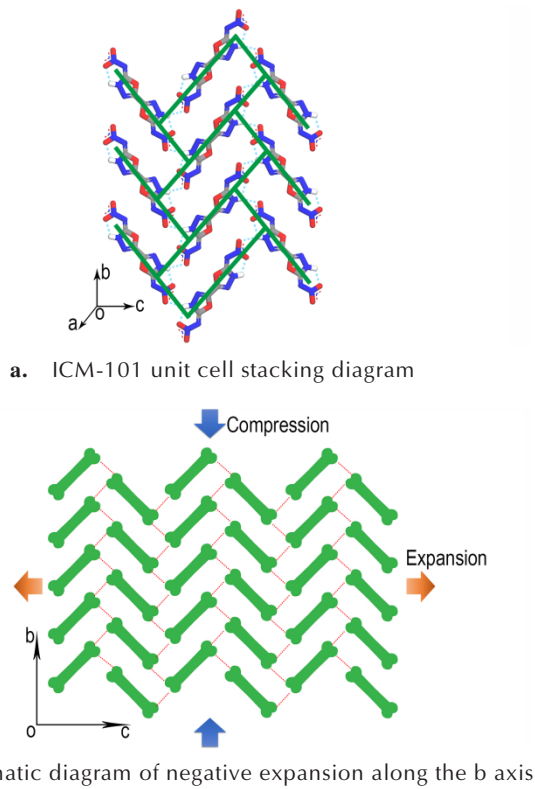


图 8 诱导作用下 ICM-101 晶胞热膨胀机理

Fig. 8 Thermal expansion mechanism of ICM-101 unit cell under induction

表 3 不同炸药晶体的热膨胀特性对比

Table 3 Comparison of thermal expansion characteristics of different explosive crystals

crystal	$\alpha_a$ / $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_b$ / $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c$ / $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_v$ / $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
ICM-101	9.19	-0.92	5.21	13.80	1.990
LLM-105	3.33	6.85	3.01	13.20	1.880
TATB	1.87	1.93	18.85	23.47	1.890
$\alpha$ -FOX-7	2.18	12.71	4.29	19.38	1.885
$\beta$ -FOX-7	0.84	16.89	3.85	21.88	1.885
$\epsilon$ -CL-20 <sup>[10]</sup>	4.95	4.91	4.40	13.50	2.044

性程度很小,接近各向同性热膨胀<sup>[10]</sup>,这是由于  $\epsilon$ -CL-20 晶胞堆积时在三个晶轴方向作用力相近导致的(见图 9)。而另外四种层状堆积结构炸药的层内主要是分子内/间氢键和非常弱的范德华力,在热诱导下,由于氢键作用导致热膨胀受制约,在氢键网络方向上的热膨胀系数也相对较小。同时,层状炸药中分子与分子之间的相对夹角也会对膨胀特性产生明显影响,例如 TATB 和 FOX-7 的分子间夹角分别约为  $180^\circ$  和  $139^\circ$ ,其层内氢键网络结构对层间作用影响不大,因此层间的热膨胀系数均较大。然而,ICM-101 和

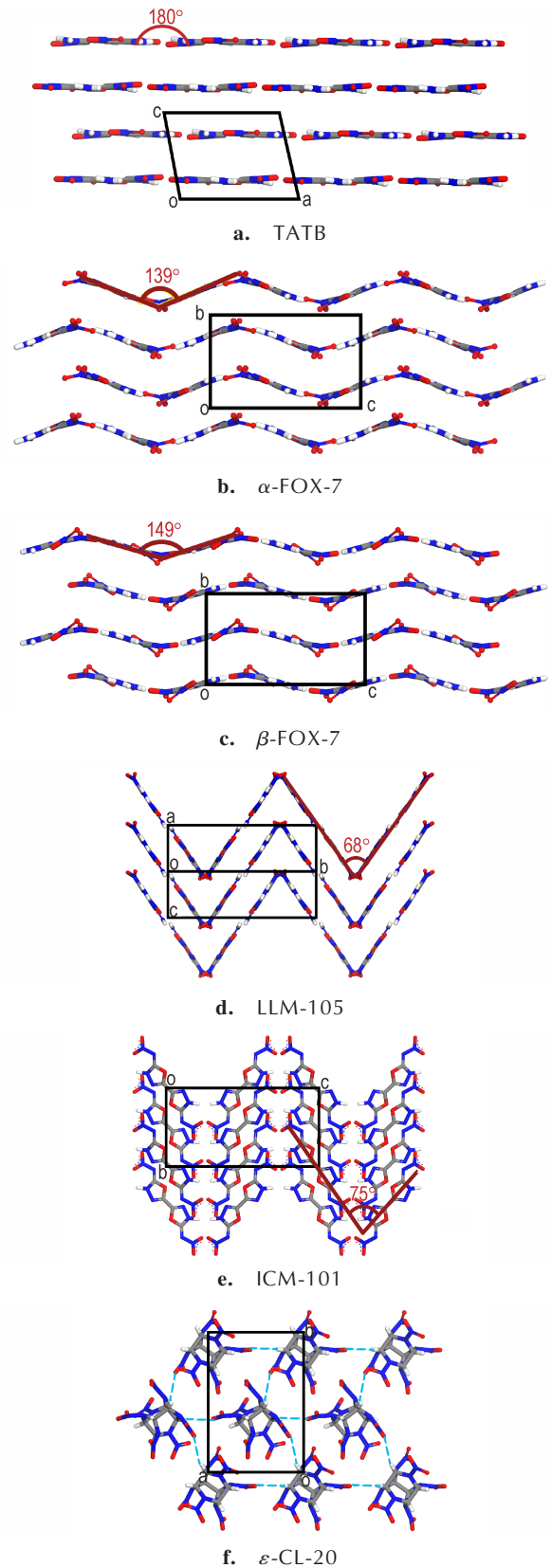


图 9 不同炸药的晶胞堆积结构对比

Fig. 9 Comparison of cell stacking structures of different explosives

LLM-105的波浪堆积结构中分子间夹角均较小,分别为 $75^\circ$ 和 $68^\circ$ ,其氢键网络结构对 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴方向均产生了影响,使得层间的热膨胀系数均小于TATB和FOX-7。并且ICM-101堆积结构及氢键网络的特殊性,使得其在 $b$ 轴方向出现了负膨胀,说明晶胞堆积方式、分子间作用、分子相对夹角均为会炸药的热膨胀特性产生明显影响。

## 4 结论

(1)采用原位XRD技术并基于Rietveld全谱拟合结构精修原理,获得了新型高能量密度炸药ICM-101晶体的热膨胀特性。结果表明ICM-101晶体表现为可逆各向异性膨胀,其中 $b$ 轴表现出负膨胀的特性,且其热膨胀系数的绝对值最小。

(2)通过对分子间作用力的分析解释了ICM-101晶胞中 $b$ 轴发生负膨胀的机理。结果表明,分子间氢键将ICM-101分子相互联系形成一个四元环结构,当晶体受热膨胀时,分子间氢键的键长增长,键角增加,促使四元环结构压缩变形,导致晶胞沿 $b$ 轴方向收缩表现出线性负膨胀的特性。

(3)将ICM-101与典型的层状堆积炸药相比,结果发现具有较强氢键作用的层状堆积结构的炸药晶体,由于其晶体堆积的取向和相互作用的差异,导致炸药晶体热膨胀的各向异性更明显。并且当层状炸药中分子与分子间相对夹角较大时,层间的热膨胀系数均较大,而当相对夹角较小时,氢键网络结构对晶体的 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴均产生了影响,导致其热膨胀收到约束。因此从分子堆积结构角度揭示了层状堆积炸药热膨胀的共性以及由于氢键网络结构不同导致的膨胀差异性,对深入掌握炸药分子结构及晶胞堆积方式对热膨胀的作用机制有重要参考价值。

### 参考文献:

- [1] Miller W, Smith C, Mackenzie D, et al. Negative thermal expansion: a review[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(20): 5441-5451.
- [2] 孙杰,张浩斌,舒小燕,等. X射线粉末衍射测定炸药晶体的线膨胀系数和理论密度[J]. *含能材料*, 2010, 18(5): 510-513. SUN Jie, ZHANG Haobing, SHU Xiao-yan, et al. Measurement of CTE and theoretical density of explosive crystal by XRD[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 510-513
- [3] Agrawal P, Rice B, Zheng L, et al. Molecular dynamics simulations of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-s-triazine (RDX) using a combined sorescu-rice-thompson AMBER force field[J]. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2006, 110(51): 26185-26188.
- [4] Cady H. Coefficient of thermal expansion of pentaerythritol tetranitrate and hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazine (RDX) [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1972, 17(3): 369-371.
- [5] Gump J, Stoltz C, Mason B, et al. Equations of state of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(7): 073523-073530.
- [6] Sun J, Shu X, Liu Y, et al. Investigation on the thermal expansion and theoretical density of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(4): 341-346.
- [7] Xue C, Sun J, Kang B, et al. The  $\beta$ - $\delta$ -Phase transition and thermal expansion of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetra-zocine[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 333-338.
- [8] Thompson D, Schwarz R, Brown G, et al. Time-evolution of TATB-based irreversible thermal expansion (ratchet growth) [J]. *Propellants*, 2015, 40(4): 558-565.
- [9] Li J, Zhang H, Wen M, et al. The temperature-dependent thermal expansion of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide effected by hydrogen bond network relaxation[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(2): 170-182.
- [10] Pu L, Xu J-J, Liu X-F, et al. Investigation on the thermal expansion of four polymorphs of crystalline CL-20[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(2): 205-215.
- [11] Zhang W, Zhang J, Mucong D, et al. A promising high-energy-density material[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-7.
- [12] Turner M J, McKinnon J J, Wolff S K, et al. Crystal Explorer 17.5 [CP]. University of Western Australia, Perth, Australia, 2017.
- [13] Rietveld H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structure[J]. *Journal of Applied Crystallography* 1969, 2(2): 65-71.
- [14] Evans J. Topas V5.0[CP]. Coelho Software, Brisbane, Australia, 2012.
- [15] Miller G, Garroway A. A review of the crystal structures of common explosives. part I: RDX, HMX, TNT, PETN, and tetryl[R]. ADA396646, 2001.
- [16] Silverstein R M, Webster F X. Spectrometric identification of organic compounds[M]. John Wiley & Sons, 2006: 71-108.
- [17] Richenbacher M, Popp J. Challenges in molecular structure determination[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2012: 96-97.
- [18] 翁师甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 292-293. WENG Shi-fu. Fourier translation infrared sprctroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 292-293
- [19] 李静猷,张浩斌,徐金江,等. 变温红外光谱法研究LLM-105红外峰归属[J]. *含能材料*, 2015, 23(5): 507-510. LI Jing-you, ZHANG Hao-bin, XU Jin-jiang, et al. Study on the infrared peak assignment of LLM-105 by temperature-variable infrared spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(5): 507-510
- [20] 刘学涌,王晓川,黄奕刚,等. 原位红外光谱法研究HMX炸药的热分解过程[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(2): 251-254. LIU Xue-yong, WANG Xiao-chuan, HUANG Yi-gang, et al. In situ infrared spectroscopy to study the thermal decomposi-



- tion process of HMX explosives[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(2): 251–254
- [21] Clausen H, Chevallier M, Spackman M, et al. Three new co-crystals of hydroquinone: crystal structures and hirshfeld surface analysis of intermolecular interactions[J]. *New Journal of Chemistry*, 2010, 34(2): 193–199.
- [22] Shanhu S, Zhang H, Xu J, et al. Two novel melt-cast cocrystal explosives based on DNAN with significantly decreased melting point[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19 6826–6830.
- [23] Spackman M, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis[J]. *Cryst Eng Comm*, 2009, 11(1): 19–32.

## Thermal Expansion Characteristic of a New Type High Energy Explosive ICM-101

TAO Yu-fing<sup>1,2</sup>, XU Jin-jiang<sup>1</sup>, ZHANG Hao-bin<sup>1</sup>, YANG Zuo-yin<sup>2</sup>, LEI Ming<sup>2</sup>, SUN Jie<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Institute of Computational Chemistry, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The thermal expansion characteristic of explosives under thermal stimulation affects the application of explosives. The thermal expansion characteristic of [2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole)]-5,5'-dinitramide (ICM-101) was studied by using in-situ X-ray powder diffraction, and the thermal expansion coefficient of ICM-101 was obtained based on Rietveld structure refinement. Results show that there is reversible anisotropic under the high temperature expansion process of ICM-101. In the temperature range of 30–170 °C, the thermal expansion coefficients of the unit cell parameters *a*, *b*, *c* axis and volume *V* are  $9.19 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $-9.22 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $5.21 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  and  $13.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , respectively. The *b*-axis exhibits negative expansion characteristics. The unit cell stacking structure of ICM-101 at different temperatures and its correlation with thermal expansion characteristics were studied via the method of molecular spectroscopy technology combined with theoretical calculations. Results show that the compression deformation of the four-membered ring structures of ICM-101 molecules under thermal stimulation is an important reason for the linear negative expansion of the *b*-axis. Compared with other explosive crystals, the influence of unit cell packing on the thermal stability of explosive crystal structures were analyzed. The thermal expansion anisotropy of explosive crystals with strong hydrogen bonding layered stacked structure is more obvious. When the relative angle between molecules is greater than 100°, the intra-layer hydrogen bonding network affects the interlayer interaction. On the contrary, it will affect the *a*, *b*, and *c* axis directions and limit its thermal expansion.

**Key words:** [2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole)]-5,5'-dinitramide (ICM-101) thermal expansion characteristics; In-situ XRD; Rietveld structure refinement; cell packing

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021037

(责编: 王艳秀)