

文章编号:1006-9941(2023)12-1206-08

液滴限域结晶制备 CL-20/HMX 共晶毫米空心球及其性能

凌会君¹,段西凯^{1,2},陈伶俐¹,任俊铭¹,段晓惠¹

(1. 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川 绵阳 621010; 2. 四川警察学院公共安全实验室,四川 泸州 646000)

摘要: 为了研究聚集结构对六硝基六氮杂异伍兹烷/奥克托今(CL-20/HMX)共晶性能的影响,采用液滴限域结晶法制备了球形 CL-20/HMX 共晶。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X射线粉末衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FT-IR)对共晶样品进行形貌结构表征,并通过热分析、感度和燃烧测试对共晶样品进行性能分析。结果表明,该方法成功制备 CL-20/HMX 共晶毫米空心球,其直径在 1.3~1.85 mm 之间,空心率约 40%,比表面积为 $6.890 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。球形 CL-20/HMX 共晶的放热峰温为 $245.8 \text{ }^\circ\text{C}$,热分解活化能 ($463.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和热爆炸临界温度 ($241.28 \text{ }^\circ\text{C}$)均高于片状 CL-20/HMX 共晶,热稳定性提高;撞击感度优于原料和片状 CL-20/HMX 共晶,摩擦感度介于 CL-20 和 HMX 之间,但低于片状 CL-20/HMX 共晶;点火延迟时间小于 8 ms,火焰明亮、燃烧高效稳定,而片状共晶、原料及其物理混合物均为无焰燃烧。

关键词: 球形 CL-20/HMX 共晶;液滴限域结晶法;燃烧性能;热稳定性

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023136

0 引言

共晶含能材料对含能材料物化性能显著的调控作用,特别是在平衡高能量与低感度这一首要矛盾方面的突出优势,使其迅速成为含能材料领域的研究热点。目前已报道含三硝基甲苯(TNT)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和苯并三氧化咪唑(BTF)等系列共晶含能材料^[1-7],其中 CL-20/HMX 共晶由于其优异的综合性能而在众多共晶含能材料中脱颖而出,引起了国内外研究者的广泛兴趣,对其制备方法、结晶形貌和粒径等进行了研究。如张梦华等^[8]首次通过界面自组装制备出形貌尺寸均匀的菱形 CL-20/HMX 共晶;高冰等^[9]采用超声喷雾辅助静电吸附法制备出纳米 CL-20/HMX

共晶(约 50 nm); Ghosh 等^[10]建立了一种含有高沸点反溶剂的蒸发体系来制备 CL-20/HMX 共晶,其形貌为厚度约 30 μm 的菱形片;基于半间歇式反应结晶法,Dirk 等^[11]得到了 D[4,3]为 163 μm 的片状 CL-20/HMX 共晶;采用微通道结晶技术,李丽等^[12-13]先后制备出花簇状和方块状的 CL-20/HMX 共晶,其中花簇状晶体由厚度为 200~600 nm 的片状晶体组装而成。文献主要报道了所制备共晶样品的热性能和感度,结果表明,共晶的形貌和粒径对性能的影响很大。通过形貌和粒径的调控,可获得感度甚至低于 HMX 的共晶样品。此外,不同形貌和粒径的 CL-20/HMX 共晶,其热分解活化能的变化幅度可大于 50%^[10-12]。

综上所述,目前对 CL-20/HMX 共晶的形貌调控主要集中在单个的结晶体上,而对结晶体聚集结构的研究较少,而不同聚集结构炸药晶体显著影响其安全、力学、起爆、爆轰等性能。中空球体作为聚集结构的典型代表,具有密度低、比表面积高和流动性好等优点,是研究较多的一种聚集结构^[14-17]。Liu 等^[16]采用改进的悬浮聚合-热膨胀法获得了一种具有多核中空结构且粒径均匀的新型含能微球,在提高乳化炸药威力的同时不影响其安全性能;Yang

收稿日期: 2023-07-03; 修回日期: 2023-08-28

网络出版日期: 2023-11-13

基金项目: 国家自然科学基金资助(22075230); 泸州市科技计划项目(2022-YJ-151)

作者简介: 凌会君(1998-),男,硕士研究生,主要从事共晶含能材料的实验研究。e-mail: 1727600195@qq.com

通信联系人: 段晓惠(1970-),女,教授,主要从事共晶含能材料、含能材料结晶品质控制、纳米复合含能材料等方面的理论和实验研究。e-mail: duanxiaohui@swust.edu.cn

引用本文: 凌会君,段西凯,陈伶俐,等. 液滴限域结晶制备 CL-20/HMX 共晶毫米空心球及其性能[J]. 含能材料, 2023, 31(12):1206-1213.

LING Hui-jun, DUAN Xi-kai, CHEN Ling-yuan, et al. Preparation and Properties of Millimeter-sized Hollow Spheres for CL-20/HMX Co-crystal by Droplet Confined Crystallization[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(12):1206-1213.

等^[17]通过喷雾干燥法制备的 FOX-7/VITON(氟橡胶)中空微球,具有更高的热分解效率和更好的安全性能。可见中空球体显著改善了材料性能,但目前关于含能共晶中空球体的构筑方法和性能研究报道较少。液滴限域结晶法首先形成球形液滴,然后在非溶剂中发生溶剂交换而析晶。整个结晶过程在液滴中完成,从而获得球形结晶体。相较于以上方法^[14-17],液滴限域结晶法具有收率高、成球率高、操作安全简便、制备的球体粒径均一等优点,可降低共结晶过程中的原料损耗,大大节约制备成本。

因此,为了研究聚集体结构对 CL-20/HMX 共晶性能的影响,本研究采用液滴限域结晶来制备得到 CL-20/HMX 共晶毫米空心球,借由中空球体高的比表面积以及晶粒之间更为紧密的接触,改善共晶的热性能、感度和燃烧性能,以期进一步丰富 CL-20/HMX 共晶的结构和性能研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二甲基亚砜(DMSO, AR级),成都科隆化学试剂厂;明胶(BR级),成都科隆化学试剂厂;超纯水,实验室自制。原料 ϵ -CL-20 和 β -HMX, 自制。

LSP02-18 型注射泵,保定兰格恒流泵有限公司;DZKW-D-1 型电热恒温水浴锅,北京市永光明仪器有限公司;Z0502 型 USB 电子显微镜,徐州乐越安全科技有限公司;德国 Carl Zeiss 公司 Ultra-55 型场发射扫描电镜(FE-SEM);荷兰 Panalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪;德国布鲁克公司 TENSOR 2 型傅里叶红外光谱(FT-IR)仪;德国耐驰公司 STA449F5 型同步热分析仪;BFH-PE_x 型轻型落锤撞击敏感度测

试仪;FSKM10 L 轻摩擦感度测试仪;美国康塔仪器公司的 Autosorb-iQ 比表面分析仪;日本活图隆公司的 FASTCAM Mini UX100 型高速摄像机;迈胜 MS-3010D 型直流稳压电源。

1.2 实验过程

1.2.1 实验装置

实验装置分为上下两部分。上半部分由注射泵以及规格为 2 mL 的一次性医疗注射器组成,注射器针头型号为 27G(内径 0.21 mm);下半部分由收集器、烧杯以及水浴锅组成,收集器为定制的塑料圆管,其直径为 3 cm,高度 17 cm。

1.2.2 样品制备

球形 CL-20/HMX 共晶:图 1 为球形 CL-20/HMX 共晶的制备流程图。将 0.8222 g ϵ -CL-20 和 0.2778 g β -HMX(摩尔比为 2:1)加入到 2 mL 的 DMSO 溶剂中,在 25 °C 下超声搅拌形成均匀溶液,并吸入 2 mL 注射器中。配置质量分数为 1.2% 的明胶水溶液,取 100 mL 明胶水溶液置于收集器中,水浴控温 25 °C。通过注射泵将注射器内的炸药溶液按流速 0.05 mL·min⁻¹ 泵出,形成均匀的球形液滴,滴落到距针头 3 cm 的收集器中。液滴在明胶水溶液中发生析晶沉降,到底部时形成白色球形颗粒。溶液滴加完毕后再养晶 15 min,然后取出样品,用超纯水洗涤 5 次后抽滤,再置于 40 °C 烘箱中干燥 24 h,最后得到白色球形颗粒样品。

同时制备了 CL-20/HMX 物理混合物和片状 CL-20/HMX 共晶,以进行热性能、感度和燃烧性能的对比研究。

CL-20/HMX 物理混合物:称取相同量的 CL-20 和 HMX 原料,置于盛有无水乙醇的烧杯中,搅拌至溶剂完全挥发,于 40 °C 烘箱中干燥 30 min,得到 CL-20/HMX 物理混合样品。

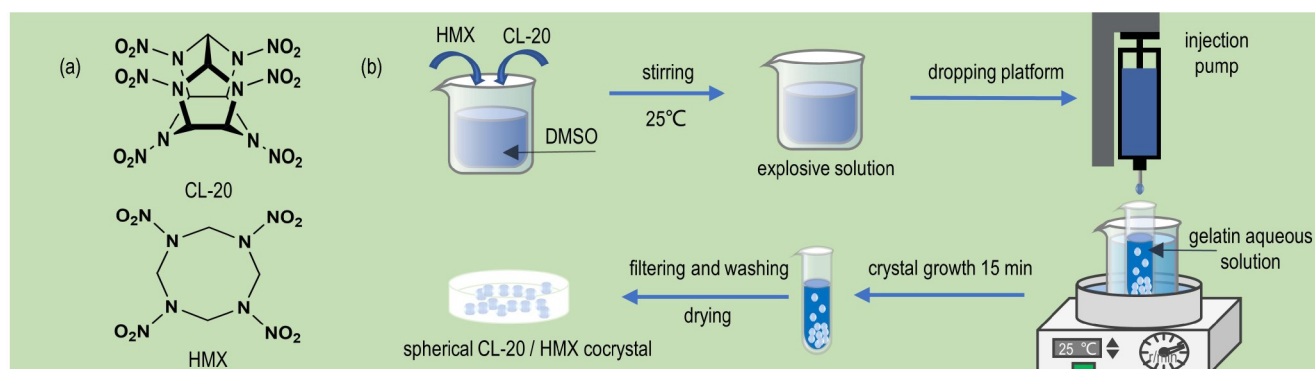


图 1 球形 CL-20/HMX 共晶的制备流程图

Fig.1 Preparation flow chart of spherical CL-20/HMX co-crystal

片状 CL-20/HMX 共晶:称取相同量的 CL-20 和 HMX 原料,置于盛有 7.5 mL DMSO 的烧杯中,于 25 °C 下超声搅拌形成均匀溶液。将该溶液以 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 滴入 20 mL 超纯水(25 °C)中,搅拌速度为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。滴加完毕后将所得悬浮液过滤,用超纯水洗涤 5 次以除去 DMSO,最后冷冻干燥得到白色粉末样品。

1.3 结构表征与性能测试

采用 FE-SEM 对原料 CL-20、HMX 和球形 CL-20/HMX 共晶进行形貌和表面结构分析,工作电压为 10 kV。

采用比表面分析仪对原料 CL-20、HMX、片状 CL-20/HMX 共晶和球形 CL-20/HMX 共晶进行比表面积测试,单次试样量为 100~200 mg,脱气温度 100 °C,保温时间 7 h。

采用 XRD 对原料 CL-20、HMX 和球形 CL-20/HMX 共晶进行物相分析,扫描范围 $4^\circ \sim 80^\circ$, $\text{CuK}\alpha$, 测试电压 40 kV,管流 40 mA;根据 Bolton 等^[1]报道的 CL-20/HMX 共晶的单晶数据(CCDC-875457),采用 Materials Studio 4.0^[18]中的 Reflex 模块模拟共晶的粉末衍射图谱,模拟参数与 XRD 测试条件一致,其他参数采用 Reflex 模块的默认设置。

采用 FT-IR 对原料 CL-20、HMX 和球形 CL-20/HMX 共晶进行分子结构分析,KBr 压片法,扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用差示扫描量热仪-热重(DSC-TG)对原料 CL-20、HMX 及其物理混合物和球形 CL-20/HMX 共晶进行热分析,Ar 气氛,以氧化铝为参比物,温度范围在 $35 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $5, 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,试样量 $0.4 \sim 0.7 \text{ mg}$ 。

参照 GJB 5891.22-2006 方法^[19],采用 BFH-12 型 BAM 撞击感度仪对原料 CL-20、HMX、片状 CL-20/HMX 共晶和球形 CL-20/HMX 共晶进行撞击感度测试,落锤质量 2 kg,试样量 $(30 \pm 1) \text{ mg}$,每发试样测试 30 次;参照 GJB 5891.24-2006 方法^[19],采用 FSKM-10 型 BAM 摩擦感度仪对原料 CL-20、HMX、片状 CL-20/HMX 共晶和球形 CL-20/HMX 共晶进行摩擦感度测试,试样量 $(20 \pm 1) \text{ mg}$,每发试样测试 30 次。

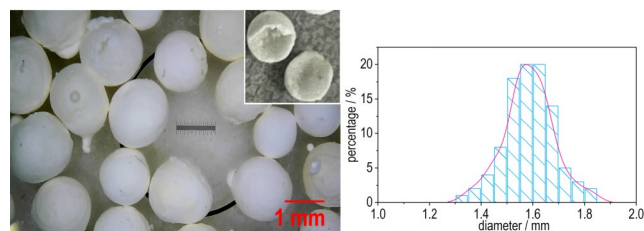
采用电阻丝加热方式对原料 CL-20、HMX 及其物理混合物、片状 CL-20/HMX 共晶和球形 CL-20/HMX 共晶进行燃烧性能测试,加热功率 $6.25 \text{ A} \times 12.8 \text{ V} = 80 \text{ W}$,每次试样量 $(100 \pm 1) \text{ mg}$,采用高速摄像机记录球形 CL-20/HMX 共晶在一个大气压下的燃烧行为。

2 结果与讨论

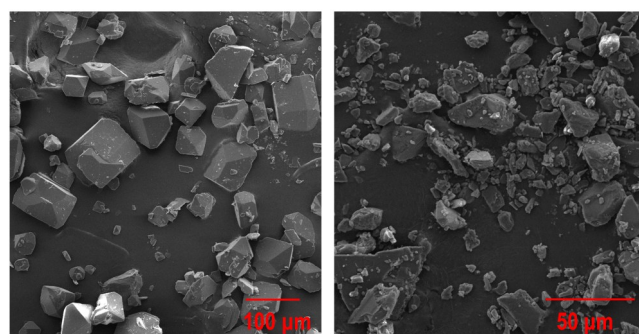
2.1 结构表征

2.1.1 形貌分析

采用 USB 电子显微镜和 FE-SEM 对球形 CL-20/HMX 共晶、原料 CL-20 和 HMX 的形貌进行了表征,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,原料 CL-20 呈纺锤状,粒径在 $20 \sim 130 \text{ } \mu\text{m}$ (图 2b);原料 HMX 为不规则的多面体,粒径在 $4 \sim 60 \text{ } \mu\text{m}$ (图 2c);所制备的 CL-20/

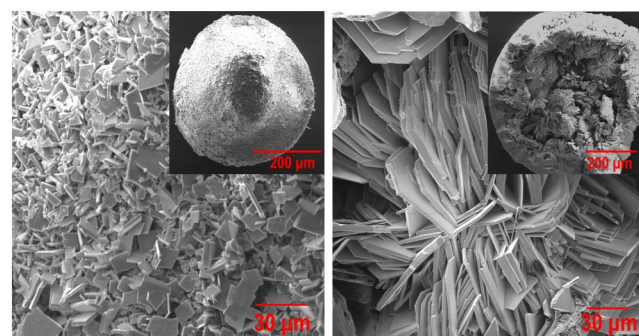


a. electron microscopy (left) and particle size distribution (right) of spherical CL-20/HMX co-crystal



b. raw CL-20

c. raw HMX



d. the surface (left) and interior (right) of spherical CL-20/HMX co-crystal

图 2 球形 CL-20/HMX 共晶的电子显微镜图和粒径分布图及原料和球形 CL-20/HMX 共晶的 FE-SEM 图

Fig. 2 Electron microscopy and particle size distribution of spherical CL-20/HMX co-crystal and FE-SEM images of raw materials and spherical CL-20/HMX co-crystal

HMX 共晶呈空心球状,直径为 1.3~1.85 mm,中位直径 D_{50} 约 1.6 mm(图 2a),球壳密实,厚度约 100 μm ,由几个微米的片状晶体堆积而成(图 2d),而片状是 CL-20/HMX 共晶在结晶中最常见的形貌^[10-12]。

为研究球形 CL-20/HMX 共晶的空心率,从所制备的样品中随机选取 10 颗球形颗粒,根据 FE-SEM 图得到其平均半径(0.76 mm)和球壳的平均厚度(0.2 mm),二者之差可近似为空心部分的半径,从而估算得到空心部分的体积,据此得出毫米空心球的空心率约为 40%。此外,空心球体的形成必将大大增加共晶的比表面积。比表面积测试结果表明,球形 CL-20/HMX 共晶的比表面积为 $6.890 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,显著高于原料 HMX($0.024 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和 CL-20($0.667 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),约为片状 CL-20/HMX 共晶($3.397 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的 2 倍。

通过对以上研究的分析认为 CL-20/HMX 共晶毫米空心球的形成过程为:通过调节 CL-20 和 HMX 混合溶液的浓度、针头直径以及注射泵流速,获得均匀的球形液滴。非溶剂采用质量分数为 1.2% 的明胶水溶液,其中明胶通过降低水的表面张力、增加水的黏度起到稳定液滴的作用,使滴入的液滴仍保持球形。当液滴与明胶水溶液接触时,在液滴的表面处进行快速的溶剂交换,促使 CL-20 和 HMX 达到过饱和而共同结晶析出。液滴表面处的溶质析出后,溶质浓度大大降低,液滴内部的溶质分子向表面扩散,最终形成空心球体。

2.1.2 XRD 分析

为了验证所得样品确实为共晶,对原料 CL-20、HMX 和球形 CL-20/HMX 共晶进行了 XRD 分析,结果见图 3。从图 3 可知,原料 CL-20 的特征峰分别在 2θ 为 12.536° , 13.806° , 15.678° , 25.771° 和 30.317° 处,与最稳定的 ε 晶型的标准图谱 PDF#00-050-2045 一

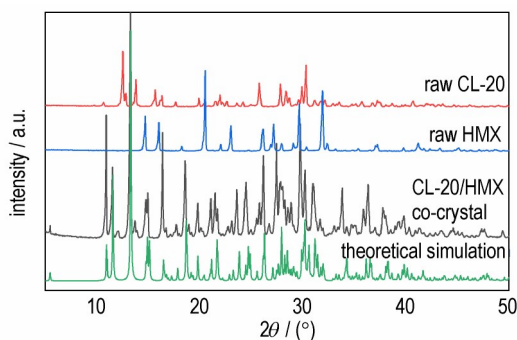


图 3 原料及球形 CL-20/HMX 共晶的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of raw materials and spherical CL-20/HMX co-crystal

致。原料 HMX 的特征峰分别在 2θ 为 14.675° , 16.012° , 20.524° , 29.648° 和 31.887° 处,与最稳定的 β 晶型的标准图谱 PDF#00-045-1539 一致。而所制备的球形 CL-20/HMX 共晶,在 2θ 为 10.898° , 13.271° , 16.380° , 26.139° 和 29.749° 处出现与原料不同的新峰,且与 Bolton 等^[1]报道的新峰(10.9° , 13.2° , 16.3° , 26.1° 和 29.7°)非常接近,同时原料的特征峰均消失。此外,其 XRD 图谱与根据单晶结构模拟的共晶 XRD 图谱基本一致,进一步说明所得样品确为 CL-20/HMX 共晶。

2.1.3 FT-IR 分析

为了进一步证实共晶的形成,对原料 CL-20、HMX 及球形 CL-20/HMX 共晶样品进行 FT-IR 分析,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,球形 CL-20/HMX 共晶的 IR 吸收光谱基本为 2 个原料光谱的组合,但在峰位上有差异。原料 HMX 在 3036.21 cm^{-1} 和 3024.77 cm^{-1} 处的 C—H 在球形 CL-20/HMX 共晶的谱图中,红移至 3033.35 cm^{-1} 和 3017.62 cm^{-1} ;原料 CL-20 在 3044.78 cm^{-1} 和 3016.19 cm^{-1} 处有一组特征吸收双峰,而在球形 CL-20/HMX 共晶的谱图中, 3044.78 cm^{-1} 处的吸收峰消失。CL-20 中—NO₂ 的不对称伸缩振动和 HMX 中 C—H 的弯曲振动分别从 $1603.87 \sim 1562.41 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1459.49 \sim 1346.56 \text{ cm}^{-1}$ 红移到 $1598.15 \sim 1523.82 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1455.20 \sim 1330.84 \text{ cm}^{-1}$ 。FT-IR 吸收峰的红移可归因于球形 CL-20/HMX 共晶中 CL-20 的—NO₂ 和 HMX 的—CH₂—之间形成的 C—H...O 氢键。

2.2 性能测试

2.2.1 热分析

原料、物理混合物和球形 CL-20/HMX 共晶在 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下的 DSC 和 TG 曲线如图 5 所示。由图 5 可知,原料 HMX 在 191.2°C 处有一吸热峰,为

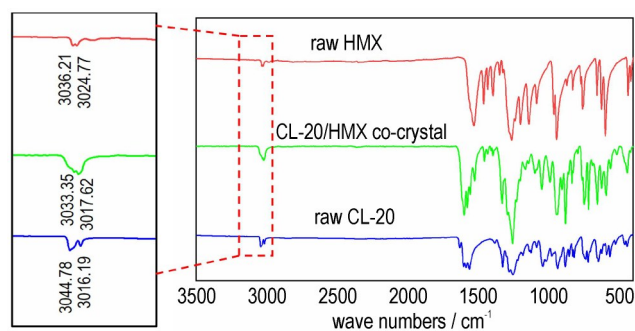


图 4 原料及球形 CL-20/HMX 共晶的 FT-IR 图谱

Fig.4 FT-IR spectra of raw materials and spherical CL-20/HMX co-crystal

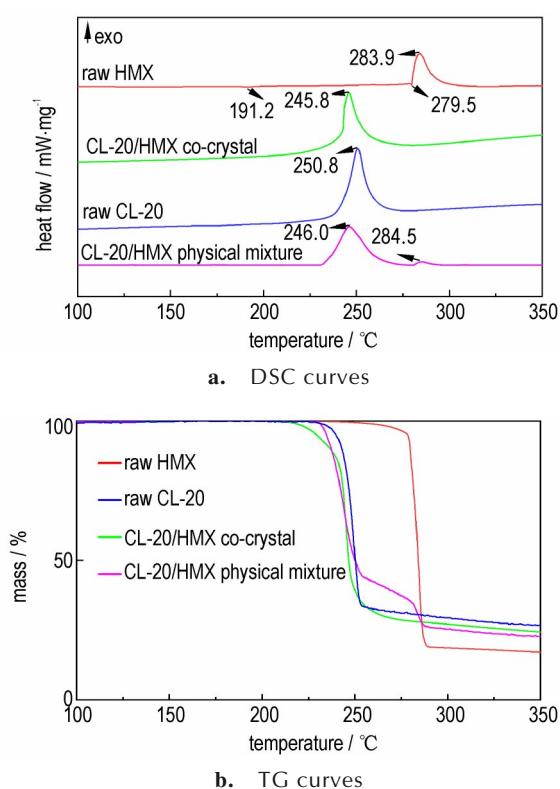


图5 原料、球形CL-20/HMX共晶及物理混合物的DSC和TG曲线

Fig.5 DSC and TG curves of raw materials, spherical CL-20/HMX co-crystal and physical mixture

$\beta \rightarrow \delta$ 的转晶峰, 279.5 °C处为其熔融峰, 放热分解峰位于温度 283.9 °C处; TG曲线显示其质量损失为 84.15%。原料CL-20的最大热分解峰温为 250.8 °C, TG曲线表明其质量损失为 77.23%。对于CL-20和HMX物理混合物(摩尔比为 2:1), 246.0 °C和 284.5 °C分别为CL-20和HMX的分解放热峰, 对应TG曲线上的两步失重。而球形CL-20/HMX共晶的热分解行为与原料及物理混合物有显著差异, DSC曲线中未出现转晶峰和熔融峰, 只有一个位于 245.8 °C处的放热峰, 对应TG图上的一步失重。该分解峰温与文献报道值非常接近^[9, 12-13], 也进一步佐证了共晶的形成。

热爆炸临界温度(T_b)是确保涉及炸药、推进剂和烟火安全储存和工艺操作所需的重要参数。 T_b 可根据活化能、指前因子和反应热计算, 为了更好地凸显中空球体这种聚集结构对性能的影响, 研究将球形CL-20/HMX共晶的热性能与不同形貌的CL-20/HMX共晶^[10, 12, 20]进行了对比。基于不同升温速率下(5, 10 K·min⁻¹和 15 K·min⁻¹)的DSC数据, 采用如式(1)所示的Kissinger方程^[21], 计算得到球形CL-20/HMX共晶的表观活化

能 E_a ; 加热速率趋于零时的外推始点温度(T_0)按公式(2)线性回归计算得到; T_b 通过公式(3)^[22]和 E_a 计算得出。计算结果列于表1中。

$$\ln(\beta/T_1^2) = -E_a/RT_1 + \ln(AR/E_a) \quad (1)$$

$$T_e = T_0 - b\beta - c\beta^2 \quad (2)$$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_aT_0}}{2R} \quad (3)$$

式中, β 为升温速率, K·min⁻¹; T_1 为分解峰温度, K; R 为理想气体常数, 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; A 为指前因子, s⁻¹; E_a 为表观活化能, kJ·mol⁻¹。由表1可知, 文献[10]与[20]中2种片状CL-20/HMX共晶的 E_a 和 T_b 较为接近; 而同为聚集结构的微米花簇状^[12]和本研究制备的球形CL-20/HMX共晶, 其 E_a 和 T_b 也较为接近, 但均高于片状共晶, 特别是 E_a 值, 说明聚集结构的形成大大提高了共晶的热稳定性。此外, T_0 也是判定含能材料热稳定性优劣的一个参数, T_0 越高热稳定越好, 反之亦然。毫米空心球的 T_0 为 241.00 °C, 较另外三种形貌有较大提高。综合分析说明球形CL-20/HMX共晶具有优异的热稳定性, 其中结构因素起到了非常重要的作用, 即片晶间的紧密接触和高的比表面积促进了热分解过程中热质的传递。

表1 不同形貌CL-20/HMX共晶的活化能和热安全参数

Table 1 Activation energy and thermal safety parameters of CL-20/HMX co-crystal with different morphologies

morphology of co-crystal	E_a / kJ·mol ⁻¹	R^2	T_0 / °C	T_b / °C	reference
diamond sheet	301.00	0.9771	232.20	239.46	[10]
flower-like	470.75	0.9978	236.5	241.17	[12]
nanosheets	326.67	0.9899	232.50	239.18	[20]
spherical	463.02	0.9705	241.00	241.28	this work

Note: E_a is apparent activation energy, R^2 is judgment coefficient, T_0 is peak temperature when heating rate tends to 0 K and T_b is critical temperature of thermal explosion.

2.2.2 感度分析

原料、片状CL-20/HMX和球形CL-20/HMX共晶感度测试结果见表2。从表2可以看出, 球形CL-20/HMX共晶的撞击感度甚至低于原料HMX, 摩擦感度介于原料CL-20和HMX之间, 但更接近于HMX。和片状共晶相比, 球形共晶的两种感度均降低。因此, 感度的改善除了与共晶的形成有关外, 还与毫米空心球的三维结构有关。片晶紧密堆积形成薄壳结构, 当受到机械刺激时, 其优异的传热特性使能量易于耗散, 从而起到一定的缓冲作用, 导致其不易起爆

表 2 原料、片状和球形 CL-20/HMX 共晶的撞击感和摩擦感度

Table 2 Impact and friction sensitivities of raw materials, flake and spherical CL-20/HMX co-crystals

explosives	impact insensivity / J	friction insensivity / N
raw HMX	7	144
raw CL-20	3	96
flake CL-20/HMX co-crystal	9	120
spherical CL-20/HMX co-crystal	11	128



图 7 高速相机拍摄的球形 CL-20/HMX 共晶的燃烧图

Fig.7 Combustion images of spherical CL-20/HMX co-crystal captured by high-speed camera



图 6 片状 CL-20/HMX 共晶、原料及其物理混合物的燃烧图像

Fig.6 Combustion images of flake CL-20/HMX co-crystal, raw materials and physical mixture taken

图 7 为高速摄像机记录的球形 CL-20/HMX 共晶的燃烧过程。在相同 80 W 的加热功率下,球形 CL-20/HMX 共晶点火延迟时间少于 8 ms,火焰沿着球壳快速传播,在 86 ms 时达到最大,随后快速衰减,在 190 ms 时几乎完全衰减,显示了高效稳定的自持燃烧特征。燃烧性能的显著改善主要归因于球形共晶独特的三维结构,高的比表面积和片晶紧密堆积而成的薄球壳,为其燃烧提供了自支撑导热网络,显著增强热质传导效率,从而大大改善燃烧动力学(如点火延迟时间短、燃速快、燃烧充分等)。

和感度降低。

2.2.3 燃烧性能表征

为了更好地评估球形 CL-20/HMX 共晶的能量释放特性,对片状 CL-20/HMX 共晶、原料及其物理混合物与球形 CL-20/HMX 共晶进行了燃烧性能对比,结果如图 6 和图 7 所示。图 6 为手机拍摄的片状 CL-20/HMX 共晶、原料 CL-20 和 HMX 及其物理混合物的燃烧图像。这 4 种材料的点火阈值高,传热效率低,在加热功率为 80 W 时无法点燃,整个燃烧过程中都只观察到烟雾,没有火焰产生,因此也无法用高速摄像机进行拍摄。

3 结论

(1) 采用液滴限域结晶法制备得到直径为 1.3~1.85 mm 的中空球形样品,中位直径 D_{50} 约 1.6 mm,球壳密实,厚度约 100 μm ,经 XRD 和 FT-IR 证实为 CL-20/HMX 共晶。球形 CL-20/HMX 共晶比表面积为 $6.890 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,约为片状 CL-20/HMX 共晶($3.397 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的 2 倍。

(2) 球形 CL-20/HMX 共晶仅有一个位于 245.8 $^{\circ}\text{C}$ 的放热分解峰,热分解活化能($463.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和热爆炸临界温度(241.28 $^{\circ}\text{C}$)均高于片状 CL-20/HMX 共

晶,说明空心球体的构筑有利于热稳定性的提高。

(3) 感度测试结果表明,球形CL-20/HMX共晶的撞击感度为11 J,较原料HMX、CL-20和片状CL-20/HMX共晶分别提高了4,8 J和2 J;摩擦感度为128 N,低于原料HMX的144 N,但比原料CL-20和片状共晶分别提高了32 N和8 N,说明空心球体的构筑有利于感度的降低。

(4) 在80 W加热功率下,片状CL-20/HMX共晶、原料及其物理混合物均无法点燃,而球形CL-20/HMX共晶却实现了高效稳态燃烧,点火延迟时间短、燃速快、燃烧充分,具有优异的燃烧性能。

参考文献:

- [1] BOLTON O, SIMKE L R, PAGORIA P F, et al. High power explosive with good sensitivity: A 2:1 cocrystal of CL-20:HMX [J]. *Cryst. Growth Des*, 2012, 12(9): 4311-4314.
- [2] LIU Y, AN C, LUO J, et al. High-density HNIW/TNT cocrystal synthesized using a green chemical method [J]. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, 2018, 74: 385-393.
- [3] PANG W, WANG K, ZHANG W, et al. CL-20-based cocrystal energetic materials: Simulation, preparation and performance [J]. *Molecules*, 2020, 25(18): 4311.
- [4] ZOHARI N, MOHAMMADKHANI F G, MONTAZERI M, et al. Synthesis and characterization of a novel explosive HMX/BTNEN (2:1) cocrystal [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 46(2): 329-333.
- [5] BENNION J C, MATZGER A J. Development and evolution of energetic cocrystals [J]. *Acc Chem Res*, 2021, 54(7): 1699-1710.
- [6] SUPONITSKY K Y, FEDYANIN I V, KARNOUKHOVA V A, et al. Energetic co-crystal of a primary metal-free explosive with BTF. ideal pair for co-crystallization [J]. *Molecules*, 2021, 26(24): 7452.
- [7] ZHAO X, YANG Z, QIAO S, et al. Morphology and properties of CL-20/MTNP cocrystal prepared via facile spray drying [J]. *FirePhysChem*, 2023, 3(2): 158-163.
- [8] ZHANG M, TAN Y, ZHAO X, et al. Seeking a novel energetic co-crystal strategy through the interfacial self-assembly of CL-20 and HMX nanocrystals [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(1): 61-67.
- [9] GAO B, WANG D, ZHANG J, et al. Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(47): 19969-19974.
- [10] GHOSH M, SIKDER A K, BANERJEE S, et al. Studies on CL-20/HMX (2:1) cocrystal: A new preparation method and structural and thermokinetic analysis [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(7): 3781-3793.
- [11] HERRMANNSDÖRFER D, KLAPÖTKE T M. Semibatch reaction crystallization for scaled-up production of high-quality CL-20/HMX cocrystal: Efficient because of solid dosing [J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21(3): 1708-1717.
- [12] 李丽,尹婷,伍波,等.基于溶剂/非溶剂法的微通道结晶制备CL-20/HMX共晶[J].含能材料,2021,29(1):62-69.
LI Li, YING Ting, WU Bo, et al. Preparation of CL-20/HMX cocrystal by microchannel crystallization based on solvent/non-solvent method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1): 62-69.
- [13] LI L, LING H, TAO J, et al. Microchannel-confined crystallization: Shape-controlled continuous preparation of a high-quality CL-20/HMX cocrystal [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(8): 1523-1528.
- [14] DENG P, XU J, LI S, et al. A facile one-pot synthesis of monodisperse hollow hexanitrostilbene-piperazine compound microspheres [J]. *Materials Letters*, 2018, 214: 45-49.
- [15] GAO H, YAO X, HUANG M, et al. The facile fabrication and formation mechanism of self-assembled spherical 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF) hierarchical structures [J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(41): 6136-6144.
- [16] LIU W-J, CHENG Y-F, MENG X-R, et al. Synthesis of multi-core energetic hollow microspheres with an improved suspension polymerization-thermal expansion method [J]. *Powder Technology*, 2019, 343: 326-329.
- [17] YANG Y, LI X, SUN Y, et al. Facile preparation and characterization of energetic hollow FOX-7/viton microspheres with improved thermal decomposition properties and reduced sensitivity [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021, 40(3): 358-374.
- [18] Accelrys I. Materials studio [CP]. *accelrys software inc*, 2010.
- [19] 国防科工委发布国家军用标准和行业标准[S].航天标准化,2007(01):44-46.
The National Defense Science and Industry Commission has issued national military standards and industry standards [S]. *Aerospace standardization*, 2007(01): 44-46.
- [20] ZHANG S, ZHANG J, KOU K, et al. Standard enthalpy of formation, thermal behavior, and specific heat capacity of 2HNIW·HMX co-crystals [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 64(1): 42-50.
- [21] SONG X, WANG Y, AN C, et al. Dependence of particle morphology and size on the mechanical sensitivity and thermal stability of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2-3): 222-229.
- [22] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等.热分析动力[M].北京:科学出版社,2008.
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, et al. *Thermal analysis kinetics* [M]. Beijing: Science Press, 2008.

Preparation and Properties of Millimeter-sized Hollow Spheres for CL-20/HMX Co-crystal by Droplet Confined Crystallization

LING Hui-jun¹, DUAN Xi-kai^{1,2}, CHEN Ling-yuan¹, REN Jun-ming¹, DUAN Xiao-hui¹

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Public Safety Laboratory, Sichuan Police College, Luzhou 64600, China)

Abstract: In order to investigate the effect of aggregation structure on the properties of hexanitrohexaazaisowurtzitan/octogen (CL-20/HMX) co-crystal, the droplet confined crystallization was used to prepare spherical CL-20/HMX co-crystal. The morphology and structure of the samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray powder diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The properties of the samples were analyzed by thermal analysis, sensitivity and combustion tests. The results show that the spherical CL-20/HMX co-crystal was successfully prepared by this method. The diameter of the spherical CL-20/HMX co-crystal is 1.3–1.85 mm, the hollow ratio is about 40%, and the specific surface area is $6.890 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The exothermic peak temperature of spherical CL-20/HMX co-crystal is located at $245.8 \text{ }^\circ\text{C}$, the thermal decomposition activation energy ($463.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) and the critical temperature of thermal explosion ($241.28 \text{ }^\circ\text{C}$) are higher than those of flake CL-20/HMX co-crystal, exhibiting the excellent thermal stability of spherical CL-20/HMX. The impact sensitivity is better than that of raw material and flake CL-20/HMX co-crystal, and the friction sensitivity falls between raw CL-20 and HMX, but lower than that of flake CL-20/HMX co-crystal. The ignition delay time is less than 8 ms and the combustion is efficient and stable, while the flake CL-20/HMX co-crystal, raw materials and their physical mixture exhibit flameless combustion. The construction of millimeter-sized hollow spheres for CL-20/HMX co-crystal has significantly improved the thermal stability, sensibility and combustion performances.

Key words: spherical CL-20/HMX co-crystal; droplet confined crystallization; combustion; thermal stability

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023136

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22075230); Luzhou Science and Technology Plan Project (No.2022-JYJ-151)

(责编:姜梅)