文章编号：1003-1480（2022）04-0065-07

含能晶体危化品降感研究进展

郝翠花，王雪峰，杜双利，邓存宝

（太原理工大学安全与应急管理工程学院，山西 太原，030024）

摘 要：为提高含能晶体危化品的安全性，简述了含能晶体危化品高感度的原因及危害，综述了提高晶体品质、制备共晶、添加钝感剂及钝感包覆等降感实验方法的研究现状，以及理论计算方法应用于含能晶体危化品降感研究的发展现状。基于此，认为影响含能晶体危化品感度的本质原因是分子间相互作用；通过实验方法进行降感研究成本高、周期长、危险性大且表征手段具有局限性；通过量子化学计算和分子动力学模拟等手段，从微观层面上建立分子间相互作用、晶体结构及感度之间的关系，指导设计新型低感度含能晶体，将是发展所趋。

关键词：含能晶体危化品；降感；分子间相互作用；包覆；分子动力学模拟

中图分类号：TJ450.4；TQ560 **文献标识码：**A **DOI：**10.3969/j.issn.1003-1480.2022.04.013

Research Progress in Reducing the Sensitivity of Energetic Crystalline Hazardous Chemicals

HAO Cui-hua, WANG Xue-feng, DU Shuang-li, DENG Cun-bao

(College of Safety and Emergency Management Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024)

Abstract: In order to improve the safety of energetic crystalline hazardous chemicals, the causes and hazards of high sensitivity of energetic crystalline hazardous chemicals were briefly described. The research status of desensitization experimental methods such as improving the quality of crystal, preparing cocrystal, adding insensitive agent and coating were summarized, as well as the development status of theoretical calculation methods applied to desensitization research of energetic crystalline hazardous chemicals. Based on this, it is considered that the essential reason affecting the sensitivity of energetic crystalline hazardous chemicals is intermolecular interaction. The study of desensitization by experimental methods is costly, long-term, dangerous, and the means of characterization are limited; By means of quantum chemical calculation and molecular dynamics simulation, the relationship between molecular interaction, crystal structure and sensitivity at the micro level would be established, which can guide the design of new low sensitive energetic crystals, and would be a general development trend.

Key words: Energetic crystalline hazardous chemicals；Reduced sense；Intermolecular interactions；Coating；Molecular dynamics simulation

含能晶体危化品，如炸药、推进剂和烟火剂等，是由大量微观物质单位按一定规则有序排列的结构组成，在光、电、热、机械撞击、冲击波等外界加载条件下可释放巨大能量，具有爆炸、燃烧、助燃等性质，可对人体、设施、环境造成危害的特殊材料[1-2]。含能晶体危化品已成为现代军事科学技术进步和国民生活水平提高的重要保障。然而，亚稳态属性[3]导致其在受到外部刺激时容易通过快速自衰变而瞬时释放大量热和气体，从而引起爆炸。研究新型高效的含能晶体危化品降感方法，提高其本质安全性，不仅是国计民生的发展需求，也是顺应国家安全战略的需求。

收稿日期：2022-03-07
作者简介：郝翠花（1997 - ），女，在读硕士研究生，从事含能晶体危化品降感研究。
通讯作者：杜双利（1990- ），女，工程师，从事含能晶体危化品降感研究。
基金项目：国家自然科学基金联合基金（U1810206）；国家自然科学基金（51774172）。

含能晶体危化品的感度是评价其安全性能的重要参数之一，同等环境下，材料感度越低，安全性越高[4-5]。随着研究的深入和应用范围的扩大，复杂的使用条件（如环境温度、压力、产品的尺寸等）对其安全性能的考验愈加严峻。因此，国内外学者对含能晶体危化品降感的研究也不断深入，主要集中在调整晶体结构（如提高晶体品质、制备共晶等）和制备复合物（如添加钝感剂及含能钝感包覆）两方面。随着计算机技术的飞速发展，量子化学计算和分子动力学模拟（MD）也被逐步用于含能晶体危化品的研究，为从分子角度研究降感方法拓宽了道路。本文综述了国内外含能晶体危化品降感研究现状，总结了含能晶体危化品降感方法的局限性，提出了理论计算的方法。

1 降感实验方法研究

1.1 提高晶体品质

不同品质含能晶体的机械感度差异较大，可以通过改善含能材料的结晶品质、提高晶体的完整性以及减小在外界刺激下能量迅速释放的概率等达到对危化品降感的目的。目前晶体品质的改进方法主要包括减少晶体内部缺陷、优化晶体形貌和晶体纳米化[6]等。

1.1.1 减少晶体内部缺陷

晶体内部缺陷是影响其感度的关键因素之一。有裂隙的晶体只能通过内部的热传导而散失能量，能量散失慢导致热点形成加快而引发爆炸。Bowden 等[7]选择合适的溶剂对有裂隙的晶体进行球形化重结晶处理，经重结晶细化后的晶体，减少了杂质、内部孔洞和裂纹，提高了晶体纯密度和表面光滑度，其粒度可达微米级甚至纳米级，从而降低了机械感度，且成型性更好。LI Hong-zhen 等[8]分析了不同晶体品质的 CL-20、HMX、RDX 感度变化规律，发现晶体感度低的原因是表观密度大和颗粒粒径小。花成等[9]采用多种方法观察不同结晶品质的 HMX 和 RDX，发现相对于普通 RDX/HMX 晶体，降感处理后的 RDX/HMX 晶体外部缝隙和内部裂孔均明显减少；并通过冲击波感度试验发现晶体内部孔洞的数量及尺寸大小对含能晶体的冲击波感度影响很大。Hartmut Kroeber 等[10]采用丙烯碳酸酯作为溶剂，通过低温重结晶获得了接近理论密度的 HMX，研究发现高密度的 HMX 只夹杂有少量杂物，且内部缝隙和裂纹少、尺寸小，从而导致 HMX 的感度降低。Anirban Pal[11]构建了α-RDX 分子的 4 个取向缺陷结构并比较其能量变化，如图 1 所示，发现相较于内部无缺陷的 RDX，缺陷α-RDX 分子感度明显增加。

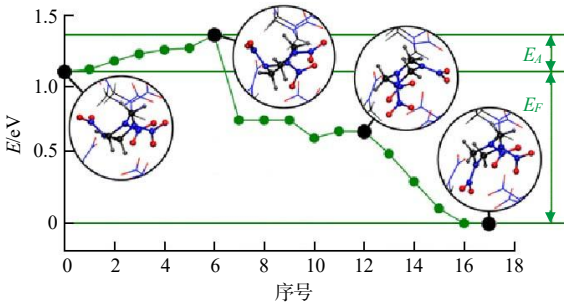


图 1 α-RDX 能量随缺陷的变化[11]

Fig. 1 Variation of energy with defects

1.1.2 优化晶体形貌

晶体形貌是影响感度的另一要素，晶体球形化越高，感度越低。通过控制晶体外部生长环境，得到表面光滑、粒子分布均匀、外貌近似球形的晶体，可以有效减小晶面摩擦系数，降低危化品机械感度。Czerski 等[12]研究发现，表面不均匀、凹凸不平的 RDX 颗粒，一旦暴露在冲击波中，粒子表面能量就会积蓄，容易形成热点，冲击波感度升高，相反，含能材料颗粒表面越光滑，越不易形成热点，感度越低。李鑫等[13]通过理论及实验研究了各种溶剂对 HMX 重结晶后晶体形貌的影响，发现 HMX 感度降低的关键因素是添加丙烯酰胺，使晶体向球形化发展，从而提高晶体品质。王元元等[14]以 DMSO 作为溶剂、糊精作为晶体生长控制剂得到了内部缺陷少、外部形貌圆润的 RDX，测量其感度发现，粒径为 100 ~ 120μm 的晶体撞击感度比原料降低了 34%。

1.1.3 晶体纳米化

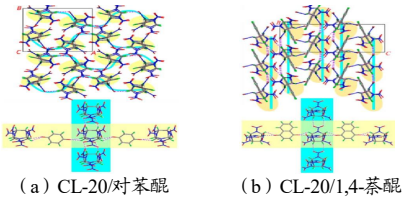
晶体纳米化是降低感度的又一重要手段。纳米结构能够减小含能晶体中的裂隙和孔洞，且纳米材料热点的临界温度更高，所以感度更低。宋小兰等[15]研究发现当 RDX 平均粒径 d_{50}≤41.8μm 时，感度随粒径下降的规律更加明显。韵胜等[16]采用气动喷雾细化技术，以 DMSO 为溶剂、纯净水为非溶剂，制备出接

近纳米级的 HMX 炸药晶体，撞击感度较纳米化前降低了 87%。Liu Yu 等[17]研究发现 CL-20 晶体感度和ε→γ形式转变与粒度有关，CL-20 晶粒尺寸越小，比表面积越高，晶体内部缺陷越少，CL-20 的感度越低。

提高晶体品质虽然在一定程度上降低了含能晶体危化品感度，但并未从根本上改变晶体结构，且在重结晶过程中使用的各种有毒溶剂，可能威胁到人类健康、破坏生态环境，因此还需进一步改进和完善。

1.2　共晶

共晶是指 2 个或 2 个以上不同单质晶体在分子水平上有序地控制和调节，形成均匀的共晶体。共晶可以改变含能晶体的内部成分和晶体结构，而不破坏原有含能化合物的键合结构。已有研究表明形成共晶可以降低含能材料的感度，在保证含能晶体危化品高能量的同时，提高其安全性。Tan Yanwei 等[18]研究发现不同化学计量比的晶体共晶时感度差异较大，其原因是分子间的相互作用力不同：CL-20/4,5-MDNI 共晶（1∶1）的低感度主要依赖于 CH…O、NO_2-π和 CH…N 3 种分子间力，而 CL-20/4,5-MDNI 共晶（1∶3）的高感度是由于缺乏足够的 CH…N 相互作用。Bolton 等[19]采用真空冷冻干燥法成功制备出 CL-20/HMX 共晶（2∶1），其能量高于 HMX，但机械感度远低于 HMX，实现了含能材料高能量和低感度的统一。Tan Yanwei 等[20]研究发现氢键是大多数 CL-20 基共晶体的主要驱动力。对于 CL-20 与硝基炸药如 CL-20/TNT、CL-20/DNB 等共晶体，氢键 CH…O 在其形成中起重要作用。而 CL-20/1,4- DNI 共晶的形成主要依赖于 CH…O 和 CH…N 氢键以及 NO_2-π相互作用，且呈袋状堆积。Zhang Chaoyang 等[21]设计合成了 CL-20/对苯醌和 CL-20/1,4-萘醌 2 种共晶体，如图 2 所示。



（a）CL-20/对苯醌　　（b）CL-20/1,4-萘醌

图 2　CL-20/对苯醌和 CL-20/1,4-萘醌共晶体[21]

Fig.2　CL-20/p-benzoquinone and CL-20/1,4-naphthoquinone

相对于纯ε-CL-20，共晶体形成了一种新结构，可以有效改善物理化学性能、提高安全和爆轰性能。

目前，共晶手段已被证明可以有效改善含能晶体危化品的感度，并逐步应用于含能晶体降感领域，如 Nano-CL-20/HMX 共晶[22]、HMX/BTNEN 共晶[23]和 Nano-CL-20/TNT[24]等，但相关研究才刚起步，共晶的形成标准、共晶的结构性质关系、晶体的成核和生长机制等还有待进一步阐明。此外，其制备方法及均匀性控制也存在一系列挑战性问题，还需继续探索。

1.3　添加钝感剂

钝感剂是用以降低含能材料感度的物质。添加钝感剂到高感度的危化品中，通过溶胶-凝胶过程，活性有机分子可以很容易地嵌入到聚合物基质中形成含能复合材料，不但可以吸热和隔热，还起到缓冲与润滑作用，降低晶粒间的摩擦及应力集中现象，从而降低热点产生概率，达到良好的钝感效果，近年来已成为含能晶体降感处理的重要选择。Singh 等[25]采用可塑性强的氯化石蜡完全包覆 RDX、HMX，阻碍了热点产生，达到了良好的钝感效果。Zhang Chaoyang[26]向 HMX 中添加石墨有效降低了炸药感度，分析原因是由于石墨的滑动势能大，机械刺激下 HMX 产生的动能可以部分转化为滑动的势能，防止形成热点，从而降低其感度。黄文斌等[27]在梯黑铝炸药中加入多种钝感物质组成复合钝感剂，使其摩擦感度和撞击感度明显降低，分析认为高分子预聚体 PE 的乳化作用是使炸药钝感的根本原因。池俊杰等[28]研究发现，相比分别添加碱式碳酸镁、磷酸氢二钠降感剂，添加复合降感剂（$w_{氧化锌}$∶$w_{磷酸氢二钠}$∶$w_{碱式碳酸镁}$=33∶34∶33）的降感效果更佳，可使铵油炸药的 $P_{撞}$降低至 24%。

添加钝感剂能有效降低含能材料机械感度，但会在不同程度上影响到其能量输出，且遗留的溶剂、添加剂等会造成环境问题，因此还需进一步解决含能材料高能量和低感度的矛盾。

1.4　包覆技术

使用低感度材料对含能晶体表面包覆，可以起到分离和缓冲作用，有效减少晶体间相互挤压碰撞，从而降低含能晶体危化品的感度。根据包覆材料不同可分为高分子黏结剂包覆降感、低分子钝感剂包覆降感和低感度含能材料包覆降感。

1.4.1 高分子黏结剂包覆

高分子黏结剂化学稳定性好、沸点高、难挥发、粘度低且与高分子基质有一定的相容性，但不与其发生化学反应[29]。高聚物黏结炸药（PBX）的形成过程如图 3 所示。采用 PBX 包覆含能危化品，能有效降低感度，提高制造、运输和储存等过程中的安全性。任秀秀等[30]采用氟橡胶、顺丁橡胶和 68#蜡等黏结剂制备了 CL-20 基高聚物黏结炸药，研究表明黏结剂的使用极大地降低了 CL-20 的感度。Yu Lan 等[31]采用水悬浮法，以氟树脂为黏结剂、石墨为添加剂，制备了 HNIW 基的复合高能材料，研究表明形成复合物后，HNIW 的撞击感度得到了有效改善。Li Zijian 等[32]采用原位非共价的 TA 和 Fe 装饰，将 MPNs 包覆在 HMX 上，通过重复涂覆循环实现金属多酚网络的多层沉积，可以对表面覆盖和外壳厚度进行精确控制，抑制 HMX 晶体的相变，达到了良好的降感效果。

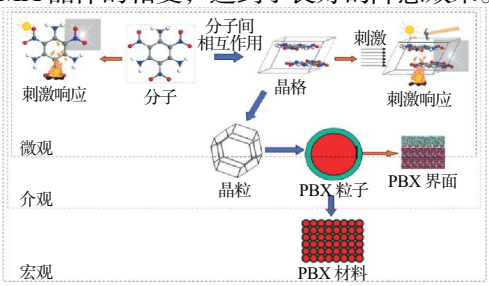


图 3 高聚物黏结炸药 PBX 的形成过程[29]

Fig.3 Formation process of polymer bonded explosive PBX

1.4.2 低分子钝感剂包覆

低分子钝感剂包覆是降感的常用手段之一，可以减少危化品颗粒之间或与周围介质间的挤压，并抑制能量的传递。Thelma G. Manning 等[33]采用溶剂蒸发法，将石墨对平均粒径在 2 ~ 8μm 之间的 CL-20 包覆，试验表明包覆后的 CL-20 的撞击感度降低了近一半，H_{50}（落锤质量 2.5kg，装药质量 30mg）由 22.3cm 升高至 314cm，降感效果显著。李玉斌等[34]采用石蜡包覆高品质 D-HMX，试验表明在不同介质中包覆的 D-HMX 的撞击感度差异较大，其中，在 Novec 7200 介质中包覆后撞击感度降为 0，降感效果最佳。

采用黏结剂包覆虽然可以有效降低含能晶体危化品的感度，但会在不同程度上限制其能量输出。

1.4.3 低感度含能材料包覆

低感度含能材料包覆技术不仅能达到含能晶体降感的目的，还能补偿其能量损失，已经成为目前含能晶体危化品降感的主要手段之一。李小东等[35]利用水悬浮包覆法制备 CL-20/FOX-7 基高聚物粘结炸药，包覆效果好，且 CL-20 和 FOX-7 均未发生转晶。感度测试显示，包覆后的晶体摩擦感度得到了明显改善，具有高能量和低感度的双向特点。Gong Feiyan 等[36]将钝感 PDA 涂层包覆在 HMX 上，其核壳层结构有效预防了高能晶体的损坏，对抑制相变起关键作用，具有良好的钝感效果，同时为温和条件下有机晶体改性提供了一种潜在方法。An Chongwei 等[37]采用溶剂-非溶剂和水悬浮液的方法，将 TNT 和高能材料 HP-1 的复合物涂覆在 HMX 颗粒上。与原 HMX 相比，2.5*wt*%TNT 和 0.5*wt*% HP-1 涂层 HMX 的冲击感度和摩擦感度均明显降低，热感度和热分解特性略有变化，且这种表面涂层不会导致其能量特性降低。

2 降感理论计算研究

含能晶体危化品的降感方法大多建立在分子间相互作用力的基础上。因此，通过建立分子间相互作用、晶体结构及感度之间的关系，可以从分子角度实现对晶体的降感调控，并揭示降感机理。

Satija S. K 等[38]研究发现高钝感炸药 TATB 具有平面、层状结构，这种结构分布使得 TATB 层内有很强的氢键，所以能量可以通过该结构得到有效耗散，从而降低晶体感度。Yang Junqing[39]研究发现尽管叠氮化物的撞击感度通常较高，但由于 TAT 的面-面具有π堆积结构，使其感度远低于一般的叠氮化物。Zhang J 等[40]采用层间分子氢键配对的方法设计合成了一种新型含能材料 4-氨基呋喃唑-3-四唑基-1-铵羟基，如图 4 所示，通过晶体中分子的层状堆积，将自由滑动转化为层间滑动，有利于吸收外界刺激产生的机械能，从而形成低撞击感度的晶体。Geng Wenjing 等[41]在 BPTAP 中加入氨基，氢键和π-π的相互作用增加了含能融合环的共面性，降低了其感度，从而证实了将分子内氢键和分子间氢键掺入杂环融合环的可行性。Zhang Chaoyang 等[42-43]研究发现通过加强分子间相互作用，可以提高堆积密度和能量密度，从而提

高分子间各向异性，实现剪切变形，降低机械感度，这是从本质上认知和设计宏观晶体的基础。

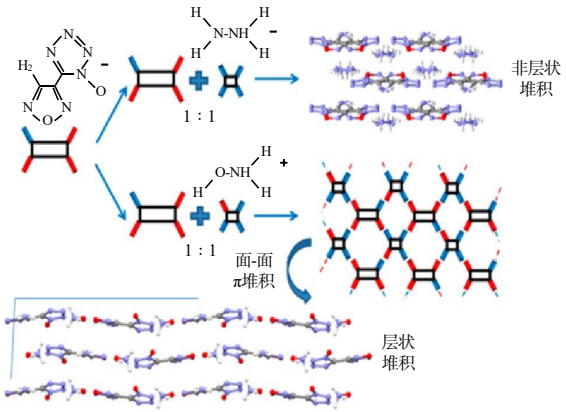


图 4　4-氨基呋喃唑-3-四唑基-1-铵羟基的层组装方式及其晶体填充图[40]

Fig.4　Layer assembly mode of hydroxylammonium 4-amino-furazan-3-yltetrazol-1-olate (4) and its crystal packing diagram

这些成果为从微观层面研究含能晶体危化品的降感调控奠定了基础。随着计算技术和硬件的高速发展，量子化学计算和 MD 模拟已被逐步应用于含能晶体危化品的降感研究。Manaa M. R 等[44]利用从头算完全主动空间自洽场（CAS SCF）波函数，研究了分子硝基甲烷、硝胺和硝酸中体系间最低单重态-三重态交叉的作用，发现这些分子的最低三重态表现出最小平衡结构，其中硝基不再与 X（C, N, O）原子共面。李满等[45]通过量子化学计算方法研究了氢键和分子-离子相互作用对 HMX 引发键的影响，结果表明形成复合物后，引发键键长变短，键能增强，且感度降低。Shi Yebai 等[46]以 CL-20 基共晶体为例，利用分子力学（MM）和 MD 模拟，研究了温度对 CL-20、1-AMTN 晶体、CL-20/1-AMTN 共晶体及其混合物的热稳定性和感度的影响。

上述研究为建立完善的计算机辅助含能晶体危化品降感调控的理论模型奠定了基础，期待未来将理论模型应用于典型含能晶体危化品感度调控中，为含能晶体危化品的发展和优化提供新思路。

3　结论

综上所述，国内外科研人员对含能晶体危化品的降感方法进行了大量研究，并取得了丰硕的研究成果。但随着现代高性能武器的飞速发展以及国民生产水平的不断提高，对提高含能材料在各种条件下的安全性要求日益迫切。通过实验方法进行研究成本高、周期长、危险性大且表征手段具有局限性。目前，计算化学因其低成本、短周期和高精度等优点已逐步被应用于各个领域。已有研究表明：影响含能晶体危化品感度的本质原因是分子间相互作用。因此，通过理论计算手段，从分子层面上建立分子间相互作用、晶体结构及感度之间的关系，指导设计新型低感含能晶体，将是未来发展的大势所趋。

参考文献：

[1] Fried L E, Manaa, M R, Pagoria P F, et al. Design and synthesis of energetic materials[J]. Annual Review of Materials Research, 2001, 31(1): 291-321.

[2] 赵嘉琳,程开,于雪克,等. 几种典型含能材料光激发解离的含时密度泛函理论研究[J]. 物理学报, 2021, 70(20): 41-49.

[3] Xu Yushen, Chen Shen, Lin Qiuhan, et al. 1-Nitro-2-trinitromethyl substituted imidazoles: a new family of high performance energetic materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(45): 17 791-17 800.

[4] 王凤英,刘天生.高钝感炸药组分配比对安全性影响的研究[J].火炸药学报, 2002, 25(3): 23-25.

[5] 朱正福,李长福,武堃,等.火炸药综合感度评估方法研究[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 612-615.

[6] Borne L, Patedoye J C, Spyckerelle C. Quantitative characterization of internal defects in RDX crystals[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1999, 24 (4): 255-259.

[7] Bowden F P. Initiation and growth of explosion in liquids and solids[J]. American Journal of Physics, 1952, 20 (4): 250.

[8] Li Hongzhen, Xu Rong, Kang Bing, et al. Influence of crystal characteristics on the shock sensitivities of cyclotrimethylene trinitramine,cyclotetramethylene tetranitramine, and 2,4,6,8,10,12- hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetra-cyclo[5,5,0,03,1105,9]dodecane immersed in liquid[J]. Journal of Applied Physics,

2013, 113 (20): 10 610-823.

[9] 花成, 黄明, 黄辉,等. RDX/HMX 炸药晶体内部缺陷表征与冲击波感度研究[J].含能材料, 2010, 18 (002): 152-156.

[10] Kröber H, Teipel U. Crystallization of insensitive HMX. propellants[J]. Explosives Pyrotechnics, 2008, 33(1): 33-36.

[11] Pal A, Meunier V, Picu C R. Investigating orientational defects in energetic material RDX using first-principles calculations[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2016, 120(11): 1 917-1 924.

[12] Czerski H, Proud W G. Relationship between the morphology of granular cyclotrimethylene-trinitramine and its shock sensitivity[J].Journal of Applied Physics,2007,102(11): 837-840.

[13] 李鑫,陈树森,李丽洁,等.添加剂对 HMX 重结晶晶体形貌的影响[J]. 火炸药学报, 2011, 34(03): 15-20.

[14] 王元元,刘玉存,王建华,等.降感 RDX 的制备及晶形控制[J]. 火炸药学报, 2009, 32 (2): 44-47.

[15] 宋小兰,李凤生,张景林,等.粒度和形貌及粒度分布对 RDX 安全和热分解性能的影响[J].固体火箭技术, 2008, 31(2): 168-172.

[16] 韵胜,刘玉存,于雁武,等. 超细微球形低感度 HMX 的制备[J]. 含能材料, 2011, 19(3): 305-309.

[17] Liu Yu， Li Shichun, Wang Zeshan, et al. Thermally induced polymorphic transformation of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) investigated by in-situ X-ray powder diffraction[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2016, 13(4): 1 023-1 037.

[18] Tan Yanwei, Liu Yucun, Wang Haojing, 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): 3 826-3 833.

[19] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: a 2:1 cocrystal of CL-20: HMX[J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12(9): 4 311-4 314.

[20] Tan Yanwei, Yang Zongwei, Wang Hao-jing, 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): 4 476-4 482.

[21] Zhang Chaoyang, Yang Zongwei, Zhou Xiao-qing, et al. Evident hydrogen bonded chains building CL-20-based co-crystals[J]. Crystal Growth & Design, 2014, 14(8): 3 923-3 928.

[22] An Chongwei, Li Hequn, Ye Baoyun, et al. Nano-CL-20 /HMX cocrystal explosive for significantly reduced mechanical sensitivity[J]. Journal of Nanomaterials, 2017, 2017(5): 1-7.

[23] Zohari N, Mohammadkhani F G, Montazeri M, et al. Synthesis and characterization of a novel explosive HMX/BTNEN (2:1) cocrystal[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2020, 46(2): 329-333.

[24] Hu Yubing, Yuan Shuo, Li Xiaojiang, et al. Preparation and characterization of nano-CL-20/TNT cocrystal explosives by mechanical ball-milling method[J]. ACS Omega, 2020, 5 (28): 17 761-17 766.

[25] Singh S K, Samuels P, Capellos C, et al. Process for crystalline explosives containing halogenated wax binders: US,82164 04B1[P]. 2012-07-10.

[26] Zhang Chaoyang. Computational investigation on the desensitizing mechanism of graphite in explosives versus mechanical stimuli: compression and glide[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(22): 6 208-6 213.

[27] 黄文斌,王亲会,王浩,等.复合钝感剂对梯黑铝炸药的钝感机理[J]. 火炸药学报, 2009, 032 (2): 41-43, 51.

[28] 池俊杰,邢校辉,赵财,等.钝感剂在含能材料中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(1): 20-26, 31.

[29] Zhang Chaoyang,Jiao Fangbao,Li Hongzhen.Crystal enginee-ring for creating low sensitivity and highly energetic materials [J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(10): 5 713-5 726.

[30] 任秀秀,赵省向,方伟,等. 3 种 CL-20/粘结剂 PBX 体系摩擦特性研究[J].火工品, 2020 (4): 26-29.

[31] Yu Lan, Jiang Xiaobing, Guo Xueyong, et al. Effects of binders and graphite on the sensitivity of ε-HNIW[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 112 (3): 1 343-1 349.

[32] Li Zijian, Zhao Xu, Gong Feiyan. Multilayer deposition of metal-phenolic networks for coating of energetic crystals: modulated surface structures and highly enhanced thermal stability[J]. ACS Applied Energy Materials,2020,3(11): 11 091-11 098.

[33] Manning T G, Strauss B. Reduction of energetic filler sen-

sitivity in propellants through coating: US,6524706B1[P]. 2003-02-25.

[34] 李玉斌,黄亨建,黄辉,等.高品质 HMX 的包覆降感技术[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 680-684.

[35] 李小东,张锡铭, 杨武,等. CL-20/FOX-7 基 PBX 的制备及其性能表征[J]. 含能材料, 2019, 27(7): 587-593.

[36] Gong Feiyan, Zhang Jianhu, Ling Ding. Mussel-inspired coating of energetic crystals: a compact core–shell structure with highly enhanced thermal stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2017 (309):140-150.

[37] An Chongwei, Wang Jing-yu, Xu Wenzheng, et al. Preparation and properties of HMX coated with a composite of TNT/ energetic material[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2010, 35 (4): 365-372.

[38] Satija S K, Swanson B, Eckert J, et al. High-pressure raman scattering and inelastic neutron scattering studies of triamino-trinitrobenzene[J]. Cheminform, 1992,95(24): 10 103- 10 109.

[39] Yang Junqing, Wang Guixiang, Gong Xuedong, et al. High-pressure behavior and hirshfeld surface analysis of nitrogen-rich materials: triazido-s-triazine (TAT) and triazido-s-heptazine (TAH)[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(23): 15 977-15 985.

[40] Zhang J, Mitchell L A, Parrish D A, et al. Enforced layer-by-layer stacking of energetic salts towards high-perfor -mance insensitive energetic materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(33): 10 532-10 535.

[41] Geng Wenjing, Ma Qing, Chen Ya, et al. Structure performance relationship in thermally stable energetic materials: tunable physical properties of benzopyridotetraazapentalene by incorporating amino groups, hydrogen bonding, and π–π interactions[J].Crystal Growth & Design,2020,20 (3):2 106-2 114.

[42] Zhang Chaoyang, Xiong Ying, Jiao Fangbao, et al. Redefining the term of “cocrystal” and broadening its intention[J]. Crystal Growth & Design, 2019, 19(3): 1 471-1 478.

[43] Zhang Chaoyang, Wang Xiaochuan, Huang Hui. π-Stacked interactions in explosive crystals: buffers against external mechanical stimuli[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(26): 8 359-8 365.

[44] Manaa M R, Fried L E. Intersystem crossings in model energetic materials[J]. Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103(46): 9 349-9 354.

[45] 李满,王艳红,黄红英,等.氢键和分子-离子相互作用对奥克托今（HMX）引发键影响的理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33(1): 46-52.

[46] Shi Yebai, Bai Liangfei, Gong Jian, et al. Theoretical calculation into the structures, stability, sensitivity, and mechanical properties of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12 hexaazaisowurtzitane (CL-20)/1-amino-3-methyl-1,2,3-triazo-liumnitrate (1-AMTN) cocrystal and its mixture[J]. Structural Chemistry, 2020, 31(2): 647-655.