2021 年 第 21 卷 第 35 期
2021, 21(35): 14882-10

科 学 技 术 与 工 程
Science Technology and Engineering

ISSN 1671—1815
CN 11—4688/T

引用格式:武宗凯, 栗 磊, 张福勇, 等. CL-20/HMX 共晶含能材料研究进展[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(35): 14882-14891.
Wu Zongkai, Li Lei, Zhang Fuyong, et al. Research progress of CL-20/HMX cocrystal energetic materials[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(35): 14882-14891.

化学工业

CL-20/HMX 共晶含能材料研究进展

武宗凯[1,2], 栗 磊[1], 张福勇[3], 洪志伟[3], 周 瑞[1], 赵凤起[1], 张东翔[2], 宋秀铎[1*]

(1. 西安近代化学研究所, 西安 710065; 2. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488;
3. 中科信工程咨询(北京)有限责任公司, 北京 100039)

摘 要 含能材料共晶化是获得高能低感含能材料的重要途径,不同含能材料形成共晶可以有效改善含能材料的氧平衡及感度,提高其爆热、做功能力及安全性等性能。CL-20/HMX 共晶含能材料是高能低感共晶含能材料的代表,CL-20/HMX 共晶既保留了 CL-20 的能量水平又降低了 CL-20 的感度,是解决 CL-20 应用问题的有效途径。通过对比 CL-20/HMX 共晶与 CL-20 及 HMX 性能上的差异,说明了 CL-20/HMX 共晶研究的必要性,并从 CL-20/HMX 共晶的制备方法、形成机制、性能及应用方面,综述了 CL-20/HMX 共晶研究的最新进展。重点对比了 CL-20/HMX 共晶制备方法的优劣,总结了 CL-20/HMX 共晶形成机制,分析了不同制备方法获得的 CL-20/HMX 共晶性能差异,评述了 CL-20/HMX 共晶的发展现状及应用前景。

关键词 含能材料; 共晶; CL-20; 奥克托今(HMX); 文献综述

中图法分类号 TQ564; **文献标志码** A

Research Progress of CL-20/HMX Cocrystal Energetic Materials

WU Zong-kai[1,2], LI Lei[1], ZHANG Fu-yong[3], HONG Zhi-wei[3], ZHOU Rui[1],
ZHAO Feng-qi[1], ZHANG Dong-xiang[2], SONG Xiu-duo[1*]

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China;
3. Zhongkexin (Beijing) Engineering Consulting Co. Ltd, Beijing 100039, China)

[**Abstract**] Cocrystal is an important way to obtain high energy and insensitivity energetic materials, the oxygen balance, sensitivity, detonation heat, explosive power and security of energetic materials could be improved by the formation of cocrystal. CL-20/HMX cocrystal is the representative of high energy and insensitivity cocrystal energetic materials. Compared with CL-20, the energy level of CL-20/HMX cocrystal is similar while the sensitivity of CL-20/HMX is greatly reduced. The necessity of the study of CL-20/HMX cocrystal was explained by compare the properties of CL-20/HMX cocrystal with CL-20 and HMX, and the latest research progress of CL-20/HMX cocrystal was summarized from the aspects of preparation methods, formation mechanism, performance and application. The advantages and disadvantages of the preparation methods of CL-20/HMX cocrystal were compared, the formation mechanism of CL-20/HMX cocrystal was summarized, and the properties of CL-20/HMX cocrystal prepared by different methods were analyzed. The developmend and application prospects of CL-20/HMX cocrystal were evaluated.

[**Keywords**] energetic materials; cocrystal; CL-20; HMX; review

随着全球战争环境及军事科技的发展,现代战争模式发生了深化改革,机载、舰载等高价值武器平台在战争中起的作用越来越大。为了提高高价值武器平台的打击能力同时降低使用过程安全风险,高能钝感弹药技术成为了近年来武器装备发展的热点[1-5]。含能材料是武器装备的能量载体,高能钝感弹药技术的发展重点在于发展高能钝感含能材料[6-10]。

共晶技术是对两种及两种以上含能材料进行改性,通过共晶技术可以有效提升含能材料稳定

收稿日期: 2021-01-30; **修订日期**: 2021-08-23

第一作者: 武宗凯(1989—), 男, 汉族, 河北石家庄人, 博士研究生, 助理研究员。研究方向:固体推进剂设计及应用。E-mail: zkwu204@sina.com。

* **通信作者**: 宋秀铎(1978—), 男, 汉族, 湖北秭归人, 博士, 助理研究员。研究方向:固体推进剂设计及燃烧特性。E-mail: song_xd@126.com。

性,降低感度,同时还能够改善材料的溶解性、吸湿性和提高熔点等[11-14]。共晶技术虽然在含能材料改性过程的应用时间较短,但其表现出的优良性能是其他改性方式难以达到的,通过共晶技术有望解决六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)等三代含能材料应用过程感度高的问题,同时有望解决二硝酰胺铵(ADN)、高氯酸铵(AP)等应用过程吸湿的问题,共晶技术在含能材料改性方面具有广阔的应用前景[15-20]。

CL-20 是当今得到应用的能量密度水平最高的含能材料之一[21-25],CL-20 具有多种晶型且容易发生晶型转换行为,同时由于 CL-20 感度较高对应用、使用过程的技术要求较高,造成 CL-20 大范围推广应用困难[26-29]。奥克托今(HMX)具有爆速高、密度大及热安定性优良的特点,已被广泛应用于各类武器装备[30-35]。CL-20/HMX 共晶能量水平高于 HMX 感度与 HMX 相当,既保留了 CL-20 的能量水平又降低了 CL-20 的感度,是解决 CL-20 应用问题的有效途径[36]。从共晶技术在含能材料中的应用、CL-20/HMX共晶含能材料的制备、形成机制及性能等方面对 CL-20/HMX 共晶含能材料的发展进行了总结,并对 CL-20/HMX 共晶含能材料的进一步发展进行了展望。

1　共晶技术在含能材料中的应用

含能材料作为一类特殊材料,共晶技术在含能材料应用过程中除了要对材料溶解性、组分配比及晶型转化控制外,还要进一步考虑材料的感度、能量及相容性等问题。因此,共晶技术在含能材料中的应用难度要比在药物中的应用难度大的多。从共晶含能材料的设计、制备及表征手段三个方面对共晶技术在含能材料领域的发展进行了综述。

1.1　共晶含能材料的设计

共晶的形成是动力学、热力学、分子识别的平衡结果,共晶材料的设计是基于动力学、热力学、分子识别理论对含能材料形成共晶的可行性、比例、方式及环境进行分析,从而筛选出最可能的共晶含能材料晶体结构。

共晶形成过程是一种从一个无序状态到有序状态的过程,共晶的形成过程与热力学紧密相关,共晶形成过程的吉布斯自由能变可表示为

$$\Delta G = -RT\ln S_A S_B / K_{sp} \quad (1)$$

式(1)中:R 为气体常数;T 为系统的热力学温度;S_A、S_B 分别为组分 A、B 在溶剂中的溶解度;K_{sp}为溶度积[37]。由热力学原理可知当 $\Delta G < 0$ 时,共晶才能自发的形成,因此,组成共晶组分的溶解度及溶剂、温度选择对能否形成共晶有很大的关系,同时从结晶热力学考虑,组成共晶组分为具有类似结构的化合物更有利于共晶的形成。

分子识别是指分子选择性相互作用,主要包括阳离子、阴离子以及中性分子识别三种类型。共晶含能材料形成的过程属于中性分子识别,共晶含能材料分子间的相互作用主要为氢键、π—π 键、p—π 键、范德华力等分子间弱相互作用力。其中氢键键能在 4 ~ 120 kJ/mol 远高于其他作用力,且具有方向性,被认为是判定共晶形成的重要标志[38-39]。

分子模拟计算是目前共晶含能材料设计的重要辅助手段,分子动力学模拟在分析共晶组分间相互作用力,探究共晶含能材料形成的主要驱动力,推测共晶材料感度水平,形成共晶的结构方式,推测最佳溶剂选择方面已表现出不可忽视的作用[40-44]。

1.2　共晶含能材料的制备

共晶含能材料的制备方法主要包括溶液结晶法、研磨法、超声法及超临界流体法等。其中溶液结晶法(溶剂蒸发法、溶剂非溶剂法及冷却结晶法)是目前获得共晶含能材料的主要手段,其他方法在获得超细及球形化共晶含能材料方面具有广阔的应用前景[45-49]。

1978 年,Levinthal[50] 首次报道了共晶含能材料,以溶剂挥发法制备得到 HMX/AP 共晶含能材料,得到的共晶不溶于水,降低了 AP 的吸湿性同时改善了与黏结剂的结合特性。虽然 HMX/AP 共晶性能优异但并没有引起广泛的关注。直至 2011 年,Bolton 等[45]通过溶剂挥发法制备出 CL-20/三硝基甲苯(TNT)共晶晶体,该共晶炸药密度为 1.91 g/cm^3,撞击感度比 CL-20 相比提高了近一倍,契合了美国高能钝感弹药技术发展需求,至此共晶技术在含能材料中的应用引起了广泛的关注。中外通过溶剂挥发法制备出了 CL-20/HMX 共晶[36]、CL-20/1,3-二硝基苯(DNB)共晶[51]、ADN/18C6 共晶[52]、TNT/1,3,5-三硝基苯(TNB)共晶[53]等多种共晶含能材料。为了进一步控制晶体质量同时获得适合放大的共晶制备方法,中外研究者通过溶剂/非溶剂、喷雾结晶、超声等多种方式对共晶含能材料的制备进行了研究。

Yang 等[54] 通过溶剂/非溶剂方法制备了 CL-20/TNT共晶(表 1),晶体结构表征显示 CL-20 与 TNT 间通过氢键结合成正交共晶体系,制备的共晶粒径 d_{50} = 100 μm 与原材料粒径接近,与 CL-20 相比,撞击感度 h_{50}由原来的 13 cm 升至 30 cm,摩擦感度 P 由 100% 降至 58%。该方法制备方法简单,时间短,适合于共晶含能材料的放大制备。

表 1 CL-20、TNT、CL-20/TNT 混合物与 CL-20/TNT 共晶的性能对比[54]

Table 1 The performances of CL-20, TNT, CL-20/TNT mixture and CL-20/TNT cocrystal[54]

编号	样品	d_{50}/μm	h_{50}/cm	P/%
1	CL-20	99	13	100
2	TNT	98	103	0
3	CL-20/TNT 混合	98	19	89
4	CL-20/TNT 共晶	100	30	58

Zhu 等[14]采用超声-微波联合辐射技术,建立了一种乳状液结晶方法,并成功制备出 CL-20/DNA 共晶,该方法制备的共晶具有光滑的表面,同时产生的粒子粒径分布较窄。文中指出 CL-20、CL-20/DNA 混合物及 CL-20/DNA 共晶的 h_{50} 分别为 13、27.5、57.8 cm,说明该方法制备的共晶可大幅度降低 CL-20 的感度。作者考察了表面活性剂的用量和静置时间等实验条件对形成共晶颗粒的影响,表面活性剂的浓度越大,越有利于乳液的形成,静置时间对乳液的粒径影响显著。

石晓峰[55]通过喷雾干燥技术制备出 CL-20/RDX 共晶,通过喷雾干燥得到的共晶多为表面粗糙的球形或类球形,这是由于溶剂在物料表面快速蒸发造成的,该方法具有质量一致性高,制备快速的优点。

1.3 共晶含能材料的表征

目前,证明形成共晶含能材料的最直接方式就是通过单晶 X 射线衍射对晶体进行表征[56],然而培养单晶技术要求高,多数共晶含能材料拿不到可用做表征的单晶,因此,多数情况下是通过 X 射线粉末衍射(X-ray powder diffraction, XRD)、拉曼光谱(Raman spectra, Raman)、热分解分析(differential scanning calorimetry, DSC)、红外光谱(Infrared spectrometer, IR)等表征手段来推测共晶的形成及其结构[57-58]。值得注意的是前面阐述了共晶含能材料形成的主要动力为分子间的相互作用,而这些相互作用的能级跃迁正好位于太赫兹(THz)谱的检测范围。安青等[59]通过分子动力学结合量子力学的方法,对 CL-20/HMX 共晶含能材料的 THz 光谱进行了研究,通过对特征峰振动模式的指认和分析,表明 CL-20/HMX 共晶的 THz 谱图与 CL-20 及 HMX 的 THz 谱图相比出现了明显的新的特征吸收峰,该研究说明 THz 光谱分析有望成为共晶含能材料形成的新的表征方式。

2 CL-20/HMX 共晶含能材料的制备

2012 年,Bolton 等[60]首次报道制备出 CL-20/HMX 共晶含能材料,作者以异丙醇作为溶剂利用溶剂挥发法获得菱形的 CL-20/HMX 共晶,获得了 CL-20/HMX共晶的单晶 X 射线衍射数据为之后众多学者对 CL-20/HMX 共晶的理论分析提供了支撑,同时文中得到的 CL-20/HMX 共晶的拉曼光谱、X 射线粉末衍射、DSC 等数据被广泛用来对比证明 CL-20/HMX 共晶的形成。如 CL-20/HMX 共晶 X 射线粉末衍射与 CL-20、HMX 相比,有多处峰的消失与新增[61];拉曼光谱结果显示(图 1)CL-20/HMX 共晶的形成会造成 CL-20、HMX 多个峰的明显偏移及信号减弱[62];DSC 结果显示(图 2)CL-20/HMX 共晶只有一个放热峰[63]。

李鹤群[61]通过液相超声法制备得到 CL-20/HMX,具体步骤为将 1.095 g CL-20 和 0.37 g HMX 加入到 20 mL 丙酮中,然后在 40 ℃恒温超声波清洗机中搅拌震荡 6 h 至溶剂挥发完全干燥,得到粒径在 1 μm 的片状结晶样品。Anderson 等[64]通过声共振的方法制备得到 CL-20/HMX,具体步骤为将 33 μL 的 30% 乙腈/异丙醇滴到约 100 mg CL-20 与 HMX 的混合物中,通过声共振在 80g(g 为重力加速度)下搅拌混合 1 h,该方法可将共晶的收率提升至 100%。

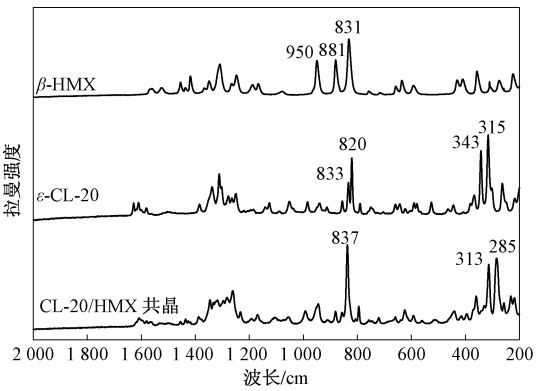

图 1 CL-20、HMX 及 CL-20/HMX 共晶拉曼谱图[62]

Fig. 1 Raman spectra of CL-20, HMX and CL-20/HMX cocrystal[62]

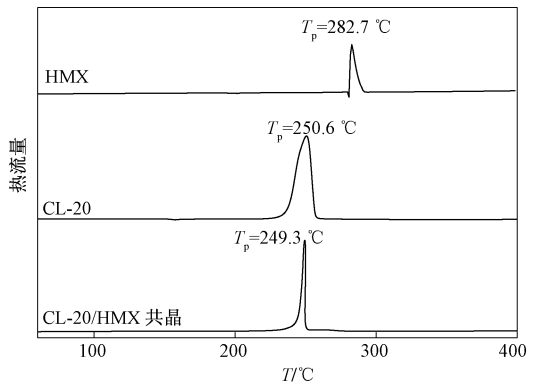

图 2 CL-20、HMX 和 CL-20/HMX 共晶 DSC 曲线[63]

Fig. 2 DSC curves of CL-20, HMX and CL-20/HMX cocrystal[63]

An 等[65]采用喷雾干燥法制备了 CL-20/HMX 共晶(图 3),具体步骤为将 CL-20(2.19 g)与 HMX(0.74 g)以物质的量之比 2∶1的形式溶解于 60 mL 丙酮中,在适当的温度及搅拌下形成均匀的 CL-20 与 HMX 的共溶物,之后通过喷雾干燥仪进行共晶制备,喷雾干燥仪参数设定为:进口温度 75 ℃,出口温度 55 ℃,溶剂流速 5 mL/min。Spitzer 等[66]同样利用喷雾闪蒸技术制备得到了纳米和亚微米 CL-20/HMX 共晶。Gao 等[67]通过自行设计的超声喷雾辅助静电实验装置制备了纳米 CL-20/HMX 共晶,该方法大大降低了纳米共晶颗粒间通过静电作用聚集的情况,与喷雾干燥法中的旋风分离方式相比,该方法的分离方式更易实现长时间的连续化制备。

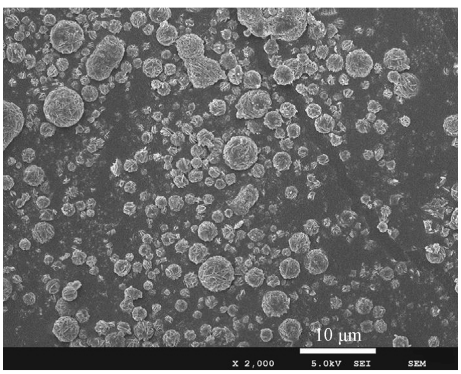

图 3　喷雾干燥法制备的 CL-20/HMX 共晶扫描电镜图[65]

Fig. 3　SEM images of CL-20/HMX cocrystal prepared by spray drying[65]

Ghosh 等[68]通过溶剂/非溶剂法制备了 CL-20/HMX 共晶,具体步骤为将纯化后的 β-HMX 7.4 g(25 mmol)及 CL-20 21.9 g(50 mmol)溶解于400 mL 的丙酮中,过滤溶液,然后将高沸点的烃类非溶剂(如二甲苯)加入到该溶液中得到悬浮液,通过超声使悬浮液更均匀,之后在 100 ~ 120 r/min 的搅拌下,加热至 60 ℃使丙酮缓慢蒸发,最后得到的菱形固态即为 CL-20/HMX 共晶,该方法溶剂蒸发速率对共晶的形成有很大的影响,当蒸发速率限制在小于等于 1 mL /min 时,得到的是纯共晶,同时不同的反溶剂有机添加剂对形貌的影响不大。这种在高沸点的反溶剂存在下从混合物的饱和溶液中蒸发出的溶剂制备共晶的方法,相对来说是一种非常有效和便宜的方法,同时也是非常适合放大的制备共晶含能材料的方法。

Qiu 等[69]通过研磨水悬浮液的方法得到 CL-20/HMX 共晶,具体步骤为将 22.2 g CL-20 与 7.5 g HMX 加入到 400 mL 含有 3 g 聚乙烯醇(平均相对分子质量约为 2 000)的去离子水中,其中原材料 CL-20 及 HMX 的粒径均为 1 ~2 μm,然后将悬浮液搅拌并装入 NETZSCH 微型球磨机,通过 300 μm 的氧化锆珠在 6 800 r/min 下研磨 1 h 得到粒径小于 200 nm 的 CL-20/HMX 共晶。宋长坤等[70]同样用机械球磨法制备出相似 CL-20/HMX 共晶(粒径约为 200 nm),赵珊珊等[71]通过该方法制备出的 CL-20/HMX 共晶,平均粒径为 81.6 nm。

通过上述可知 CL-20/HMX 共晶含能材料的制备经过多年的发展已日渐成熟,多种制备方法各有利弊,如溶剂挥发法存在溶剂用量大、制备周期长、粒径较难控制,声共振法制备出的共晶性能差等问题。通过综合比较认为通过溶剂/非溶剂法、喷雾干燥法及球磨法制备 CL-20/HMX 共晶含能材料是实现材料工程化制备的有效途径,其中喷雾干燥是有望实现 CL-20/HMX 共晶工程连续化生产的重要手段。目前,通过溶剂/非溶剂法制备 CL-20/HMX 共晶含能材料的水平已达到的公斤级,但仍存在纯度提升、粒径控制等问题需要解决。总之,CL-20/HMX 共晶含能材料制备壁垒已逐步被打破,可实现低成本、快速制备,有望成为首个批量化生产且被应用至武器装备的共晶含能材料。

3　CL-20/HMX 共晶含能材料形成机制

目前,公认的共晶含能材料形成的过程是以分子间相互作用力为动力使两种或多种含能材料分子达到有序重排,但共晶含能材料的形成还与溶剂、温度、作用方式等有密切的关系。由于缺乏对共晶形成机理的认识,大多数共晶材料形成的条件需要进行大量实验摸索,导致共晶制备效率低下。近年来,随着计算科学计算的发展,分子计算及量子计算被广泛引入到共晶含能材料形成机制过程,从理论上完善了共晶含能材料的形成机理,提供了通过模拟方式判定共晶含能材料可能性的途径,可有效指导实验方案制定,减少实验工作量。

Sun 等[72]对不同温度下 CL-20/HMX 共晶通过分子动力学的方法进行了模拟,通过 N—NO_2 的键长推测共晶感度较低,能聚能密度和结合能分析推测 CL-20/HMX 共晶热稳定性较好,机械性能分析结果表明 CL-20/HMX 共晶具有较好的延展性能。

Zhang 等[73]研究了多种晶型的 CL-20(β、γ 和 ε)及 CL-20/HMX、CL-20/TNT、CL-20/苯并三呋喃氮氧化合物(BTF)三种共晶的分子结构、分子间相互作用、电子结构和热力学分析,发现 CL-20 与 HMX、TNT、BTF 共晶后,存在微弱的几何变化和静电势变化,O…H、O…O 及 N…O 相互作用是几种共晶的主要相互作用。同时,与纯 CL-20 相比共晶后能带间隙会缩小,作者认为形成共晶的原材料溶解

度差异是否小于 8 $MPa^{0.5}$可能是预测共晶能否形成的一个粗略标准。

Liu 等[74]通过密度泛函理论和色散修正研究了压力对 CL-20/HMX 共晶的影响,详细比较分析了共晶及其组分的结构、电子、吸收光谱和机械性。研究表明 CL-20 与 HMX 分子之间可能发生电子跃迁;CL-20 在共晶的电子结构中起主导作用,共晶的吸收光谱与 ε-CL-20 相似,但与 β-HMX 不同;与纯 CL-20、HMX 相比,共晶的力学性能表现出较大的各向异性,这可大大增强了共晶的刚度。

Zhou 等[75]通过分子中单原子法(atom-inmolecule method,AIM)和赫什菲尔德表面法定量分析比较了 CL-20 及 CL-20/HMX 共晶分子间的相互作用,结果表明 CL-20/HMX 共晶形成的主要驱动力来自 O…H 的相互作用。同时,无论是在纯 CL-20 还是在 CL-20 基共晶中 O…O 的相互作用都占了很大的比例,O…O 键的相互作用强度与氢键的强度相当,但 O…O 键只对 CL-20/HMX 共晶的稳定性起作用,对 CL-20/HMX 共晶形成的过程没有作用。

Xue 等[76]通过 ReaxFF 分子反应动力学模拟和动力学计算揭示了共晶化对 CL-20/HMX 含能共晶热稳定性的影响,模拟结果显示 CL-20/HMX 共晶的热稳定性与 CL-20 及 HMX 有明显的区别,这与试验结果一致。通过模拟分析可知 N—NO_2中N—N键的断裂是 CL-20/HMX 共晶初始分解的步骤与 CL-20 及 HMX 分解过程一致。同时,在共晶的热分解过程中 CL-20 的释热速度比 HMX 要快,所以热量会从 CL-20 转移到 HMX,这导致共晶内 HMX 的衰变速率增大,而 CL-20 的衰变速率减小,从而调节了 CL-20 和 HMX 之间的热稳定性。

Han 等[77]通过分子动力学研究了温度对 CL-20/HMX 共晶形貌的影响,分析了共晶表面能、径向分布函数(radial distribution function,RDF)、极性、质量密度分布、均方位移(mean square displacement,MSD)和附着能的相对变化,推测了影响共晶形成的因素及不同温度下 CL-20/HMX 共晶形貌的变化。

为了加深对共晶形成机理的理解 Sun 等[78]通过扫描电镜和 X 射线衍射定性/定量分析研究了 CL-20/HMX 共晶在溶剂中的形成过程,研究表面 CL-20/HMX 共晶在形成过程中存在明显的相变,这是因为 CL-20 和 HMX 由原来的自结晶变为共结晶引起的,通过分析认为溶剂介质和微小晶核是相变过程必不可少的条件。同时作者认为在共晶形成过程溶剂蒸发是一个漫长而无用的过程,可以通过调节溶剂转变的方法更有效的获得共晶,这在理论上肯定了溶剂/非溶剂法制备共晶的途径。

综上所述,理论计算及模拟分析在共晶含能材料的形成机制、形貌预测及性能分析等方面都有重要的作用。通过理论分析阐明了 CL-20/HMX 共晶的形成机制及作用原理,预估了 CL-20/HMX 共晶在不同温度下的性能及形貌变化,对 CL-20/HMX 共晶的发展提供了坚实的理论基础。

4 CL-20/HMX 共晶含能材料性能

含能材料性能与其本身形貌、粒度、缺陷等息息相关,同一种含能材料因制备方法不同得到的性能可能相差很大,CL-20/HMX 共晶是以降低 CL-20 感度为目标,不同的制备方法对 CL-20/HMX 共晶的感度影响大相径庭,本文中总结了不同制备方法得到的 CL-20/HMX 共晶的性能特点,以更好地对 CL-20/HMX 共晶制备方法的发展提供参考。

通过溶剂挥发法获得的 CL-20/HMX 共晶性能见表 2[60],由表 2 可知 CL-20/HMX 共晶的感度与 HMX 相似,密度略低于 CL-20、理论爆速较 HMX 有明显提升,说明该方法制备的 CL-20/HMX 共晶可有效降低 CL-20 的感度。

通过液相超声法获得的 CL-20/HMX 共晶性能见表 3[61],由表 3 可知 CL-20/HMX 共晶的撞击感度为 37.8 cm,明显低于 HMX,而 CL-20/HMX 混合物的撞击感度介于 CL-20 与 HMX 中间。这说明通过共晶可以有效改善 CL-20 的感度问题,同时通过液相超声法获得的 CL-20/HMX 共晶的安全特性明显优于通过溶剂挥发法获得的共晶。

表 2 CL-20、HMX 与 CL-20/HMX 共晶(溶剂法)的性能对比[60]

Table 2 The performances of CL-20, HMX and CL-20/HMX cocrystal by solvent method[60]

编号	样品	密度/($g \cdot cm^{-3}$)	h_{50}/cm	理论爆速/($m \cdot s^{-1}$)
1	CL-20	2.04	29	9 900
2	HMX	1.90	55	9 380
3	CL-20/HMX	2.00	55	9 484

表 3 CL-20、HMX、与 CL-20/HMX 共晶(液相超声法)的性能对比[61]

Table 3 The performances of CL-20, HMX and CL-20/HMX cocrystal by liquid phase ultrasonic method[61]

编号	样品	h_{50}/cm
1	CL-20	13.1
2	HMX	19.6
3	CL-20/HMX 混合	15.4
4	CL-20/HMX 共晶	37.8

通过声共振法制备的 CL-20/HMX 共晶性能见表 4[64],结果显示通过声共振法制备的共晶在感度上并没有表现出良好的改善,相反撞击感度较 CL-20 有明显提升,这可能是由于该方法制备的共晶缺陷及菱角多的原因造成的,这也说明共晶化不一定就能降低 CL-20 的感度,感度特性与制备得到的共晶物理状态有极大的关系。

通过喷雾干燥方法制备的 CL-20/HMX 共晶性能见表 5[65],喷雾干燥法制备的 CL-20/HMX 共晶的撞击感度 h_{50} = 47.3 cm,摩擦感度 P = 64%,与未加工的 HMX 相比,共晶明显降低了机械灵敏度。该方法制备的共晶微粒的形状为球形,同时球形粒子表面形成了许多类似于片状厚度在 100 nm 以下的 CL-20/HMX 共晶,规整的结构可能是感度大幅度降低的主因。

通过溶剂/非溶剂法获得的 CL-20/HMX 共晶性能见表 6[68],溶剂/非溶剂法制备的共晶撞击感度与 HMX 相当,摩擦感度较 HMX 有较大提升,形状与溶剂法制备的 CL-20/HMX 共晶相似,感度特性也相似。

通过机械球磨法获得的 CL-20/HMX 共晶性能见表 7 和表 8[70],表 7 显示球磨法制备的 CL-20/HMX 共晶撞击感度为 47.6 cm,远低于未球磨处理 HMX,与球磨处理 HMX 相当,由此可推测相同物理状态下 CL-20/HMX 共晶感度与 HMX 相当。能量输出性能是含能材料的重要考察指标,主要表现为材料的作功能力,由表 8 可知,球磨法制得的微 CL-20/HMX 共晶能量水平与 CL-20 相当,这是球磨法制得的共晶粒径小,比表面积大,有效提升了燃烧反应速率,从而提高了 CL-20/HMX 共晶的能量输出性能。

通过对多种方法制备的 CL-20/HMX 共晶的性能对比分析可知,液相超声法、喷雾干燥法及球磨法制备得到的 CL-20/HMX 共晶粒径最小,性能也最为优异,溶剂法及溶剂/非溶剂法得到的共晶性能次之,声共振法制备的共晶性能最差。不同方法制备的共晶差异性主要是因为制备出的共晶粒径、形貌及缺陷相差太大,同等粒径、形貌下 CL-20/HMX 共晶的感度与 HMX 相当。因此,应根据 CL-20/HMX 共晶应用的实际需求选择合适的制备方法,如制备粒径较小的 CL-20/HMX 共晶可选用液相超声法、喷雾干燥法及球磨法,制备粒径较大的共晶则可选溶剂/非溶剂法。

表 4　CL-20、HMX、与 CL-20/HMX 共晶(声共振法)的性能对比[64]

Table 4　The performances of CL-20, HMX and CL-20/HMX cocrystal by acoustic resonance method[64]

编号	样品	h_{50}/cm	P/N
1	CL-20	26	72
2	HMX	28	80
3	CL-20/HMX 共晶	17	72

表 5　CL-20、HMX、CL-20/HMX 混合物与 CL-20/HMX 共晶(喷雾干燥法)的性能对比[65]

Table 5　The performances of CL-20, HMX, CL-20/HMX mixture and CL-20/HMX cocrystal by spray drying[65]

编号	样品	d_{50}/μm	形状	h_{50}/cm	P/%
1	CL-20	30 ~ 300	梭形	13.1	100
2	HMX	约 100	多面体	19.6	84
3	CL-20/HMX 混合物	—	—	15.4	96
4	CL-20/HMX 共晶	0.5 ~ 5	球形	47.3	64

表 6　CL-20、HMX 与 CL-20/HMX 共晶(溶剂/非溶剂)的性能对比[68]

Table 6　The performances of CL-20, HMX and CL-20/HMX cocrystal by solvent-nonsolvent[68]

编号	样品	形状	P/N	h_{50}/cm
1	CL-20	梭形	84 ~ 90	25 ~ 28
2	HMX	多面体	190 ~ 200	45 ~ 50
3	CL-20/HMX 共晶	菱形	300 ~ 330	43 ~ 48

表 7　CL-20、HMX、与 CL-20/HMX 共晶(研磨法)的性能对比[70]

Table 7　The performances of CL-20, HMX and CL-20/HMX cocrystal by milling[70]

编号	样品	h_{50}/cm	P/%
1	原材料 CL-20	13.1	100
2	原材料 HMX	19.6	84
3	球磨 CL-20	42.3	72
4	球磨 HMX	47.8	60
5	原料 CL-20 与 HMX 混合物	15.4	96
6	球磨 CL-20/HMX 混合物	43.5	68
7	球磨 CL-20/HMX 共晶	47.6	60

表 8　CL-20、CL-20/HMX 混合物及 CL-20/HMX 共晶能量输出测试结果[70]

Table 8　The results of energy output of CL-20, CL-20/HMX mixture and CL-20/HMX cocrystal[70]

样品	密度/(g·cm^{-3})	钢凹值/mm						标准差 S/mm
		A	B	C	D	E	均值	
原料 CL-20	1.834	2.034	2.031	2.036	2.042	2.044	2.037	0.005
CL-20/HMX 混合物	1.834	1.970	1.974	1.979	1.961	1.983	1.973	0.008
CL-20/HMX 共晶	1.834	2.030	2.022	2.025	2.041	2.033	2.030	0.007

5 CL-20/HMX 共晶含能材料前景展望

随着 CL-20/HMX 共晶制备技术的成熟,CL-20/HMX 的应用研究引起了关注,孙婷等[79]分别以聚氨基甲酸乙酯(Estane 5703)和端羟基聚丁二烯(HTPB)为黏合剂,以 CL-20/HMX 共晶含能材料为高能添加剂构建了两种高聚物粘结炸药(PBX)模型,并通过分子动力学模拟计算分析了 CL-20/HMX 共晶与两种黏合剂的相互作用关系,结果表明 CL-20/HMX共晶与 Estane Estane5703 的结合能大于与 HTPB 的结合能,说明含 CL-20/HMX 共晶与 Estane5703 的 PBX 稳定性和相容性更佳。Wang 等[80]通过分子动力学模拟了含 CL-20/HMX 共晶的 HTPB 基 PBX 炸药,通过对结合能、径向分布函数及力学性能的分析预估了含 CL-20/HMX 的 PBX 的性能,结果表明 CL-20/HMX 共晶/HTPB的 PBX 的刚度较弱,延性优于 CL-20/HMX 共晶。Wu 等[62]将 CL-20/HMX 共晶添加到改性双基推进剂配方,通过无溶剂压伸工艺制备了推进剂样品,研究了 CL-20/HMX 共晶对改性双基推进的稳定性、燃烧特性及力学特性,研究表明与含相同含量的 CL-20 及 HMX 的推进剂相比,含 CL-20/HMX 共晶的推进剂稳定性更好,燃烧特性更稳定。但作者通过拉曼测试发现样品中有单独的 CL-20 出现,认为是在高温、高压的工艺条件下,共晶存在解离现象,因此,共晶的稳定应用工艺条件需进一步研究。

目前 CL-20 已实现工程化批量生产,同时中国对 CL-20 在武器装备中的应用进行了广泛的探索研究,众多含 CL-20 的武器型号也已进入攻坚阶段。然而 CL-20 在应用过程极易发生转晶导致产品内部产生微裂纹,同时 CL-20 本身感度高造成 CL-20 的应用条件较为苛刻,极大地限制了 CL-20 的应用。CL-20 基共晶为解决 CL-20 应用过程的问题提供了一条途径,CL-20/HMX 共晶的制备放大关键技术已经逐步攻破,然而共晶在火炸药中的应用才刚刚起步,在机理及应用探索方面仍有许多工作要做。CL-20/HMX 共晶在复杂体系及工艺条件下的稳定性是共晶能否应用的关键,也是后期研究的重中之重。总之,CL-20/HMX 共晶的应用前景是广阔的,通过添加 CL-20/HMX 共晶改善火炸药产品性能是有效的,CL-20/HMX 共晶有望成为解决 CL-20 应用困境的途径。

参 考 文 献

[1] 贾新磊,侯聪花,王晶禹,等. 硝胺炸药降感技术的研究进展[J]. 火炸药学报,2018(4):326-333.
Jia Xinlei, Hou Conghua, Wang Jingyu, et al. Research progress on the desensitization technology of nitramine explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018(4): 326-333.

[2] 高红旭, 赵凤起, 胡荣祖, 等. 钝感低特征信号推进剂燃烧机理和燃速预估[C]//中国化学会第 29 届学术年会摘要集——第 41 分会:燃料与燃烧化学. 北京:中国化学会, 2014:1.
Gao Hongxu, Zhao Fengqi, Hu Rongzu. Combustion mechanism and predicting for burning rate of insensitive and minimum signature CMDB propellants[C]// Abstracts of the 29th Annual Academic Meeting of Chinese Chemical Society——Chapter 41: Fuel and Combustion Chemistry. Beijing: Chinese Chemical Society, 2014: 1.

[3] 陈鲁英, 赵省向, 杨培进, 等. CL-20 炸药的包覆钝感研究[J]. 含能材料, 2006(3): 171-173.
Chen Luying, Zhao Shengxiang, Yang Peijin, et al. The coating and desensitization of CL-20[J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2006(3): 171-173.

[4] 赵海龙. 新型钝感含能材料共晶研究[D]. 太原:中北大学, 2014.
Zhao Hailong. Research on the new insensitive energetic cocrystals [D]. Taiyuan: North University of China, 2014.

[5] 陈 京, 王 晗, 刘 萌, 等. 复合改性双基推进剂降感技术及感度机理研究进展[J]. 火炸药学报, 2017(6): 7-16.
Chen Jing, Wang Han, Liu Meng, et al. Progress of study on desensitization techniques and sensitivity mechanisms of composite modified double-base propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellantsl, 2017(6): 7-16.

[6] 刘 杰, 姜 炜, 李风生, 等. 纳米级奥克托今的制备及性能研究[J]. 兵工学报, 2013(2): 174-180.
Liu Jie, Jiang Wei, Li Fengsheng, et al. Preparation and study of nano octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. Acta Armamentarll, 2013(2): 174-180.

[7] 丁 雄. 以硝基胍为基的钝感高能共晶含能材料设计[D]. 太原:中北大学, 2016.
Ding Xiong. Design of insensitive high-energy cocrystal energetic materials based on nitroguanidine[D]. Taiyuan: North University of China, 2016.

[8] 王新全, 边红莉, 张锡铭, 等. CL-20/NQ 复合含能微球的制备及其表征[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(1): 234-239.
Wang Xinquan, Bian Hongli, Zhang Ximing, et al. Preparation and characterization of CL-20/NQ composite energetic microspheres [J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(1): 234-239.

[9] 于佳莹, 王建华, 刘玉存, 等. CL-20/GO 纳米复合含能材料的制备与性能研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(12): 93-96.
Yu Jiaying, Wang Jianhua, Liu Yucun, et al. Preparation and thermal properties of CL-20/GO nano-coposite energetic materials[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(12): 93-96.

[10] 于卫龙, 王晶禹, 侯聪花. 六硝基六氧杂异伍兹烷/Estane 微球制备及其表征[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(9): 192-194.
Yu Weilong, Wang Jingyu, Hou Conghua. Preparation and characterization of CL-20/Estane microsphere[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(9): 192-194.

[11] Zhang X P, Chen S S, Wu Y G, et al. A novel cocrystal com-

posed of CL-20 and an energetic ionic salt[J]. Chemical Communications, 2018, 54(94): 13268-13270.
[12] Yang Z W, Wang H J, Ma Y, et al. Isomeric cocrystals of CL-20: a promising strategy for development of high-performance explosives[J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(11): 6399-6403.
[13] Zhang X Q, Chen X R, Kaliamurthi S, et al. Initial decomposition of the co-crystal of CL-20/TNT: sensitivity decrease under shock loading[J]. Journal of Physical Chemistry, 2018, 122(42): 24270-24278.
[14] Zhu Y F, Luo J, Lu Y W, et al. Emulsion synthesis of CL-20/DNA composite with excellent superfine spherical improved sensitivity performance *via* a combined ultrasonic microwave irradiation approach[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(20): 14231-14240.
[15] 孙 谦, 吴晓青, 卞成明, 等. 一种制备 CL-20/LLM-116 共晶含能材料的新方法[J]. 精细化工中间体, 2017(5): 71-74.
Sun Qian, Wu Xiaoqing, Bian Chengming, et al. A new method for preparing CL-20/ LLM-116 cocrystal energetic materials[J]. Fine Chemical Intermediates, 2017(5): 71-74.
[16] 武宗凯, 舒远杰, 刘 宁, 等. CL-20/FOX-7 共晶的分子动力学模拟[J]. 火炸药学报, 2016(3): 37-42.
Wu Zongkai, Shu Yuanjie, Liu Ning, et al. Molecular dynamics simulation of CL-20/FOX-7 cocrystal[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016(3): 37-42.
[17] Liu N, Duan B H, Lu X M, et al. Preparation of CL-20/DNDAP cocrystals by a rapid and continuous spray drying method: an alternative to cocrystal formation[J]. Crystengcomm, 2018, 20(14): 2060-2067.
[18] 刘 可, 张 皋, 陈智群, 等. 共晶含能材料研究进展[J]. 化学分析计量, 2014(5): 139-142.
Liu Ke, Zhang Gao, Chen Zhiqun, et al. Research progress of cocrystal energetic materials[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2014(5): 139-142.
[19] 郭文建. 共结晶法 AND 吸湿改性探究[D]. 太原: 中北大学, 2015.
Guo Wenjian. Study on AND hygroscopicity modified by coctytallization[J]. Taiyuan: North University of China, 2015.
[20] 张林炎, 袁俊明, 刘玉存, 等. CL-20/TNT/DNB 三元共晶的分子动力学模拟[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(9): 223-228.
Zhang Linyan, Yuan Junming, Liu Yucun, et al. Molecular dynamics simulation of CL-20/TNT/DNB ternary cocrystal[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(9): 223-228.
[21] Li Q B, An C W, Han X, et al. CL-20 based explosive ink of emulsion binder system for direct ink writing[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2018, 43(6): 533-537.
[22] Pu L, Xu J J, Song G B, et al. Investigation on the thermal expansion of alpha-CL-20 with different water contents[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 122(3): 1355-1364.
[23] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1997, 22(5): 249-255.
[24] Mueller D. New gun propellant with CL-20[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1999, 24(3): 176-181.
[25] 王金英, 刘慧云. 晶形控制剂对六硝基六氮杂异伍兹烷晶形的影响研究[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(14): 41-44.
Wang Jinying, Liu Huiyun. Study on theinfluence of crystal modifiers on the CL-20 crystal morphology[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(14): 41-44.
[26] Han G, Zhang S H, Gou R J, et al. Comparative study of solvent-CL-20 interactions at different roughness crystal surfaces: molecular dynamics simulation[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2018, 1136: 49-55.
[27] Pan B C, Wei H Y, Jiang J, et al. Solution-mediated polymorphic transformation of CL-20: an approach to prepare purified form epsilon particles[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 265: 216-225.
[28] 丁 黎, 赵凤起, 李上文, 等. 含 CL-20 的 NEPE 推进剂的燃烧性能[J]. 含能材料, 2007(4): 324-328.
Ding Li, Zhao Fengqi, Li Shangwen, et al. Combustion property of NEPE propellant with CL-20[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007(4): 324-328.
[29] 徐司雨, 赵凤起, 李上文, 等. 含 CL-20 的改性双基推进剂的机械感度[J]. 推进技术, 2006(2): 182-186.
Xu Siyu, Zhao Fengqi, Li Shangwen, et al. Impact and friction sensitivity of composite modified double base propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)[J]. Journal of Propulsion Technology, 2006(2): 182-186.
[30] Hobbs M L, Kaneshige M J, Erikson W W, et al. Gas retention in an HMX-based explosive (LX-14)[J]. Science and Technology of Energetic Materials, 2018, 79(1-2): 35-42.
[31] 李丽洁, 金韶华, 陈树森, 等. AcAn 对奥克托今热稳定性的影响研究[J]. 兵工学报, 2014(10): 1562-1568.
Li Lijie, Jin Shaohua, Chen Shusen, et al. Study of thermal stability of HMX affected by 1,9-acetoxyl-2,4,6,8-teranitro-tetraaza nonane[J]. Acta Armamentarll, 2014(10): 1562-1568.
[32] 贾会平, 白木兰. HMX 的热分解及其自催化作用[J]. 兵工学报, 1993(4): 53-57.
Jia Huiping, Bai Mulan. Thermal decomposition of HMX and its autocalysis[J]. Acta Armamentarll, 1993(4): 53-57.
[33] 任秀秀, 赵省向, 韩仲熙, 等. 不同黏结剂包覆 HMX 的摩擦特性[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(29): 206-210.
Ren Xiuxiu, Zhao Shengxiang, Han Zhongxi, et al. Friction characteristics of HMX coated with different binders[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(29): 206-210.
[34] 边红莉, 李小东, 石晓峰. HMX/F_{2602}纳米含能微球的制备及其性能表征[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(16): 196-200.
Bian Hongli, Li Xiaodong, Shi Xiaofeng. Preparation and characterterization of HMX/F_{2602} nano energetic microspheres[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(16): 196-200.
[35] 李 席, 王伯良, 赵新颖, 等. F2604-2 和 DOS 对 HMX 机械感度的影响研究[J]. 科学技术与工程. 2015, 15(21): 169-172.
Li Xi, Wang Boliang, Zhao Xinying, et al. The influence of F2604-2 and DOS on mechanical sensitivity of HMX[J]. Science Technology and Engineering, 2015, 15(21): 169-172.
[36] 李 丽, 尹 婷, 伍 波, 等. 基于溶剂/非溶剂法的微通道结晶制备 CL-20/HMX 共晶[J]. 含能材料, 2021(1): 62-69.
Li Li, Yin Ting, Wu Bo, et al. Preparation of CL-20/HMX cocrystal by microchannel crystallization based on solvent/non-solvent method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2021(1): 62-69.

[37] 孙 谦. CL-20 系列共晶含能材料的制备与性能研究[D]. 太原:中北大学, 2018.
Sun Qian. Preparation and properties of CL-20 series eutectic energetic materials[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.

[38] 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(5): 1-9.
Shu Yuanjie, Wu Zongkai, Liu Ning, et al. Crystal control and cocrystal formation: important route of modificaiton research of energetic materials[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015(5): 1-9.

[39] 杨宗伟, 李洪珍, 周小清, 等. 共晶技术在含能材料中的应用[C]//全国危险物质与安全应急技术研讨会. 成都: 科学出版社, 2011: 148-152.
Yang Zongwei, Li Hongzhen, Zhou Xiaoqing, et al. The application of cocrystal technology on energetic materials[C]//National Seminar on Hazardous Substances and Safety Emergency Technology. Chengdu: Science Press, 2011: 148-152.

[40] 李鹤群. 微纳米共晶含能材料的设计、制备及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.
Li Hequn. Design, preparation and performance of micro/nano energetic cocrystal materials[D]. Taiyuan: North University of China, 2017.

[41] Hang G Y, Yu W L, Wang T, et al. Theoretical investigations on stabilities, sensitivity, energetic performance and mechanical properties of CL-20/NTO cocrystal explosives by molecular dynamics simulation[J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2018(137): 1-14.

[42] Han G, Zhang S H, Gou R J, et al. Comparative study of solvent-CL-20 interactions at different roughness crystal surfaces: molecular dynamics simulation[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2018, 1136: 49-55.

[43] Xiong S L, Chen S S, Jin S H, et al. Molecular dynamic simulations on TKX-50/HMX cocrystal[J]. RSC Advances, 2017, 7(11): 6795-6799.

[44] Ding X, Gou R J, Ren F D, et al. Molecular dynamics simulation and density functional theory insight into the cocrystal explosive of hexaazaisowurtzitane/nitroguanidine[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2016, 116(2): 88-96.

[45] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2011, 50(38): 8960-8963.

[46] Lisac K, Cincic D. The influence of liquid on the outcome of halogen-bonded metal-organic materials synthesis by liquid assisted grinding[J]. Crystals, 2017, 363(7): 1-11.

[47] 贺倩倩. 几种炸药共晶的喷射结晶制备技术研究[Z]. 太原: 中北大学, 2018.
He Qianqian. Study on spray crystallization preparation technology of several energetic cocrystals[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.

[48] 马 宁, 陈 松, 蒋浩龙, 等. 共振声混合技术在含能材料领域应用研究进展及展望[J]. 兵工自动化, 2017(7): 20-24.
Ma Ning, Chen Song, Jiang Haolong, et al. Research progress and prospect on application of resonance acoustic mixing technology in energetic materials field[J]. Ordance Industry Automation, 2017(7): 20-24.

[49] Liu N, Duan B H, Lu X M, et al. Preparation of CL-20/DNDAP cocrystals by a rapid and continuous spray drying method: an alternative to cocrystal formation[J]. Crystengcomm, 2018, 20(14): 2060-2067.

[50] Levinthal M L. Propallant made with cocrystals of cyclotetramethylenetetranitramine and ammonium perchlorate: US 4086110[P]. 1978-04-25.

[51] 王玉平, 杨宗伟, 李洪珍, 等. CL-20/DNB 共晶炸药的制备与表征[J]. 含能材料, 2013(4): 554-555.
Wang Yuping, Yang Zongwei, Li Hongzhen, et al. Preparation, structure and properties of CL-20/DNB cocrystal[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013(4): 554-555.

[52] 王灏静, 马 媛, 李洪珍, 等. ADN/18C6 共晶制备与表征[J]. 含能材料, 2018(6): 545-548.
Wang Haojing, Ma Yuan, Li Hongzhen, et al. Preparation and characterization of ADN/18C6 cocrystal[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018(6): 545-548.

[53] Guo C Y, Zhang H B, Wang X C, et al. Study on a novel energetic cocrystal of TNT/TNB[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(3): 1351-1357.

[54] Yang Z W, Li H Z, Huang H, et al. Preparation and performance of a HNIW/TNT cocrystal explosive[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2013, 38(4): 495-501.

[55] 石晓峰. 喷雾干燥法制备纳米复合含能微球及性能表征[D]. 太原: 中北大学, 2015.
Shi Xiaofeng. Preparation and properties of micro-spherical energetic nanocomposites preparad by spray drying[D]. Taiyuan: North University of China, 2015.

[56] Liu K, Zhang G, Luan J Y, et al. Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocrystal CL-20/DNT[J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1110: 91-96.

[57] Alshahateet S F. Synthesis and X-ray crystallographic analysis of pharmaceutical model racibuprofen cocrystal[J]. Journal of Chemical Crystallography, 2011, 41(3): 276-279.

[58] Alshahateet S F. Synthesis and X-ray crystallographic analyses of a ternary inclusion complex of racemic V-shaped diheteroaromatic host with formic acid and water[J]. Journal of Chemical Crystallography, 2011, 41(4): 570-576.

[59] 安 青, 段晓惠, 施 璐, 等. CL-20/HMX 共晶 THz 光谱的理论研究[J]. 含能材料, 2017(7): 533-539.
An Qing, Duan Xiaohui, Shi Lu, et al. Theoretical studies for THz spectra of CL-20/HMX cocrystal[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017(7): 533-539.

[60] 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): 4311-4314.

[61] 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(6): 96-97.
Li Hequn. Preparation and characterization of CL-20/HMX cocrstal explosive by the liquid phase ultrasonic method[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018(6): 96-97.

[62] Wu Z, Liu N, Zheng W, et al. Application and properties of CL-20/HMX cocrystal in composite modified double base propellants[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(1): 92-100.

[63] Wu Z, Pei J, Song X, et al. Catalytic effects of nano-Fe_2O_3 and rGO-Fe_2O_3 on the thermal decomposition properties of CL-20/

HMX cocrystal [J]. New Journal of Chemistry, 2020 44: 1858-1864.

[64] Anderson S R, Ende D, Salan J S, et al. Preparation of an energetic-energetic cocrystal using resonant acoustic mixing[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2014, 39(5): 637-640.

[65] An C W, Li H Q, Ye B Y, et al. Nano-CL-20/HMX cocrystal explosive for significantly reduced mechanical sensitivity[J]. Journal of Nanomaterials, 2017, 7: 3791320.

[66] Spitzer D, Pichot V, Pessina F, et al. Continuous and reactive nanocrystallization: new concepts and processes for dual-use advances[J]. Comptes Rendus Chimie, 2017, 20(4): 339-345.

[67] Gao B, Wang D J, Zhang J, et al. Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(47): 19969-19974.

[68] Ghosh M, Sikder A K, Banerjee S, et al. Studies on CL-20/HMX (2∶1) cocrystal: a new preparation method and structural and thermokinetic analysis[J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(7): 3781-3793.

[69] Qiu H W, Patel R B, Damavarapu R S, et al. Nanoscale 2CL-20, HMX high explosive cocrystal synthesized by bead milling[J]. Crystengcomm, 2015, 17(22): 4080-4083.

[70] 宋长坤, 安崇伟, 李鹤群, 等. 微纳米 CL-20/HMX 共晶含能材料的制备与性能[J]. 火工品, 2018(1): 36-40.
Song Changkun, An Chongwei, Li Hequn, et al. Preparation and performance of micro/nano CL-20/HMX energetic cocrystal materials[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2018(1): 36-40.

[71] 赵珊珊, 宋小兰, 王 毅, 等. 机械球磨法制备纳米 CL-20/HMX 共晶炸药及其表征[J]. 固体火箭技术, 2018(4): 479-482.
Zhao Shanshan, Song Xiaolan, Wang Yi, et al. Characterization of nano-CL-20/HMX cocrystal prepared by mechanical milling method[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2018(4): 479-482.

[72] Sun T, Xiao J J, Liu Q, et al. Comparative study on structure, energetic and mechanical properties of a epsilon-CL-20/HMX cocrystal and its composite with molecular dynamics simulation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 34(2): 13898-13904.

[73] Zhang C Y, Xue X G, Cao Y F, et al. Toward low-sensitive and high-energetic co-crystal II: structural, electronic and energetic features of CL-20 polymorphs and the observed CL-20-based energetic-energetic co-crystals[J]. Crystengcomm, 2014, 16(26): 5905-5916.

[74] Liu Z C, Wu Q, Zhu W H, et al. Insights into the roles of two constituents CL-20 and HMX in the CL-20: HMX cocrystal at high pressure: a DFT-D study[J]. RSC Advances, 2015, 43(5): 34216-34225.

[75] Zhou J H, Shi L W, Zhang C Y, et al. Theoretical analysis of the formation driving force and decreased sensitivity for CL-20 cocrystals[J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1116: 93-101.

[76] Xue X G, Ma Y, Zeng Q, et al. Initial decay mechanism of the heated CL-20/HMX cocrystal: a case of the cocrystal mediating the thermal stability of the two pure components[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(9): 4899-4908.

[77] Han G, Li Q F, Gou R J, et al. Growth morphology of CL-20/HMX cocrystal explosive: insights from solvent behavior under different temperatures[J]. Journal of Molecular Modeling, 2017, 23(12): 360.

[78] Sun S H, Zhang H B, Liu Y, et al. Transitions from separately crystallized CL-20 and HMX to CL-20/HMX cocrystal based on solvent media[J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(1): 77-84.

[79] 孙 婷, 刘 强, 肖继军, 等. CL-20/HMX 共晶及其为基 PBX 界面作用和力学性能的 MD 模拟研究[J]. 化学学报, 2014(9): 1036-1042.
Sun Ting, Liu Qiang, Xiao Jijun, et al. Molecular dynamics simulation of interface interactions and mechanical properties of CL-20/HMX cocrystal and its based PBXs[J]. Acta Chimical Sinica, 2014(9): 1036-1042.

[80] Wang X J, Xiao J J. Molecular dynamics simulation studies of the epsilon-CL-20/HMX co-crystal-based PBXs with HTPB [J]. Structural Chemistry, 2017, 28(6): 1645-1651.