

文章编号: 1006-9941(2017)04-0321-05

石蜡/Estane5703 复合钝感包覆 CL-20 的研究

魏 华, 焦清介, 郭学永

(北京理工大学机电学院, 北京 100081)

摘 要: 为降低六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的机械感度, 采用水悬浮法, 以钝感剂石蜡及高分子聚合物 Estane5703 为包覆原料包覆 CL-20, 制备了 4 种包覆颗粒。用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、差示扫描量热分析(DSC)、机械感度测试方法表征包覆前后 CL-20 的晶型、包覆状态、热分解温度、机械感度。结果表明, 石蜡与 Estane5703 可完整包覆 CL-20, 且包覆后 CL-20 的 ϵ 晶型未发生改变。采用水悬浮法包覆 CL-20, 当石蜡/Estane5703 含量为总体系质量的 2%/2% 时, CL-20 的撞击感度由 100% 降低至 40%, 摩擦感度由 100% 降低至 48%; 放热峰温提高 5.4 °C。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 石蜡/Estane5703; 包覆; 感度

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.04.009

1 引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种笼型多硝胺类高能化合物, 是当今综合性能最好的单质炸药之一^[1]。其最大爆速、爆压、密度等都优于奥克托今(HMX), 能量输出比 HMX 高 14%^[2-4]。但 CL-20 机械感度较高, 容易发生晶变, 这些缺点限制了其应用。目前, 降低 CL-20 感度的有效方法之一就是利用某种钝感剂或高分子聚合物对其进行表面包覆。黄亨建等^[5]研究了石蜡、硬脂酸等钝感剂与 RDX 的界面作用及其对撞击感度的影响, 发现钝感剂对 RDX 的铺展系数越大, 其包覆效果及钝感效果就越好。美国早在 21 世纪初使用 Estane5703 包覆 CL-20 研制出 LX-19^[6]、LX-14^[7] 混合炸药, 感度达到军用要求。国内王晶禹^[8]、陈鲁英^[9]等人利用水悬浮法将 Estane5703 成功包覆在 CL-20 表面, 有效降低了 CL-20 的机械感度。钝感剂与高分子聚合物降感机理不同, 以此为出发点总结国内外研究, 发现单独使用某一种钝感剂或某一种高分子聚合物包覆 CL-20 的研究颇多, 而综合利用钝感剂与高分子聚合物降感特性, 使用钝感剂与

高分子聚合物复合包覆 CL-20 降感的报导较为少见。

基于此, 本研究采用水悬浮法, 用钝感剂石蜡和高分子聚合物 Estane5703 复合包覆 CL-20, 研究了包覆前后 CL-20 的晶型变化、微观形貌, 以探索钝感剂石蜡与高分子聚合物 Estane5703 复合包覆 CL-20 对 CL-20 机械感度的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

CL-20, 辽宁庆阳特种化工有限公司, 工业级; 石油醚、三氯甲烷、邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 沈阳新民化工试剂厂, 分析纯; 石蜡(wax)、Estane5703, 路博润特种化工制造有限公司, 工业级。

日本 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜; 德国 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪; 德国 NETZSCH 公司 STA449C 型热分析仪; 德国 BRUKER 公司 VERTEX70 型红外光谱仪。

2.2 包覆粒子的制备

CL-20 的含量为总体系质量的 96%, 调整石蜡与 Estane5703 的含量及其 Estane5703 与石蜡的包覆顺序共制备 4 种包覆样品, 如表 1。

将 200 g CL-20 原料与 400 mL 蒸馏水加入造粒釜中, 待 CL-20 搅拌均匀, 把试验条件设置为试验温度 60 °C, 负压 -0.02 MPa, 搅拌浆转速 450 r · min⁻¹, 然后将石蜡溶液以 1 mL · s⁻¹ 的滴加速度均匀滴加至反应釜中, 均匀搅拌, 抽真空蒸发溶剂; 待石油醚蒸发完全

收稿日期: 2016-09-09; 修回日期: 2016-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助(11172042)

作者简介: 魏华(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事高能钝感混合炸药研究。e-mail: wei_bit1991@163.com

通信联系人: 焦清介(1958-), 男, 教授, 主要从事高能钝感混合炸药研究。e-mail: jqj@bit.edu.cn

后,将 Estane5703 的三氯甲烷溶液以 $0.75 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 的滴加速度均匀滴加至反应釜,待三氯甲烷蒸发完全后,洗涤干燥得到 CL-20 包覆样品(4[#]、5[#]样品在制备时先加入 Estane5703 溶液,再加入石蜡溶液)。

表 1 5 种样品配方

sample	CL-20	wax	Estane5703
1 [#] (raw material)	100	0	0
2 [#]	96	0	4
3 [#]	96	2(internal)	2(external)
4 [#]	96	2(external)	2(internal)
5 [#]	96	4	0

2.3 测试条件

DSC: 测试药量 0.5 mg, 参比物 Al_2O_3 , 升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 铝坩埚样品池。

撞击感度: 按照 GJB772-1997 方法 601.1 测试样

品撞击感度,落锤 10 kg,落高 250 mm,药量 50 mg。

摩擦感度: 按照 GJB772-1997 方法 602.1 测试样品摩擦感度,药量 20 mg,摆角 90° ,表压 3.92 MPa。

3 结果与讨论

3.1 微观形貌分析

CL-20 包覆前后的电镜扫描图如图 1 所示。由图 1 可知,CL-20 原料中位粒径约为 $40 \text{ }\mu\text{m}$,晶型呈细长方体状,四周棱角分明,有明显凹坑,在晶体之间发生相对位移或者外力刺激时容易在棱角处形成热点。CL-20 包覆后粒子粒径较原料粒径均增大,中位粒径在 $600 \sim 900 \text{ }\mu\text{m}$,呈椭圆形且无明显棱角出现,表面光滑,可有效减小热点形成的概率。

观察图 1,比较 2[#]、3[#]、4[#]、5[#]样品的包覆效果,可以发现使用外包石蜡的 CL-20 的样品(4[#]、5[#])较外包 Estane5703 的样品(2[#]、3[#])表面更加光滑,更能降低热点形成的概率,有利于降低 CL-20 的机械感度。这可

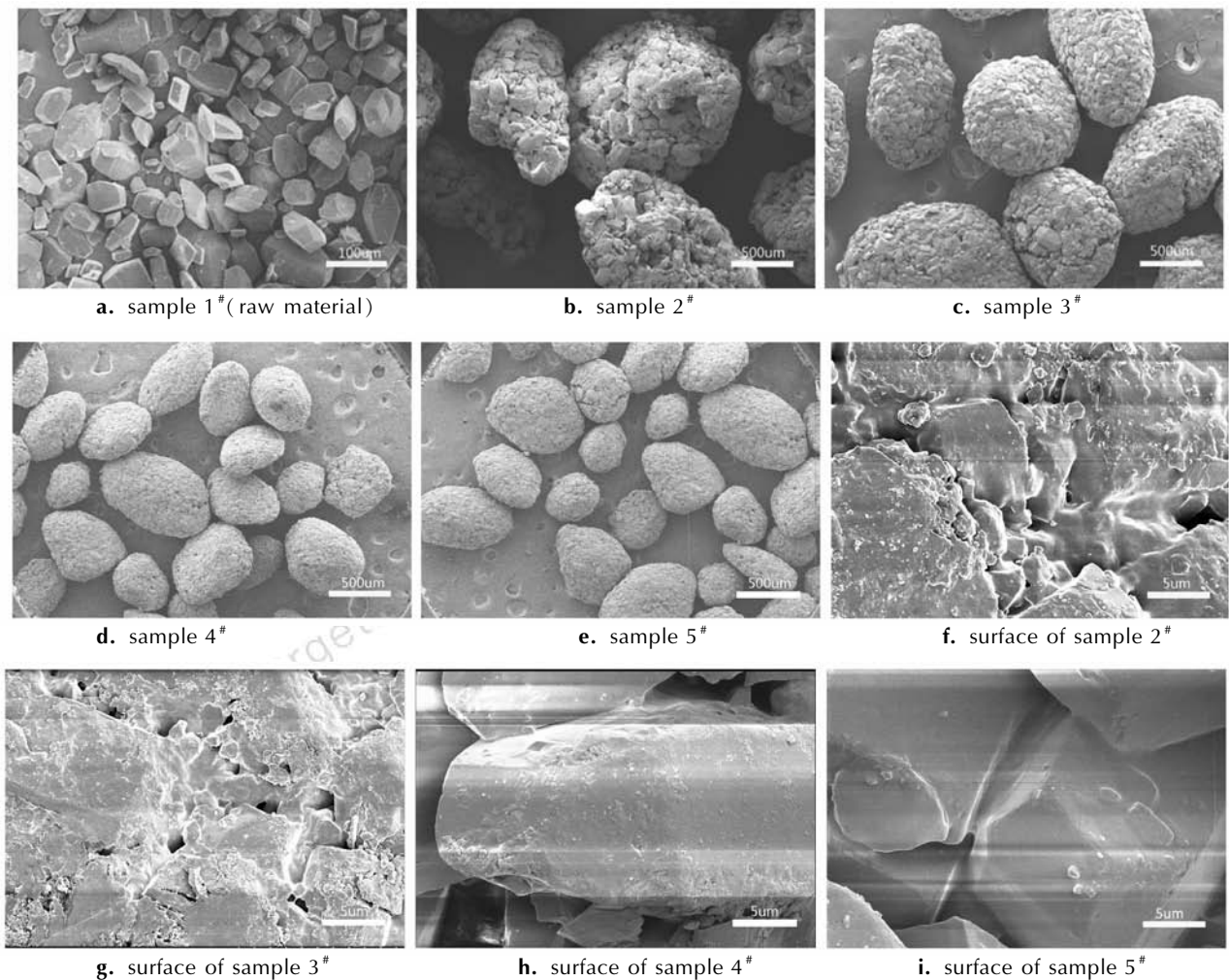


图 1 5 种样品及包覆样品表面的扫描电镜照片

Fig. 1 The SEM images of five formulations and surfaces of coated samples

能是因为石蜡分子粘性较小,在 CL-20 晶体表面包覆一定量的石蜡时,造粒釜中析出的石蜡再次粘结到 CL-20 晶体上一段时间后会自动脱落,重新粘附在未达到饱和的 CL-20 晶体上,且包覆的 CL-20 间很少发生粘连,故形成的包覆粒子较为光滑,粒度相对较小;而 Estane5703 分子间粘性较大,CL-20 包覆 Estane5703 后,包覆中间物易发生粘连,导致最终表面略显粗糙且粒度相对较大。

对比 2[#]、3[#] 样品,可以发现随着包覆 CL-20 的 Estane5703 的用量的减少,形成的 CL-20 包覆颗粒粒径逐步减小,同时表面也越来越光滑,这进一步说明了 Estane5703 做为粘结剂有很强的粘性,使包覆中间物发生粘连,形成较大的包覆颗粒,而表面也相对变得粗糙。

由图 1f~图 1i 可知,包覆剂在 CL-20 表面形成一层致密的包覆薄膜,包覆剂渗入晶体之间的缝隙,防止晶体间的直接接触,可有效吸收晶体间的相互作用力及外界的直接作用力。

3.2 XRD 分析

CL-20 包覆前后 5 种样品的 XRD 谱图如图 2 所示,对比 ϵ 型 CL-20 的 XRD 标准卡片(JCPDS No. 50-2045),包覆材料 Estane5703 和石蜡一定程度上影响 CL-20 的衍射强度,导致 CL-20 包覆样品谱图特征峰有所减弱,但是其主要特征峰的与标准卡片特征峰位置一致。CL-20 包覆前后其谱图在 $2\theta=10.7^\circ, 12.6^\circ, 12.8^\circ, 15.7^\circ, 16.3^\circ, 25.8^\circ, 30.4^\circ$ 均有明显的特征峰,表明 CL-20 包覆前后其晶型均为 ϵ 型^[10-11]。

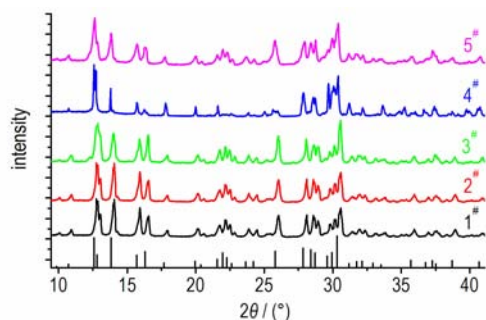


图 2 5 种样品 XRD 图谱

Fig. 2 The X-ray diffraction spectra of five samples

3.3 机械敏感度测试

对 5 种包覆样品进行机械敏感度测试,结果如表 2 所示。包覆后的 CL-20 较其原料机械敏感度均有所下降。

对比 3[#]与 2[#]、5[#] 样品,3[#] 样品的机械敏感度最低,证明同等包覆剂用量下,高分子聚合物配合钝感剂复合包覆

CL-20 比单一材料包覆 CL-20 有最佳的降感效果。

对比 3[#]与 4[#] 样品,发现石蜡与 Estane5703 的包覆顺序对包覆颗粒的机械敏感度影响很大,石蜡内包,Estane5703 外包工艺条件下,CL-20 降感效果优于其他样品。

对比 2[#]、3[#]、5[#] 样品,发现使用石蜡内包,Estane5703 外包的复合包覆工艺条件制备的样品较单独使用石蜡或 Estane5703 降感效果反而较差。

表 2 5 种样品机械敏感度

Table 2 Mechanical sensitivity of five samples %

sample	impact sensitivity	fraction sensitivity
1 [#]	100	100
2 [#]	60	72
3 [#]	40	48
4 [#]	76	72
5 [#]	68	60

导致这样结果主要是因为石蜡与 Estane5703 的降感机理不同。高分子聚合物 Estane5703 有良好的力学性能,依靠其塑性变形缓冲力的作用以降低 CL-20 晶体间热点形成的概率,对降低 CL-20 的撞击感度的能力较强。而降低 CL-20 的摩擦敏感度,主要考察包覆材料快速吸收 CL-20 晶体间摩擦产生的热量的能力,但 Estane5703 不具备熔化吸热能力,故降低 CL-20 摩擦感度的能力较弱。石蜡力学性能较差但具有良好的吸热能力,可有效吸收 CL-20 晶体摩擦产生的热量,同时石蜡受热熔化,在 CL-20 晶体间起到良好的润滑作用,故石蜡包覆 CL-20 降低其摩擦感度的能力较强,而降低其撞击感度的能力相对较弱。比较 2[#] 样品与 5[#] 样品发现,5[#] 样品单独使用钝感剂石蜡包覆 CL-20,有较低的摩擦敏感度,而 2[#] 样品单独使用高分子聚合物 Estane5703 包覆 CL-20,有较低的撞击敏感度。与两类包覆剂的降感机理契合。

3[#] 样品是在 CL-20 表面首先包覆一层石蜡再包覆 Estane5703,当落锤从高空落下接触 CL-20 包覆粒子,Estane5703 在外层缓冲落锤施加给包覆粒子的力,力传到石蜡与 CL-20 层面,石蜡吸热熔化和润滑 CL-20 晶体,故可最有效降低 CL-20 的撞击敏感度与摩擦敏感度,降感效果最为明显。但是 4[#] 样品在 CL-20 表面首先包覆一层 Estane5703 再包覆石蜡时,石蜡吸收 Estane5703 表面热量而非 CL-20 表面热量,且吸热熔化后不能对 CL-20 表面进行润滑,因此石蜡外包对 CL-20 降感效果较差。

同时 4[#]与 2[#]、5[#]相比较时, 4[#]样品降感效果反而更差, 是因为 4[#]样品外包的石蜡降感作用很差, 主要依靠 Estane5703 缓冲外力降感, 而 4[#]样品的 Estane5703 含量仅为体系质量的 2%, 2[#]样品 Estane5703 含量为体系质量的 4%, 故 4[#]样品的降感效果不如 2[#]样品。5[#]样品石蜡含量为体系质量的 4%, 且直接与 CL-20 晶体表面接触, 依靠吸热润滑降感, 故其较 5[#]样品有较低的摩擦感度。所以采用石蜡与高分子聚合物材料包覆 CL-20 时要注意材料的包覆顺序, 避免包覆顺序与包覆剂的降感机理相悖, 导致降感效果较差。

3.4 热性能分析

CL-20 原料以及包覆样品的 DSC 曲线如图 3 所示, 相关热性能数据见表 3。

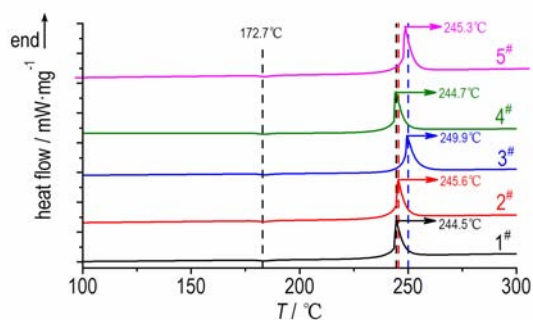


图 3 5 种样品的 DSC 曲线

Fig. 3 The DSC curves of five samples

图 3 结果表明, CL-20 包覆前后其 DSC 曲线均在 172.7 °C 有一处吸热峰, 此时 CL-20 晶型由 ϵ 型转为 γ 型。结合表 3 可知, CL-20 原料在 210.4 °C 开始分解, 而 4 个 CL-20 包覆样品的初始分解温度较原料均有所提高, 其中 3[#] 包覆样品初始分解温度 216.8 °C, 较原料提高了 6.4 °C。CL-20 包覆样品分解过程中出现明显的放热峰, 放热峰温最高的为 3[#] 样品, 达到 249.9 °C, 较原料 CL-20 高 5.4 °C, 分解热为 1241 J·g⁻¹, 高于原料 CL-20 的 1178 J·g⁻¹。这可能是因为在加热过程中, 包覆材料吸热, 内层的石蜡首先熔化, 但是外层的 Estane5703 由于熔点较高仍处于固态, 内层石蜡吸收更多的热量, 在达到极限温度时 Estane5703 吸热熔化, 从而较原料及单独使用石蜡或 Estane5703 包覆 CL-20 能吸收更多的热量, 初始分解温度和放热峰温以及放热量均有所提高; 而石蜡外包情况下 (样品 4[#]), 由于石蜡熔点较低, 还未达到 CL-20 初始分解温度时, 石蜡已经受热融化, 因此对包覆颗粒初始分解温

度、放热峰温及总放热量没有太大的影响。

表 3 5 种样品 DSC 热分解数据

Table 3 DSC thermal decomposition data of five samples

sample	T_1 / °C	T_2 / °C	ΔQ / J·g ⁻¹
1 [#]	210.4	244.5	1178
2 [#]	214.6	245.6	1183
3 [#]	216.8	249.9	1241
4 [#]	211.2	245.3	1206
5 [#]	213.9	244.7	1196

Note: T_1 , T_2 is peak temperature of decomposition peak; ΔQ is decomposition heat.

4 结论

(1) 用水悬浮法, 可先后将钝感剂石蜡与高分子聚合物 Estane5703 包覆在 CL-20 晶体表面, 复合粒子呈椭圆形, 且晶型不发生变化。

(2) 石蜡与 Estane5703 的包覆顺序对 CL-20 的机械感度影响较大。当石蜡和 Estane5703 含量均为 2%, 且石蜡内包, Estane5703 外包时, 包覆颗粒机械感度最低, 包覆前后 CL-20 的撞击感度由 100% 降低至 40%, 摩擦感度由 100% 降低至 48%。

(3) 制备的 4 种包覆粒子的放热峰温以及分解热较原料均有不同程度的提高, 3[#] 样品较原料 CL-20 的放热峰温提高了 5.4 °C, 放热值提高了 63 J·g⁻¹。

参考文献:

- [1] Nielsen A T. Caged polynitramine compound; US, 5693794 A [P]. 1997.
- [2] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(5): 249-255.
- [3] 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.
- [4] Ting S, Qiang L, Jijun X, et al. Molecular dynamics simulation of interface interactions and mechanical properties of CL-20/HMX cocrystal and its based PBXs[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(9): 1036-1042.
- [5] 黄亨建, 董海山, 张明, 等. 添加剂与 RDX 的接口作用及对撞击感度的影响研究[J]. *爆炸与冲击*, 2003, 23(2): 169-172. DOI: 10.3321/j.issn:1001-1455.2003.02.013. HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, ZHANG Ming, et al. A study on the interface action between RDX and desensitizers and related effects on impact sensitivity[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2003, 23(2): 169-172.
- [6] Mezger M J, Nicholich S M, Geiss D A, et al. Performance and hazard characterization of CL-20 formulations[C] // Proc. 30th

- Int. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, 1999.
- [7] K Dudek, P Marecek, P Vavra. Laboratory testing of HNIW mixtures[C]//Proc. 31st Int. Conf. of ICT, Karlsruhe, 2000.
- [8] 陈鲁英, 赵省向, 杨培进, 等. CL-20 炸药的包覆钝感研究[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 171-173.
CHEN Lu-ying, ZHAO Sheng-xiang, YANG Shu-yun, et al. The coating and desensitization of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 171-173.
- [9] 王晶禹, 高康, 徐文峥, 等. 硬脂酸钙对 CL-20/Estane 复合粒子性能的影响[J]. 火炸药学报, 2015 (4): 22-26.
WANG Jing-yu, GAO Kang, XU Wen-zheng, et al. Effect of calcium stearate on the characteristics of CL-20/Estane composite particles[J], *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2015 (4): 22-26.
- [10] Ghosh M, Venkatesan V, Sikder A, et al. Preparation and characterisation of ϵ -CL-20 by solvent evaporation and precipitation methods[J]. *Defence Science Journal*, 2012, 62 (6): 390-398.
- [11] Zhang P, Xu JJ, Guo X Y, et al. Effect of additives on polymorphic transition of ϵ -CL-20 in castable systems[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(2): 1001-1008.

Desensitizing Technology of CL-20 by Coating Wax and Estane5703

WEI Hua, JIAO Qing-jie, GUO Xue-yong

(School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

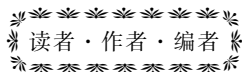
Abstract: Four kinds of hexanitrohexaazaisowurtzitanes (CL-20) based composite particles were prepared by slurry method using CL-20 as filler, wax and Estane5703 as desensitizers. The crystal form, state of coating, thermal decomposition temperature of samples before and after coating were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC), and the mechanical sensitivity was tested. Results show that CL-20 is coated by wax and Estane5703 perfectly, and the ϵ crystal form of CL-20 was not changed. The impact sensitivity and friction sensitivity of CL-20 decrease from 100% to 40% and 48%, and thermal decomposition peak temperature increases by 5.4 °C compared with raw material when the wax and Estane5703 content are all 2%.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitanes (CL-20); wax/Estane5703; coating; sensitivity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.04.009



《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特推出“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部