

文章编号: 1006-9941(2013)04-0554-02

## CL-20/DNB 共晶炸药的制备与表征

王玉平<sup>1,2</sup>, 杨宗伟<sup>2</sup>, 李洪珍<sup>2</sup>, 王建华<sup>1</sup>, 周小清<sup>2</sup>, 张祺<sup>2</sup>

(1. 中北大学化工与环境学院, 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 621900)

发展高能量、低感度、低成本的炸药一直以来都是含能材料领域研究者们孜孜以求的目标<sup>[1]</sup>, 而现有单质炸药很难在能量、安全性和价格上得以统一<sup>[2]</sup>。共晶作为含能材料领域的新型改性技术, 可克服普通改性方法不能改变炸药内部组成和晶体结构的局限, 使不同种类的单质炸药在分子层面有序排列, 形成具有独特结构的共晶炸药, 赋予炸药新的性能, 为解决现有单质炸药能量和安全性矛盾提供一条崭新途径, 这对改善炸药的性能具有重要意义<sup>[3-5]</sup>。六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 是目前能量最高的单质炸药之一, 具有广阔的应用前景, 但其高感度及高成本严重制约了它的发展应用<sup>[6]</sup>。1, 3-二硝基苯 (1, 3-dinitrobenzene, DNB) 作为一种廉价、钝感炸药, 常被用作 TNT 的代用炸药, 但其能量不太理想<sup>[7]</sup>。若能通过共晶技术, 使 CL-20 与 DNB 在分子水平上通过非共价键结合在同一晶格中, 形成具有独特结构的炸药晶体, 则有望在不显著降低能量的同时使 CL-20 的感度和使用成本较大幅度下降, 从而拓展 CL-20 的应用范围。

本项目选用溶剂缓慢蒸发法, 将 10 mmol 的 CL-20 和相同摩尔数的 DNB 溶解于乙醇溶剂中, 形成饱和溶液, 置于 30° 恒温培养箱缓慢结晶 10 天, 即可得到无色棱柱状共晶炸药。采用 X 射线衍射仪和四圆衍射仪对共晶结构进行测试和表征, 采用差示扫描量热法 (DSC) 分析其热分解特性。

粉末 X 射线衍射 (见图 1) 表明: CL-20/DNB 共晶的衍射曲线明显不同于两个单组分, DNB 在 21° 处的一个极大衍射峰值在共晶衍射图谱里没有出现; CL-20 在 12.5° 和 30.3° 处的两个较大衍射峰值在共晶图谱里也没有出现, 相反, 共晶图谱在 5.2° 及 25.5°

等处出现了较大衍射峰, 这种明显的差异表明在这一过程中有新的物相形成。

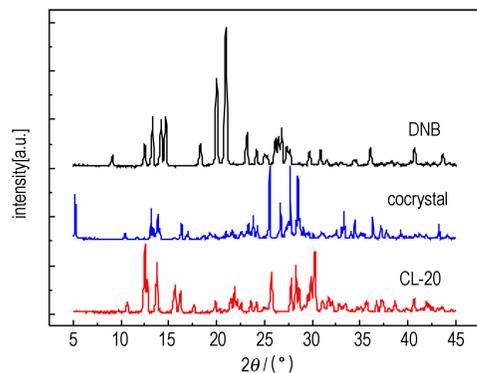


图 1 DNB、CL-20 及 CL-20/DNB 共晶的粉末 X-射线衍射图谱  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of DNB, CL-20 and CL-20/DNB cocrystal

单晶晶体结构分析表明 (见图 2), CL-20/DNB 共晶炸药由 CL-20 与 DNB 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:  $a = 0.94703(6)$  nm,  $b = 1.34589(8)$  nm,  $c = 3.3620(2)$  nm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4.2852(5)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.880$  g · cm<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\mu = 0.175$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2464$ ,  $R_1 = 0.0378$ ,  $\omega R_2 = 0.1020$ 。相关结果已被剑桥晶体学数据库 (CCDC) 收录, CCDC 号为 940129。分析 CL-20/DNB 共晶分子的晶胞堆积方式 (见图 3) 可知, 在诸多相互作用力下, 共晶体内部 CL-20 和 DNB 分子以分层的方式规整地排列, 共晶内 CL-20 分子和 DNB 分子间形成了氢键, 且氢键类型为 C—H…O 氢键。其中 DNB 分子以错位的方式面对面平行排列, 整个晶体结构紧密, 密度显著高于 CL-20/TNT 共晶炸药 (1.840 g · cm<sup>-3</sup>)<sup>[3]</sup>。尽管 TNT 的密度高于 DNB, 但 CL-20/DNB 共晶组分分子堆积方式比 CL-20/TNT 更紧密, 因此分子堆积方式对共晶炸药的密度产生较大的影响。

收稿日期: 2013-06-01; 修回日期: 2012-06-18

基金项目: 国家自然科学基金资助 (批准号: 11072225)

作者简介: 王玉平 (1987 -), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料晶体的制备与改性研究。e-mail: wyfreesdom@163.com

通讯联系人: 李洪珍 (1971 -), 女, 研究员, 主要从事炸药合成与结晶。e-mail: happyhongzhen@163.com

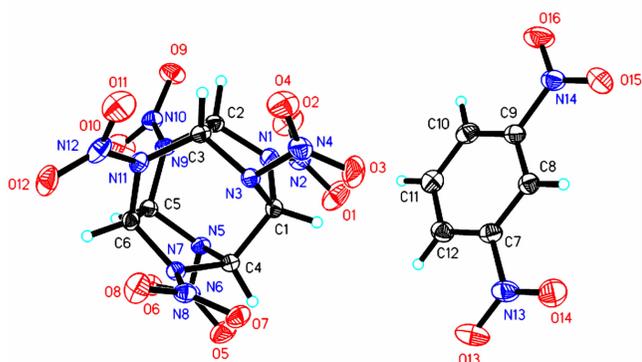


图2 CL-20/DNB 共晶的分子结构

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

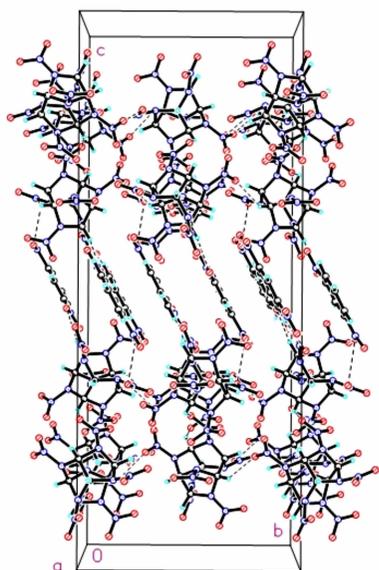


图3 CL-20/DNB 共晶分子的三维晶胞堆积图

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

DSC 曲线(见图4)表明,CL-20/DNB 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。熔化阶段中共晶的熔化温度为 136.4 °C,较原料 DNB 的 91.7 °C 高 44.7 °C,推测在该点共晶分解转化为 CL-20 和液态 DNB;在放热分解阶段的 188 ~ 268 °C 出现了 216.9, 242.9 °C 两个分解放热峰值,推测其为共晶分解后的两个单组分分别分解放热所致。经上述分析可知,形成共晶后炸药的熔点和分解温度较原组分发生了变化。

CL-20/DNB 共晶炸药的晶体密度比 CL-20/TNT

共晶炸药的高,而 DNB 的感度低于 TNT,因此,CL-20/DNB 的感度可能比 CL-20/TNT 低,再加之 DNB 的成本显著低于 TNT,因此,该共晶可能成为一种具有高能、钝感、廉价特性的优良炸药,其性能需作进一步研究。

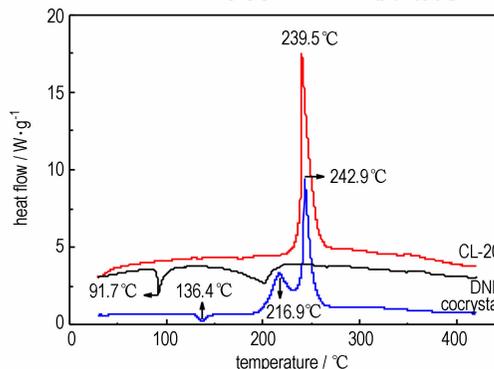


图4 CL-20、DNB 和 CL-20/DNB 共晶的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of CL-20, DNB and CL-20/DNB cocrystal

关键词: 有机化学; CL-20/DNB 共晶炸药; 制备; 晶体结构

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.030

#### 参考文献:

- [1] Agrawal J P. Recent trends in high-energy material[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 1998, 24: 1-30.
- [2] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging formilitary and space application[J]. *J Hazard Mater*, 2004, 112 (2): 1-15.
- [3] 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.
- [4] Bolton O, Matzger A J. Improve dstability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(38): 8960-8963.
- [5] 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, 20 (6): 674-679.
- [6] Bogdanova Y A, Gubin S A, Korsunskii B L. Detonation characteristics of powerful insensitive[J]. *Combust Expl Shock Waves*, 2009, 45(6): 738-743.
- [7] 钟一鹏,胡雅达,江宏志. 国外炸药性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990: 1.