

投料摩尔比对 CL-20/HMX 共晶的影响研究

裴宝林, 彭 松, 曹 蓉, 赵程远

(湖北航天化学动力技术研究所, 湖北 襄阳, 441003)

摘 要: 采用悬浮液法制备了不同投料摩尔比 ($n_{\text{CL-20}}:n_{\text{HMX}}$) 下的 CL-20/HMX 共晶, 并进行表征分析; 采用分子动力学方法构建了不同组分摩尔比 CL-20/HMX 共晶模型。结果表明: 不同投料摩尔比下制备的样品均为共晶, 且形貌一致, 均为平板状; 投料摩尔比为 2:1 时, 共晶组分摩尔比为 2:1, 投料摩尔比为 1:2、0.67:1、1:1 时, 共晶组分摩尔比在 1:1 与 2:1 之间; 结合能和 RDF 分析表明组分摩尔比为 1:1 和 2:1 时有利于形成共晶。

关键词: CL-20; HMX; 共晶; 投料摩尔比; 性能

中图分类号: TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2020.02.013

Study on the Influence of Feeding Molar Ratio on CL-20/HMX Co-crystal

PEI Bao-lin, PENG Song, CAO Rong, ZHAO Cheng-yuan

(Hubei Inst. of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang, 441003)

Abstract: CL-20/HMX co-crystals under different feeding molar ratios were prepared by suspension method, the samples were characterized and analyzed. Meanwhile, CL-20/HMX co-crystal models under different component molar ratios were set-up by molecular dynamics method. The results show that the prepared samples are CL-20/HMX co-crystals. The morphology of co-crystals is uniform and plate-like. The component molar ratio of co-crystal is 2:1 when the feeding molar ratio is 2:1, as the feeding molar ratio is 1:2, 0.67:1 and 1:1, the component molar ratios are between 1:1 and 2:1. Binding energy and RDF analysis show that the formation of co-crystal is beneficial when the the component molar ratio is 1:1 and 2:1.

Key words: CL-20; HMX; Co-crystal; Feeding molar ratio; Performance

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 是一种非常具有应用前景的单质炸药, 但其成本高、感度大的特性在一定程度上制约了其实际应用^[1]。奥克托今 (HMX) 与 CL-20 形成共晶不仅可以降低成本, 还能在能量损失不大的情况下, 有效降低 CL-20 的感度。2012 年 Bolton O^[2] 制备出组分摩尔比 $n_{\text{CL-20}}:n_{\text{HMX}}=2:1$ 的 CL-20/HMX 共晶, 发现共晶的感度与 β -HMX 相近, 而远小于 ε -CL-20。共晶在降低 CL-20 感度、提升安全性方面效果显著, 基于此, 各国学者相继开展了 CL-20/HMX 共晶研究。

在目前实验研究中, 研究人员通常将 CL-20、

HMX 按照固定投料摩尔比 2:1 进行共晶制备, 得到组分摩尔比为 2:1 的共晶晶体^[3-6]。有研究表明, 投料摩尔比不同可能会产生组分摩尔比不同的共晶。韩刚^[7]采用分子动力学方法模拟了组分摩尔比对 HMX/MDNI 结合能的影响, 发现组分摩尔比为 1:1 时结合能最大, 有利于形成共晶。白明轩等^[8]针对组分摩尔比对 HMX/DMI 共晶力学和稳定性影响进行了研究, 发现组分摩尔比为 1:1 和 2:1 时共晶模型具有最优的力学性能和稳定性。

前人研究表明^[7-8], 共晶的原料在不同组分摩尔比下分子之间的相互作用强弱存在差异, 而分子间相

收稿日期: 2019-12-25

作者简介: 裴宝林 (1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事固体推进剂贮存性能研究。

互作用是形成共晶的重要因素。硝酸酯增塑黏合剂体系下,投料摩尔比对 CL-20/HMX 共晶形成的影响尚未有人开展研究,本文以硝酸酯增塑 GAP 粘合剂为溶剂,采用悬浮液法制备出不同投料摩尔比下的共晶晶体,并进行 XRD、SEM、HPLC 等测试,分析投料摩尔比对共晶形貌、组成的影响;以分子动力学方法计算组分摩尔比对共晶结合能和径向分布函数(RDF)的影响,为投料摩尔比对 CL-20/HMX 共晶的影响研究提供理论依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 实验

试剂与仪器:硝酸酯增塑 GAP 粘合剂,航天 42 所生产;CL-20(200 目)、HMX(200 目)、MNA(安定剂)为外购;X 射线衍射仪,德国 Bruker AXS 公司;环境扫描电镜,美国 FEI 公司;高效液相色谱仪,美国 WATERS 公司。

测试方法:X 射线衍射仪测试条件:Cu 靶,波长 0.154 6nm,起始角度 5~50°,不加单色器,扫描电压 40kV,扫描电流 40mA,扫描速度 0.03°/0.5s。

实验制备过程:分别取总质量为 5g, $n_{\text{CL-20}}:n_{\text{HMX}}$ 为 2 1、1 1、0.67 1、1 2 的 CL-20、HMX 于玻璃杯中,并标记样品 1~4,分别加入 0.045g MNA 和 10g 硝酸酯增塑 GAP 粘合剂,搅拌均匀配置成悬浮液。将此悬浮液置于 70℃恒温箱中,静置 5 d。产物放入合适溶剂中,离心、洗涤、过滤、干燥,过 100 目筛得到样品。

1.2 计算模型和方法

1.2.1 力场选择

COMPASS 力场^[9-10]在有机化合物模拟中有较好的适用性,它可以相对准确地预测有机共晶化合物的结构和热物理性质^[11]。为验证 COMPASS 力场对本研究体系的适用性,分别在 COMPASS、CVFF^[12]、PCFF^[13] 力场下模拟得到 CL-20/HMX 共晶模型,并将其晶格参数(α 、 β 和 γ)及密度(ρ)与 CL-20/HMX 共晶单晶衍射实验数据(CCDC 875458)进行比较。由于前人研究中,只得到了 2 1 单晶实验数据,因

此以 2 1 单晶数据为参比,COMPASS 与 CVFF 和 PCFF 力场相比共晶模型参数与单晶数据误差较小,则表示该力场相对适用于 CL-20/HMX 共晶体系。库仑作用设置为 Ewald,范德华力设置为 Atom-based 进行模拟。最大位移和截断距离分别设为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ 和 15.5 Å。

1.2.2 分子动力学模拟

分子动力学计算是通过 Materials Studio 6.0 软件包中的 Amorphous Cell、Forcite 模块和 COMPASS 力场完成的。通过 Amorphous Cell 模块对 CL-20、HMX 分子进行处理,得到相应的 CL-20 分子层、HMX 分子层。两分子层对接构成不同组分摩尔比 CL-20/HMX 共晶的初始模型。在 Forcite 模块中先采用 Smart 方法进行结构优化,再在恒温恒容(NVT)系综下进行 10 个温度循环(300-400-300)的退火处理,消除不合理结构,得到完全弛豫体系。在 Anderson^[14]控温方法下,每个循环以 10 个升温温度梯度和降温梯度进行此过程,然后提取退火循环中能量收敛且最低的结构进行 NVT 分子动力学模拟,直至温度和能量达到平衡。共晶模型的组分摩尔比、CL-20 分子数、HMX 分子数如表 1 所示。

表 1 共晶模型的组分摩尔比、CL-20 分子数、HMX 分子数
Tab.1 Component molar ratios, CL-20 molecules, HMX molecules of co-crystal models

$n_{\text{CL-20}}$	n_{HMX}	CL-20 分子数	HMX 分子数
2	3	16	24
1	1	8	8
4	3	32	24
2	1	16	8
3	1	24	8

2 结果与讨论

2.1 实验结果分析

2.1.1 X 射线衍射分析

图 1 为 CL-20、HMX、CL-20/HMX 混合物($n_{\text{CL-20}}:n_{\text{HMX}}=2 1$)及不同投料摩尔比实验所得样品的 XRD 图。从图 1(a)可以看出,HMX 特征峰位置在 14.8°、16.2°、21.5°、23.2°、29.8°、32°处;CL-20 特征峰在 12.5°、26°、30.5°处;CL-20/HMX 混合物的特征峰均为 CL-20、HMX 的特征峰,且没有其它杂峰;从图 1(b)可以看出,不同投料摩尔比

下制备的样品中 CL-20、HMX 的特征峰消失, 11° 、 13.5° 、 16.5° 、 27.5° 等处出现新的衍射峰, 说明在投料摩尔比为 2 : 1、1 : 1、0.67 : 1 下制备出了 CL-20/HMX 共晶。

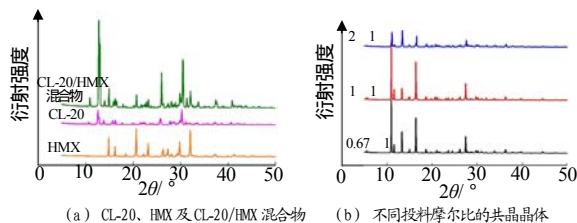


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD curves of samples

2.1.2 投料摩尔比对共晶形貌影响

CL-20、HMX 及不同投料摩尔比下制备共晶的扫描电镜图见图 2。

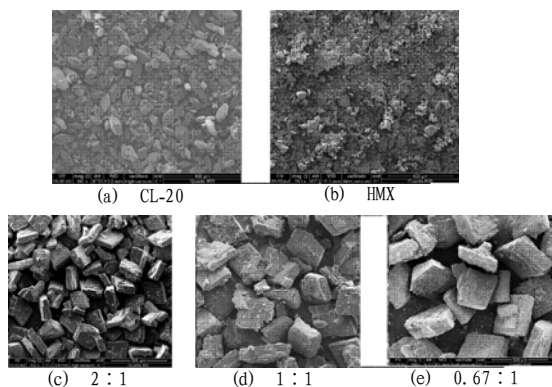


图 2 CL-20、HMX 及不同投料摩尔比下制备共晶的 SEM 图
Fig.2 SEM images of CL-20、HMX and co-crystals under different feeding molar ratios

从图 2 可以看出, 原料 CL-20 呈纺锤体状, HMX 为无定形状; 不同投料摩尔比下制备的共晶形貌规则, 均呈平板状, 不同于原材料 CL-20 和 HMX, 但相互之间差别不大, 说明投料摩尔比对共晶的形貌影响较小。

2.1.3 投料摩尔比对共晶组成影响

将制备的 CL-20/HMX 共晶溶于丙酮溶剂中, 做 HPLC 检测, 结果如图 3 所示。图 3 中保留时间为 3.3 min 处为丙酮的色谱峰, 4.6 min 处为 HMX 色谱峰, 9.3 min 处为 CL-20 色谱峰, 各峰间距较大且峰型完好, 说明 HPLC 法可以有效分离共晶组分并检测其中 CL-20 和 HMX 的含量。

表 2 为投料摩尔比 $n_{\text{CL-20}}:n_{\text{HMX}}$ 为 1 : 2、0.67 : 1、1 : 1、2 : 1 下所制备共晶的 HPLC 测试结果。由表 2 可见投料摩尔比为 2 : 1 时共晶组分摩尔比接近 2 : 1, 投料摩尔比为 1 : 1 时共晶组分摩尔比接

近 1 : 1。分析可能原因是: 形成共晶的组分配比不同, HMX 过量时, 有利于生成 HMX 组分较多的共晶。

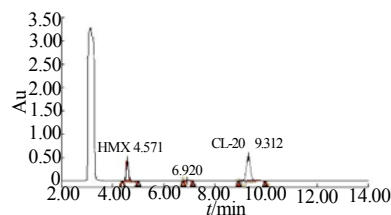


图 3 CL-20/HMX 共晶的 HPLC 测试结果图

Fig.3 HPLC curve of CL-20/HMX co-crystal

表 2 不同投料摩尔比下制备共晶的组分

Tab.2 Component of co-crystals under different feeding molar ratios

$n_{\text{CL-20}}:n_{\text{HMX}}$	$w_{\text{CL-20}}/\%$	$w_{\text{HMX}}/\%$	$n_{\text{CL-20}}:n_{\text{HMX}}$ 共晶
1 : 2	63.51	35.72	1.20
0.67 : 1	65.53	32.99	1.34
1 : 1	62.59	36.02	1.17
2 : 1	71.80	24.60	1.97

2.2 实验结果模拟计算及分析

在硝酸酯增塑 GAP 粘合剂中采用悬浮液法制备了不同投料摩尔比下的样品, XRD、SEM 分析表明样品为 CL-20/HMX 共晶。HPLC 分析表明, 投料摩尔比为 2 : 1 时共晶组分摩尔比接近 2 : 1, 这与人以 2 : 1 投料摩尔比得到组分摩尔比为 2 : 1 共晶的结果一致^[3-6], 然而投料摩尔比为 1 : 2、0.67 : 1、1 : 1 时共晶组分摩尔比介于 1 : 1 和 2 : 1 之间。采用分子动力学方法模拟不同组分摩尔比共晶的结合能和 RDF, 从能量和分子间相互作用角度分析原因。

2.2.1 力场

CL-20/HMX (2 : 1) 共晶模型及共晶单晶的计算和实验参数列于表 3。

表 3 不同力场下 CL-20/HMX (2 : 1) 晶胞模型的参数及相对误差

Tab.3 Parameters and relative error of CL-20/HMX (2 : 1) model under different force fields

参数	理论数值	COMPASS	CVFF	PCFF	相对误差 $\delta/\%$		
					COMPASS	CVFF	PCFF
$\alpha/^\circ$	90	84.143 3	86.253 4	84.922 2	6.507 4	4.162 8	5.642 0
$\beta/^\circ$	90.233	94.701 4	90.551 1	85.174 3	4.566 6	8.749 0	14.167 4
$\gamma/^\circ$	90	89.306 2	90.382 1	85.056 1	0.770 9	-0.424 5	5.493 2
$\rho/^\circ$	2	1.945 22	1.765 5	1.762 2	2.739 0	11.725 5	11.891 0

从表 3 中数据可以看出, 3 个力场下所得共晶的 α 参数相对误差均在 5% 左右, 相差不大; CVFF 力场模拟下共晶密度值的相对误差则超过 10%, 远大于 COMPASS 力场下的密度值; PCFF 力场模拟下共晶的 γ 值相对误差约为 COMPASS 力场下的 8 倍, 相差较大, 且共晶的 β 值与密度 ρ 值的相对误差 (分别

为 14.167%, 11.891%) 均超过了 10%, 远大于 COMPASS 力场下的 β 值和密度值 ρ 相对误差。说明 COMPASS 力场较 CVFF、PCFF 力场更适用于 CL-20/HMX 共晶模型的 MD 模拟。

2.2.2 校正结合能分析

结合能 E_b 、校正结合能 E^* 按式 (1)~(2) 进行处理:

$$E_b = E_{\text{CL-20}} + E_{\text{HMX}} - E_{\text{tot}} \quad (1)$$

$$E_b^* = E_b \cdot N_0 / N_i \quad (2)$$

式 (1)~(2) 中: E_b 为结合能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_b^* 为校正结合能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{\text{CL-20}}$ 为 CL-20 分子层能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{HMX} 为 HMX 分子层能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{tot} 为共晶模型总能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; N_0 为 1:1 模型分子数; N_i 为 i 模型分子数。

将不同组分摩尔比共晶模型的结合能、校正结合能列于表 4 中。从表 4 中可以看出组分摩尔比不同, 共晶模型的校正结合能不同; 校正结合能在组分摩尔比为 1:1 和 2:1 时出现极大值。

表 4 不同组分摩尔比共晶模型的结合能、校正结合能

Tab.4 Binding energy, correction binding energy of co-crystals models under different component molar ratios

$n_{\text{CL-20}}/n_{\text{HMX}}$	$E_b/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_b^*/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
2:3	23 271.04	9 308.42
1:1	9 967.79	9 967.79
4:3	33 549.64	9 585.21
2:1	14 459.04	9 639.37
3:1	18 877.55	9 439.32

校正结合能分析结果表明: CL-20、HMX 可能以 1:1 和 2:1 的组分摩尔比形成共晶。校正结合能分析为 HPLC 测试中投料摩尔比为 2:1 时形成共晶组分摩尔比为 2:1, 投料摩尔比为 1:2、0.67:1、1:1 时形成共晶组分摩尔比介于 1:1 和 2:1 之间提供了理论支持。

2.2.3 RDF 分析

径向分布函数可以通过测量距离参考原子 r 远处另一粒子出现的概率 $g(r)^{[15]}$ 来分析分子间的相互作用, 并通过 r 值的大小判断相互作用的强弱。基于 NVT-MD 模拟, 分析了所有扩展模型平衡结构的 RDF, 以进一步阐明 HMX 和 CL-20 之间的相互作用。 $g(r)$ 值在 $2.0 \sim 3.1 \text{ \AA}$ 出峰表明存在氢键的相互作用, 在 $3.1 \sim 5.0 \text{ \AA}$ 出峰表明存在范德华力的相互作用^[16]。 O_1 、 H_1 代表 HMX 的 O/H, O_2 、 H_2 代表 CL-20

的 O/H。不同组分摩尔比共晶模型的 $\text{O}_1 \cdots \text{H}_2$ 、 $\text{O}_2 \cdots \text{H}_1$ 的 RDF 如图 4 所示。

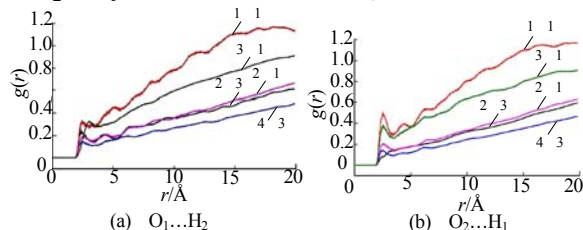


图 4 不同组分摩尔比 CL-20/HMX 共晶模型 RDF 图
Fig.4 RDF curves of CL-20/HMX co-crystals models under different component molar ratios

图 4 中不同组分摩尔比共晶模型均在 $2.0 \sim 3.1 \text{ \AA}$ 出现 1 个峰, 表明 CL-20 与 HMX 之间产生了氢键。1:1 共晶模型中 $\text{O}_2 \cdots \text{H}_1$ 氢键作用较强, $\text{O}_1 \cdots \text{H}_2$ 的 r 值在 $3.1 \sim 5.0 \text{ \AA}$ 处, 且强于其它比例模型; 3:1 共晶模型中 $\text{O}_2 \cdots \text{H}_1$ 氢键作用较强, $\text{O}_1 \cdots \text{H}_2$ 在 $3.1 \sim 5.0 \text{ \AA}$ 处表现为范德华力, 没有氢键; 2:1 共晶模型氢键作用居中, 4:3、2:3 共晶模型氢键作用较小。RDF 分析表明, 从氢键和范德华力相互作用角度看, CL-20 与 HMX 较容易形成 1:1 共晶和 2:1 共晶, 然后是其比例共晶。RDF 分析结果与 HPLC、校正结合能相互佐证, 从分子间相互作用角度证明共晶组分摩尔比与投料摩尔比有关。

3 结论

(1) 采用悬浮液法在硝酸酯增塑 GAP 粘合剂中不同投料摩尔比下制备了 CL-20/HMX 共晶, XRD 分析表明样品 CL-20、HMX 在分子状态下会相互结合形成共晶; SEM 测试发现共晶形貌均为平板状; HPLC 分析表明, 投料摩尔比为 2:1 时共晶组分摩尔比接近 2:1, 投料摩尔比为 1:2、0.67:1、1:1 时共晶组分摩尔比介于 1:1 和 2:1 之间, 共晶组分摩尔比与投料摩尔比有关。

(2) 采用 MD 方法研究了不同组分摩尔比对 CL-20/HMX 共晶中组分相互作用的影响, 校正结合能分析表明, 组分摩尔比为 1:1 和 2:1 时校正结合能较大; RDF 分析表明共晶组分间产生了分子间氢键, 组分摩尔比为 1:1 和 2:1 时, 氢键作用较强, 从分子间相互作用角度说明了组分摩尔比对共晶组

成有一定影响。

(3) 计算结果较好解释了实验结果的成因, 实验中投料摩尔比为 1/2、0.67/1、1/1 时, 得到了组分摩尔比在 1/1 和 2/1 之间的共晶是因为组分摩尔比为 1/1 和 2/1 共晶的分子间相互作用较强、结合能较高, 可能形成了组分摩尔比为 1/1 和 2/1 的共晶。

参考文献:

- [1] Bogdanova Y A, Gubin S A, Korsunskii B L. Detonation characteristics of powerful insensitive[J]. Combust Expl Shock Waves, 2009, 45(6): 738-743.
- [2] O Bolton, L R Simke, P F Pagoria, et al. High power explosive with good sensitivity: A2:1 co-crystal of CL-20/HMX[J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12(9): 4311-4314.
- [3] 贺倩倩, 刘玉存, 闰利伟, 等. 悬浮液法制备高纯度 CL-20/HMX 共晶炸药[J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 82-85.
- [4] 李鹤群. 液相超声法制备 CL-20/HMX 共晶炸药与表征[J]. 广东化工, 2018, 45(6): 96-97, 72.
- [5] 孙善虎. CL-20 系列炸药共结晶与分相结晶竞争机制研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [6] 任晓婷, 卢艳华, 卢志猛, 等. 超细 CL-20/HMX 共晶的制备、表征及其与推进剂组分的相容性[J]. 含能材料, 2020, 28(02): 137-144.
- [7] 韩刚. 组分配比和溶剂行为对炸药结晶的影响研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
- [8] 白明轩, 胡拖平, 任福德, 等. 不同组分比的 HMX/DMI 共晶炸药结构与性质的理论研究[J]. 当代化工, 2017, 46(6): 1134-1139.
- [9] Sun H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998(102): 7338-7364.
- [10] Bunte S W, Sun H. Molecular modeling of energetic materials: the parameterization and validation of nitrate esters in the COMPASS force field[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000(104): 2477-2489.
- [11] Wei C X, Huang H, Duan X, et al. Structures and properties prediction of HMX/TATB co-crystal[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2011(36): 416-423.
- [12] Dauber-Osguthorpe P, Roberts V A, Osguthorpe D J, et al. Structure and energetics of ligand binding to proteins: escherichia coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system[J]. Proteins: Structure, Function, and Genetics, 1988(4): 31-47.
- [13] Accelrys Software Inc. Materials studio release notes, release 7.0[Z]. San Diego: Accelrys Software Inc, 2013.
- [14] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. Journal of Chemical Physics, 1980(72): 2384-2393.
- [15] Vaz R V, Gomes J R B, Silva C M. Molecular dynamics simulation of diffusion coefficients and structural properties of ketones in supercritical CO₂ at infinite dilution[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2016(107): 630-638.
- [16] Xu X J, Xiao J J, Huang H, et al. Molecular dynamics simulations on the structures and properties of ϵ -CL-20-based PBXs[J]. Science in China Series B-Chemistry, 2007(50): 737-745.