

PREGLEDNI RAD

Kokristalni eksplozivi-ekspozivi poboljšanih karakteristika

Saša Mićin

Ekvator d.o.o., 78000 Banja Luka,
RS, BiH.

Odgovorni autor:

Saša Mićin, Ekvator d.o.o., 78000
Banja Luka, RS, BiH.

Email: smicin@teol.net

Ključne riječi:

eksplozivi, kokristalni eksplozivi.

Izvod

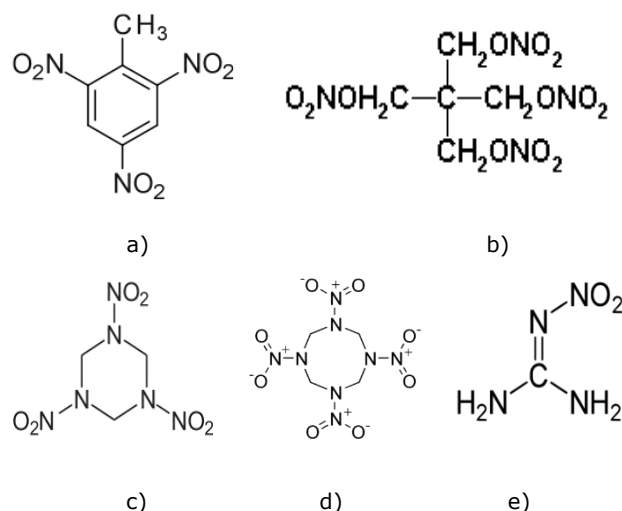
Eksplzivne materije predstavljaju značajnu grupu jedinjenja posmatrano sa stanovišta proizvodnje, skladištenja, transporta i upotrebe. Istraživanje i razvoj sekundarnih eksploziva u prethodnom vremenskom periodu je intenzivirano sa ciljem dobijanja eksplozivnih jedinjenja poboljšanih fizičkih, hemijskih i eksplozivnih karakteristika. Jedan od pravaca razvoja predstavljaju istraživanja u oblasti kokristala. U ovom radu su prikazani literaturni rezultati dosadašnjih istraživanja kokristala savremenih konvencionalnih eksploziva. Predstavljene su kokristalna jedinjenja CL-20, oktogena (HMX), TKX-50, trotila (TNT) i pojedinih eksplozivnih jedinjenja koji se upotrebljavaju u manjem obimu. Analiza rezultata ispitivanja kristalnih struktura, intermolekularnih interakcija, mehaničke osjetljivosti, termičke dekompozicije, reakcionih mehanizama stvaranja produkata i eksplozivnih karakteristika ukazuju na poboljšana svojstva kokristalnih eksploziva u odnosu na komponente koje ga sačinjavaju.

1. UVOD

Materijali koji posjeduju visok nivo hemijske energije unutar molekularnih struktura, koja se procesima gorenja ili eksplozije oslobađa u vidu velike količine gasova sa veoma visokim temperaturama i pritiscima predstavljaju klasu jedinjenja pod nazivom energetski materijali (eksplozivi, goriva, pirotehničke materije) [1,2]. Pojam eksploziv označava hemijsko jedinjenje ili homogenu smjesu hemijskih jedinjenja koje za veoma kratko vrijeme može da razvije veliku količinu gasova visokih temperatura [3], odnosno hemijski spojevi ili smjese koje detoniraju usled djelovanja vanjskog impulsa [4]. Eksplozivne materije mogu se okarakterisati i kao jedinjenja ili smjese koje su relativno stabilni i sposobni da pod dejstvom spoljnih uticaja vrlo brzo pređu u stabilnije stanje, pri čemu se oslobađa velika količina toplote i gasova sabijenih pod visokim pritiskom, a koji su u stanju da u procesu eksplozije, u vrlo kratkom vremenu ostvare razorne efekte nad okolinom [5]. U skladu sa zahtjevima, istraživanje i razvoj savremenih energetskih materijala, ima za cilj dobijanje materija željenih karakteristika u zavisnosti od njihove primjene. Veoma široko područje upotrebe sekundarnih eksploziva u privredne, vojne i industrijske svrhe svrstava ih u jedinjenja od naročitog značaja. Imajući u vidu proces proizvodnje, skladištenja, transporta, manipulacije i primjene, značajne karakteristike sekundarnih eksploziva podrazumjevaju termičku, hemijsku i mehaničku stabilnost, gustinu, bilans kiseonika, specifičnu toplotu i temperaturu eksplozije (sagorjevanja), specifičnu gasnu zapreminu, specifični pritisak, specifični i totalni impuls, brzinu sagorjevanja i detonacije [3]. Istraživanja u pravcu razvoja sekundarnih eksploziva poboljšanih karakteristika su vršena sa ciljem smanjenja osjetljivosti i istovremeno zadržavanja ili povećanja eksplozivnih karakteristika u odnosu na

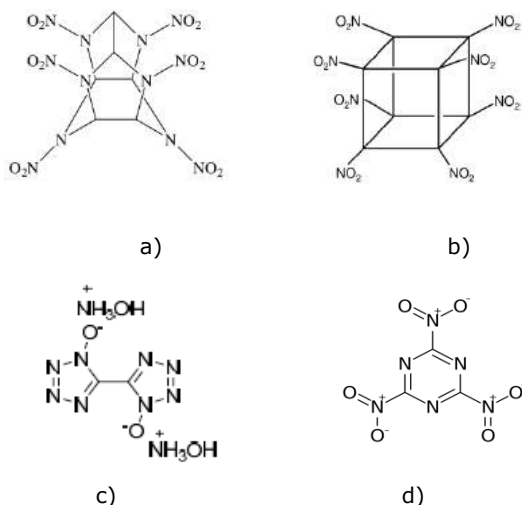
konvencionalne eksplozive kao i sa aspekta zaštite životne sredine [6,7,8,9,10].

U savremene konvencionalne sekundarne eksplozive, sa najširokom upotrebom, mogu se svrstati 2-Methyl-1,3,5-trinitrobenzene (TNT), 2,2-Bis [(nitrooxy)methyl]propane-1,3-diyl dinitrate (PETN), 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane (RDX), 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane (HMX) i 1-Nitroguanidine (NQ) (slika 1).



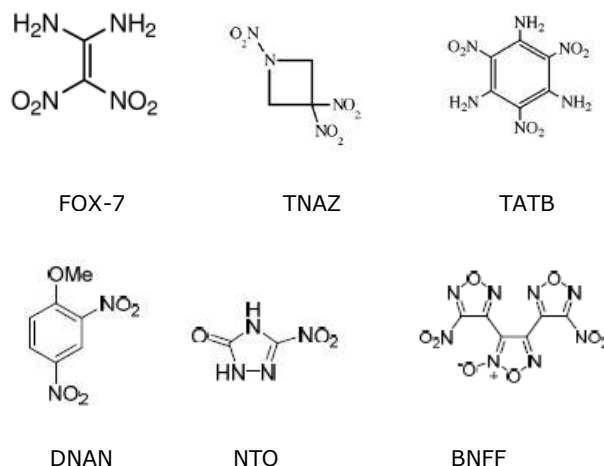
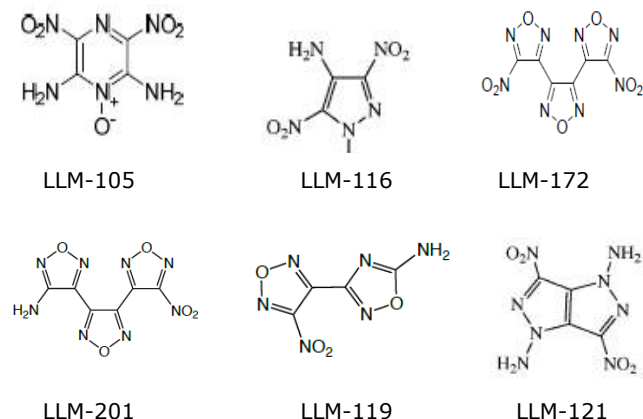
Slika 1. Strukturna formula a) TNT, b) PETN, c) RDX, d) HMX, e) NQ

Istraživanja u prethodnom periodu su rezultirala novim eksplozivnim materijalima sa poboljšanim karakteristikama sa stanovišta povećanja eksplozivnih karakteristika i sličnih osobina stabilnosti u odnosu na konvencionalne eksplozive. U grupu eksplozivnih materija navedenih osobina mogu se svrstati 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.03.11.059] dodecane (CL-20, HNIV), Octanitrocubane (ONC), Dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) i 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triazine (slika 2) [7,9,11-17].



Slika 2. Strukturna formula a) CL-20, b) ONC, c) TKX-50, d) 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triazine

Povećanje stabilnosti i slične eksplozivne karakteristike u odnosu na konvencionalne eksplozive, karakterišu eksplozive poboljšanih karakteristika kao što su LLM eksplozivi (2,6-Diamino-3,5-Dinitropyrazine-N-Oxide (LLM-105), 4-Amino-3,5-dinitro-1H-pyrazole (LLM-116), 1,4-diamino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole (LLM-119), 3-(5-amino-1,2,4-oxadiazol-3-yl)-4-nitro-1,2,5-oxadiazole (LLM-121), 3,4-Bis(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-Oxadiazole (LLM-172), 3-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-4-(4-amino-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole (LLM-175), 3-(4-amino-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-4-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole (LLM-176, ANFF-1) 3-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-amine (LLM-201), 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7), 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ), 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB), 1-methoxy-2,4-dinitrobenzene (DNAN), 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) i 3,4-Bis(4-



Slika 3. Strukturna formula LLM eksploziva, FOX-7, TNAZ, TATB, DNAN, NTO i BNFF

Razvoj sekundarnih eksploziva, karakteriše, pored sinteze novih eksplozivnih materija sa željenim karakteristikama i veoma intenzivna istraživanja u oblasti tzv. kokristalnih eksploziva odnosno primjena i razvoj koncepta kokristala u oblasti visokoenergetskih materija [13,28]. Savremeni eksplozivi posmatrano sa stanovišta strukture predstavljaju molekule kristalne strukture. Molekulski kristali se mogu podijeliti na jednokomponentne i višekomponentne. Jednokomponentni sistemi se sastoje od jedne vrste molekula povezanih u različite oblike. Višekomponentni sistemi se sastoje od dvije ili više vrsta molekula koje mogu formirati solvate, kokristale ili soli. U pojedinim slučajevima klasifikaciju višekomponentnih kristalnih sistema nije moguće precizno izvršiti [29]. Pojam "kokristal" (cocrystal) je uveden 90-tih godinaradi opisanja molekulskih kristala koji su sadržavali više od jedne vrste molekula u smislu hemijskog sastava [30]. Trenutno postoji više definicija pojma kokristal pri čemu se može dati definicija da su kokristali višekomponentne čvrste tvari koje nastaju iz dvije ili više različitih hemijskih vrsta od kojih svaka posjeduje stabilnu čvrstu formu pri standardnom pritisku i sobnoj temperaturi [31]. Kokristalne sisteme karakterišu međumolekulske interakcije kao što su vodikova veza, jonska interakcija, van der Waalova interakcija i n interakcija kao i odsustvo transfera protona [32]. Usled prisustva više međumolekulskih interakcija između kristalnih susptanci koje učestvuju u stvaranju kristalnih kompleksa njihove karakteristike se razlikuju od karakteristika pojedinačnih interakcija. Uspostavljanjem međumolekularnih interakcija dolazi do promjene polarizacije gustine elektrona u molekulu (dipol-dipol interakcija) a samim tim i do formiranja kristalnih sistema koji posjeduju različite fizičko hemijske karakteristike u odnosu na karakteristike kristalnih sistema pojedinačnih komponenti [33-36].

Međumolekulske interakcije i formirane kristalne strukture generišu različite fizičko hemijske osobine nastalih supstanci u odnosu na fizičko hemijske osobine pojedinačnih komponenti.

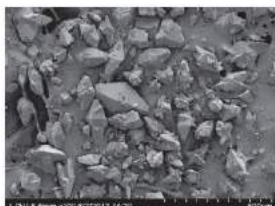
Dostupni literaturni rezultati ispitivanja karakteristika kokristalnih eksplozivnih jedinjenja su predstavljeni kao teoretski rezultati i rezultati eksperimentalnih mjerenja.

Teoretski rezultati su dobijeni primjenom teorije linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO), teorije funkcionalne gustine (DF theory) i gustine stanja (DOS-density of state) te molekulske dinamičke simulacije (molecular dynamics simulation) [37-40].

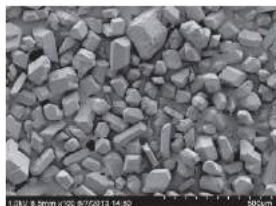
2. KOKRISTALNI EKSPLOZIVI

Kokristalni eksplozivi CL-20

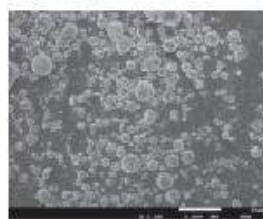
Analiza kokristalnih struktura CL-20/RDX i CL-20/HMX u smislu mehaničkih osobina, stabilnosti i detonacionih karakteristika pokazuju da molarni odnos komponenata direktno utiče na karakteristike kokristala. Teorijski rezultati ukazuju da kristalna struktura sa molarnim odnosom 1:1 posjeduje bolje mehaničke karakteristike u odnosu na kristalne strukture sa drugim molarnim odnosom te veliku energiju molekulske veze koje su pretpostavka za stabilnost i kompaktnost materijala. Kokristal CL-20/RDX pokazuje poboljšane detonacione karakteristike u odnosu na RDX (brzina i pritisak detonacije) kao i kokristal CL-20/HMX u odnosu na HMX što ih može svrstati u materijale visokih gustina energije (high energy density compounds-HEDC) [41,42]. Kokristalna struktura CL-20/HMX molarnog odnosa 2:1, kristalizovana je metodom sporog isparavanja iz zasićenog rastvora 2-propanola. Kristalografska gustina je iznosila 1.945 g/cm³, balans kiseonika -13.65% što je za 8.03% veće od iste vrijednosti za HMX i 2.7% niže od iste vrijednosti za CL-20. Predviđena brzina detonacije je za 100 m/s veća u odnosu na brzinu detonacije HMX [43]. Teorijski rezultati ukazuju da CL-20 ima najznačajniji uticaj na elektronsku strukturu kokristala CL-20/HMX [44]. Osjetljivost eksplozivnih materija na mehaničke uticaje se može redukovati smanjenjem veličine čestice eksploziva na nano i submikronskog reda veličine [45,46]. Metodom sušenja u struji vrela gasa (Spray drying method) sintetizovan je kokristal CL-20 i HMX. Rezultati analize veličine i morfologije čestica kokristala pokazuju da veličina čestice CL-20 iznosi 30-300 μm, HMX – a prosječne vrijednosti 100 μm a vrijednost za čestice kokristala iznosi 0.5 – 5 μm. Mikročestice kokristala formiraju kristalite pločastog oblika, debljine manje od 100 nm [47].



a)



b)



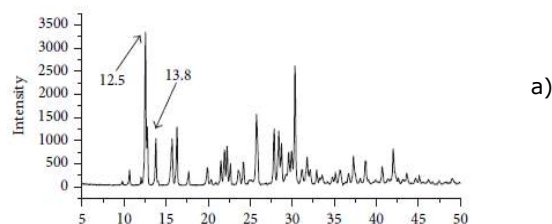
c)



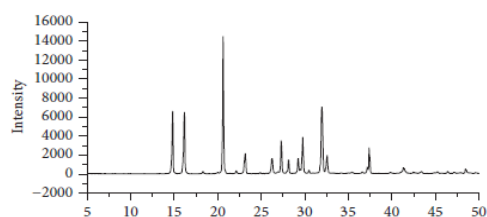
d)

Slika 3. SEM slike uzoraka eksploziva a) CL-20, b) HMX, c) i d) CL-20/HMX kokristal [47]

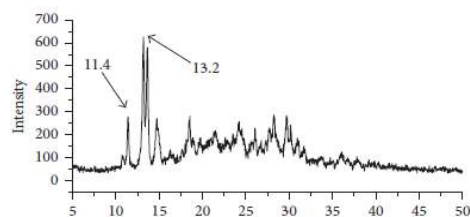
Pojava novih difrakcionih pikova na difraktogramu kokristalnog uzorka ukazuje na formiranje kokristalnih čestica (slika 4).



a)



b)



c)

Slika 4. difraktogrami uzoraka eksploziva a) CL-20, b) HMX, c) CL-20/HMX kokristal [47]

Ramanova i FTIR spektroskopija ukazuju na formiranje molekulske veze između -NO₂ grupe prisutne u CL-20 i -CH₂- grupe prisutne u HMX – u. U poređenju sa HMX kokristalni eksploziv CL-20/HMX pokazuje karakteristiku značajnog smanjenja osjetljivosti na udar i trenje [47].

Tabela 1. Mehanička osjetljivost uzoraka eksploziva [47]

Uzorak	H ₅₀ /cm	P/%
CL-20	13.1	100
HMX	19.6	84
Smjesa CL-20/HMX	15.4	96
Nano CL-20/HMX kokristal	47.3	64

Sinteza nanostrukturnih i submikronskih kokristala takođe je provedena pomoću procesa brzog sprej isparavanja (Spray flash evaporation process) [48], UESA metoda (ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption) [49] i mljevenjem u kugličnom mlinu [50].

Imajući u vidu da se eksplozivno jedinjenje pod nazivom DNB (1,3-dinitrobenzen) prema svojim karakteristikama svrstava u klasu neosjetljivih eksploziva (insensitive explosive) [51,52] vršena su ispitivanja kokristalnog sistema ϵ -CL-20/DNB.

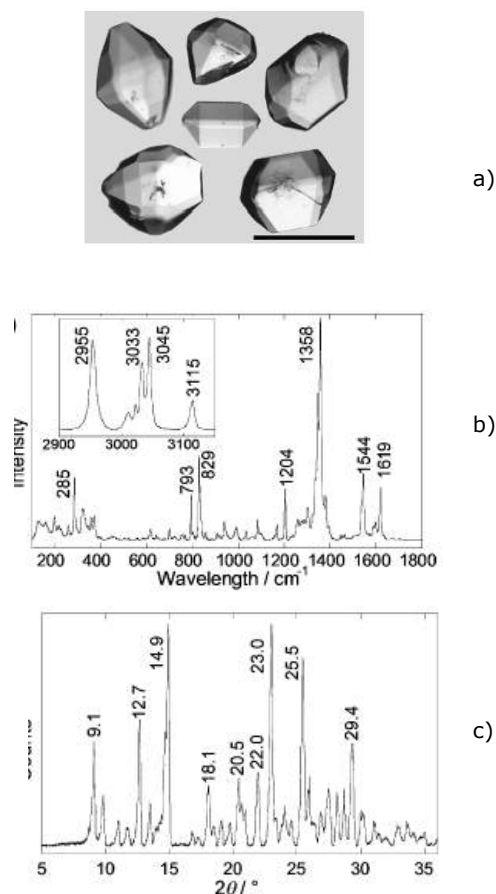
Na osnovu literaturnih podataka o parametrima kristalne rešetke koji su dobijeni putem difrakcije rentgenskih zraka (XRD), pomoću COMPASS-a (condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) modelirane su kristalne strukture ϵ -CL-20, DNB-a i kokristala ϵ -CL-20/DNB. Nakon formiranja, modeli kristalnih struktura su ispitivani pomoću molekularne dinamičke simulacije [53].

Teorijski rezultati ravnotežnih parametara kristalnih rešetki i gustina kristalne ćelije u zavisnosti od temperature pokazuju malo odstupanje od eksperimentalnih rezultata (0.5%-4.8%). Poređenjem maksimalne dužine "prekidačke veze" (trigger bond length) koja za ϵ -CL-20 iznosi 1.592 Å, za kompozitnu smjesu ϵ -CL-20/DNB (1:1), 1.590 Å i za kokristalnu strukturu ϵ -CL-20/DNB, 1.564 Å ukazuje na smanjenu mehaničku osjetljivost kokristalne strukture u odnosu na ϵ -CL-20 i smjesu ϵ -CL-20/DNB (1:1). Gustina vezivne energije (Cohesive energy density, CED) je suma van der Waals-ove (vdW) i elektrostaticke energije (electrostatic energy) kao nevezujućih energija između molekula i predstavlja mjeru međumolekulskih interakcija. Izračunate vrijednosti CED-a za kokristalnu strukturu ϵ -CL-20/DNB iznose 0.83 kJ/cm³ (295 K) a za smjesu ϵ -CL-20/DNB (1:1), 0.71 kJ/cm³ (295 K) te sa porastom temperature smanjuje se vrijednosti CED-a. Ovi rezultati ukazuju da se vrijednosti potrebne energije za prelaz iz kondenzovane faze u gasnu fazu mogu koristiti u ocjenjivanju temperature i mehaničke osjetljivosti. Mehaničke karakteristike ispitivanih supstanci su određene analizom različitih modula (tensile modulus (E), Poisson's ratio (ν), bulk modulus (K), shear modulus (G), odnos K/G, Cauchy pressure (C12-C44)). Rezultati analize pokazuju da kokristalna supstanca ϵ -CL-20/DNB i smjesa ϵ -CL-20/DNB (1:1), posjeduju manju krutost i veću duktilnost u odnosu na ϵ -CL-20 i DNB pojedinačno kao i veću elastičnost na podužno istezanje [53].

Molekulska dinamička simulacija takođe je korištena za dobijanje teoriskih podataka o energiji molekulskih veza i mehaničkih osobina za simulirani kokristal CL-20 i DNB (1,3-dinitrobenzen, C₆H₄(NO₂)₂) u smjesi sa polimernim vezivom (PEG-polietilen glikol) [54].

Takođe su vršena ispitivanja mehanizma hemijske reakcije raspada kao i nastali produkti kokristalne supstance CL-20/DNB na visokim temperaturama (2000 K, 2500 K, 3000 K). Korištena je molekularna dinamička simulacija (DM) i analiza reaktivne sila polja (reactive force field-ReaxFF). Rezultati ukazuju da sa porastom temperature za vrijeme procesa termičkog razlaganja potencijalna energija sistema opada i povećava se količina produkata. Rezultati simulacije upućuju na podatak da se molekule CL-20 brže

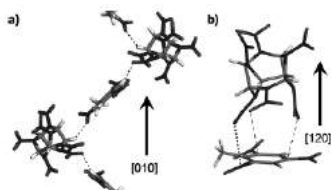
razlažu od molekula DNB-a i da sa porastom temperature brzina razlaganja molekula DNB-a značajno raste. Kvalitativno posmatrano glavni produkti termičkog razlaganja kokristala su NO₂, NO, N₂, H₂O, HNO₃, HON, HONO and CO₂. Inicijalni mehanizam raspada molekula kokristala karakteriše izraženo "pucanje" hemijskih veza N-NO₂ u molekulu CL-20 i C-NO₂ u molekulu DNB-a [55]. Analiza energije međumolekulskih veza na pojedinim kristalnim ravnima u kokristalnim sistemima ϵ -, γ -, β -CL-20/FOX-7, ϵ -, γ -, β -CL-20/ β -HMX i ϵ -, γ -, β -CL-20/DMF (N,N-dimethylformamide) pokazuju da veličina energije međumolekulskih veza u odnosu na molarni odnos konstituenata imaju međusobni odnos 1:1 > 2:1 > 3:1 > 5:1 > 8:1, pri čemu molarni odnos 1:1 posjeduje najviši nivo energije. Na osnovu rezultata istraživanja balansa kiseonika, gustine supstance, brzine detonacije, detonacionog pritiska i površinskog elektrostatickog potencijala može se zaključiti da kokristalne supstance CL-20/FOX-7 i CL-20/ β -HMX zadovoljavaju kriterijume niske osjetljivosti za visokoenergetske materijale [56]. Kokristali CL-20/TNT su sintetizirani korištenjem rastvora etanola dok je identifikacija kristalne strukture provedena pomoću difrakcije rentgenskih zraka i ramanove spektroskopije. Nastali kokristali CL-20/TNT su bezbojni u formi prizme (slika 5).



Slika 5. a) monokristali CL-20/TNT (skala 500 μm), b) Ramanski spektar kokristala CL-20/TNT c) difraktogram kokristala CL-20/TNT [57]

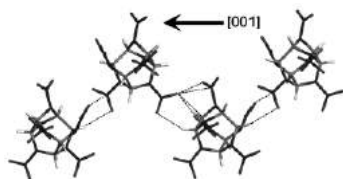
Temperatura topljenja iznosi 136 OC pri čemu kokristal prelazi u tečni TNT i β -CL-20. Kristalna struktura kokristala

CL-20/TNT je određena međumolekulskim interakcijama nitro grupa i pet CH vodikovih veza pri čemu se razlikuju a) međumolekulska interakcija između imidazolin nitro grupe u CL-20 i 3-položaja vodikovog atoma u molekuli TNT-a; b) 6-položaj nitro grupe istog TNT-a i vodonika u drugom molekulu CL-20 na spoju imidazolin i piperazin prestena i c) vodikove CH veze između susjednih CL-20 molekula koje se pojavljuju zajedno sa pet veza između 5-položaja vodikovog atoma u TNT-u i drugih grupa nitro oksida na imidazolin prstenu CL-20 molekula (slika 6a). Interakcijske forme se ponavljaju naizmjenično u kristalnoj ravni (010) [57]



Slika 6. Međumolekulske interakcije između CL-20 i TNT a) vodikove veze koje se nalaze u kompletnej kristalnoj strukturi, b) interakcije nitro grupe i aromatskog prstena (crtkana linija) i nitro-nitro grupe (tačkasta linija) koje se ne pojavljuju u kompletnej kristalnoj strukturi [57]

Takođe su uočene dvije vrste interakcija između nitro grupa CL-20 i prstena TNT-a koji je osiromašen elektronima (slika 6b). Ove interakcije se nalaze u kristalnoj ravni orijentacije (120). Kokristal CL-20/TNT posjeduje kristalografsku gustinu 1.91 g/cm³ na 95 K što je manje od kristalografske gustine CL-20 (1.95-2.08 g/cm³) i veće od kristalografske gustine polimorfne struktura TNT (monoklinična, ortorombična, 1.70-1.71 g/cm³). Na osnovu koeficijenta pakovanja koji je određen kao odnos ukupne zapremine molekule i zapremine jedinične kristalne ćelije kokristala upućuje na zaključak da gustina pakovanja u pravcima kristalnih parametara a i b primarno uključuje interakcije između molekula CL-20 i TNT prikazanih na slici 6a. Interakcije u pravcu kristalnog parametra c pretežno su interakcije između dva susjedna molekula CL-20 (slika 7) [57].

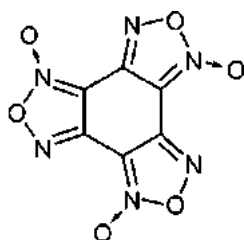


Slika 7. Međumolekulske interakcije između susjednih molekula CL-20

Ispitivanje osjetljivosti na udar je vršeno pomoću "kap" testa (drop test). Rezultati su ukazali na značajno smanjenje osjetljivosti na udar kod kokristala CL-20/TNT u odnosu na CL-20 [57]. Simulirani kristalni sistem kokristala ε-CL-20 i TNT sa molarnim odnosom 1:1 je analiziran pomoću COMPASS i MD softverskih alata. Ispitivana su strukturna svojstva, mehaničke osobine i interakcije između komponenata. Rezultati pokazuju da sa porastom temperature gustina vezivne energije (cohesive

energy density-CED) opada te je veća od gustine vezivne energije kompozita pojedinačno. Analiza radijalne funkcije raspodjele (pair correlation function) ukazuje na postojanje vodikove veze između konstituirajućih molekula te da se prvenstveno formiraju između vodikovih atoma u TNT-u i kisikovih atoma u CL-20 odnosno između vodikovih atoma u CL-20 i kisikovih atoma u TNT – u. Na osnovu vrijednosti Košijevog pritiska (Cauchy pressure (C12-C44) i Poasonovog odnosa (K/G and Poisson's ratio) može se zaključiti da kokristal CL-20/TNT posjeduje veću duktilnost i elastičnost na izduženje u odnosu na kompozite [58]. Zavisnost kinetike reakcionog procesa pirolize kokristala CL-20/TNT od temperature i gustine kokristala je analizirana korištenjem softvera za analizu reaktivnih polja sile pri molekularnoj dinamičkoj simulaciji (reactive force field-ReaxFF). Analizirani su tok distribucije potencijalne energije i ukupnih čestica, kinetika raspada i kinetički parametri termalne dekompozicije CL-20 i TNT – a. Na osnovu identifikacije produkata raspada kokristalnog sistema može se zaključiti da je prekid –NO₂ veze u molekulu CL-20 inicijalna reakcija u procesu termičke razgradnje kokristala. Sa povećanjem gustine kokristala dolazi i do povećanja energetske barijere za odigravanje procesa dekompozicije kokristala. Proces razgradnje TNT – a pokazuje inhibitorsko dejstvo na razgradnju CL-20 [59]. Ispitivanja kokristala CL-20 i nitrogvanidin- a (NQ) različitih molarnih odnosa su vršena pomoću molekularne dinamičke simulacije (MD) i primjenom teorije funkcionalne gustine (density functional theory-DFT). Ispitivane su mehaničke osobine, kristalna struktura i tzv. okidačke veze (trigger bond). Rezultati MD simulacije pokazuju da molarni odnos 1:1 ima veću energiju međumolekulskih veza i bolje mehaničke osobine u odnosu na druge molarne odnose, odnosno pokazuje stabilnu kristalnu strukturu. Manja dužina i veća energija disocijacije okidačkih veza u kompozitnoj strukturi u odnosu na pojedinačne komponente kokristala ukazuju na veću stabilnost kokristala u odnosu na CL-20. Primjenom DTF – a, dobijeni rezultati ukazuju da interakcije između molekula predstavljaju vodikove veze i interakcije prouzrokovane Van der Valsovim silama [60]. Kokristal CL-20/MTNP (1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole) je sintetiziran u molarnom odnosu 1:1, pri čemu je MNTNP korišten kao zamjena standardnih aromatskih elektron donora (TNT-trinitrotoluen i TNB-2,4,6-trinitrobenzen). Karakteriše ga visoka kristalna gustina 1.932 g/cm³ na 293 K i visoke eksplozivne karakteristike (brzina detonacije 9347 m/s, detonacioni pritisak 40.5 GPa). Osjetljivost na mehaničke impulse (udar, trenje) je značajno manja u odnosu na osjetljivost CL-20 i približna vrijednostima osjetljivosti za RDX i HMX. Sprovedena je analiza intermolekularnih interakcija koja je uključivala Hiršfeldovu površinsku analizu (Hirshfeld surface analysis), određivanje nekovalentnih regiona i distribuciju elektrostatskog površinskog potencijala [61]. Kokristalna supstanca pod nazivom NEX-1 predstavlja kokristal CL-20/DNMT (1-methyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole) dobijen tehnikom mješanja na bazi rezonantnih akustičnih talasa. Rezultati ispitivanja pokazuju manju osjetljivost na mehaničke uticaje u odnosu na CL-20 [62]. Pomoću metode sporog isparavanja rastvarača (slow solvent

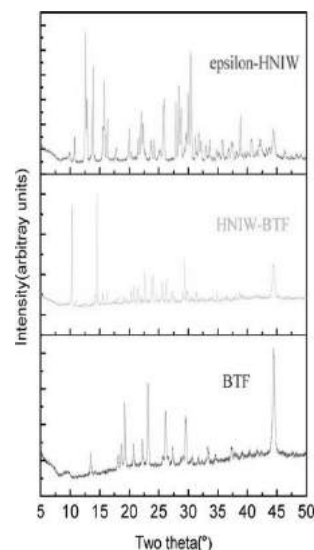
evaporation method) dobijena je kokristalna eksplozivna materija zasnovana na CL-20 i DNT –u (2,5-dinitrotoluene) molarnog odnosa 1:2. Pomoću metode difrakcije rentgenskih zraka potvrđeno je formiranje intermolekularnih vodikovih veza i nastajanje trikline kristalne forme. Analize provedene pomoću Infracrvene I Ramanske spektroskopije potvrdile su da intermolekularne interakcije značajno utiču na kristalnu strukturu i formiranje kokristala. Takođe je zapaženo značajno smanjenje osjetljivosti na udar u odnosu na CL-20 [63]. Istraživanja karakteristika kokristala CL-20/DNT dobijenog metodom isparavanja i kristalizacije korištenjem acetone kao rastvarača provedena su pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), difrakcije rentgenskih zraka (XRD) i termogravimetrije/diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (TGA/DSC). Ispitivana su morfologija, struktura i karakteristike termičke razgradnje. Rezultati upućuju na kristalnu morfološku strukturu reda veličine mikrona koja se značajno razlikuje od structure CL-20. Teriska brzina detonacije za dati kokristalni eksploziv iznosi 8340 m/s [64]. S obzirom da je TATB (1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene) netopiv u većini organskih rastvarača, putem ubrzane nukleacije u rastvarač/nerastvarač procesu sintetizirana je kokristalna supstanca CL-20/TATB. Karakterizacija kokristala je izvršena pomoću SEM, XRD, FT-IR, Raman, TGA-DSC i HPLC metode. SEM metoda ukazuje da su čestice kokristala homogene, reda veličine 3-5 μm i da su morfološke karakteristike značajno različite u odnosu na materijale koji čine kokristal. IR I Ramanov spektar upućuju na postojanje vodikovih veza između molekula CL-20 i TATB-a. Molarni odnos 3:1 je određen korištenjem HPLC metode. Test osjetljivosti na udar pokazuje značajno smanjenje osjetljivosti kokristala u odnosu na CL-20. Detonacione karakteristike su poboljšane u odnosu na detonacione karakteristike HMX a osjetljivost na udar je približna vrijednosti za HMX [65]. Precipitacijom iz zasićenog rastvora i metodom sporog isparavanja rastvarača izvršena je sinteza kokristala CL-20/BTF. Benzotrifuroksan (BTF) predstavlja primarni eksploziv koji u odnosu na TNT posjeduje veću detonacionu brzinu i detonacioni pritisak. Negativne karakteristike BTF-a se ogledaju u slaboj tečljivosti (fluidnosti), niskoj kristalnoj gustini i izraženoj osjetljivosti u odnosu na CL-20. Hemijska struktura BTF-a je prikazana na slici 8 [66].



Slika 8. Hemijska struktura benzotrifuroksana

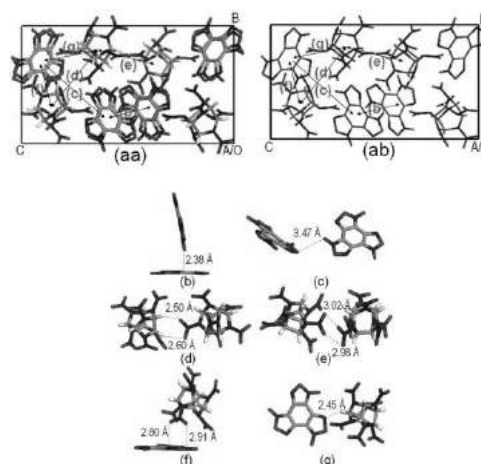
Analiza difrakcijom rentgenskih zraka jasno ukazuje na formiranje kokristala CL-20/BTF (slika 9) koji posjeduje ortorombični system sa P212121 prostornom grupom i asimetričnim jediničnim kristalnim ćelijama koje su sastavljene od jedne molecule CL-20 i jedne molecule BTF

–a [67].



Slika 9. Difraktogrami ϵ -CL-20, ϵ -CL-20/BTF, BTF

Kokristal CL-20/BTF pokazuje šest pari intermolekularnih interakcija od kojih su dvije između molekula BTF (slika 10b i 10c), dvije između molekula CL-20 (slika 10d i 10e) i dvije između molekula BTF i CL-20 (slika 10f i 10g).



Slika 10. (aa), (ab)-jedinična kristalna ćelija kokristala CL-20/BTF u kristalnoj ravni (100), b-g intermolekularne interakcije (na slikama b,f prikazana je udaljenost između atoma i ravni na kojoj leži prsten)[67]

Detonacione karakteristike kokristala CL-20/BTF i uporedne vrijednosti kompozita su prikazane u tabeli 2.

Tabela 2. Detonacione osobine CL-20, BTF, kokristala CL-20/BTF [67]

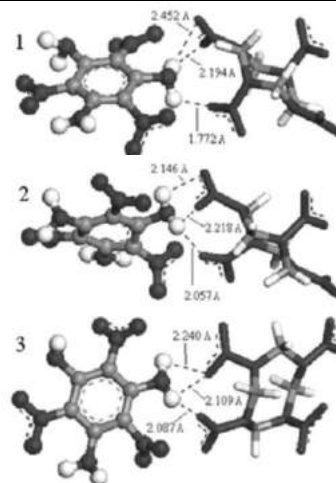
Uzorak	Gustina g/cm^3	Detonaciona brzina (m/s)	Detonacioni pritisak (GPa)
CL-20	2.035	9385	44.9
BTF	1.901	8425	34.3
CL-20/BTF kokristal	1.918	8969	39.1

Ispitivanje termičkog razlaganja kokristala CL-20/BTF su vršena simulacijom termičkog raspada kokristala korištenjem modela polja reakcionih sila (ReaxFF/Ig reaction force field). Izračunata vrijednost aktivacione energije iznosi 60.8 kcal/mol. Rezultati ukazuju da raspadanje veze N-NO₂ u molekulu CL-20 ima dominantnu ulogu u termičkoj dekompoziciji kokristala na ispitivanim temperaturama. Takođe je uočeno da prioritetno, dolazi do dekompozicije molekula CL-20 (vrijeme dekompozicije 2 piko sekunde) a zatim molekula BTF-a (5 ps). Pokazano je da su glavni produkti termičkog razlaganja NO₂, NO, NO₃, HNO, O₂, N₂, H₂O, CO₂, N₂O, i HONO [67].

Kokristalni eksplozivi HMX

Analiza karakteristika kokristalnog eksploziva 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclo octane (HMX)/1-methyl-4,5-dinitroimidazole (MDNI) je vršena pomoću metode molekularne dinamičke simulacije i B3LYP metoda (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr methods). Ispitivani su uticaj molarnog odnosa kompozita na strukturu i osobine kokristala. Rezultati analize strukture i N-NO₂ veza pokazuju da promjena osjetljivosti HMX/MDNI kokristala nije prouzrokovana isključivo formiranjem vodikovih veza već i povećanjem energije N-NO₂ veza. Teorijske vrijednosti detonacionih parametara pokazuju da kokristalni eksploziv HMX/MDNI posjeduje visoki nivo energije i nisku osjetljivost [68]. Simulacija kokristalnog eksploziva 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazacyclooctane (HMX)/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) je izvedena za različite molarne odnose konstituenata. Utvrđeno je da strukture sa molarnim odnosima 1:1 i 2:1 posjeduju najveću stabilnost sa dobrim mehaničkim osobinama [69].

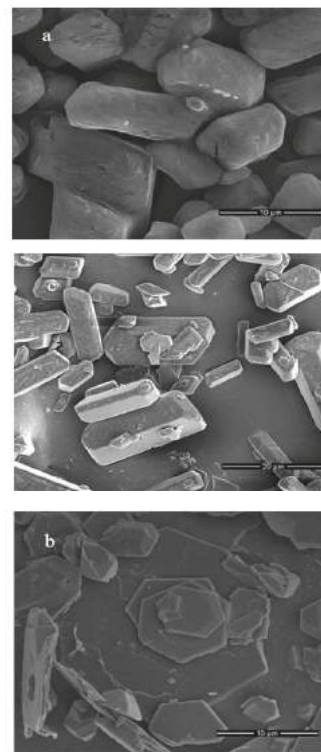
Energije međumolekulskih veza na pojedinim kristalnim ravnima ispitivane su u simuliranom kokristalnom eksplozivu HMX/FOX-7 za različite molekulske molarne odnose. Mehaničke osobine, gustina i brzina detonacije se veoma razlikuju za različite molarne odnose. Simulirani modeli sa molekulske molarne odnosom 1:1 pokazuje bolje mehaničke osobine i manju osjetljivost u odnosu na druge modele. Detonacione performanse ukazuju da se kokristal HMX/FOX-7 može svrstati u energetske materijale visoke gustine. Rezultati ispitivanja uticaja rastvarača na stabilnost kompleksa pokazuju da rastvarači sa manjom dielektričnom konstantom formiraju stabilniji kompleks kokristala HMX/FOX-7 [70]. Ispitivanja kokristala octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX)/ 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) su provedena na prethodno simuliranom modelu kokristala pomoću molekulske dinamičke simulacije (MD) i laboratorijski sintetizovanim uzorcima. U skladu sa eksperimentalnim uslovima konstruisan je simulirani kristalni sistem i izračunate dužine međumolekulskih interakcija (slika 11).



Slika 11.

a) Simulirani model kokristal HMX/TATB, b) uvećanje dijela na slici (a) označeno sa 1, c) uvećanje dijela na slici (a) označeno sa 2, d) uvećanje dijela na slici (a) označeno sa 3 [71]

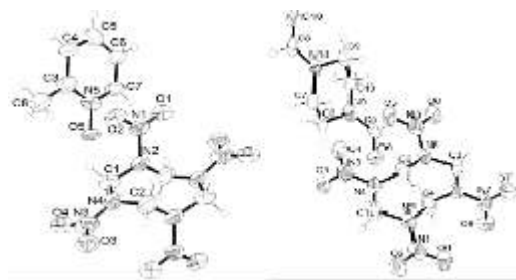
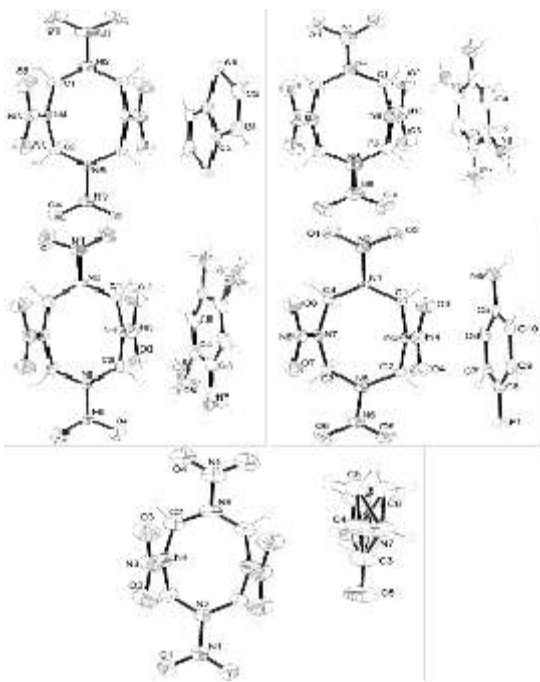
Morfološke karakteristike su analizirane pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije uzoraka i sintetizovanog kokristala prikazane su na slici 12.



Slika 12. SEM fotografije a) HMX, b) TATB, c) kokristal HMX/TATB [71]

Ispitivanja osjetljivosti kokristalnog eksploziva HMX/TATB, na mehanički udar, u zavisnosti od masenog udjela TATB-a ukazuje da izraženi uticaj na smanjenje osjetljivosti pokazuje maseni omjer (HMX:TATB) 9:1 [71]. Molekularnom dinamičkom metodom su analizirane energije veza pojedinih kristalnih ravni nastale procesom

kokristalizacije α -HMX i β -HMX polimorfa sa eksplozivnim materijama TATB, FOX-7 i NTO i neenergetskim rastvaračem DMF (N,N-dimethylformamide). Kokristali sa manjim molekulskim molarnim odnosom (2:1, 1:1, 1:2, 1:3) pokazuju veću stabilnost. Vezivna energija u molekulima HMX/NTO i HMX/DMF je veća nego u molekulima HMX/TATB i HMX/FOX-7. Za kokristale HMX/TATB, HMX/NTO (HMX je kokristalna komponenta sa višom temeperasturom detonacije) i α -HMX/FOX-7 (FOX-7 je kokristalna komponenta sa većom temperaturom detonacije), povećanje udjela komponente sa većom temperaturom detonacije dovodi do povećanja detonacionih parametara (temperature, brzine i pritiska) kokristala. U pojedinim slučajevima povećanje molarnog odnosa komponente sa većom detonacionom temperaturom (β -HMX/FOX-7, γ -CL-2C_a-7) povećava temperature detonacije te smanjuje u detonacije kokristala [72]. Sintezom kokristala HMX/1,4-Piperazinedicarboxaldehyde, HMX/2-bromoaniline, HMX/thieno[3,2-b] thiophene u molarnom odnosu 1:1, HMX/2-pyrrolidone, HMX/4-fluoroaniline u molarnom odnosu 1:10, HMX/4-Picoline-N-oxide u molarnom odnosu 2:3 i HMX/2-picoline-N-oxide u molarnom odnosu 1:2, HMX/1,2-phenylenediamine, HMX/3,4-diaminotoluene u molarnom odnosu 3:4, nastale kristalne strukture karakterišu tri različita strukturalna motiva uslovljeni elektronskom strukturom i veličinom kristala kompozita koji formiraju kokristal. Nastali strukturalni motivi imaju uticaj na osobine kokristala uključujući gustinu, koeficijent pakovanja osjetljivost na udar i termičko ponašanje [73]. Na osnovu rezultata kristalografskih ispitivanja, pomoću ORTEP- a (Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program) prikazane su ispitivane kokristalne strukture (slika 13).



Slika 13. ORTEP diagrami sa termalnim elipsoidima 50% vjerovatnoće kokristala a) HMX/1,2-phenylenediamine, b) HMX/3,4-diaminotoluene, c) HMX/4-fluoroaniline, d) HMX/thieno[3,2-b]thiophene, e) HMX/2-pyrrolidone, f) HMX/1,4-piperazinedicarboxaldehyde, g) HMX/2-picoline-N-oxide [73]

Ispitivanja kokristalnih sistema sa energetskim i neenergetskim komponentama vršeno je na primjeru kokristala HMX i 2-picoline-N-oxida. Ispitivanja su vršena na simuliranom modelu za različite kristalne ravni i različite molekulske odnose. Analizirani su uticaj rastvarača, efekat kooperativnosti (cooperativity effect) te rezultati teorijskog proračuna gustine, bilansa kiseonika i brzine detonacije kokristalne supstance. Pokazano je da kompleks HMX /2-picoline-N-oxide kristališe pretežno u molekulskim odnosima 1:1, 2:1, 3:1 pri kojima posjeduje visoku energiju veza u molekulu i dobru duktilnost. Efekat kooperativnosti je prisutan u cikličkom kompleksu sa CH₄ dok je anti-kooperativan efekat izražen u HF kompleksu. Kokristali sa molekulskim odnosom 5:1-10:1 imaju zadovoljavajuće eksplozivne karakteristike [74].

Karakteristike kokristalnog sistema HMX/LLM-116 (4-amino-3,s-dinitro-1H-pyrazole) su razmatrane na osnovu geometrije molekula kokristala i teorijskih vrijednosti energije veza u molekulu i "okidačkih veza". Na osnovu prethodnih analiza izvršen je teorijski proračun brzine detonacije, detonacionog pritiska i termodinamičke stabilnosti [75].

Takođe su vršena ispitivanja simuliranog kokristalnog sistema HMX/LLM-105. Rezultati upućuju na zaključak da su intermolekularne interakcije pretežno CH...O, NH...O, N...O, i O...O interakcije. Modelovana kristalna struktura kokristala HMX/LLM-105 posjeduje C2/c prostornu grupu dok parametri kristalne ćelije imaju vrijednosti Z = 8, a = 41.63 Å, b = 6.77 Å, c = 45.63 Å, β = 164.55°, i gustinu ρ = 1.99 g/cm³. Izračunata vrijednost brzine detonacije iznosi 8950 m/s a pritisak detonacije ima vrijednost 37.69 GPa. Na osnovu rezultata vrijednosti vezivne energije, temperature formiranja i termodinamičkih rezultata može se zaključiti da kokristal HMX/LLM-105 posjeduje poboljšane osobine termičke stabilnosti, osjetljivosti i eksplozivne karakteristike u odnosu na HMX [76]

Istraživanja intermolekularnih interreakcija u kokristalu HMX-a (komponenta visoke osjetljivosti) i NQ (nitroguanidin) (komponenta niske osjetljivosti) su vršena na više simuliranih kokristalnih struktura korištenjem teorije funkcionalne gustoće (density functional theory-DFT). Primjenom analize elektrostatskog potencijala,

topologije gustine elektrona, gradijenta redukovane gustine I "okidačkih veza" izvršena je karakterizacija intermolekularnih interakcija kao I eksplozivnih karakteristika. Rezultati ukazuju na prirodu intermolekularnih interakcija u HMX/NQ kokristalu odnosno upućuju na zaključak da se interakcije dešavaju putem slabih vodikovih veza i jakih Van der Valsovih sila [77,78].

Intermolekularne interakcije, energija i gustina molekularnih veza za kokristal HMX/ANPZO (, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine- 1-oxide) su određene MD metodom. Sinteza kokristala HMX/ANPZO je provedena metodom difuzije u gasnoj fazi. Ispitivanja na osjetljivost pokazuju da je kokristal HMX/ANPZO za 96,7 % manje osjetljiv u odnosu na HMX a teorijska brzina detonacije iznosi 9060 m/s [79].

Metodom isparavanja rastvarača sintetiziran je kokristal HMX/PNO (pyridine-N-oxide). Karakterizacijom novonastalog kokristala pomoću difrakcije rendgenskih zraka (X-ray diffraction-XRD) pokazano je da kokristal HMX/PNO posjeduje ortorombičnu kristalnu strukturu sa Pbcn prostornom grupom. Parametri ćelije su su $a=12.712 \text{ \AA}$, $b=9.315 \text{ \AA}$ i $c=12.909 \text{ \AA}$. Teorijske vrijednosti brzine detonacije iznose 7470 m/s a detonacioni pritisak 23.20 GPa. Teorijom funkcionalne gustine (density functional theory-DFT) koja uključuje energiju veza (binding energy), teoriju atoma u molekulu (atoms in molecule (AIM) theory), analizu orbitalnih veza (natural bond orbital (NBO) analysis), strukturu atomskih grupa i prostornu gustinu su dodatno analiziran process formiranja kokristala. Rezultati ukazuju na primarno formiranje međumolekulskih veza između atoma kiseonika u PNO komponenti kokristala i metilenske grupe (CH₄) u HMX komponenti [80].

Kokristalni eksplozivi TKX-50

Osobine kokristala simuliranog metodom molekularne dinamičke simulacije koga čine TKX-50 (Dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate) i RDX su ispitivane na osnovu podataka vezanih za maksimalne okidačke veze (N-NO₂), dužinu veza (L_{max}), energiju veza (E_{bind}), funkcije radijalne distribucije (RDF), gustinu kohezivne energije (CED) dobijenih za različite simulirane ravnotežne strukturne forme. Analiza podataka upućuje na zaključak da u molekulu kristala egzistiraju vodikove veze i jake Van der Valsove sile čija je interakcija prisutna u ovom kokristalnom sistemu. Takođe se može potvrditi da većinu vodikovih veza čine vodikov atom prisutan u TKX-50 i kisikov i azotov atom prisutan u RDX-u. Kokristalna struktura TKX-50/RDX takođe upućuje na značajno poboljšanje mehaničkih osobina kokristala kao značajno smanjenje osjetljivosit u odnosu na čiste komponente. Slična istraživanja su sprovedena za kokristalne sisteme TKX-50/HMX i TKX-50/CL-20 pri čemu su rezultati ovih istraživanja slični rezultatima istraživanja vezanih sa kokristalni system TKX-50/RDX [81-83].

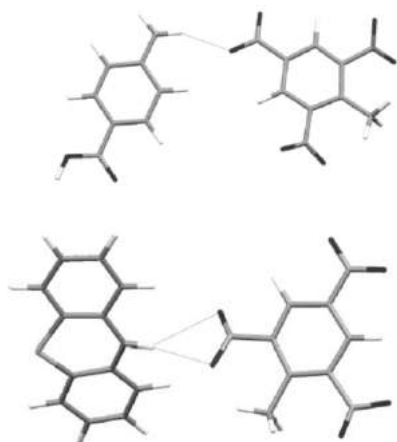
Kokristalni eksplozivi TNT

Istraživanje uticaja kokristalne strukture na karakteristike energetskih materijala (gustina, koeficijent pakovanja, tačka topljenja i temperature dekompozicije) vršeno je ispitivanjem 17 kokristalnih formi TNT-a i različitih organskih jedinjenja. Korišteni su naphthalene (1), 1-bromonaphthalene (2), anthracene (3), 9-bromoanthracene (4), phenanthrene (5), perylene (6), tetrathiafulvalene (7), thieno[3,2-b]thiophene (8), phenothiazine (9), dibenzothiophene (10), 4,6-dimethyldibenzothiophene (11), 1,2-phenylenediamine (12), 1,4 dimethoxybenzene (13), 4-aminobenzoic acid (14, 15), i anthranilic acid (16, 17). Karakteristike kokristala TNT-a su prikazane u tabeli 3 [84].

Tabela 3. Karakteristike kokristala TNT-a

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
formula	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₆	C ₁₇ H ₁₂ BrN ₃ O 6	C ₂₁ H ₁₅ N ₃ O ₆	C ₂₁ H ₁₄ BrN ₃ O ₆	C ₂₁ H ₁₅ N ₃ O ₆	C ₂₇ H ₁₇ N ₃ O 6	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₆ S ₄	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₆ S ₂	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O 6S
MT g/mol	355.3	434.21	405.36	484.26	405.36	479.44	431.47	367.35	426.40
stehiometri	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
ski o.									
boja	bezbojan	svijetlo žut	narandža	žut	svijetlo žut	crven	tam. braon	svjetlo žut	tam. braon
morfologija	sječivo	sječivo	sječivo	sječivo	sječivo	igla	prizma	sječivo	sječivo
rastvarač	etanol	-	THF	THF	etanol	toluen	THF	etanol	etanol
kristalni sistem	triklinički	triklinički	monoklin	triklinički	ortorombi.	ortorombi	triklinički	triklinički	ortorombi.
prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
a (Å)	8.6559(6)	7.2538(3)	14.005(3)	6.7461(2)	7.07587(1)	7.19649(6)	8.39611(1)	6.81044(1)	7.4869(4)
b (Å)	9.8012(5)	7.7969(3)	6.7246(1)	8.6169(19)	9.2294(2)	7.9829(1)	9.42210(1)	9.2640(3)	9.1121(4)
c (Å)	10.0969(6)	14.8572(5)	19.4127(5)	17.3981(4)	27.7299(7)	36.206(3)	11.4671(2)	12.7021(4)	26.5398(1)
α (°)	92.333(3)	91.504(3)	90.00	97.606(2)	90.00	90.00	86.4170(1)	95.909(2)	90.00
β (°)	111.371(4)	92.976(2)	103.538(2)	100.297(2)	90.00	90.00	69.5530(1)	91.239(2)	90.00
γ (°)	96.598(4)	98.164(3)	90.00	103.182(2)	90.00	90.00	81.0340(1)	113.853(2)	90.00
vol. ćelije (Å³)	789.26(8)	830.17(6)	1777.44(7)	952.90(4)	1810.92(8)	2079.98(16)	839.58(3)	727.29(4)	1810.56(1)
ρ (g/cm³)	1.495	1.737	1.515	1.698	1.487	1.531	1.707	1.677	1.564
Z	2	2	4	2	4	4	2	2	4
koef. pakovanja	84 %	83.5 %	85 %	83.1 %	82.7 %	86.6 %	85.4 %	83.4 %	82.8 %
t. topljenja (°C)	95.9	73.3	108.5	101	100.2	151.5	108.8	83.7	107.2
t. dekompoz (°C)	304.2	296.4	293.5	288.2	307	268.6	202.9	291.9	237.3
entalpija (kJ/g)	-0.71	-0.84	-1.4	-1.5	-1.3	-0.91	-0.95	-1.3	-1.1
	10	11	12	13	14	15	16	17	
Formula	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₆ S	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₆ S	C ₁₃ H ₁₃ N ₅ O ₆	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₈	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₈	C ₂₁ H ₁₉ N ₅ O ₁₀	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₈	C ₂₁ H ₁₉ N ₅ O ₁₀	
MT g/mol	411.38	439.44	335.28	365.30	364.28	501.41	364.28	501.41	
stehiometri	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:2	1:1	1:2	
boja	svijetlo žut	žut	braon	žut	žut	narandža	žut	narandža	
morfologija	sječivo	sječivo	sječivo	sječivo	sječivo	prizma	sječivo	prizma	
rastvarač	etanol	etanol	etanol	etanol	etanol	etanol	etanol	otopljen	
kristalni sistem	monoklinič	triklinični	ortorombič	monoklinič	monoklinič	monoklinič	triklinični	triklinični	
prostorna grupa	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$Pna2_1$	$P2_1/n$	$P2_1$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	
a (Å)	9.09248(16)	7.22567(18)	19.0408(13)	6.6019(8)	6.90525(18)	10.5492(4)	6.68253(12)	10.3188(3)	
b (Å)	7.17969(18)	9.3056(2)	6.66738(12)	28.237(3)	14.1124(3)	14.4420(5)	8.67582(16)	13.8350(3)	
c (Å)	54.4492(10)	15.1173(3)	11.1188(2)	8.6743(8)	15.7976(11)	14.7554(6)	14.2195(10)	15.3114(3)	
α (°)	90.00	104.5420(1)	90.00	90.00	90.00	90.00	86.507(6)	89.339(6)	
β (°)	57.720(10)	96.8790(10)	90.00	91.197(7)	93.559(7)	101.061(2)	80.859(6)	85.674(6)	
γ (°)	90.00	91.3760(10)	90.00	90.00	90.00	90.00	68.812(5)	81.667(6)	
vol. ćelije (Å³)	3536.81(13)	975.28(4)	1411.56(11)	1616.7(3)	1536.50(12)	2206.25(15)	758.90(6)	2156.63(17)	
ρ (g/cm³)	1.545	1.496	1.578	1.501	1.575	1.510	1.594	1.544	
Z	8	2	4	4	4	4	2	4	
koef. pakovanja	83.2 %	82.7 %	85.4 %	81.6 %	82.2 %	82.2 %	82.6 %	82 %	
t. topljenja (°C)	118.8	116.3	73.8	45.2	117.6	175.2	151.7	139.3	
t. raspada (°C)	312.8	299.1	267.3	289.5	256.7	251.8	266.2	258.4	
entalpija raspada (kJ/g)	-1.2	-1.4	-0.91	-0.89	-1.0	-0.34	-1.0	-0.45	

Međumolekularne interakcije u ispitivanim kokristalima predstavljaju n-n interakcije. Izraženi polarizacioni efekti nitro grupe uzorkuju osiromašenje elektronima benzenovog prstena TNT-a za razliku od korištenih organskih jedinjenja koji posjeduju relativno elektronima bogate aromatične prstenove i na taj način stvaraju se povoljni uslovi za interakciju između elektronima osiromašenim i elektronima bogatim aromatičnih prstenova. Interakcije pokazuju značajan uticaj na prostornu strukturu (pakovanje) molekula a samim tim i na svojstva u čvrstom stanju. Takođe su uočeni efekti promjene orijentacije nitro grupe u TNT-u, odnosno promjena ugla položaja nitro grupe na poziciji 4 u kokristalu u odnosu na TNT. Promjena položaja nitro grupe rezultuje i u promjenama vibracionog spectra. U kokristalu TNT-a dolazi do povećanja energije veza asimetričnih nitro grupa dok kod simetričnih nitro grupa dolazi do smanjenja energije veze. Osim donor-akceptor n-n interakcija u ispitivanim sistemima su uočene i sekundarne interakcije kao što su monokoordinisane i bikoordinisane interakcije između amino i nitro grupa (slika 14) [84].



Slika 14. a) monokoordinatna amino-nitro interakcija u TNT/4-aminobenzoic acid 1:1 kokristalu, b) bikoordinatna amino-nitro interakcija u TNT/phenothiazine kokristalu

Kokristalni eksploziv 2, 4, 6-trinitrotoluene/2, 4, 6-trinitrochlorobenzene (TNT/TNCB) sintetiziran je postupkom kokristalizacije iz rastvora. Difrakcijom rentgenskih zraka utvrđeno je da nastali kokristali odnosno osnovne ćelije imaju monokliničnu formu prostorne grupe P21/c sa konstantama kristalne rešetke $a=2.1148$ nm, $b=0.60974$ nm i $c=1.4968$ nm koji predstavljaju dužine kristalnih ivica te uglovima između kristalnih ravni $\alpha=90^\circ$, $\beta=110.374^\circ$, $\gamma=90^\circ$, zapremine osnovne kristalne ćelije $V=1.8093$ nm³. Tačka topljenja za kokristal TNT/TNCB iznosi 72.7 OC. Brzina detonacije 7508 m/s a detonacioni pritisak 24.52 GPa određeni pomoću teorije funkcionalne gustine (DFT) i Kamlet-Jacobs – ovog izraza [85].

Ispitivanja intermolekularnih interakcija i osobina kokristala TNT/CL-20 pomoću DFT metode uključujući energiju veza, NBO (natural bond orbital) i AIM (atom in molecules) analizu su pokazala da nekonvencionalna vodikova veza tipa CH---O ima ključnu ulogu u formiranju

kokristala. Izračunate vrijednosti brzine detonacije koje su u saglasnosti sa eksperimentalnim podacima su značajno veće u odnosu na fizičku mješavinu TNT-a i CL-20 kao i značajno smanjenje osjetljivosti u odnosu na CL-20 [86]. Takođe su vršena ispitivanja početnih stanja TNT-a, CL-20, homogene smjese TNT i CL-20 i kokristala TNT/CL-20 u procesu termičkog razlaganja sa ciljem analize reakcionih mehanizama stvaranja primarnih produkata u samom procesu. Rezultati pokazuju da nije uočena značajna promjena potencijalne energije TNT u početnom stadiju (vrijeme od 0 – 100 ps) termičke dekompozicije na ispitivanim temperaturama (1200, 1500, 1750, 2000 K). Ukupna potencijalna energija za CL-20 i kokristal TNT/CL-20 u početnom stadijumu poraste u indukcijsku (endotermnu) fazu zbog endoternog odvajanja NO₂ grupa. Nakon ove faze dolazi do smanjivanja potencijalne energije odnosno prelaska sistema u fazu oslobađanja energije (energy-releasing stage) koja je posledica sekundarnih reakcija i egzoternog stvaranja stabilnih produkata dekompozicije. Sa povećanjem temperature raspada vrijeme prelaska iz prve u drugu fazu se smanjuje. Kokristal TNT/CL-20 pokazuje duže indukciono vrijeme u odnosu na kristal CL-20 i manju brzinu oslobađanja energije. Ponašanje kokristalnog sistema se može objasniti na način da su manje stabilne molekule CL-20 zarobljene relativno stabilnim molekulama TNT u kokristalu, koje izoluju molekule CL-20 i time smanjuju mogućnost interakcije sa drugim molekulima CL-20 [87]. S obzirom da je energetska barijera za međuatomska veza C-N u molekulima TNT-a veća u odnosu na N-N vezu u molekulu CL-20, brzina dekompozicije molekula CL-20 je veća nego molekula TNT [88]. Prekid N-NO₂ veze ima dominantan ulogu u inicijalnom stepenu termičke dekompozicije CL-20 a nakon toga dolazi do reakcije raspada cikličke strukture. Kavezna struktura CL-20 omogućava jednostavnije i brže sekundarne reakcije što rezultuje efikasnijim oslobađanjem energije u procesu termičke razgradnje. Karbonatni klasteri nastali pri dekompoziciji kokristala ograničavaju aktivne čestice i sprečavaju njihovo učešće u sekundarnim reakcijama [87].

Kokristalni eksplozivi drugih eksploziva

Kokristalnu strukturu između 3,4-diaminofurazan (DAF-a) i 4-amino-3,5-dinitropyrazole (ADNP-a) karakteriše osobina da usled interakcije komponenti kokristala dolazi do promjene fizičkog stanja (prelazi u tečno stanje) i stabilizacije u nastalom stanju materije. U odnosu na DAF kokristal DAF/ADNP pokazuje izraženije eksplozivne osobine [89].

Sprovedena su teorijska istraživanja kokristalnih eksploziva diacetone diperoxide (DADP)/1,3,5-trichloro-2,4,6-trinitrobenzene (TCTNB), DADP/1,3,5-tribromo-2,4,6-trinitrobenzene (TBTNB) i DADP/1,3,5-triiodo-2,4,6-trinitrobenzene (TITNB) u pravcu analize reakcija unutar kokristala koje utiču na osjetljivost simuliranih energetskih materijala. Primjenjena je teorija funkcionalne gustine (density functional theory-DFT) korištenjem generalizovanog aproksimacionog gradijenta (generalized gradient approximation-GGA) PBE metodom (Perdew-Burke-Ernzerhof-PBE) sa TS korekcijom disperzije

(Tkatchenko-Scheffler -TS dispersion correction). Simulirani sistemi su analizirani na pritisak i trenje. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima ispitivanja elektrostatičkog potencijala i slobodnog prostora u kristalnim rešetkama molekula ispitivanih kokristala [90]. U pravcu istraživanja moguće primjene novih, azotom bogatih enrgetskih materijala zasnovanih na osnovu 1H,1'H-5,5'-bitetrazole-1,1'-diolate (BTO) sintetiziran je kokristalni system BTO/ATZ (1-amino-1,2,3-triazole ,ATZ) u molarnom odnosu 1:2. Analiza kristalografske structure je pokazala da molecule kokristala kristaliziraju u monokličnoj formi, prostorne grupe C2/c te da intermolekularne veze predstavljaju vodikove veze. Gustinanovonastalog kokristalnog sistema iznosi 1.697 g/cm³. Ispitivane karakteristike kokristala su uključivale ispitivanje termičke dekompozicije, osjetljivost I eksplozivne karakteristike. Izračunata vrijednost entalpije formiranja kokristala iznosi 1376.5 kJ/mol I značajno je veća u odnosu za vrijednost entalpije formiranja za RDX. Osjetljivost na udara iznosi 24J, brzina detonacije 8088 m/s a detonacioni pritisak ima vrijednost 28.1 GPa. Na osnovu eksperimentalnih i teorijskih podataka navedeni kokristalni eksploziv se može svrstati u potencijalne neosjetljive eksplozive [91].

Takođe su vršena teorijska istraživanja kokristala NTI/TZTN [92] i BTF (benzotrifuroxan) /DNAN (2,4-dinitroanisole)[93]. Rezultati ukazuju na smanjenje osjetljivosti kokristalne structure u odnosu na komponente koje čine kristalnu strukturu.

3. ZAKLJUČAK

Istraživanje i razvoj eksploziva sa poboljšanim karakteristikama ima veoma veliki značaj imajući u vidu veoma široku primjenu a samim tim i proces proizvodnje, skladištenja i transporta. U području sekundarnih eksploziva, cilj istraživanja predstavlja sintezu novih eksplozivnih jedinjenja željenih karakteristika kao što su smanjena hemijska i fizička osjetljivost te povećanje eksplozivnih karakteristika. Koncept baziran na sintezi i analizi eksplozivnih kokristalnih supstanci predstavlja, potencijalno, veoma perspektivno područje za dalja istraživanja. Dosadašnji rezultati istraživanja pokazuju promjenu fizičko-hemijskih karakteristika kokristala u odnosu na konstituirajuće materije a samim tim i poboljšanje specifičnih osobina kao što su osjetljivost, brzina i pritisak detonacije.

LITERATURA

1. Fried, L. E. et al. (2001). Design and Synthesis of Energetic Materials. *Rev. Mater. Res.*, 31, 291–321.
2. Agrawal, J. P., Hodgson, R. D.. (2007). *Organic Chemistry of Explosives*, John Wiley & Son Ltd., The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England
3. Maksimović, P. V. (1972). Tehnologija eksplozivnih materija, Vojnoizdavački zavod, Beograd,
4. Božić, B. (1998). Miniranje u rudarstvu,

- graditeljstvu i geotehnici, Geotehnički fakultet, Varaždin, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska
5. Jeremić, P. (2007). *Eksplozije i eksplozivi*. Vojnoizdavački zavod, Beograd, Srbija
 6. Trzcinski, W. A., Maiz, L.. (2015). Thermobaric and enhanced blast explosives-properties and testings methods. *Propellants, explosives, pyrotechnics*, 40(5), 632-644.
 7. Simić, D.. (2016). Liveni termobarični PBX eksplozivi. *Научнотехничке информације LIII(2)*, Vojnotehnički institut, Beograd, Srbija
 8. Kirk E. Newmna, Riffe V. Steve L. Jones Mark D. Lowell. (2010). Thermobaric explosives and compositions and articles of manufacture and methods regarding the same, US 7754036 B1.
 9. Yen, N.H., Wang, L.Y.. (2012). Reactive metals in explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 37(2), 143–155.
 10. Antić G., Rodić V., Borković Z.. (2008). Influence of content and disersion of octogene and oxidizer on the mechanical properties of cast aluminized PBX, *Scientific Technical Review*, LVIII(2), 51-59.
 11. Anđelković-Lukić, M.. (2002). Fizičko hemijske i detonacione karakteristike nitraminskih eksploziva-RDX, HMX i CL-20. *Vojnotehnički glasnik*, 6, 623-630.
 12. Krause, H. H.. (2004). *Energetic Materials: Particle Processing and Characterization*. In Teipel, U. (ed). *New Energetic Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
 13. Sabatini, J. J., Oyler K. D.. (2016). Recent Advances in the Synthesis of High Explosive Materials. *Crystals*, 6(5).
 14. Zhang, M. X., Eaton, P. E., Gilardi, R.. (2000). Hepta- and Octanitrocubanes. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(2), 401–404.
 15. Astakhov, A. M., Stepanov, R. S., Babushkin, A. Y.. (1998). On the detonation parameters of octanitrocubane. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 34(1), 85-87.
 16. Fischer, N. et al.. (2012). Pushing the limits of energetic materials – the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,50-bistetrazole-1,10-diolate. *J. Mater. Chem.*, 22, 20418-20422.
 17. Zuckerman, N.B. et al.. (2015). Microreactor flow synthesis of the secondary high explosive 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105). *J. Flow Chem.*, 5(3), 178–182.
 18. DeHope, A. et al.. (2015). Synthesis and Small-scale Performance Characterization of New Insensitive Energetic Compounds. Preuzeto 05.09.2017. sa sajta <http://imemg.org/wp-content/uploads/2015/06/5B5-17244-Synthesis-and-Small-scale-Performance-Characterization-of-New-Insensitive-Energetic.pdf>
 19. T"urker, L., Varis, S.. (2009). A review of polycyclic aromatic energetic materials. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 29, 228–266.
 20. Tsyshesky, R. V., Kuklja, M. M.. (2013).

- Decomposition Mechanisms and Kinetics of Novel Energetic Molecules BNFF-1 and ANFF-1: Quantum-Chemical Modeling. *Molecules*, 18(7), 8500-8517.
21. Afanas'Ev, G.T., Pivina, T. S., Sukhachev, D.V.. (1993). Comparative characteristics of some experimental and computational methods for estimating Impact Sensitivity Parameters of Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 18(6), 309-316.
 22. Pagoria, P. et al.. (2014). 3-(4-Amino-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-4-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole. *Molbank*, 2, M824.
 23. Löbbecke, S., Krause, H., Pfeil, A.. (1997). Thermal Analysis of Ammonium Dinitramide Decomposition. *Propell. Explos. Pyrotech.*, 22(3), 184-188.
 24. Meyer, R., Köhler, J., Homburg, A.. (2007). *Explosives*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.
 25. Samuels, P. (2012). Characterization of 2,4-dinitroanisole (DNAN). Preuzeto 05.09.2017. sa sajta <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2012/IMEM/13830samuels6B.pdf>
 26. Matthew, W., Matthew, D.. (1999). NTO-Based Explosive Formulation : A Technology Review. Preuzeto 05.09.2017. sa sajta [http://dspace.dsto.defence.gov.au/dspace/bitstream/1947/3884/1/DSTO-TR-0796%20%20\(1\)%20PR.pdf](http://dspace.dsto.defence.gov.au/dspace/bitstream/1947/3884/1/DSTO-TR-0796%20%20(1)%20PR.pdf)
 27. Zhang, Y. et al.. (2014). Synthesis and Characteristics of Bis(nitrofurazano)furazan (BNFF), an Insensitive Material with High Energy-Density. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(6), 809-814.
 28. Liu, K. et al.. (2014). Research progress of cocrystal energetic materials. *Chemical Analysis and Meterage*, 23(5), 139-142.
 29. Aitipamula, S.. (2012). Polymorphs, Salts and Cocrystals: What,s in a Name, *Cryst. Growth Des.* 12(5) 2147-2152.
 30. Etter, M. C., Frankenbach, G. M.. (1989). Hydrogen-bond directed cocrystallization as a tool for designing acentric organic solids, *Chem. Mater.*, 1(1), 10-12.
 31. Braga, D., Maini, L., Grepioni, F.. (2013). Mechanochemical preparation of co-crystals. *Chem. Soc. Rev.* 42, 7638-7648.
 32. Braga, D., et al.. (2009). Crystal Polymorphism and Multiple Crystal Forms. In Hosseini, M. W. (eds). *Molecular Networks. Structure and Bonding*. 132. Springer, Berlin, Heidelberg.
 33. Braga, D., Greponi, F.. (2007). *Making Crystals by Design*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
 34. Kitaigorodsky, A. I.. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York
 35. Wright, J. D.. (1995). *Molecular Crystals*, sec. edition, Cambridge University Press, Cambridge
 36. Gilli, G., Gilli, P.. (2012). *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Chichester
 37. Koch, W., Holthausen, M. C.. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
 38. Born, M., Oppenheimer, B.. (1927). Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung der spezifischen Wärme cv an Gasen. *Annalen der Physik* 20(12), 457-484.
 39. Young, D. C.. (2001). *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, John Wiley & Sons, Inc., New York
 40. Dronskowski, R.. (2005). *Computational Chemistry of Solid State Materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
 41. Hang, G. Y. et al.. (2017). Theoretical insights into effects of molar ratios on stabilities, mechanical properties and detonation performance of CL-20/RDX cocrystal explosives by molecular dynamics simulation, *Journal of Molecular Structure*, 1141(5), 577-583.
 42. Hang, G. Y. et al.. (2017). Theoretical insights into the effects of molar ratios on stabilities, mechanical properties, and detonation performance of CL-20/HMX cocrystal explosives by molecular dynamics simulation, *Journal of Molecular Modeling*, 23(1), article number 30.
 43. Bolton, O. et al.. (2012). High power explosive with good sensitivity: a 2:1 cocrystal of CL-20:HMX, *Crystal Growth and Design*, 12(9), 4311-4314.
 44. Liu, Z. et al.. (2015). Insights into the roles of two constituents CL-20 and HMX in the CL-20:HMX cocrystal at high pressure: a DFT-D study, *RSC Advances*, 5(43), 34216-34225.
 45. An, C. et al.. (2015). Preparation and characterization of ultrafine hexanitrohexaazaisowurtzitane particles, *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 14(4), 295-306.
 46. An, C. et al.. (2014). Nano cyclotetramethylene tetranitramine particles prepared by a green recrystallization process, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(5), 701-706.
 47. An C. et al.. (2017). Nano-CL-20/HMX Cocrystal Explosive for Significantly Reduced Mechanical Sensitivity, *Journal of Nanomaterials*, Open Access Volume 2017, Article number 3791320
 49. Spitzer, D. et al.. (2014). Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications, *Scientific Reports*, 4, article 6575.
 50. Gao, B., Wang, D., Zhang, J. et al.. (2014). Facile, continuous and largescale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(47), 19969-19974.
 51. Qiu, H. et al.. (2015). Nanoscale 2CL-20-HMX high explosive cocrystal synthesized by bead milling, *Cryst. Eng. Comm.*, 17(22), 4080-4083.

52. Wang Y.P. et al.. (2014). A Novel Cocystal Explosive of HNIW with Good Comprehensive Properties, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 39(4), 590-596.
53. Zhong Y.P., Hu Y.D., Jiang H.Z. (1990). *Handbook for Properties of Explosives* (in Chinese), Ordnance Industry Press, Beijing
54. Ting, S. et al.. (2016). Molecular Dynamics Simulation Studies of the CL-20/DNB Co-crystal, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 13(3), 677-693.
55. Zhang, J. et al.. (2016). CL-20/DNB co-crystal based PBX with PEG: Molecular dynamics simulation, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 24(8), article number 085008
56. Miao, R. Z. et al.. (2016). ReaxFF reactive molecular dynamics simulations of thermal decomposition under high temperature for CL-20/DNB cocystal, *Chinese Journal of Energetic Materials*, 24(2), 111-117.
57. Feng, R. Z., et al.. (2016). Theoretical insight into the binding energy and detonation performance of ϵ -, γ -, β -CL-20 cocystals with β -HMX, FOX-7, and DMF in different molar ratios, as well as electrostatic potential, *Journal of Molecular Modeling*, 22(6), article number 123
58. Bolton, O., Matzger, A. J.. (2011). Improved Stability and Smart-Material Functionality Realized in an Energetic Cocystal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 8960 -8963
59. Liu, Q. et al.. (2016). Molecular dynamics simulation on CL-20/TNT cocystal explosive, *Chemical Journal of Chinese Universities*, 37(3), 559-566.
60. Liu, H., Yang, Z., He, Y. H.. (2017). Atomistic simulation on pyrolysis mechanism of CL-20/TNT cocystal explosive, *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 40(1), 14-20.
61. Ding, X. et al.. (2016). Molecular dynamics simulation and density functional theory insight into the cocystal explosive of hexaazaisowurtzitane/nitroguanidine, *International Journal of Quantum Chemistry*, 116(2), 88-96.
62. Ma, Q. et al.. (2017). A novel multi-nitrogen 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane - based energetic co-crystal with 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole as a donor: experimental and theoretical investigations of intermolecular interactions, *New Journal of Chemistry*, 41(10), 4165-4172.
63. Anderson, S. R. et al.. (2016). Promising CL-20-Based Energetic Material by Cocrystallization, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 41(5), 783-788.
64. Liu, K. et al.. (2016). Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocystal CL-20/DNT, *Journal of Molecular Structure*, 1110, 91-96.
65. Song, X. L. et al.. (2016). Preparation of CL-20/DNT cocystal explosive and study on its performance, *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 39(1), 23-27.
66. Xu, H. et al.. (2015). A novel high-energetic and good-sensitive cocystal composed of CL-20 and TATB by a rapid solvent/non-solvent method, *RSC Advances*, 5(116), 95764-95770.
67. Jiang, G. R., Liu, Z. T.. (2006). *Initiating Explosive*, Ordnance Industry Press: Beijing
68. Yang, Z. et al.. (2012). Characterization and Properties of a Novel Energetic-Energetic Cocystal Explosive Composed of HNIW and BTF, *Cryst. Growth Des.*, 12, 5155-5158.
69. Han, G. et al.. (2017). Theoretical investigation into the influence of molar ratio on binding energy, mechanical property and detonation performance of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclo octane (HMX)/1-methyl-4,5-dinitroimidazole (MDNI) cocystal explosive, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1109, 27-35.
70. Li, Z. X. et al.. (2017). Theoretical insight into the influence of molecular ratio on the stability, mechanical property, solvent effect and cooperativity effect of HMX/DNI cocystal explosive, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 36(4), 562-574.
71. Wei, Y. J. et al.. (2016). Theoretical Insight into the Influences of Molecular Ratios on Stabilities and Mechanical Properties, Solvent Effect of HMX/FOX-7 Cocystal Explosive, *Journal of Energetic Materials*, 34(4), 426-439.
72. Jin, P. et al.. (2011). Preparation and Characterization of a Novel Cocystal Explosive, *Cryst. Growth Des.*, 11, 1759-1765.
73. Song, K. P. et al.. (2016). Theoretical insights into the stabilities, detonation performance, and electrostatic potentials of cocystals containing α - or β -HMX and TATB, FOX-7, NTO, or DMF in various molar ratios, *Journal of Molecular Modeling*, 22(10), Article number 249
74. Landenberger, K. B., Matzger, A. J. (2012). Cocystals of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (HMX), *Crystal Growth & Design*, 12 (7), pp 3603-3609.
75. Xie, Z. B., Hu, S. Q., Cao, X.. (2016). Theoretical insight into the influence of molecular ratio on the binding energy and mechanical property of HMX/2-picoline-N-oxide cocystal, cooperativity effect and surface electrostatic potential, *Molecular Physics*, 114(14), 2164-2176.
76. Kim, S. H. et al.. (2016). Theoretical study on the high energetic properties of HMX/LLM-116 cocystals, *Journal of the Korean Chemical Society*, 60(1), 9-15.
77. Lin, h. et al.. (2013). Structure and detonation performance of a novel HMX/LLM-105 cocystal explosive, *J. of Physical Organic Chemistry*, 26(11), 898-907.
78. Yang, W. S. et al.. (2015). Study on the intermolecular interaction of HMX/NQ cocystal explosive by density functional theory, *Chinese*

- Journal of Explosives and Propellants, 38(6), 72-77.
79. Li, Z. X., Chen, S. S., Ren, F. D.. (2015). Theoretical insights into the structures and mechanical properties of HMX/NQ cocrystal explosives and their complexes, and the influence of molecular ratios on their bonding energies, *Journal of Molecular Modeling*, 21(9), article number 245
80. Liu, H. N. et al.. (2017). Preparation and Characterization of HMX/ANPZO Cocrystal Explosives, *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 40(2), 47-51.
81. Lin, H. et al.. (2017). Synthesis, Characterization, Detonation Performance, and DFT Calculation of HMX/PNO Cocrystal Explosive, *J. of Energetic Materials*, 35(1), 95-108.
82. Xiong, S., Chen, S., Jin, S.. (2017). Molecular dynamic simulations on TKX-50/RDX cocrystal, *J. of Molecular Graphics and Modelling*, 74, 171-176.
83. Xiong, S. et al.. (2017). Molecular dynamic simulations on TKX-50/HMX cocrystal, *RSC Advances*, 7(11), 6795-6799.
84. Xiong, S. et al.. (2016). Molecular dynamics simulations on dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate/hexanitrohexaazaisowurtzitane cocrystal, *RSC Advances*, 6(5), 4221-4226.
85. Landenberger, K. B., Matzger, A. J.. (2010). Cocrystal Engineering of a Prototype Energetic Material: Supramolecular Chemistry of 2,4,6-Trinitrotoluene, *Crystal Growth Design*, 10, 5341-5347.
86. Ma, Y. et al.. (2017). Preparation and characterization of TNT/TNCB cocrystal explosive, *Chinese Journal of Energetic Materials*, 25(1), 86-88.
87. Chen, P. Y. et al.. (2016). Intermolecular interactions, thermodynamic properties, detonation performance, and sensitivity of TNT/CL-20 cocrystal explosive, *Chinese J. of Structural Chemistry*, 35(2), 246-256.
88. Guo, D. et al.. (2015). The co-crystal of TNT/CL-20 leads to decreased sensitivity toward thermal decomposition from first principles based reactive molecular dynamics, *J. Mater. Chem. A*, 3, 5409-5419.
89. Brill, T. B., James, K. J. . (1993). Thermal decomposition of energetic materials. 61. Perfidy in the amino-2,4,6-trinitrobenzene series of explosives, *J. Phys. Chem.*, 97(34), 8752-8758.
90. Bennion, J. C., Siddiqi, Z. R., Matzger, A. J.. (2017). A melt castable energetic cocrystal, *Chemical Communications*, 53(45), 6065-6068.
91. Gao, H. F. et al.. (2016). Theoretical insight into the sensitive mechanism of multilayer-shaped cocrystal explosives: compression and slide, *Journal of Molecular Modeling*, 22(5), article number 108
92. Zhang, Z. B. et al.. (2016). A novel insensitive cocrystal explosive BTO/ATZ: Preparation and performance, *RSC Advances*, 6(79), 76075-76083.
93. Zhang, L. et al.. (2016). From intermolecular interactions to structures and properties of a novel cocrystal explosive: A first-principles study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(38), 26960-26969.
94. Ma, Y. et al.. (2015). Preparation and performance of BTF-DNAN cocrystal explosive, *Chinese J. of Energetic Materials*, 23(12), 1228-1230.

Co-crystal explosives-explosives improved characteristics

ABSTRACT

Explosive substances are very important compounds from the point of manufacture, storage, transport and use. Research and development of secondary explosives in the previous time is intensified in order to obtain improved explosive materials is physical, chemical and explosive characteristics. One of the directions of development are research in the field of co-crystals. In this paper, present the literature results of previous studies of co-crystals of modern conventional explosives. The co-crystal of the compound represented CL-20, octogen (HMX), TKX-50, trotyl (TNT) and certain compounds of explosive to be used to a minor extent. Analysis of test results of crystal structure, intermolecular interactions, mechanical sensitivity, thermal decomposition, reaction mechanisms creation products and explosion characteristics indicate improved explosives properties in relationship to components that make it.

Keywords: *co-crystal, co-crystal explosives explosives*