

CL-20/DNDAP 共晶含能材料的晶体结构与性能研究

段秉蕙 刘 宁 舒远杰* 廉 鹏 卢先明 莫洪昌

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘 要 以乙酸甲酯为溶剂,采用溶剂挥发法制得六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)/2,4-二硝基-2,4-二氮杂戊烷(DNDAP)共晶含能材料。利用扫描电子显微镜和单晶 X 射线衍射仪对其形貌和结构进行表征,采用差示扫描量热法测试其热性能,并研究了该材料的机械感度和爆轰性能。结果表明,CL-20/DNDAP 晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数 $a=1.3022(2)\text{nm}$, $b=2.2619(4)\text{nm}$, $c=1.2962(2)\text{nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=104.648(3)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ (a, b, c 均为晶胞长度; α, β, γ 均为空间角)。CL-20/DNDAP 共晶含能材料在 $210\sim 260^\circ\text{C}$ 集中放热分解,熔点明显高于 DNDAP; 共晶含能材料特性落高值为 33.1cm ,摩擦感度为 48% ,摩擦感度较 CL-20 大幅降低;应用 Kamlet-Jacobs 方程预测得到共晶含能材料的理论爆速为 8870m/s ,理论爆压为 36.40GPa ,具有较高的能量。

关键词 CL-20/DNDAP 共晶含能材料,制备,晶体结构,性能

Crystal structure and performance of CL-20/DNDAP cocrystal energetic material

Duan Binghui Liu Ning Shu Yuanjie Lian Peng Lu Xianming Mo Hongchang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract The cocrystal of 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and 2,4-dinitro-2,4-diazapentane (DNDAP) was prepared through slow evaporation method. The morphology of cocrystal was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and its structure was determined by single crystal X-ray diffraction. The thermal decomposition behavior, sensitivity and calculated detonation properties of CL-20/DNDAP were also investigated. Results showed that the crystal was monoclinic, space group $P2_1/c$ with crystal parameters of $a=1.3022(2)\text{nm}$, $b=2.2619(4)\text{nm}$, $c=1.2962(2)\text{nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=104.648(3)^\circ$, $\gamma=90^\circ$. DSC analysis showed that the exothermic decomposition of CL-20/DNDAP occurred in the temperature range of $210\sim 260^\circ\text{C}$ and the melting point of CL-20/DNDAP was higher than that of DNDAP. Results revealed that the mechanical sensitivity of cocrystal decreased obviously compared to that of CL-20 with $H_{50}=33.1\text{cm}$ and $P=48\%$. Furthermore, the detonation velocity and pressure of cocrystal were also calculated to be 8870m/s and 36.40GPa by Kamlet-Jacobs equation, respectively. It proved that CL-20/DNDAP cocrystal had a good detonation performance.

Key words CL-20/DNDAP cocrystal energetic material, preparation, crystal structure, performance

随着现代战场形势的瞬息万变,军事科学技术和武器装备的发展对含能材料提出了更严格的要求,含能材料除了要有足够的能量,还必须具有很好的安全性和可靠性能^[1]。寻求一种性能良好的高能钝感含能材料成为含能材料领域研究的热点。目前,高能钝感含能材料主要通过以下 2 条途径获得^[2-3]:一是设计和合成新型含能材料;二是对现有

单质含能材料进行改性研究,这也是目前研制高能钝感含能材料最重要的方法之一。共晶^[4-6]作为含能材料领域的新型改性技术,是将 2 种或 2 种以上的含能材料通过分子间作用力在分子层面上加以结合,可克服普通改性方法不能改变含能材料内部组成和晶体结构的局限,改性效果更佳,具有巨大的发展潜力。

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助(21703168)

作者简介:段秉蕙(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为含能材料的设计与合成。

联系人:舒远杰(1969-),男,研究员,从事含能材料合成、热分解、性能研究及理论计算。

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是迄今为止密度和能量最高的单质含能材料之一^[7],但因感度和成本较高而未得到广泛应用。2,4-二硝基-2,4-二氮杂戊烷(DNDAP)是一种能量适中(爆速 7580m/s^[8])、感度低的含能材料。受共晶调控含能材料能量与安全性矛盾的启发,若能将 CL-20 与 DNDAP 实现共晶,形成同时具有高能和低感特性的独特结构,将大大扩展 CL-20 和 DNDAP 的应用范围。基于此,本研究采用溶剂挥发法制得 CL-20 与 DNDAP 摩尔比为 2:1 的共晶含能材料,用扫描电子显微镜表征其形貌,用单晶 X 射线衍射仪表征材料的结构,研究并证实 CL-20/DNDAP 共晶含能材料中 CL-20 与 DNDAP 分子除 $N=O\cdots NO_2$ 相互作用外,还存在分子间氢键作用,利用差示扫描量热仪分析了共晶含能材料的热性能,并首次采用国家军用标准测试了样品的撞击感度和摩擦感度,预估了其爆轰性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ϵ -CL-20,辽宁庆阳化工有限公司;DNDAP,西安近代化学研究所;乙酸甲酯(分析纯),广东光华科技股份有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,S-3400N 型),日本 Hitachi 公司;四圆单晶 X 射线衍射仪(XRD,CAD4 型),荷兰 ENRAF NONIUS 公司;差示扫描量热仪(DSC,DSC3500 型),德国 NETZSCH 公司;撞击感度仪(WL-1 型),西安近代化学研究所;摆式摩擦感度仪(WM-1 型),西安近代化学研究所。

1.2 CL-20/DNDAP 共晶含能材料的制备

将摩尔比为 2:1 的 CL-20 与 DNDAP 溶解于乙酸甲酯中,形成饱和溶液。然后将该溶液置于通风橱中,室温下使溶剂缓慢挥发,3d 后得到无色长方体块状 CL-20/DNDAP 共晶。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.37mm×0.29mm×0.18mm 的共晶单晶。在 296K 条件下,利用四圆单晶 X 射线衍射仪以石墨单色化的 $Mo-K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073nm$)辐射,在 $1.62^\circ \leq \theta \leq 25.10^\circ$ 收集衍射点 17990 个($-15 \leq h \leq 14$, $-27 \leq k \leq 23$, $-8 \leq l \leq 15$, h, k, l 均为衍射指数),其中独立衍射点 6571 个($R_{int} = 0.0347$, R_{int} 表示晶体完整度,一般要求 $R_{int} < 0.1$)。晶体结构测定中,非氢原子坐标由直接法得到,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。

晶体结构的解析和结构修正分别用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序完成。

1.4 DSC 测试

分别将 1mg CL-20、1mg DNDAP、0.74mg CL-20/DNDAP 共晶样品置于敞口铝坩埚内,流动氮气气氛,流速 50mL/min,以 10℃/min 升温速率从 50℃ 升至 300℃,得到 3 种物质的热性能数据。

1.5 感度测试

CL-20/DNDAP 共晶含能材料及相应组分的撞击感度按照 GJB 772A—1997《含能材料实验方法》中 601.2 的规定测试:药量(30 ± 1)mg,落锤质量 2kg,环境温度 10~35℃,相对湿度不大于 80%。摩擦感度按照 GJB 772A—1997《含能材料实验方法》中 602.1 的规定测试:药量(20 ± 1)mg,摆角 66°,表压 2.45MPa。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

原料 CL-20、DNDAP 及 CL-20/DNDAP 共晶含能材料 SEM 图见图 1。由图可以看出,原料 CL-20 的晶体呈纺锤状,DNDAP 的晶体呈棱柱状,而 CL-20/DNDAP 共晶含能材料为长方体块状晶体,表面光滑完整。可见共晶的形成明显地改变了晶体的形貌。

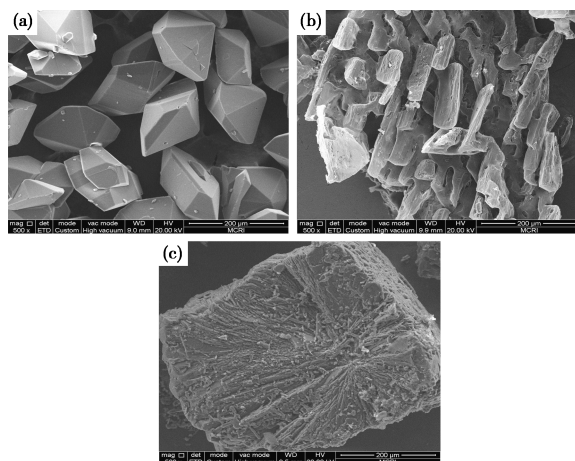


图 1 样品 SEM 图

[(a)CL-20; (b)DNDAP; (c)CL-20/DNDAP 共晶含能材料]

2.2 晶体结构分析

CL-20/DNDAP 共晶含能材料的单晶 XRD 数据列于表 1。CL-20/DNDAP 共晶分子结构和分子在晶胞中的堆积分别见图 2—图 3。

单晶晶体结构分析表明,CL-20/DNDAP 共晶含能材料[分子式为 $2(C_6H_6N_{12}O_{12}) \cdot C_3H_8N_4O_4$]

由 CL-20 与 DNDAP 以 2:1(摩尔比)结合形成,该晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数如下: $a=1.3022(2)\text{nm}$, $b=2.2619(4)\text{nm}$, $c=1.2962(2)\text{nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=104.648(3)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ (a, b, c 均为晶胞长度; α, β, γ 均为空间角)。相关结果已被剑桥晶体学数据库(CCDC)收录,CCDC 号为 1572728。

表 1 CL-20/DNDAP 共晶含能材料的单晶 XRD 数据

项目	数值	项目	数值
相对分子质量	1040.59	V/nm^3	3.6937(12)
晶系	单斜	Z	4
空间群	$P2_1/c$	$d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.871
晶胞参数		$F(000)$	2120
a/nm	1.3022(2)	GOF	1.013
b/nm	2.2619(4)	$R[I>2\sigma(I)]$	$R_1=0.0382$,
c/nm	1.2962(2)	R	$\omega R_2=0.0922$
$\alpha/^\circ$	90		$R_1=0.0539$,
$\beta/^\circ$	104.648(3)		$\omega R_2=0.1024$
$\gamma/^\circ$	90		

注: V 为晶胞空间体积, Z 为不对称单位内分子数, d 表示晶体密度, $F(000)$ 表示结构因子的振幅值,GOF 指拟合优度, R 指偏离因子, I 表示衍射强度, $\sigma(I)$ 表示强度的偏差。

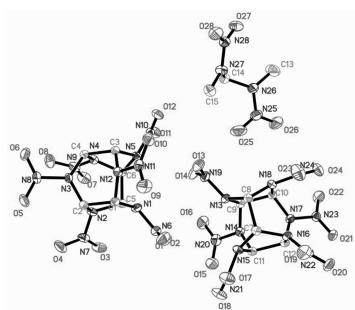


图 2 CL-20/DNDAP 共晶分子结构图

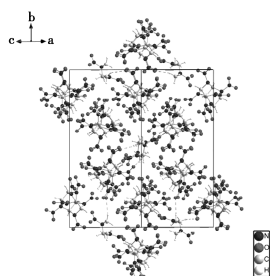


图 3 CL-20/DNDAP 共晶分子的三维晶胞堆积图

研究表明,引发键的最大键长可以作为分子稳定性的理论判据,键长越短,其对应的键级就越大,表明该键强度较大,在化学反应中不易断裂^[9]。CL-20/DNDAP 共晶分子中 CL-20 的引发键 N—

NO_2 键最大键长为 0.143nm,比原料 CL-20 的 N— NO_2 键最大键长(0.154nm)明显缩小,表明共晶分子间作用对引发键最大键长产生影响,可以预测共晶使体系的稳定性提高。从图 2 可以看出,共晶分子结构中,CL-20 分子均以 γ 形式存在。由图 3 可知,N(4)—N(9)(0.139nm)键与 N(18)—N(24)(0.136nm)键明显比共晶分子中其余 N—N 键(0.140~0.143nm)要短,这也是 γ -CL-20 的典型特征。共晶分子中 CL-20 的 C—N 键键长为 0.144~0.149nm,原料 CL-20 的 C—N 键键长为 0.143~0.147nm。这表明 CL-20/DNDAP 共晶含能材料中分子间作用力使得 CL-20 分子构型发生变化,键长、键角发生了扭转和畸变。图 3 中 DNDAP 分子硝基上的氧原子与相邻 CL-20 分子硝基上的氮原子的非键距离为 0.274nm、0.278nm,参考文献^[10]报道共晶分子中存在较弱的 $\text{N}=\text{O}\cdots\text{NO}_2$ 相互作用。

对室温下制备的 CL-20/DNDAP 共晶含能材料进行分析,从分析结果可知共晶体内部 CL-20 和 DNDAP 分子以分层的方式规整地排列(见图 4),CL-20 分子与 DNDAP 分子形成了氢键且氢键类型为 C—H $\cdots$ O 氢键。如图 4 所示,CL-20 分子中 H(15),O(16)与 DNDAP 分子中 O(28),H(26B)的非键距离分别为 0.245nm、0.255nm,小于氧原子与氢原子的范德华半径之和(0.272nm),说明存在分子间氢键。CL-20/DNDAP 共晶含能材料的分子间氢键主要来源于 CL-20 分子环上的 1 个氢原子与相邻 DNDAP 分子硝基上的氧原子作用及 CL-20 分子上的硝基与 DNDAP 分子上的活泼氢原子作用。通过分子间 C—H $\cdots$ O 氢键作用,CL-20 和 DNDAP 分子被连接成有序的锯齿链状结构。氢键的键能(4~120kJ/mol)远大于其他几种作用,并且有方向性,氢键的形成对共晶结构的稳定有重要意义^[11]。整个晶体结构紧密,密度显著高于 CL-20/2,4,6-三硝基甲苯(TNT)共晶含能材料(1.84 g/cm³^[12])。

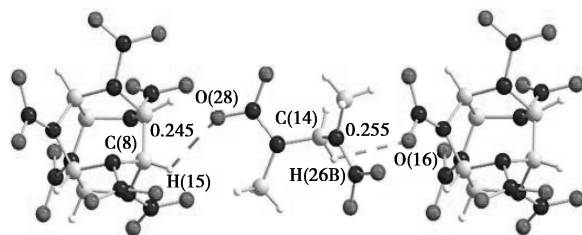


图 4 CL-20/DNDAP 共晶分子间氢键

2.3 DSC 分析

为研究 CL-20/DNDAP 共晶含能材料的热分解性能,对 3 种物质进行了 DSC 测试,结果见图 5。

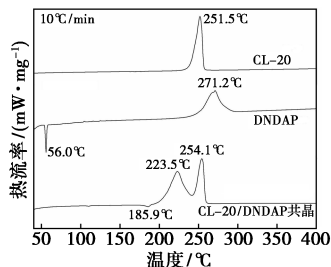


图 5 CL-20、DNDAP 及 CL-20/DNDAP 共晶含能材料 DSC 曲线图

由图 5 可以看出,CL-20/DNDAP 共晶含能材料 DSC 曲线与 CL-20/DNB 共晶^[13]、CL-20/TNT 共晶^[14]类似,包含 1 个吸热峰和 2 个放热峰,分别对应其熔化和热分解阶段。DNDAP 在 56.0℃处有 1 个尖锐的吸热峰,该吸热峰为其熔点,而 CL-20/DNDAP 共晶含能材料的吸热峰在 185.9℃,说明共晶的熔点有了大幅提高。随着温度的升高,共晶含能材料分子间作用力被破坏,210~260℃为集中放热分解过程。CL-20/DNDAP 共晶含能材料放热峰在 223.5℃和 254.1℃,而单质 CL-20 和 DNDAP 的放热峰分别位于 251.5℃和 271.2℃,表明共晶的热分解温度较 2 种单质提前,可能是由于热分解过程中,CL-20/DNDAP 共晶含能材料分子间的氢键发生断裂,使得其放热反应有所提前,说明共晶含能材料的热性能发生了本质改变。

2.4 机械感度与爆轰性能分析

CL-20、DNDAP 及 CL-20/DNDAP 共晶含能材料的机械感度[机械感度包括撞击感度和摩擦感度,撞击感度一般用特性落高(H_{50})值表征]和采用 Kamlet-Jacobs 方程^[15]预测的理论爆轰性能见表 2。由表 2 可知,与原料 CL-20 相比,CL-20/DNDAP 共晶含能材料的 H_{50} 值提高了 155%,而摩擦感度(P)降低了 52%。由此可见,以 DNDAP 作为配体的 CL-20/DNDAP 共晶含能材料安全性能良好,达到了降低 CL-20 感度的效果。一方面,低感度的 DNDAP 与高能高感的 CL-20 在分子层面形成了共晶,改变了含能材料的内部组成和晶体结构,组分间的分子间作用力(氢键、范德华作用力)使整个晶体堆积紧密,减少了“热点”的生成,从而提高了共晶含能材料的稳定性;另一方面,CL-20/DNDAP 共晶分子中的层结构可以有效缓冲和分散外力作用,提高了对机械外力的抗振性,从而提高了材料的安全

性能。

由表 2 还可以看出,CL-20/DNDAP 共晶含能材料的理论爆速(v_D)、理论爆压(p_D)比原料 DNDAP 高很多,具有较高的能量输出特性。同时,CL-20/DNDAP 共晶 P 低于 CL-20/TNT 共晶,而且 v_D 和 p_D 高于 CL-20/TNT 共晶,整体性能更优。

表 2 样品的感度与理论爆轰性能

样品	H_{50}/cm	$P/\%$	$v_D/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	p_D/GPa
CL-20 ^[5]	13.0	100	9666	45.38
DNDAP ^[10]	80.0	0	7580	23.30
CL-20/DNDAP 共晶	33.1	48	8870	36.40
CL-20/TNT 共晶 ^[11]	30.0	58	8426	32.30

3 结论

(1)利用溶剂挥发法制备了 CL-20/DNDAP 共晶含能材料,采用单晶 X 射线衍射仪对其进行了结构表征。CL-20/DNDAP 共晶含能材料由 CL-20 与 DNDAP 以 2:1(摩尔比)结合形成,该晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,分子间有较强氢键作用和较弱的 $\text{N}=\text{O}\cdots\text{NO}_2$ 相互作用。

(2)DSC 结果显示 CL-20/DNDAP 共晶含能材料的熔点较 DNDAP 有大幅提高,分解温度与 2 种单质原料 CL-20 和 DNDAP 有明显区别。感度测试及性能参数计算结果表明,CL-20/DNDAP 共晶含能材料的 P 较 CL-20 大幅下降,综合性能优于 CL-20/TNT 共晶。

参考文献

- [1] 欧育湘,刘进全.高能量密度化合物[M].北京:国防工业出版社,2005.
- [2] 舒远杰,武宗凯,刘宁,等.晶形控制及形成共晶:含能材料改性研究的重要途径[J].火炸药学报,2015,38(5):1-9.
- [3] Zhang Jiaheng, Shreeve J M. Time for pairing: cocrystals as advanced energetic materials[J]. Cryst Eng Comm, 2016, 18: 6124.
- [4] 吴欣欣,吴晓青,邢会存,等.共晶技术在含能材料领域的研究进展[J].化工中间体,2014(6):10.
- [5] 宋小兰,王毅,宋朝阳,等.CL-20/DNT 共晶含能材料的制备及其性能研究[J].火炸药学报,2016,39(1):24.
- [6] Gao Hongfei, Zhang Shuhai, Ren Fude, et al. Theoretical insight into the co-crystal explosive of 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane(CL-20)/1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) [J]. Computational Materials Science, 2015 (5):33.

(下转第 95 页)