

文章编号:1006-9941(2021)11-1049-12

# 聚多巴胺改性的 CL-20 和 FOX-7 炸药力学性能及热稳定性

杨学林<sup>1,2</sup>, 曾诚成<sup>1</sup>, 巩飞艳<sup>1</sup>, 杨文彬<sup>2</sup>, 杨志剑<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 炸药的热稳定性及力学性能已成为影响武器装备安全性的重要因素。为提高六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)炸药的热稳定性及高聚物黏结炸药(PBX)的力学性能,基于多巴胺(DA)氧化自聚合反应包覆 CL-20 和 FOX-7 炸药晶体。采用扫描电子显微镜(SEM)、热分析仪(TG/DSC)、动态力学分析仪(DMA)、接触角测量仪、激光粒度仪、高效液相色谱(HPLC)、BAM 撞击感度仪、红外吸收光谱仪、万能材料试验机等,对表面改性颗粒的形貌结构、粒径、包覆含量、感度、热分解性能及其制备的 PBX 力学性能进行测试。结果表明,多巴胺能在含能晶体表面形成很好的聚多巴胺(PDA)包覆层,通过调控聚合时间可以获得不同的表面包覆形态;同时,PDA 还能改善炸药晶体的界面性质,有利于黏结剂的均匀分布;PDA 包覆抑制 CL-20 的转晶,提高 CL-20 的活化能,提升热稳定性。力学性能表明,CL-20 基 PBX 的巴西强度和压缩强度都得到提高,最高分别提升了 34.27%、10.21%;FOX-7 基 PBX 的巴西强度和压缩强度也都得到提高,最高分别提升了 40.44% 和 11.92%,且包覆后,试样的延伸率均有所提升。另外,表面包覆 PDA 后,两种炸药的蠕变得到明显抑制,抗蠕变性能改善。

**关键词:** 聚多巴胺;六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);高聚物黏结炸药(PBX);热分解;力学性能  
**中图分类号:** TJ55 **文献标志码:** A **DOI:**10.11943/CJEM2021019

## 1 引言

火炸药因其分子结构中含有爆炸性基团,受到一定的热、力等外界刺激后会迅速释放大量的能量,并对周围事物造成巨大的损伤和破坏<sup>[1-2]</sup>。安全弹药是目前武器装备系统的发展目标,因此加强高能钝感炸药的研制,或者是提升现有高能炸药的热稳定性、力学性能,有利于提高武器弹药在生产、运输、储存、使用等过程中的安全性,减少人员和经济损失<sup>[3-4]</sup>。

近年来,基于仿生领域发展而来的多巴胺(DA),因其可以在大多数表面形成强有力的分子粘附层,在表面改性领域得到了广泛的应用<sup>[5-7]</sup>。聚多巴胺(PDA)的氧化自聚合可在水溶液中进行,反应条件温

和可控,适用于炸药晶体的表面改性。Gong<sup>[8]</sup>等发现利用 PDA 包覆 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)可以形成有效的刚性壳层,抑制 HMX 炸药  $\beta \rightarrow \delta$  的晶相转变,提高了 HMX 的热稳定性。He<sup>[9]</sup>等利用多巴胺原位聚合包覆 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB),获得不同时间的包覆厚度。接触角测试表明,经过多巴胺处理的 TATB 与黏结剂之间界面黏附功增强。因此,PDA 可以用作炸药晶体表面修饰层,改善炸药晶体和黏结剂之间的界面作用,从而提升高聚物黏结炸药(PBX)的力学强度。

CL-20 是现已知综合性能优异的炸药之一,其密度、爆速、能量密度等都比 HMX 高,将逐渐取代一些传统含能化合物,在含能材料领域拥有广阔的发展前景<sup>[10-11]</sup>。CL-20 有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$  四种不同晶相,温度的改变会导致晶相之间发生转变,同时 CL-20 还存在感度高、感度高等缺点,在复杂热物理环境下安全性能较低。Yang<sup>[12]</sup>等利用钝感 TATB 包覆 CL-20,SEM 和 XPS 结果表明,亚微米的 TATB 紧密包覆在 CL-20 表面,形成 CL-20/TATB 的核-壳结构,有效地降低了 CL-20 的感度。Yang<sup>[13]</sup>等采用原位聚合技术制备三聚氰胺甲醛

收稿日期:2020-12-02;修回日期:2021-04-03

网络出版日期:2021-08-16

基金项目:国家自然科学基金资助 21875232

作者简介:杨学林(1995-),男,研究生,从事炸药表面改性研究。  
e-mail: yxsci@163.com通信联系人:杨志剑(1986-),男,副研究员,从事 PBX 炸药研究。  
e-mail: zhijianyang@caep.cn

引用本文:杨学林,曾诚成,巩飞艳,等.聚多巴胺改性的 CL-20 和 FOX-7 炸药力学性能及热稳定性[J].含能材料,2021,29(11):1049-1060.

YANG Xue-lin, ZENG Cheng-cheng, GONG Fei-yan, et al. Mechanical Properties and Thermal Stabilities of CL-20 and FOX-7 Explosives Modified by Polydopamine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(11):1049-1060.

树脂(MF)包覆CL-20晶体形成微胶囊,致密的核壳结构能有效的提高 $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 晶相转变温度和热分解温度,提高CL-20的热稳定性,并使感度降低2~3倍,但其实验条件相对于PDA包覆改性更加复杂。FOX-7是一种新型的高能钝感炸药,是固体推进剂和炸药配方的理想候选物<sup>[14-15]</sup>。FOX-7热分解时存在高低温两个热分解峰,其中低温热分解峰在230℃左右,主要是FOX-7发生硝基和亚硝基的重排并释放出 $N_2O$ 和 $NO$ ;高温热分解峰温在290℃左右,归功于FOX-7发生脱硝基反应释放出 $NO$ 和 $NO_2$ <sup>[16]</sup>。付秋波<sup>[17]</sup>等利用Kissinger公式研究了其低温热分解的动力学参数,如活化能和指前因子。刘子如<sup>[18]</sup>等根据FOX-7高温热分解峰温计算了其表观活化能和指前因子等。目前针对这两种炸药主要关注感度的降低或热分解机理的分析,而对CL-20和FOX-7表面修饰及相应的PBX热学行为及力学性能研究方面报道相对较少。

基于此,本研究利用多巴胺在水溶液中氧化自聚合制备了CL-20和FOX-7表面改性的晶体颗粒(CL-20@PDA和FOX-7@PDA),通过FTIR、接触角等分析包覆前后表面性质变化;同时获得了包覆时间与PDA包覆量、炸药晶体粒度的相关联系;根据热分解峰温,由Kissinger公式计算相应的热分解动力学参数,研究不同包覆时间对两种炸药热稳定性的影响。选用乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为黏结剂,将不同包覆时间的CL-20@PDA和FOX-7@PDA颗粒制备成造型粉,在一定压制条件下模压成不同尺寸药柱,用于力学性能测试,研究不同PDA包覆厚度对其PBX力学性能的增强效果。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

原料CL-20为 $\varepsilon$ 晶型,平均粒径约为94.8  $\mu m$ ,辽宁庆阳化学工业有限公司;原料FOX-7为 $\alpha$ 晶型,平均粒径约为150.1  $\mu m$ ,甘肃银光化学工业集团有限公司;盐酸多巴胺(Dopamine hydrochloride,纯度98.0%)和(羟甲基)氨基甲烷(Tris,纯度99.0%),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司(Sigma-Aldrich);丙酮和甲苯(AR,99.5%),成都市科隆化学品有限公司。

$\Sigma$ IGMA-HD-0129型ZEISS场发射扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔蔡司公司,测试电压5 kV;TG/DSC 2型

热分析仪,梅特勒-托利多国际贸易有限公司,测试试样的质量约2 mg,压强0.1 MPa,测试温度范围为50~400℃,升温速率( $\beta$ )分别为5、10、15  $K \cdot min^{-1}$ 和20  $K \cdot min^{-1}$ ,气氛为高纯氮气,流量40  $mL \cdot min^{-1}$ ;接触角测量仪(DSA-20, Cruss, Hamburg, 德国);MICROTRAC S3500型激光粒度仪,四川汇丰源科技发展有限公司;高效液相色谱(HPLC, Agilent, Santa Clara, CA, 美国);BAM撞击感度仪,爱迪赛恩公司;DTGS傅里叶红外光谱测试(FTIR, Nicolet 6700, MA, USA),波数400~4000  $cm^{-1}$ ;蠕变测试是在三点弯曲模式下使用DMA 242C设备(德国Netzsch)的动态机械热分析仪,测试了试样在不同温度(30、45、60℃)和不同压力(0.5、1.0、2.0 MPa)下的蠕变曲线。

### 2.2 制备方法

采用水悬浮的方法制备CL-20@PDA、FOX-7@PDA颗粒,如图1所示。首先,在3000 mL去离子水中加入3.6 g Tris缓冲剂,再用稀盐酸调节溶液pH=8.5左右,为多巴胺的氧化自聚合提供一个弱碱性的环境;然后在机械搅拌下将100 g CL-20或FOX-7晶体加入弱碱性溶液中,持续搅拌10 min,使晶体颗粒完全分散;最后加入6 g称量好的多巴胺,多巴胺发生氧化自聚合在晶体表面形成PDA壳层,通过改变包覆时间(3 h, 6 h, 9 h),调控包覆壳层的厚度以及包覆程度。通过抽滤、洗涤、干燥,得到不同时间PDA包覆CL-20和FOX-7的样品,具体代号见表1。

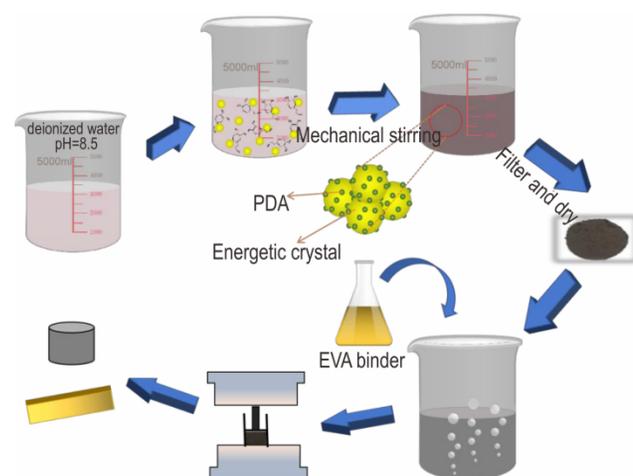


图1 制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation process

采用溶剂挥发法制备CL-20、FOX-7基PBX造型粉。首先将上述制备的CL-20@PDA、FOX-7@PDA颗粒机械搅拌分散于甲苯溶剂中;然后加入配制好的质

量分数为 6% 的 EVA 黏结剂溶液,在恒温 70 °C 水浴及真空处理下溶剂逐渐挥发完全,烘干得到预成型造型粉。包覆颗粒及其造型粉名称进行简化,如表 1。

根据测试对样品规格的要求,称取一定量的造

型粉倒入钢模中,在压力 110 kN 的条件下热压成型。压缩试样的尺寸为  $\Phi 20$  mm $\times$ 20 mm,巴西试样的尺寸为  $\Phi 20$  mm $\times$ 6 mm,DMA 试样的尺寸为  $\Phi 30$  mm $\times$ 10 mm $\times$ 2 mm。样品制备流程如图 1 所示。

表 1 试样的全称与缩写对应表

Table 1 Correspondence table of the full name and abbreviation of the sample

full name	abbreviation	full name	abbreviation
CL-20@PDA-3h	CL/P3	FOX-7@PDA-3h	F/P3
CL-20@PDA-6h	CL/P6	FOX-7@PDA-6h	F/P6
CL-20@PDA-9h	CL/P9	FOX-7@PDA-9h	F/P9
CL-20/EVA	CL/E	FOX-7/EVA	F/E
CL-20@PDA-3h/EVA	CL/P3/E	FOX-7@PDA-3h/EVA	F/P3E
CL-20@PDA-6h/EVA	CL/P6/E	FOX-7@PDA-6h/EVA	F/P6/E
CL-20@PDA-9h/EVA	CL/P9/E	FOX-7@PDA-9h/EVA	F/P9/E

### 3 结果与讨论

#### 3.1 形貌表征

PDA 包覆不同时长的 CL-20 和 FOX-7 晶体的表面形貌如图 2 所示。由图 2 可见,CL-20 晶体呈宝石状,形貌较为规整,表面光滑但具有较多孔洞;经过 PDA 颗粒的不断沉积后,原有的孔洞被覆盖,表面粘附有大量的 PDA 颗粒;随着包覆时间的增加,PDA 聚积颗粒增大包覆度增加,尤其对于 CL/P9 样品,表面包覆较为完整;FOX-7 晶体形貌不规整,具有一定的层状晶体结构,表面呈现较多沟壑,经过多巴胺氧化自聚合包覆后,晶体颗粒的表面沉积大量 PDA 颗粒,且 PDA 颗粒数量与时间呈正相关。其中 F/P6 包覆最为完全,颗粒堆积较少,表明 PDA 的包覆与晶体表面形貌相关;炸药晶体表面因 PDA 颗粒的沉积而粗糙化,增加了与黏结剂的接触面积,

改善界面作用。

PDA 包覆不同时长的 CL-20 和 FOX-7 晶体颗粒平均粒径结果如图 3 所示。从图 3a 可看出,原料 CL-20 的平均粒径约为 94.8  $\mu$ m,随着包覆时间的增加,平均粒径逐渐增加,但是包覆 9 h 时,粒径反而降低。从图 3b 可以看出,原料 FOX-7 晶体颗粒的平均粒径约为 150.1  $\mu$ m,经过 3 h 和 6 h 的包覆,晶体粒径与原料差异不大,但包覆 9 h 后,晶体平均粒径明显减小。总之,长时间的搅拌作用,大晶粒更易破碎,导致试样的晶体平均粒径降低。

为了获得包覆在炸药表面的 PDA 含量,采用高效液相色谱法(HPLC)对包覆后颗粒进行测试,结果如图 4 所示。从图 4 中看出,对于两种晶体,随着 PDA 包覆时间的增加,颗粒表面沉积的 PDA 越多,PDA 的含量也增加,这与图 2 中 SEM 测试结果基本一致。CL-20 和 FOX-7 表面 PDA 含量增加趋势相同,表明 PDA 包覆的普适性。

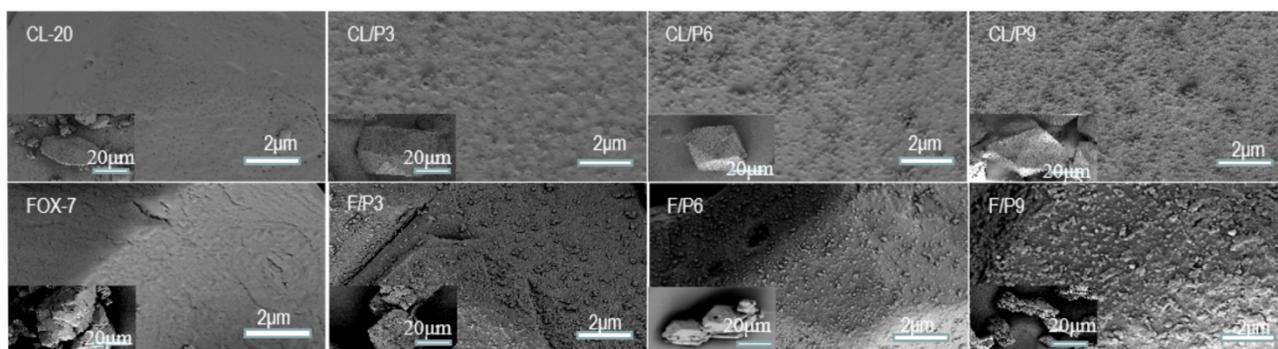


图 2 PDA 包覆不同时长的 CL-20 和 FOX-7 颗粒 SEM 图

Fig.2 SEM images of CL-20 and FOX-7 particles coated by PDA with different coating time

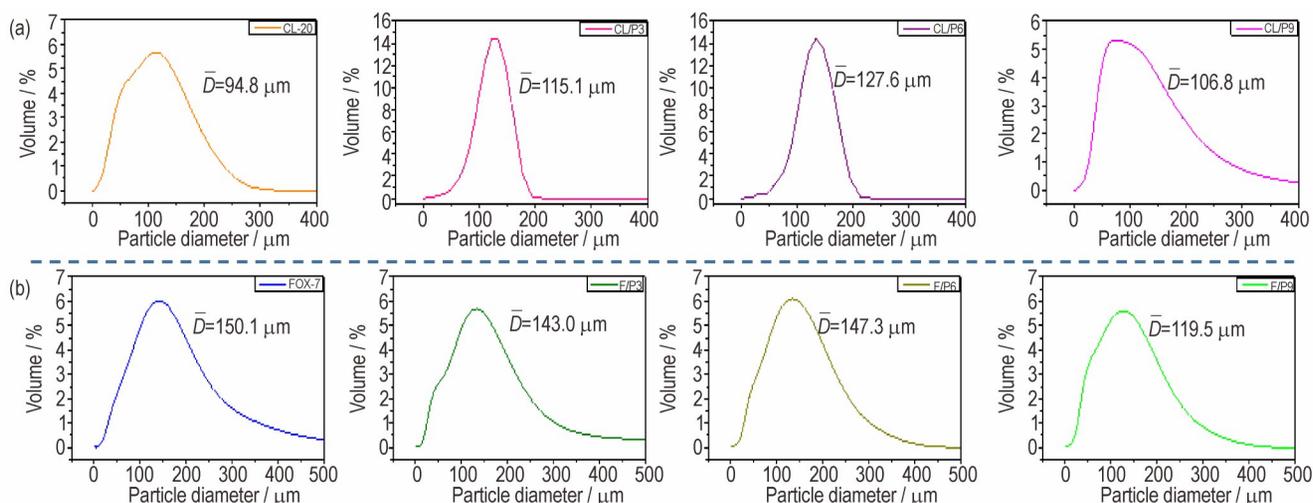


图3 PDA 包覆不同时长的 CL-20 和 FOX-7 晶体粒径分布图

Fig.3 Distribution diagram of particle size for (a) CL-20 and (b) FOX-7 coated by PDA with different coating time

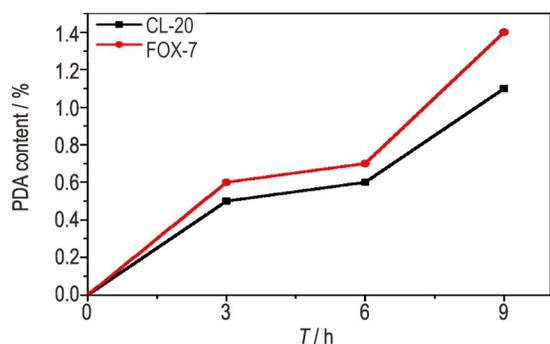


图4 PDA 含量随包覆时间的变化曲线

Fig.4 PDA content change curve graph with coating time

为研究 PDA 包覆对两种含能晶体颗粒感度的影响,采用 BAM 撞击感度仪对包覆样品进行感度测试,用标定容积的取样匙对每一个试样进行取样,保证含量的一致性。测试结果如图 5 所示。从图 5a 可以看出,CL-20 晶体的最小起爆能为 2.0 J,经过 PDA 的包

覆后,试样的最小起爆能并没有发生变化,说明 PDA 的包覆对其感度没有明显影响。这可能的原因是:在实验中所使用的是高品质 CL-20 晶体,它具有规则、棱角清晰的宝石状和光滑整洁的表面,同时 CL-20 是一种感度很高的炸药晶体,少量的 PDA 包覆(从 HPLC 含量测定的结果可以看出,PDA 的最多包覆量为 1.1%)对感度带来的细小变化难以体现出来。

图 5b 显示,FOX-7 晶体的最小起爆能为 9.0 J,经过 PDA 包覆后,最小起爆能呈现随 PDA 包覆时间的增加而逐渐增高的趋势,说明 PDA 壳层有利于改善 FOX-7 的撞击感度。从 SEM 图(图 2)中可以看出,FOX-7 晶体表面有较多沟壑和孔洞缺陷,而沉积的 PDA 颗粒可能会填补这些缺陷,减少撞击时热点的形成,使得包覆后的 FOX-7 晶体最小起爆能增加,感度降低。

为进一步研究表面包覆后炸药的表面性质,对

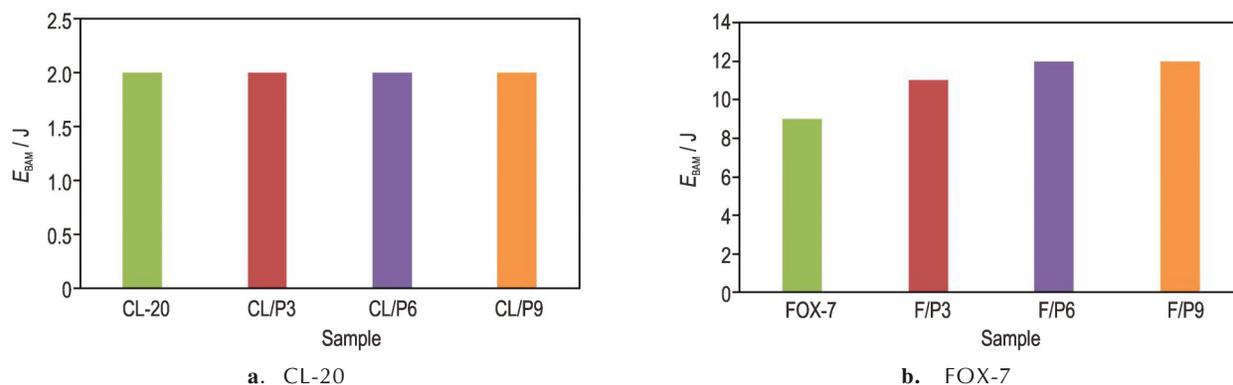


图5 CL-20 和 FOX-7 包覆前后的 BAM 撞击感度柱状图

Fig.5 BAM collision histogram of CL-20 and FOX-7 before and after coating

CL-20 和 FOX-7 及其不同 PDA 包覆时长的试样压片后,进行静态接触角的测量,采用差异较大的极性溶剂水和非极性溶剂二碘甲烷为测试液滴,结果如图 6 所示。CL-20 原料的水接触角为 76.2°,这表明 CL-20 晶体颗粒水的润湿性较低,具有低表面能和非极性的特

点。PDA 包覆后,CL-20@PDA 颗粒表面的水接触角减小,并且随着 PDA 包覆时间的增加,接触角明显减小,这是因为表面的 PDA 分子中含有许多亲水性的邻苯二酚,胺和亚胺等官能团。水在 FOX-7 及其 PDA 包覆颗粒表面的铺展情况与 CL-20 类似。

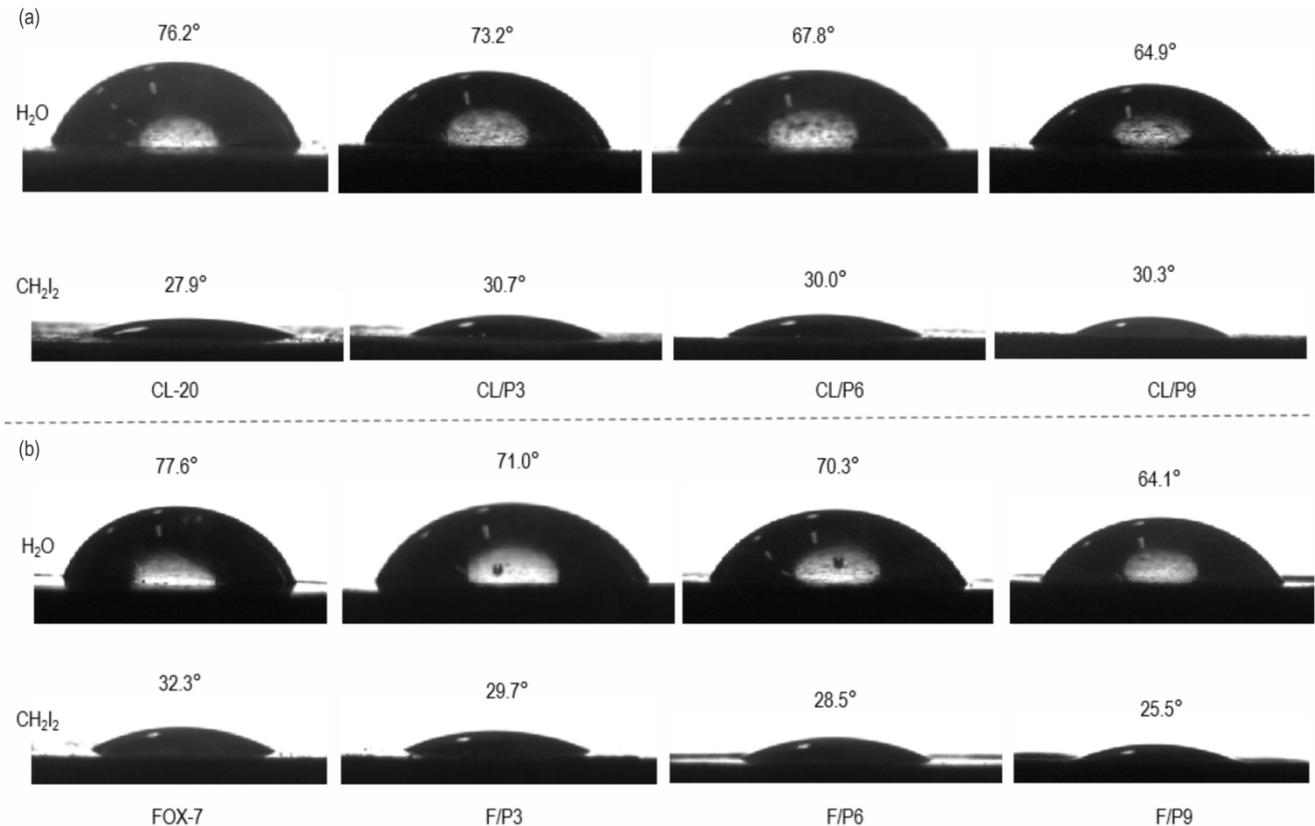


图 6 CL-20 (a) 和 FOX-7 (b) 晶体包覆前后的表面接触角

Fig.6 The surface contact angle of CL-20 (a) and FOX-7 (b) before and after the PDA coating

二碘甲烷在原料 CL-20 及 FOX-7 表面的接触角分别为 27.9°和 32.3°,但经过 3h 包覆后,CL-20@PDA 接触角呈现出先增加后减小的趋势;而对于 FOX-7@PDA,PDA 的包覆更有利于二碘甲烷在表面的铺展。这可能与两种晶体的表面形貌有关。

为了进一步获得表面性能数据,通过方程式(1)计算了各试样的表面张力,计算结果如表 2 所示。

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} + \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}) \quad (1)$$

式中, $\gamma_L$ 为液体表面张力, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$ ; $\gamma_s^p$ 为固体的极性成分, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$ ; $\gamma_l^p$ 为液体的极性成分, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$ ; $\gamma_s^d$ 为固体的非极性成分, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$ ; $\gamma_l^d$ 为液体的非极性成分, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$ 。从表 2 中可以看出,随着包覆时间的增加,CL-20 和 FOX-7 晶体试样的极性成分  $\gamma_s^p$  值增加较为明显,这说明 CL-20 和 FOX-7 晶体表面的 PDA 包覆层改变了炸药的表面性质,因此与水的静态接触角会逐渐

减小。同时,两种试样的表面张力也呈现出随 PDA 包覆时间增加而逐渐增大的规律。

表 2 CL-20 和 FOX-7 及其不同 PDA 包覆时间试样的接触角和表面张力

Table 2 Contact angle and surface tension of CL-20 and FOX-7 with different PDA coating time

sample	contact angle / (°)		surface energy / $\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$		
	water	diiodomethane	$\gamma_s^p$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s$
CL-20	76.2±0.2	27.9±0.0	3.70	45.07	48.77
CL/P3	73.2±0.0	30.7±0.5	5.00	43.93	48.93
CL/P6	67.8±0.2	30.0±0.0	7.16	44.22	51.38
CL/P9	64.9±0.0	30.3±0.3	8.51	44.10	52.61
FOX-7	77.6±0.0	32.3±0.5	3.58	43.24	46.82
F/P3	71.0±1.0	29.7±1.1	5.77	44.35	50.12
F/P6	70.3±0.7	28.5±0.0	5.94	44.83	50.77
F/P9	64.1±0.0	25.5±1.0	8.36	45.97	54.33

原料CL-20、FOX-7及其包覆PDA样品的FTIR谱图如图7所示。图7a中官能团区的吸收峰归因于C-H的伸缩振动,图7b中官能团区的吸收峰归因于N-H的伸缩振动。从图7可以看出,CL-20、FOX-7原料和PDA包覆后样品的红外光谱图中官能团峰位置几乎一致,说明PDA的氧化自聚合包覆过程不会对炸药的表面结构带来影响;只是因为包覆层的存在,试样的红外透过率存在微弱减小的现象(放大图)。

图8为CL-20@PDA和FOX-7@PDA包覆不同时间的造型粉SEM图。从图8可以看出,CL/E中黏结剂将晶体颗粒粘附在一起,且黏结剂在原料CL-20晶体表面包覆不均匀。对于包覆PDA的造型粉(CL/P3/E、CL/P6/E、CL/P9/E),黏结剂在PDA包覆后的CL-20晶

体表面分散平整、均匀;同时,在造型粉表面上依旧能够看到黏结剂包覆下的PDA颗粒凸起,且随着PDA包覆时间的增加,表面的颗粒越明显,与图2现象一致。对于FOX-7造型粉,在F/E图中能够明显的看见黏结剂聚积在晶体的表面,颗粒彼此之间被粘附在一起,高倍镜下也能够看见晶体表面的孔洞;经PDA包覆后的F/P3/E、F/P6/E、F/P9/E试样,黏结剂较好地包覆在晶体颗粒的表面,晶体表面的孔洞因包覆而逐渐减少,其中F/P6/E试样孔洞最少,黏结剂分散最好。由此可见,通过PDA和黏结剂之间的物理作用及氢键等相互作用,黏结剂在晶体表面的分散和包覆明显改善,有利于提高黏结剂和炸药晶体的界面作用,从而提高PBX复合材料力学性能。

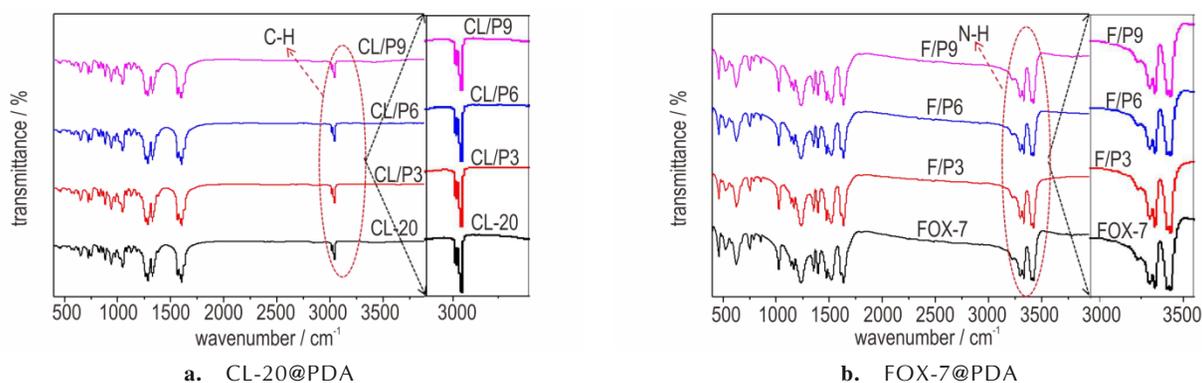


图7 PDA包覆的CL-20和FOX-7晶体FTIR图

Fig.7 FTIR spectra of CL-20 and FOX-7 particles coated by PDA

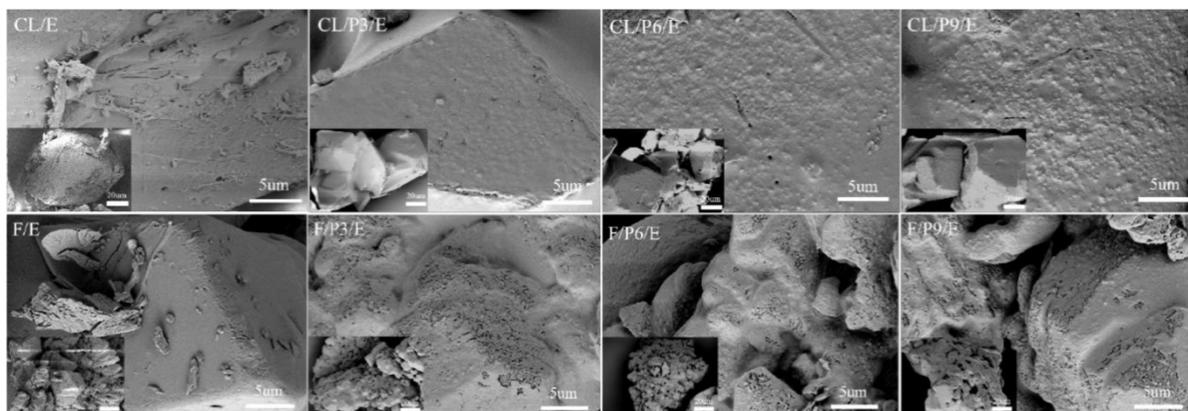


图8 PDA包覆的CL-20和FOX-7造型粉SEM图

Fig.8 SEM images of CL-20 and FOX-7 modeling powders coated with PDA

### 3.2 热分解动力学

CL-20@PDA、FOX-7@PDA颗粒经过TG/DSC测试后,试样转晶峰温( $T_0$ )和分解峰温( $T_p$ )见表3。利用Kissinger公式<sup>[19]</sup>计算样品发生热分解反应的活化能和指前因子。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (2)$$

式中, $T_p$ 为试样的热分解峰温,K; $A$ ,指前因子, $s^{-1}$ ; $E_a$ ,表观活化能, $kJ \cdot mol^{-1}$ ; $R$ ,理想气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ; $\beta$ ,升温速率, $K \cdot min^{-1}$ 。

根据式(2),以  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作线性拟合,得到线性回归直线的斜率和截距,计算出试样热分解时的活化能  $E$  和指前因子  $A$ ,计算结果见表3。

从表3可以看出,两种含能晶体的转晶温度和热分解峰温都与升温速率呈正相关。对于 CL-20 晶体,约在  $175.1\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 发生  $\varepsilon\rightarrow\gamma$  相的转变,PDA

包覆对转晶温度的提升较为显著;同时当相同升温速率较低时( $\beta\leq 10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ),转晶温度最高提升约  $4\text{ }^\circ\text{C}$ ,主要是由于缓慢升温下,有利于热量充分传递,凸显了 PDA 壳层的抑制转晶效果。FOX-7 晶体在  $116.0\text{ }^\circ\text{C}$  发生  $\alpha\rightarrow\beta$  相的转变,表面引入 PDA 壳层对 FOX-7 的转晶温度有微弱改善。

表3 CL-20@PDA 和 FOX-7@PDA 样品热分解动力学参数

Table 3 Thermal decomposition kinetic parameters of CL-20@PDA and FOX-7@PDA samples

sample	$T_0 / ^\circ\text{C}$				$T_p / ^\circ\text{C}$				$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$
	$5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$10^{[20]}\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$10^{[20]}\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$		
CL-20	173.77	175.07	179.17	179.83	235.15	249.65	247.67	251.23	183.03	42.46
CL/P3	177.73	179.31	178.86	178.43	245.25	252.84	252.75	253.17	359.34	81.15
CL/P6	177.40	179.68	179.08	179.44	245.15	251.06	254.04	253.10	269.76	62.09
CL/P9	176.79	178.76	179.64	179.81	244.67	252.96	250.76	254.83	309.45	71.58
FOX-7	114.67	115.95	116.90	116.86	226.80	233.42	237.09	239.54	222.32	52.85
F/P3	115.44	116.17	117.44	117.23	226.69	234.05	238.66	241.12	193.75	45.85
F/P6	115.44	116.50	117.38	117.23	226.34	234.07	237.07	241.36	193.35	45.79
F/P9	115.73	116.68	117.81	117.84	226.49	233.61	238.75	241.29	187.92	44.45

Note: The data of FOX-7 in the table is the peak temperature of the first stage of thermal decomposition.

从表3中看出,CL-20 和 FOX-7 晶体的热分解峰温  $T_p$  随升温速率增加而增加,这与文献[21]报道一致。对 CL-20 而言,表面包覆 PDA 后,炸药的分解温度提升较明显,最高提升约  $9\text{ }^\circ\text{C}$ ;而 FOX-7 的热分解峰温受 PDA 包覆影响不大,主要由于表面沟壑对包覆效果的限制,在升温速率为  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  时,包覆对热分解峰温有少量提升。整体来说,CL-20@PDA、FOX-7@PDA 的转晶峰温和热分解峰温均高于原料 CL-20 和 FOX-7,表明 PDA 包覆后具有提升炸药的热稳定性的作用。计算结果发现,CL-20 晶体颗粒在经过 PDA 包覆后,其活化能  $E_a$  大幅度的增加,包覆 3h 时增加了约  $176\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,热稳定性有一定程度提高。但对于 FOX-7 晶体,包覆后的活化能有一定程度的降低,这可能与晶体表面缺陷有关。

### 3.3 热力学参数计算

为了进一步了解 PDA 包覆对两种含能晶体热性能的影响,采用公式(3)对两种含能晶体的热力学参数进行计算<sup>[22]</sup>。

$$\begin{cases} A\exp(-\frac{E}{RT}) = \frac{k_B T}{h} \exp(\frac{\Delta S^*}{R}) \exp(\frac{\Delta H^*}{RT}) \\ \Delta H^* = E = RT \\ \Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \end{cases} \quad (3)$$

式中, $T$  为升温速率  $\beta=10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  的热分解峰温,  $\text{K}$ ;  $E$ , 活化能,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $A$ , 指前因子,  $\text{s}^{-1}$  ( $E$ 、 $A$  为表3中已经

求得的数据);  $h$ , 普朗克常数,  $6.626\times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $k_B$ , 玻尔兹曼常数,  $1.3807\times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $\Delta H^*$ , 焓变,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta G^*$ , 吉布斯自由能变,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^*$ , 熵变,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据公式组(3)计算样品在特征温度下的  $\Delta H^*$ 、 $\Delta S^*$ 、 $\Delta G^*$  等热力学参数,计算结果如表4所示。

在升温速率  $\beta=10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  的条件下,对于 CL-20 晶体而言,经过 PDA 包覆后,试样的熵变增加,焓变也大幅度增加,试样的  $\Delta G^*$  几乎没有明显的改变;对于 FOX-7 晶体,经过 PDA 包覆后,焓变和熵变都相对减小,  $\Delta G^*$  也没有明显变化。

### 3.4 力学性能

图9是 CL-20 基 PBX 的巴西、压缩和蠕变曲线图。如图9a、9b、9c 所示,经过 PDA 包覆后的 CL-20 基 PBX 的巴西强度均优于未包覆的试样,巴西强度提高,且呈现出与 PDA 包覆时长正相关的规律。其中样品 CL/P9/E 的巴西强度达到  $2.08\text{ MPa}$ ,相对于原料 CL/E 提升了  $34.27\%$ ;试样的延伸率也随 PDA 包覆时长增加而增加,其中样品 CL/P9/E 的延伸率相对于原料 CL/E 提升了  $31.15\%$ 。试样的压缩强度也呈现出相同的规律,样品 CL/P9/E 的压缩强度最高,达到  $10.64\text{ MPa}$ ,相对于未包覆样品 CL/E 提升了  $10.21\%$ 。力学强度的增加,主要是因为 PDA 对 CL-20 晶体的包覆,随着 PDA 包覆时间的增加,规则光滑的 CL-20 晶体表面沉

表 4 CL-20@PDA和FOX-7@PDA样品热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of CL-20@PDA and FOX-7@PDA samples

sample	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A / \text{s}^{-1})$	$T_p / \text{°C}^{[20]} (\beta=10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1})$	$\Delta S^* / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H^* / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^* / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
CL-20	183.03	42.46	249.65	95.12	178.68	128.95
CL/P3	359.34	81.15	252.84	416.74	354.97	135.77
CL/P6	269.76	62.09	251.06	258.30	265.40	130.00
CL/P9	309.45	71.58	252.96	337.17	305.08	127.70
FOX-7	222.32	52.85	233.42	181.76	218.11	126.04
F/P3	193.75	45.85	234.05	123.56	189.53	126.86
F/P6	193.35	45.79	234.07	123.06	189.13	126.71
F/P9	187.92	44.45	233.61	111.92	183.71	127.00

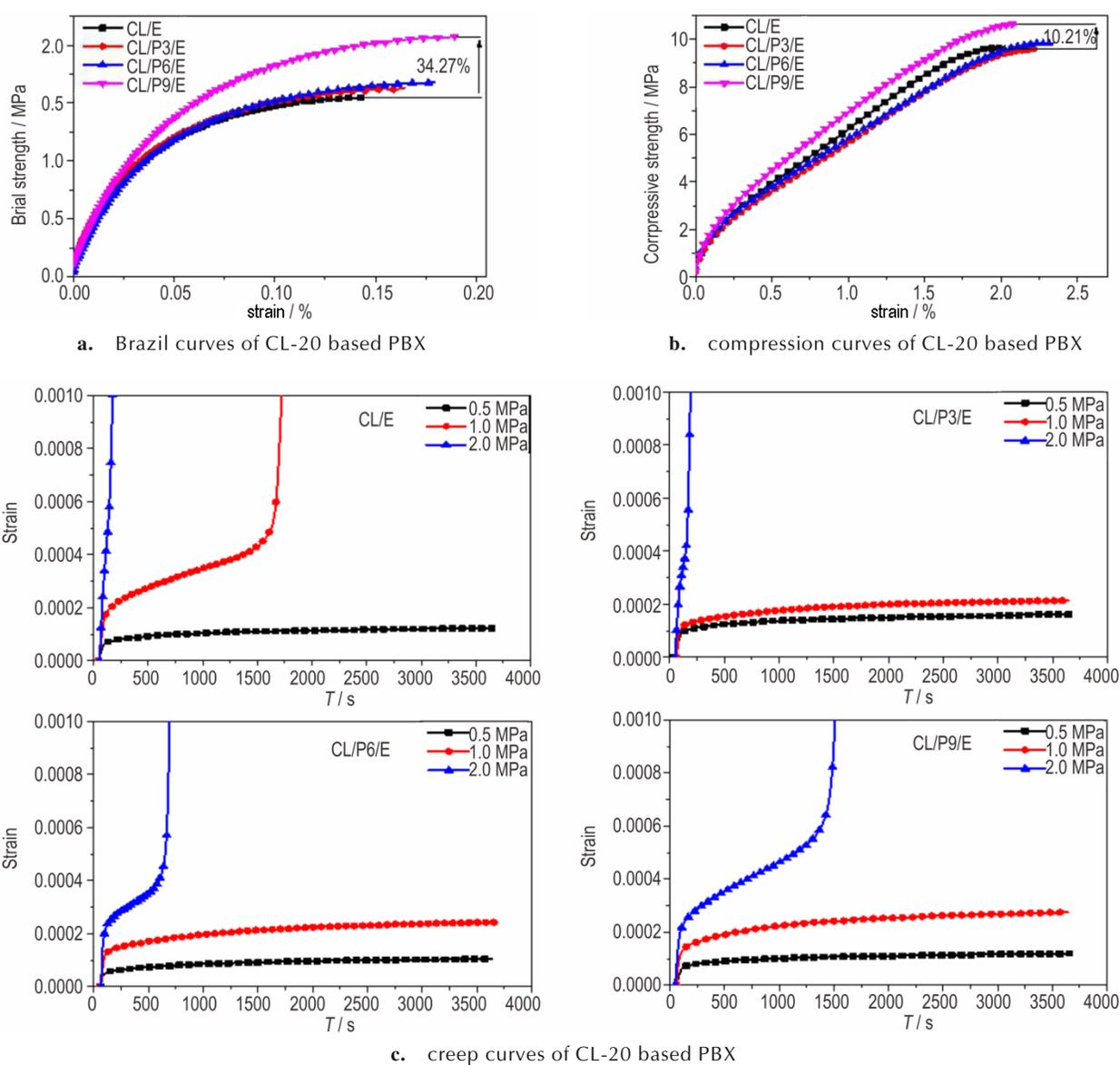


图 9 CL-20基PBX的巴西、压缩和蠕变曲线

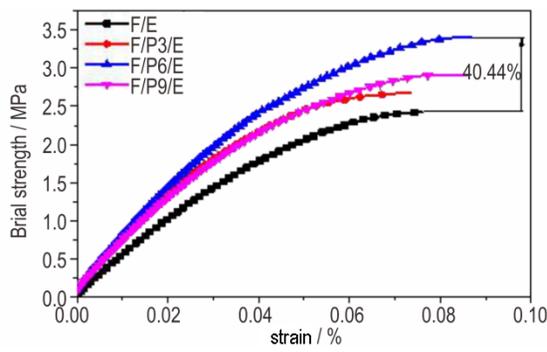
Fig. 9 Brazil, compression and creep curves for CL-20 based PBX

积大量的 PDA 颗粒,改善界面作用,黏结剂在 CL-20 晶体的表面分散更加均匀;另一方面,PDA 包覆时间长,晶体表面的粗糙度增大,增加了物理“锚点”,改善了与黏结剂的接触作用。这与上述的 SEM 图结论一致,CL-20 基 PBX 力学强度随 PDA 包覆时间增加而提升。

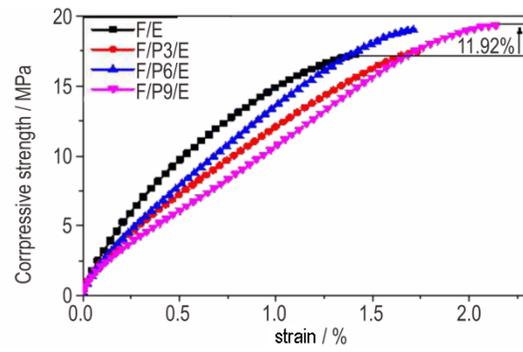
图 9c 的蠕变曲线为包覆前后 CL-20 基 PBX 在 30 °C 恒温、不同压力(0.5 MPa、1.0 MPa、2.0 MPa)测得。对于 CL/E,当压力 $\geq 1.0$  MPa 时,CL/E 试样发生了断裂破坏,但经过 PDA 包覆后的 PBX 试样,在相同条件下均表现出比原料小的蠕变形变。当压力为 1.0 MPa 时,在相同条件下,PDA 包覆后的试样相比于

原料没有出现断裂破坏的现象。当压力为 2.0 MPa 时,CL/P3/E、CL/P6E 和 CL/P9/E 试样在稳定应变阶段发生断裂破坏,且随着 PDA 包覆时间的增加,试样发生断裂破坏的时间被延后,表现出一定的抗蠕变效果。上述现象表明沉积包覆在含能晶体表面的 PDA 颗粒提升了含能晶体表面粗糙度,能够有效的将高分子黏结剂“锚定”住;同时 PDA 壳层上大量的氨基和羟基与黏结剂基团有很好的亲和性,可通过氢键、范德华力等进一步提升界面作用,表现出一定的抗蠕变性能增强<sup>[9]</sup>。

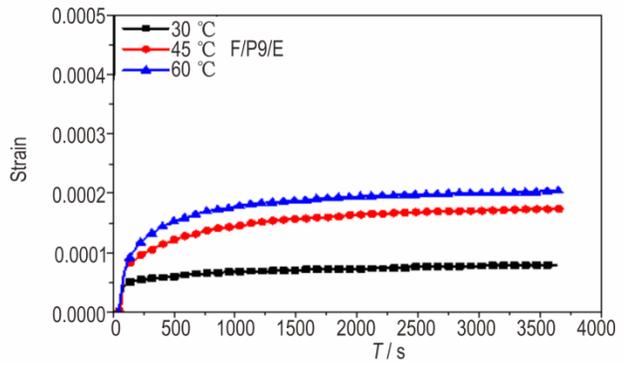
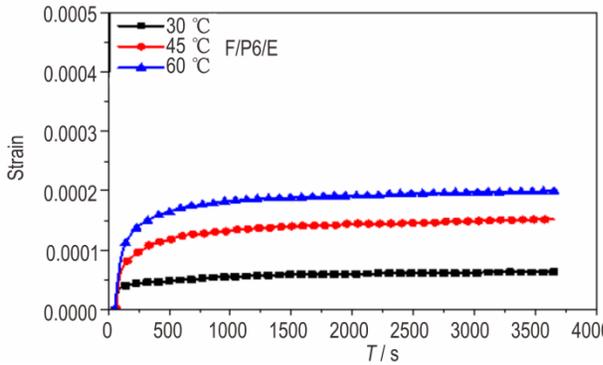
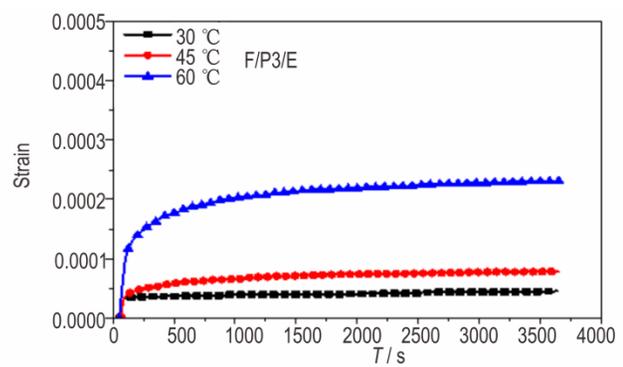
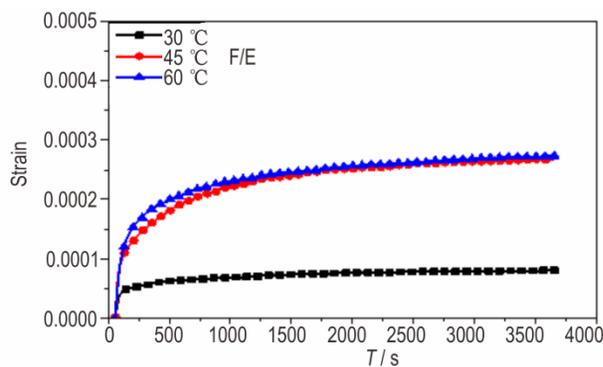
图 10a、10b、10c 为 FOX-7 基 PBX 的巴西、压缩和蠕变曲线图。从图 10a 中看出,FOX-7 基 PBX 在经过



a. Brazil curves of CL-20 based PBX



b. compression curves of CL-20 based PBX



c. creep curves of CL-20 based PBX

图 10 FOX-7 基 PBX 的巴西、压缩和蠕变曲线

Fig.10 Brazil, compression and creep curves for FOX-7 based PBX

PDA 包覆处理后,其巴西强度得到显著提高,其中包覆 6 h 的 F/P6/E 试样巴西强度达到 3.40 MPa,相对于原料 F/E 提升了 40.44%,由造型粉的 SEM 图可知,主要是因为黏结剂在 PDA 包覆 6 h 的 FOX-7 晶体上的分布效果更好,对两相界面的提升作用更佳;并且延伸率也相对于未改性样品提高了 14.07%。在图 10b 压缩应力应变曲线中,PDA 改性后的 FOX-7 基 PBX 的压缩强度和延伸率都显著提高,与 PDA 包覆时间呈现正相关的规律,其中试样 F/P9/E 的压缩强度和延伸率最高为 19.36 MPa 和 2.15%,相对于原料 F/E 分别提升了 11.92% 和 50.93%。主要是由于 FOX-7 晶体表面沟壑多,PDA 层难以完全包覆,包覆度受表面形貌限制,同时巴西试验与压缩试验的条件不同,因此表现出不同的力学强度。

图 10c 中的蠕变曲线为 FOX-7 基 PBX 在 0.5 MPa 恒定应力、不同温度 (30, 45, 60 °C) 下测得。从图 10c 中看出,所有试样在 30 °C 的时均产生较小的应变,低于 0.0001;随着温度的升高,受黏结剂软化影响,试样产生较大的蠕变形变。但经过 PDA 表面包覆后,试样在高温下 (45 °C 和 60 °C) 的应变得到了明显抑制,表明 PDA 的刚性壳层有利于提升 PBX 的抗蠕变性能<sup>[23]</sup>。

CL-20 基 PBX 蠕变测试样条的断面 SEM 如图 11 所示。由图 11 可以看出,压制后晶体颗粒紧密的结合在一起,黏结剂受到外力作用后拉伸变形,直至与炸药晶体发生界面脱粘,或者黏结剂发生断裂破坏,产生大量黏结剂的“拉丝”现象。由此可见,黏结剂在 PBX 破坏时起到一定的耗散能量和抵抗作用。经过 PDA 包覆后,从试样 (CL/P3/E、CL/P6/E、CL/P9/E) 断面图可以看出,黏结剂的“拉丝”数量增加,且变形更严重。这可能是因为 PDA 增加了与黏结剂的界面作用力,促进了黏结剂在晶体表面的分散,因此在拉伸破坏时,由于黏结剂分散相对均匀,拉丝细长,数量比原料 CL-20 多。同时,随 PDA 包覆时间的增加,“拉丝”也呈现出增加的趋势,说明试样对破坏的抵抗作用越强,这与 CL/P9/E 试样具有更好的力学性能相匹配。

图 12 为 FOX-7 基 PBX 蠕变试样断裂后断面的 SEM 图。从图 12 中可以看出,包覆在 FOX-7 晶体上的黏结剂在断裂破坏时发生形变,呈现出短的、宽的薄膜状,且出现裸露的 FOX-7 晶体。而 F/P3/E、F/P6/E、F/P9/E 试样,经过 PDA 包覆处理后 PBX 的断面,黏结剂的“拉丝”现象明显,且随着 PDA 包覆时间的增加,

黏结剂的“拉丝”变得更加细长、数量更多、分布更均匀。因此,黏结剂分散越均匀,与炸药晶体界面作用越强,表现出黏结剂更剧烈的变形,宏观上力学强度的提升。其中 F/P6/E 的试样断面,黏结剂受拉扯后呈现出多且密集的片状,从其造型粉的 SEM 可知,这可能是因为黏结剂对晶体颗粒有很好的包覆,因此 F/P6/E 力学性能较好。

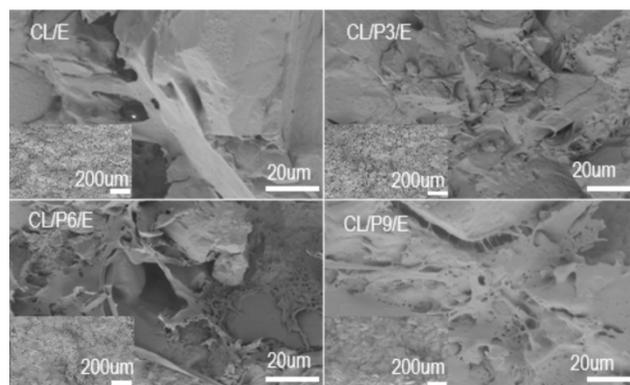


图 11 CL-20 基 PBX 的断面 SEM 图

Fig.11 SEM image of CL-20 based PBX section

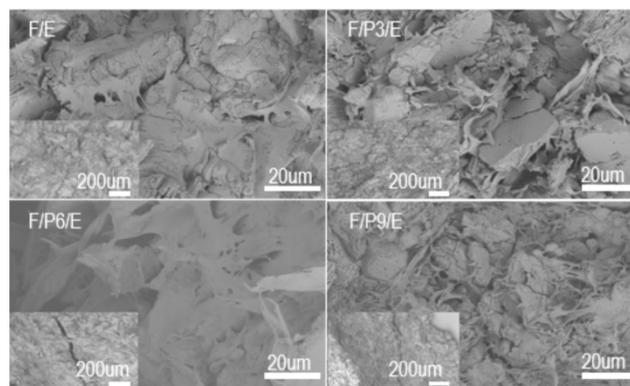


图 12 FOX-7 基 PBX 的断面 SEM 图

Fig.12 SEM images of FOX-7 based PBX section

## 4 结论

(1) 通过 PDA 氧化自聚合实现了对 CL-20 和 FOX-7 炸药晶体的表面包覆,对包覆时间控制可以调控表面形貌。PDA 包覆的含量和包覆晶体的粒径受炸药晶体表面形貌影响较大,且 PDA 包覆能够改善黏结剂 EVA 在炸药晶体表面的均匀分散和界面作用。

(2) 接触角测试和表面张力计算表明,PDA 包覆能够使炸药晶体的极性分量增加;热分解动力学计算表明,包覆后的 CL-20 晶体活化能得到很大的

提高,最高提升 $176\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,热稳定性得到提升。

(3)力学性能可知,PDA包覆9 h的CL-20基PBX试样的巴西和压缩强度最佳,相对于未包覆的CL-20基PBX分别提高了34.27%和10.21%;对于FOX-7基PBX试样,PDA包覆6 h的巴西强度最高,相对于未包覆的试样提高了44.44%,PDA包覆9 h的试样压缩强度和延伸率也分别提高了11.92%和50.93%。同时,包覆PDA后,两种炸药的抗蠕变性能也得到了明显改善。

#### 参考文献:

- [1] Wang B, Yi H, Xu K, et al. Prediction of the self accelerating decomposition temperature of organic peroxides using QSPR models [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 128(1): 399-406.
- [2] Liang G, Ye Q, Zhang H, et al. Research progress in thermal risk evaluation of reactive materials [J]. *Chemical Research*, 2012, 23(1): 44-47.
- [3] 李陈, 马凤国, 睢贺良, 等. 含能材料热分解动力学求解及热安全性理论评估的进展[J]. *含能材料*, 2020, 28(8): 798-809. LI Chen, MA Feng-guo, SUI He-liang, et al. Review on thermal decomposition kinetics and theoretical evaluation method for thermal safety of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 798-809.
- [4] Zeng C, Yang Z, Zhang J, Li Y, et al. Enhanced interfacial and mechanical properties of PBX composites via surface modification on energetic crystals [J]. *Polymers*, 2019, 11(8): 1308-1322.
- [5] Lee H, Ma Y, Zhou F, et al. Material-independent surface chemistry beyond polydopamine coating [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(3): 704-713.
- [6] Ryu J, Messersmith P, Lee H, et al. Polydopamine surface chemistry: A decade of discovery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7523-7540.
- [7] Kwon I, Tang G, Chiang P, et al. Texture-Dependent adhesion in polydopamine nanomembranes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 7681-7687.
- [8] Gong F, Zhang J, Ding L, et al. Mussel-inspired coating of energetic crystals: A compact core-shell structure with highly enhanced thermal stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 140-150.
- [9] He G, Yang Z, Pan L, et al. Bioinspired interfacial reinforcement of polymer-based energetic composites with a high loading of solid explosive crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(26): 13499-13510.
- [10] Huang B, Xue Z, Chen S, et al. Stabilization of  $\delta$ -CL-20 crystals by a minor interfacial doping of polydopamine-coated graphene oxide [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145454.
- [11] Sivabalan R, Gore G, Nair U. Study on ultrasound assisted precipitation of HNIW and its effect on morphology and sensitivity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139: 199-207.
- [12] Yang Z, Li J, Huang B, et al. Preparation and properties study of core-shell CL-20/TATB composites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 51-58.
- [13] Yang Z, Ding L, Wu P, 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.
- [14] Yan C, Qi X, Wan K, et al. Revisiting the reactive chemistry of FOX-7: cyclization of FOX-7 affords the fused-ring polynitro compounds [J]. *Chemical Communication*, 2019, 55(24): 3497-3500.
- [15] Wang J, Jin S, Chen S, et al. Molecular dynamic simulations for FOX-7 and FOX-7 based PBXs [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2018, 24(7): 145-153.
- [16] Zong H, Huang Y, Shu Y, et al. Theoretical study on the initial thermal decomposition and catalysis effects of  $\text{NO}_2$  on FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, 14(6): 425-428.
- [17] 付秋波. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成及其性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2007. FU Qiu-bo. Study on the synthesis and properties of 1,1-diamino-2, 2-dinitroethylene [D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
- [18] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 124-129. LIU Zi-ru. Thermal analysis of energetic materialste [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 124-129.
- [19] Kissinger H. Reaction kinetics in different thermal analysis [J]. *Analysis Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [20] Yang X, Gong F, Zhang K, et al. Enhanced creep resistance and mechanical properties for CL-20 and FOX-7 based PBXs by crystal surface modification [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(6): 572-578.
- [21] 李小东, 孙红燕, 宋昌贵, 等. 黏结剂对CL-20/FOX-7基PBX性能的影响 [J]. *火炸药学报*, 2020, 43(1): 51-56. LI Xiao-dong, SUN Hong-yan, SONG Chang-gui, et al. Effect of binder on the broPERTIES of CL-20 /FOX-7-based bolymer bonded bxplosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(1): 51-56.
- [22] 曾诚成, 巩飞艳, 刘世俊. Al@GAP复合粒子对LLM-105热分解性能的影响 [J]. *火炸药学报*, 2017, 40(4): 27-32. ZENG Cheng-cheng, GONG Fei-yan, LIU Shi-jun. Effect of Al@GAP composite carticles on chermal cecomposition performance of LLM-105 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(4): 27-32.
- [23] Lin C, Wen Y, Huang X, et al. Tuning the mechanical performance efficiently of various LLM-105 based PBXs via bioinspired interfacial reinforcement of polydopamine modification [J]. *Composites Part B*, 2020, 186: 107842.

## Mechanical Properties and Thermal Stabilities of CL-20 and FOX-7 Explosives Modified by Polydopamine

YANG Xue-lin<sup>1,2</sup>, ZENG Cheng-cheng<sup>1</sup>, GONG Fei-yan<sup>1</sup>, YANG Wen-bin<sup>2</sup>, YANG Zhi-jian<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** The thermal stabilities and mechanical properties of explosives are important factors affecting the safety of weapons. In order to improve the thermal stability of hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) and 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) explosives and the mechanical properties of the CL-20 and FOX-7 based PBXs, modified CL-20 and FOX-7 crystals were prepared based on the oxidative self-polymerization reaction of dopamine (DA). Scanning electron microscope (SEM), thermal analysis (TG), dynamic mechanical analysis (DMA), static contact angle, laser particle size analyzer, high performance liquid chromatography (HPLC), BMA impact sensitivity, infrared absorption spectrometer and universal material testing machine were used to test the morphology and structure of modified particles, and also the particle size, coating content, sensitivity, thermal decomposition and the mechanical performance of prepared PBX. Results show that DA forms a good polydopamine (PDA) coating layer on the surface of energetic crystals, and different surface coating morphologies can be obtained by adjusting the polymerization time. At the same time, PDA can also improve the interface properties of explosives crystals, which is beneficial to the uniformity of the binder's distribution. PDA coating inhibits the crystal transformation and increases the activation energy of CL-20, resulting in improved thermal stabilities. The mechanical properties tests showed that the Brazilian strength and compression strength of CL-20 based PBX had been improved by 34.27% and 10.21%, respectively, and the Brazilian strength and compression strength of FOX-7 based PBX had also been improved by 40.44% and 11.92%, respectively. After coating with PDA, the strain of the samples had all increased. In addition, the creep strains of the two explosives were obviously suppressed, leading to enhance creep resistance.

**Key words:** polydopamine; hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20); 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); polymer bonded explosive (PBX); thermal decomposition; mechanical properties

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021019

(责编: 王艳秀)