

文章编号:1006-9941(2018)12-1009-05

纳米 CL-20/AP 含能复合粒子的制备及性能表征

刘燕,安崇伟,罗进,王晶禹

(中北大学 环境与安全工程学院,山西 太原 030051)

摘要: 为了改善 2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(CL-20)的安全性能,采用一步球磨法制备出纳米 CL-20/AP 含能复合粒子,并通过扫描电子显微镜(SEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)和撞击感度测试对其性能进行了研究。结果表明,纳米 CL-20/AP 含能复合粒子球形化效果明显,粒径约为 300~500 nm;复合粒子的峰位置发生明显的偏移、新增和消失,推测其物相晶型可能发生变化,由于多晶样品的择优取向,复合粒子的 X 射线衍射峰强度明显降低;纳米 CL-20/AP 含能复合粒子的放热峰相比原料提前了,更容易发生热分解;撞击感度测试中,复合粒子的特性落高比 CL-20 增加了 13.10 cm,安全性能更好。

关键词: 一步球磨法;纳米;CL-20/AP 含能复合粒子;热稳定性;撞击感度

中图分类号: Tj55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018240

1 引言

2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种具有笼型多环硝胺结构的高能量密度化合物,是当前已知的能够实际应用的能量最高、威力最大的单质炸药^[1-2]。但是,高昂的生产成本阻碍了 CL-20 的工业化发展^[3];同时,较高的机械感度使 CL-20 在生产、运输、贮存及使用过程中受到外界撞击、摩擦等刺激时容易发生燃烧和爆炸的危险,为 CL-20 的广泛应用带来潜在的安全隐患^[4]。因此,当前迫切需要研发一种行之有效的工艺途径,低成本、高产率地生产 CL-20 并降低其机械感度。

目前,降低 CL-20 机械感度的工艺途径包括:水悬浮包覆法^[5]、喷雾干燥法^[6]、原位聚合微胶囊法^[7]以及乳液法^[8]等。但是,这些方法都必须选择一种适当的有机溶剂去溶解所有样品,而大多数有机溶剂毒性较大,会产生环境污染并危害身心健康。机械球磨法是

一种快速、简单、高效、便捷、安全、绿色的制备方法,具有操作简单,易于大规模生产的优点^[9-10]。在球磨机高速运转过程中,球磨锆珠和球磨样品在球磨机自转偏向力的作用下发生碰撞、挤压、剪切、冲击等作用,随着球磨实验的进行,样品表面的缺陷密度增加,晶粒逐渐细化和复合,最终得到纳米尺寸的球磨样品^[11]。

高氯酸铵(AP)是高能、高燃速固体推进剂中广泛应用的强氧化剂^[12],也是爆破炸药、烟火药等含能材料的组成部分,具有制备简单、成本低廉等优点,因此,本研究考虑在 CL-20 中引入 AP 来降低 CL-20 的机械感度。例如翟恒等^[8]采用乳液法制备了零氧平衡的 CL-20/AP 复合含能材料,一定程度上降低了 CL-20 的机械感度,但实验中使用乙酸乙酯作为有机溶剂,不可避免地会产生环境污染并危害身心健康。因此,本研究采用机械球磨法,绿色、安全、经济、高效地制备出纳米 CL-20/AP 含能复合粒子,并研究其微观形貌、晶型、热分解特性和撞击感度,最终得到能够广泛使用且安全性能良好的纳米 CL-20/AP 含能复合材料。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

CL-20 原料,工业级,辽宁庆阳化学工业公司;AP 原料,黎明化工设计研究院有限责任公司;酒精,分析

收稿日期:2018-09-03;修回日期:2018-09-10

网络出版日期:2018-09-30

作者简介:刘燕(1991-),女,博士,主要从事含能复合物的研究。
e-mail:18234159991@sina.cn

通信联系人:安崇伟(1980-),男,博士,教授,主要从事含能材料改性技术研究。e-mail:anchongwei@yeah.net

引用本文:刘燕,安崇伟,罗进,等. 纳米 CL-20/AP 含能复合粒子的制备及性能表征[J]. 含能材料,2018,26(12):1009-1013.

LIU Yan, AN Chong-wei, LUO Jin, et al. Preparation and Properties of Nano CL-20/AP Energetic Composite Particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12):1009-1013.

纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司。

MIA3(LMH/LMU)场发射扫描电镜,捷克泰思肯有限公司;DX-2700型X射线粉末衍射仪,丹东浩元仪器有限公司;DSC-131型差示扫描量热仪,法国塞塔拉姆仪器有限公司;ERL-12型撞击感度仪。

2.2 样品制备

2.2.1 纳米CL-20/AP含能复合粒子的制备

首先,按摩尔比1:1的比例分别称取4.38 g原料CL-20和1.17 g原料AP,按药液质量比1:30的比例量

取166.5 mL无水乙醇,室温下将三者混合在一起,搅拌均匀,制成炸药悬浮液。然后将配制完成的CL-20/AP炸药悬浮液置于纳米砂磨机的研磨罐中,同时按药球质量比1:20称取111 g氧化锆珠加入研磨罐中,盖好研磨盖,接通循环冷却水,启动研磨按钮,调节研磨转速为 $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,研磨时间为4 h,循环冷却水保持在 $18\sim 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。最后,收集实验产物,经过抽滤、洗涤、冷却干燥便得到了纳米CL-20/AP含能复合粒子。实验流程图如下图1所示。

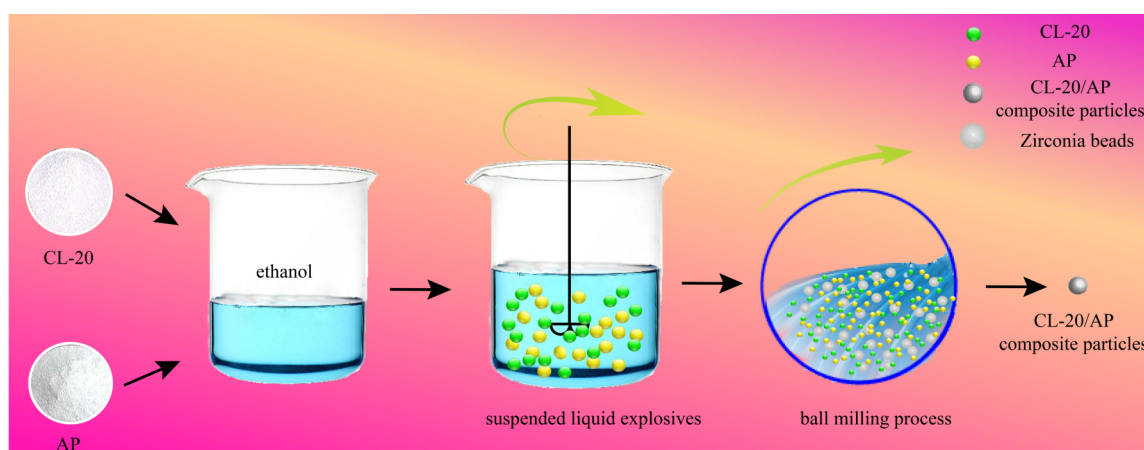


图1 纳米CL-20/AP含能复合粒子制备流程图

Fig.1 Scheme of formation process of nano CL-20/AP composite particles

2.2.2 细化CL-20的制备

称取5 g原料CL-20,按药液质量比1:30的比例量取150 mL无水乙醇,室温下将二者混合在一起,搅拌均匀,制成炸药悬浮液。然后将配制完成的CL-20炸药悬浮液置于纳米砂磨机的研磨罐中,同时按药球质量比1:20称取100 g氧化锆珠加入研磨罐中,盖好研磨盖,接通循环冷却水,启动研磨按钮,调节研磨转速为 $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,研磨时间为4 h,循环冷却水保持在 $18\sim 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。最后,收集实验产物,经过抽滤、洗涤、冷却干燥便得到了细化CL-20。

2.2.3 CL-20/AP物理混合物的制备

称取2 g原料CL-20和2 g原料AP,室温下将二者均匀混合在一起,制成CL-20/AP物理混合物。

3 结果与讨论

3.1 粒径与表面形貌分析

原料CL-20、AP及纳米CL-20/AP含能复合粒子的扫描电子显微镜(SEM)结果如图2所示。由图2a可见,原料CL-20(图2a)呈不规则块状,表面光滑,粒径为 $50\sim 150 \mu\text{m}$,分布范围较广;原料AP(图2b)形状

规则,为球形或椭球型,颗粒大小较为均匀,大部分粒径约为 $200 \mu\text{m}$ 左右;纳米CL-20/AP含能复合粒子(图2c)表面光滑,与原料相比,球形化效果明显,粒径也明显变小,约为 $300\sim 500 \text{ nm}$ 。这是由于球磨机在高速运转时,锆珠和球磨样品CL-20、AP之间不断发生碰撞、挤压、剪切等作用,在晶体缺陷处出现应力集中,首先产生裂纹,然后晶体发生破碎、晶粒逐渐细化,形成规则的球形结构。扫描电镜的结果表明,机械球磨法制备的纳米CL-20/AP含能复合粒子不仅可以改变样品的粒径大小还会影响样品的表面形貌。

3.2 XRD分析

原料CL-20、细化CL-20、纳米CL-20/AP含能复合粒子、CL-20/AP物理混合物及原料AP的XRD图谱如图3所示。测试中将细化CL-20和CL-20/AP物理混合物作对比样品,可以全方面、多角度地从XRD图谱中分析对比纳米CL-20/AP含能复合粒子的物相晶型。从图3可以明显看出5个样品的XRD衍射图谱峰位置有显著差异、各不相同。其中,原料CL-20在 $2\theta=12.49^{\circ}$, 13.76° 和 30.08° 处有三个强衍射峰,分别对应(1 1 -1)晶面、(2 0 0)晶面和(2 0 -3)晶面。与原料

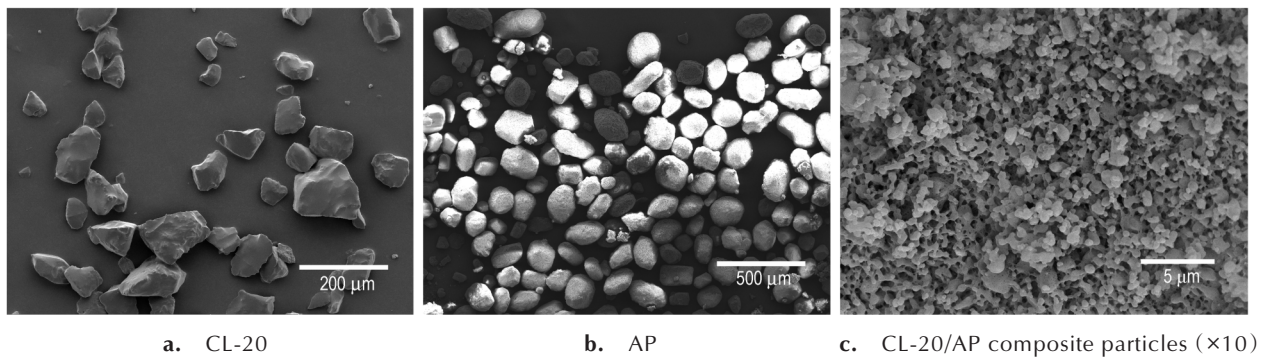


图2 原料CL-20、AP及纳米CL-20/AP含能复合粒子的扫描电镜图
 Fig.2 SEM images of raw CL-20, AP and nano CL-20/AP energetic composite particles

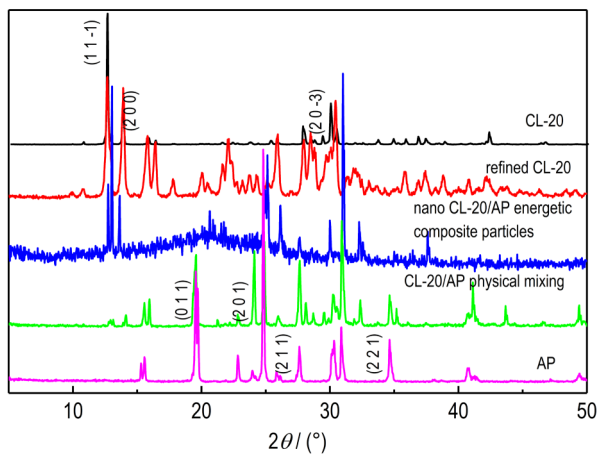


图3 CL-20、细化CL-20、纳米CL-20/AP含能复合粒子、CL-20/AP物理混合物及AP的XRD图谱
 Fig.3 XRD patterns of raw CL-20, refined CL-20, nano CL-20/AP energetic composite particles, CL-20/AP physical mixing and raw AP

CL-20相比,细化CL-20的衍射峰位置没有偏移,表明细化后没有改变CL-20的结构,但由于多晶样品的择优取向,细化CL-20的衍射峰强度明显变弱。原料AP在 $2\theta=19.40^\circ, 24.63^\circ, 27.56^\circ$ 和 34.64° 处有四个强衍射峰,分别对应(0 1 1)晶面、(2 0 1)晶面、(2 1 1)晶面和(2 2 1)晶面。CL-20/AP物理混合物的衍射峰主要在 $12.80^\circ, 14.07^\circ, 19.40^\circ, 24.89^\circ, 27.72^\circ, 30.86^\circ$ 和 34.79° 处,与原料CL-20和原料AP的峰位置一一对应,表明简单的物理混合没有改变样品的内在结构。纳米CL-20/AP含能复合粒子的衍射峰主要在 $12.68^\circ, 13.59^\circ, 25.06^\circ, 26.16^\circ, 30.12^\circ, 31.03^\circ$ 和 32.28° 处,与原料相比,复合粒子的峰位置发生明显的偏移、新增和消失,表明机械球磨法制备的纳米CL-20/AP含能复合粒子中有新的晶相产生。此外,由于多晶样品的择优取向,CL-20/AP含能复合粒子的衍

射强度明显降低。

3.3 DSC分析

在升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,对原料CL-20、细化CL-20、纳米CL-20/AP含能复合粒子及原料AP的热分解性能进行DSC分析,结果如图4所示。将细化CL-20作为对比,是为了分析单纯细化对原料CL-20热性能的影响。图4中,原料CL-20在 251.9°C 时达最大热分解温度,细化CL-20在 241.4°C 时达最大热分解温度。与原料相比,细化CL-20的热分解温度提前,反应速率变快,说明细化后降低了CL-20的热稳定性。因为细化后样品颗粒变小,比表面积增大,样品反应活性增大,单位时间内分解放出的气体和热量增大^[13]。图4中,原料AP有一个晶型转变温度 245.4°C ,一个低温分解温度 300.9°C 和一个高温分解温度 373.7°C ,这与参考文献[14]中的描述一致。与原料CL-20和原料AP不同,纳米CL-20/AP含能复

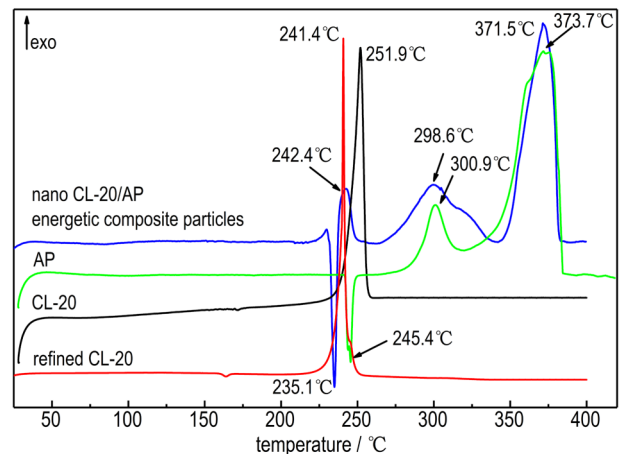


图4 CL-20、细化CL-20、纳米CL-20/AP含能复合粒子及AP的DSC曲线
 Fig.4 DSC curves of raw CL-20, refined CL-20, nano CL-20/AP energetic composite particles and raw AP

合粒子有一个吸热峰 235.1 °C, 三个放热峰分别在 242.4, 298.6, 371.5 °C。结合 CL-20 和 AP 的分解特性推测, 放热峰为复合粒子分解后两个单组份分解放热所致。其中, 242.4 °C 处对应 CL-20, 且提前了 9.5 °C; 298.6 °C 和 371.5 °C 处对应 AP, 且分别提前了 1.4 °C 和 2.2 °C, 表明机械球磨制备方法改变了纳米 CL-20/AP 含能复合粒子的热分解特性。

3.4 撞击感度分析

依据 GJB 772A-1997 方法 601.3 撞击感度 12 型工具法^[15], 测试原料 CL-20、纳米 CL-20/AP 含能复合粒子和原料 AP 的撞击感度, 其中有效试验次数为 30 次。测试条件为: 样品质量为 (35±1) mg, 落锤质量为 (2.500±0.002) kg, 砂纸直径为 (28±1) mm, 环境温度为 14 °C, 相对湿度为 40%, 结果见表 1。

表 1 原料 CL-20、AP 及 CL-20/AP 含能复合粒子的撞击感度
Table 1 Impact sensitivity of raw CL-20, AP and CL-20/AP energetic composite particles

sample	H_{50} / cm	standard deviation
CL-20	12.97	0.66
CL-20/AP	26.07	0.63
AP	121.30	0.91

Note: H_{50} is special height.

由表 1 可知, 原料 AP 的特性落高为 121.30 cm, 较钝感; 机械球磨法制备的 CL-20/AP 含能复合粒子的特性落高为 26.07 cm, 比原料 CL-20 的 H_{50} 增加了 13.10 cm。这是由于机械球磨后的复合粒子中含有 AP, 在撞击、摩擦的过程中, AP 的钝感属性可以有效降低落锤对炸药样品的刺激, 缓冲炸药颗粒间的撞击、摩擦作用, 进而阻碍炸药热点的产生、生长和传播过程, 提高 CL-20/AP 复合粒子的撞击安全性。

4 结论

利用工艺过程简单、易于生产的机械球磨法制备了纳米 CL-20/AP 含能复合粒子, 并研究了其性能, 得到以下主要结论:

(1) 纳米 CL-20/AP 含能复合粒子表面光滑, 球形化效果明显, 粒径约为 300 ~ 500 nm; 粉末 X 射线衍射的衍射峰出现偏移、新增和消失的现象, 推测其物相晶型可能发生变化, 而多晶样品的择优取向导致衍射峰强度变弱。

(2) 纳米 CL-20/AP 含能复合粒子有三个分解放

热峰。第一个放热峰与 CL-20 对应, 且比 CL-20 提前了 9.5 °C; 第二个和第三个放热峰与 AP 的两个放热峰对应, 且比 AP 分别提前 1.4 °C 和 2.2 °C, 说明 CL-20/AP 含能复合粒子更容易发生热分解; 特性落高比 CL-20 增加了 13.10 cm, 说明 CL-20/AP 含能复合粒子具有更好的安全性能。

参考文献:

- [1] 宋小兰, 王毅, 宋朝阳, 等. CL-20/DNT 共晶炸药的制备及其性能研究[J]. 火炸药学报, 2016, 39(1): 23-27.
SONG Xiao-lan, WANG Yi, SONG Zhao-yang, et al. Preparation of CL-20/DNT cocrystal explosive and study on its performance[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(1): 23-27.
- [2] 罗念. CL-20/DNP 共晶炸药的制备、表征及性能的研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
LUO Nian. Study on preparation, characterization and properties of CL-20/DNP cocrystal explosive [D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [3] 王玉平. CL-20/DNB 共晶炸药的制备、结构与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2014.
WANG Yu-ping. Preparation, structure and properties of CL-20/DNB cocrystal [D]. Taiyuan: North University of China, 2014.
- [4] YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, HUANG Hui, et al. Preparation and performance of a HNIWW/TNT cocrystal explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38 (4) : 495-501.
- [5] 叶宝云, 王晶禹, 安崇伟, 等. CL-20 基复合含能材料的制备及性能[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(2): 199-203.
YE Bao-yun, WANG Jing-yu, AN Chong-wei, et al. Preparation and properties of CL-20 based composite energetic material [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40 (2) : 199-203.
- [6] Ji Wei, Li Xiao-dong, Wang Jing-yu. Preparation and characterization of CL-20/EPDM by a crystal refinement and spray drying method[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2015, 12(4): 831-840.
- [7] Yang Zhi-jian, Ding Ling, Wu Peng, et al. Fabrication of RDX, HMX, and CL-20 based microcapsules via in situ polymerization of melamine-formaldehyde resins with reduced sensitivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 60-66.
- [8] 翟恒, 朱燕芳, 鲁月文, 等. 零氧平衡 CL-20/AP 复合含能材料的制备及表征[J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 41-46.
ZHAI Heng, ZHU Yan-fang, LU Yue-wen, et al. Preparation and characteristics of CL-20/AP composite energetic materials with zero oxygen balance [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(1): 41-46.
- [9] 杨帆, 康晓丽, 罗江山, 等. 机械球磨法制备纳米晶 Zr 粉及其燃烧性能[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 91-95.
YANG Fan, KANG Xiao-li, LUO Jiang-shan, et al. Preparation of Nanocrystalline Zr Powders by Mechanical Ball Milling and Their Burning Behavior [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 91-95.
- [10] 宋小兰, 王毅, 刘丽霞, 等. 机械球磨法制备纳米 TATB 及其表征[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(4): 471-475.

- SONG Xiao-lan, WANG Yi, LIU Li-xia, et al. Characterization of nano fabricated by mechanical milling methodology [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40 (4): 471-475.
- [11] 李鸿程, 董为民, 郑广明. 球磨机理论临界转速的探究[J]. 新技术新工艺, 2012, (2): 58-60.
- LI Hong-cheng, DONG Wei-min, ZHENG Guang-ming. Discussion of critical rotate speed of ball mill[J]. *New Technology & New Process*, 2012, (2): 58-60.
- [12] 万雪杰, 郭效德, 欧阳刚, 等. AP超细球形粒子的制备与表征[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 51-55.
- WAN Xue-jie, GUO Xiao-de, OU Yang-gang, et al. Preparation and characterization of ultra-fine spherical AP particles [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38 (1): 51-55.
- [13] 李梦尧. 微纳米CL-20/NC的静电射流法制备[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- LI Meng-yao. Fabrication of nano and micro particles CL-20/NC by electrospinning and electrospray methods[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [14] 丁鹏辉, 安崇伟, 叶宝云, 等. 爆炸法制备碳包覆铜纳米粒子及其对AP热分解的影响[J]. 装甲兵工程学院学报, 2017, 31 (2): 74-79.
- DING Peng-hui, AN Chong-wei, YE Bao-yun, et al. Carbon-coated copper nanoparticles prepared by detonation method and its influence on AP thermal decomposition[J]. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*, 2017, 31(2): 74-79.
- [15] 国防科学技术工业委员会. GJB 772A-1997: 中华人民共和国国家军用标准炸药实验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版社, 1997.
- National Defense Science and Technology Committee. GJB 772A-1997: National Military Standard of China[S]. Beijing: Military standard press of the national defense science and technology commission, 1997.

Preparation and Properties of Nano CL-20/AP Energetic Composite Particles

LIU Yan, AN Chong-wei, LUO Jin, WANG Jing-yu

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In order to improve the safety performance of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (CL-20), nano CL-20/AP(ammonium perchlorate) energetic composite particles were readily prepared via a one-step ball milling method, a facile, clean, and continuous synthesized strategy. The prepared samples were studied by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and impact sensitivity test. The SEM results show that the CL-20/AP composite particles are smooth on surface and nearly spherical with size of 300-500 nm. The XRD peak position of CL-20/AP is obviously deviated and some peaks are even disappeared, which means new crystalline phase may be formed. Due to the preferred orientation of the polycrystalline samples, the XRD peak intensity is reduced. The thermal decomposition peak of CL-20/AP decreases. The impact sensitivity result shows that the H_{50} of the nano CL-20/AP composite particles is 26.07 cm, which increases by 13.10 cm compared with raw CL-20, indicating a better safety performance.

Key words: one-step ball milling; nano; CL-20/AP energetic composite particles; thermal stability; impact sensitivity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018240