

文章编号: 1006-9941(2017)11-0964-05

六硝基六氮杂异戊兹烷/3,5-二硝基苯甲酸 (CL-20/DNBA) 球形复合物制备及性能

朱燕芳¹, 鲁月文¹, 高冰², 谭少华¹, 王茜¹, 王敦举¹, 王军², 杨光成², 郭长平¹

(1. 西南科技大学四川省新型含能材料军民融合协同创新中心, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了降低六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)的感度,采用超声辅助乳液法(UAE),以乙酸乙酯为溶剂,明胶为表面活性剂,在常温条件下,制备了摩尔比为1:1的CL-20/3,5-二硝基苯甲酸(DNBA)球形复合物。分别采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)及傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对其形貌和结构进行了表征;采用差示扫描量热法(DSC)对其热分解性能进行了测试,按照GJB772A-1997测试了其摩擦感度和撞击感度。结果表明:制备的球形复合物表面光滑,无明显棱角,粒径分布均匀,平均粒径为6.7 μm;XRD和FT-IR测试结果表明两种分子间有一定的相互作用,可能形成新的球形复合结构;与原料CL-20相比,CL-20/DNBA球形复合物的撞击感度明显降低,特性落高由13 cm提高到50.4 cm,摩擦感度也降低,爆炸概率从100%降低到65%;同时,复合物的热分解性能和CL-20相比明显不同,放热峰提前了20.3 °C。

关键词: 六硝基六氮杂异戊兹烷/3,5-二硝基苯甲酸(CL-20/DNBA)球形复合物;制备;性能

中图分类号: TJ55; O76

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.11.012

1 引言

六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)是目前能量较高的单质炸药之一,能够实现军事领域的高能化要求,具有广阔应用前景^[1-2]。据报道,CL-20的爆炸能量比奥克托今(HMX)高8%~14%,在高能混合炸药配方中用CL-20代替HMX,爆速可提高5%~10%。但CL-20的机械感度明显高于HMX,因此,有必要采用降感技术降低CL-20炸药的感度以提高其安全性^[3-7]。

众所周知,含能材料的性能特别是感度与其颗粒尺寸、形貌和结构紧密相关^[8-10]。目前降低CL-20感度的方法主要有复合、超细化和球形化。Yang等^[11]研究了核壳CL-20/三氨基三硝基苯(TATB)复合材料的制备和性能。Wang等^[12]报道了一种具有良好综合性能的CL-20/DNB新型复合物。An等^[13]通过喷射细化法制备了平均粒径为300 nm的超细CL-20。徐洋等^[14]通过微乳液法制备了平均粒径为25 nm的

CL-20。Wang等^[15]采用超声波和喷雾辅助沉淀法制备了平均粒径为470 nm且具有光滑表面积的CL-20。Guo等^[3]通过球磨法制备了平均粒径为200 nm的类球形的CL-20。以上研究都降低了CL-20的感度,但他们均只采用了降感方法中的一种或两种,降感效果还有待提升。

为此,本研究以低感度含能化合物3,5-二硝基苯甲酸(DNBA)为前驱体,通过超声辅助乳液法将其与CL-20制备成微米级CL-20/DNBA球形复合物。并对其形貌、结构和性能进行了表征,尝试将复合、超细化和球形化三种方法结合在一起,进一步降低CL-20感度。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

原料CL-20,工业级,辽宁庆阳化学工业有限公司;3,5-二硝基苯甲酸(DNBA),工业级,东方化学工业有限公司;乙酸乙酯,分析纯,湖北盛天恒创生物科技有限公司;明胶,分析纯,上海三爱富化工新材料有限公司;去离子水,自制。

颗粒形貌分析: Ultra55型冷场发射扫描显微镜,加速电压: 10 kV;发射电流: 10 μA,德国Carl

收稿日期: 2017-03-14; 修回日期: 2017-09-07

基金项目: 大学生创新创业项目基金(201610619042)

作者简介: 朱燕芳(1990-),女,硕士生,主要从事超细球形化复合物的研究。e-mail: zhuyanfang806@126.com

通信联系人: 郭长平(1982-),男,讲师,主要从事含能材料改性的研究。e-mail: guochangping001@163.com

zeissNTS GmbH; ZOOM-620E 型光学显微镜。

结构性能测试: X' Pert pro 型 X-射线衍射仪, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射; 光管电压为: 3 kV; 电流为: 5 mA; 入射狭缝 2 mm; 步长为: 0.03° , 荷兰帕纳科公司; Bruker-Tensor 27 红外光谱仪, 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 内以 0.5 cm^{-1} 的间隔扫描 1% 的固体样品, 分辨率为 4 cm^{-1} , 德国布鲁克公司。

热性能测试: DSC-131 型热流型差示扫描量热仪, 升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气氛, 流速为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 取样量为 0.7 mg, 法国塞塔拉姆公司。

2.2 CL-20/DNBA 球形复合物的制备

球形复合物的制备如下: 分别称取 0.52 g 的原料 CL-20 和 0.214 g 的 DNBA 溶解于乙酸乙酯中形成溶液, 再将该溶液倒入 20 mL 去离子水中进行搅拌混合, 搅拌过程中加入 0.001 g 的表面活性剂得到乳状液; 再反向加入 100 mL 蒸馏水萃取。超声、过滤、静置干燥, 得到颗粒大小均匀、球形度较好且表面光滑的复合物粒子。具体过程如图 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 形貌及尺寸分析

图 2 为原料 CL-20、DNBA 和 CL-20/DNBA 复合

物的 SEM 图。由图 2 可知: 原料 CL-20 呈纺锤体结构, DNBA 呈单斜菱形结构。CL-20/DNBA 复合物呈规则球形结构, 粒径为微米级且分布较窄, 平均粒径为 $6.7 \mu\text{m}$ 。同时, 与原料 CL-20 相比, CL-20/DNBA 球形复合物表面较光滑。

3.2 结构分析

考虑到原料 CL-20 在常温常压下有 4 种晶型: α 、 β 、 ϵ 、 γ , 并且在重结晶过程中极易发生转晶, 故将其四种晶型的 XRD 曲线列于图 3 中, 从图 3 可以看出, 原料 CL-20 和纯 ϵ -CL-20 能完全重合, 故其为纯 ϵ -CL-20 晶体。

图 4 分别为原料 CL-20、DNBA 和制备的 CL-20/DNBA 球形复合物 XRD 曲线。由图 4 可知, 复合物的 XRD 曲线由纯 ϵ -CL-20 及原料 DNBA 的 XRD 曲线简单的叠加组合而成, 其余 3 种晶型的 CL-20 在复合物中均没有体现, 故复合物中的 CL-20 基本为 ϵ -CL-20, 在重结晶过程中没发生转晶。但是在 2θ 为 $10 \sim 50^\circ$ 内, CL-20 在 17.57° 、 19.91° 、 32.17° 和 DNBA 在 19.49° 、 32.38° 、 48.01° 的峰均在复合物中没有体现; 复合物在 8.99° 和 31.22° 处出现新峰, 并且这些新峰在 CL-20 的其他 3 种晶型中没有出现。分析认为可能是两种分子间有相互作用力存在, 这种力的作用可能导致两种物质形成了一种新的结构。为了验证该设想, 采用傅里叶红外光谱表征了官能团之间的相互作用。

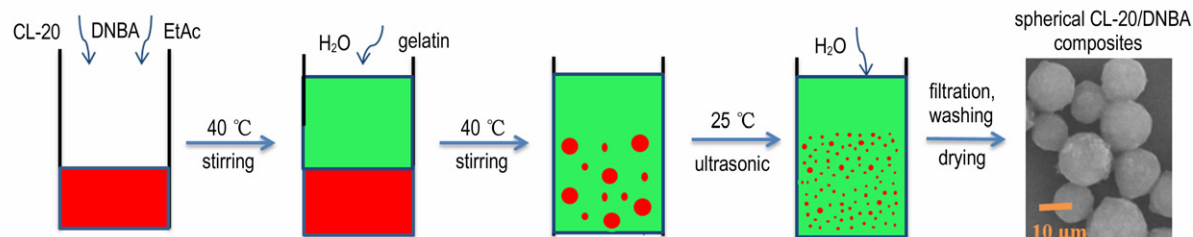


图 1 CL-20/DNBA 复合物的制备流程图

Fig.1 The flow chart of the preparation of CL-20/DNBA composite

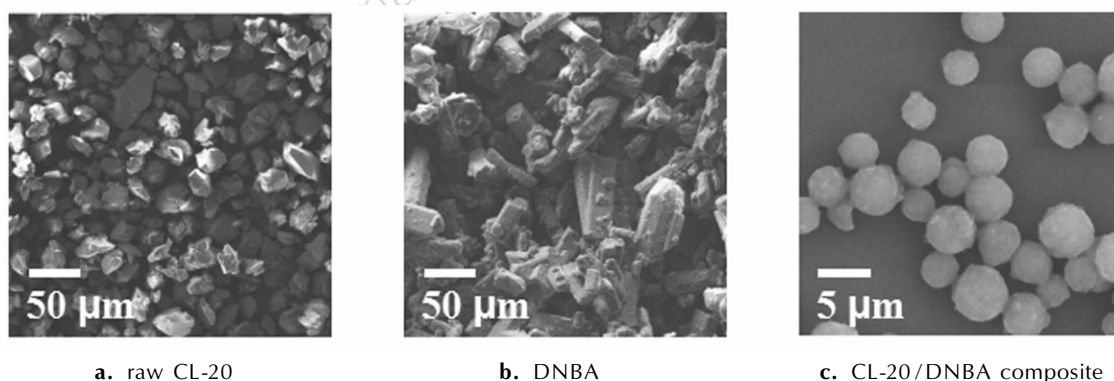


图 2 原料 CL-20、DNBA 和 CL-20/DNBA 复合物的 SEM 图

Fig.2 SEM photos of raw CL-20, DNBA and CL-20/DNBA composite

由于所制备的球形复合物只有 ϵ -CL-20, 故在傅里叶红外表征中只考虑 ϵ -CL-20 晶体。原料 ϵ -CL-20、DNBA 以及 CL-20/DNBA 复合物的红外光谱图如图 5 所示。由图 5 可知, 在 (4000 ~ 1300 cm^{-1}) 波段区 CL-20/DNBA 复合物的红外光谱图与原料 CL-20 和 DNBA 的红外光谱图有一定的区别。3000 ~ 3100 cm^{-1} 区间是官能团 C—H 的伸缩振动吸收, 原料 CL-20 的 C—H 在 3043.59 cm^{-1} 的峰变为了

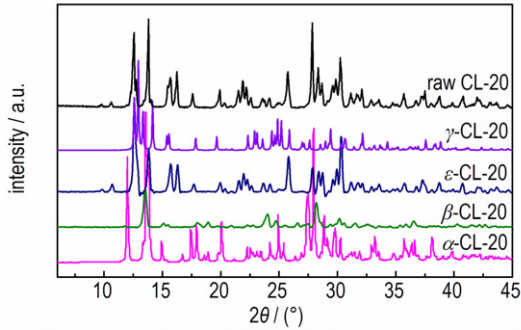


图 3 4 种晶型 CL-20 和原料 CL-20 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of 4 kinds crystal CL-20 and raw CL-20

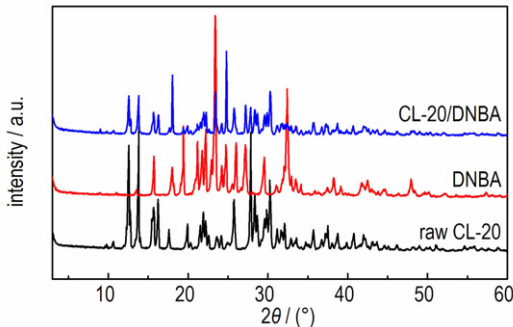


图 4 原料 CL-20, DNBA 和 CL-20/DNBA 复合物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectra of raw CL-20, DNBA and CL-20/DNBA composite

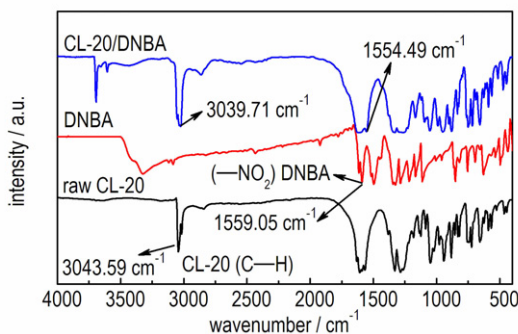


图 5 原料 CL-20, DNBA 和 CL-20/DNBA 复合物的红外谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of raw CL-20, DNBA and CL-20/DNBA composite

3039.71 cm^{-1} ; 这可能是由于氢键的形成使参与形成氢键的原有相互间的作用力降低, 使得吸收频率向低频移动。分析原料的官能团种类和数量, 形成氢键的可能性很大同时种类也较多; 根据红外的偏移情况, 对于该球形复合物晶体, 可能是 DNBA 中的 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{NO}_2$ 与原料 CL-20 环上的 C 相连的 H 形成了 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键结构。

3.3 热分解性能分析

图 6 为原料 CL-20, DNBA 和 CL-20/DNBA 复合物的 DSC 曲线。由图 6 可知, 原料 CL-20 在整个加热过程中, 在 151.37 $^{\circ}\text{C}$ 处出现了转晶峰 ($\epsilon \rightarrow \gamma$), 升温到 244.65 $^{\circ}\text{C}$ 处出现了放热峰, 该峰值与原料 CL-20 的热分解值 244 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 相接近^[1]。DNBA 升温到 209.92 $^{\circ}\text{C}$ 时, DSC 曲线向吸热方向偏移, 出现了熔融吸热峰, 该峰值为原料 DNBA 的融化温度。复合物在加热的过程中, 可能由于分子间的作用力, 与原料相比其放热峰值发生了偏移, 为 224.36 $^{\circ}\text{C}$; 原料 CL-20 (转晶峰) 和 DNBA (熔融峰) 在复合后也发生了偏移, 其中转晶峰由 151.37 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 175.34 $^{\circ}\text{C}$, 提高了 24 $^{\circ}\text{C}$ 。在实际工程中, PBX 或高能推进剂的加工过程中都有可能加热, 而对于非 γ -CL-20 晶体来说, 在加热到 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右时会发生其它晶型向 γ 晶型转变, 此时原料 CL-20 晶体体积会增大产生裂纹, 从而使 CL-20 基含能材料的感度增加, 带来安全隐患; 而实验制备的该球形复合物转晶温度向高温方向移动了 24 $^{\circ}\text{C}$, 有利于提高其热稳定性和安全性。

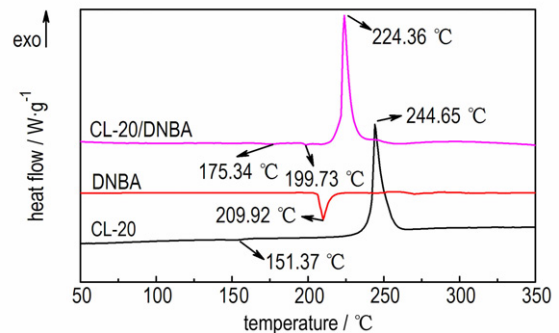


图 6 原料 CL-20, DNBA 和 CL-20/DNBA 复合物的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of raw CL-20, DNBA, and CL-20/DNBA composite

3.4 感度测试

按照 GJB772A-1997《炸药实验方法》^[17] 方法 601.2 和 602.1 测试原料 CL-20 和 CL-20/DNBA 复合物样品的撞击感度 (药量 (30 ± 1) mg, 落锤质量

2 kg) 和摩擦感度(样品质量 (20 ± 1) mg, 摇摆角度 90°)。结果表明, CL-20/DNBA 复合物的撞击感度 $H_{50} = 50.4$ cm, 与原料 CL-20 相比 ($H_{50} = 13$ cm) 显著降低。CL-20/DNBA 球形复合物的爆炸概率为 65%, 但原料 CL-20 的爆炸概率为 100%, 制备的球形复合物相对于原料 CL-20 摩擦感度也明显降低。分析认为低感度的 DNBA 与高感度的原料 CL-20 形成的复合物, 改变了炸药的内部组成和晶体结构; 同时, 小尺寸及球形化和光滑的表面也对感度的降低起到了一定的作用。

4 结 论

(1) 制备了新型 CL-20/DNBA 复合物, 其呈球形且表面光滑。

(2) FT-IR 和 XRD 表明 CL-20 与 DNBA 两种分子间有一定的相互作用, 可能形成了新的结构, 导致了复合物的热分解温度提前了 20.3 $^\circ\text{C}$ 。

(3) 感度测试结果表明, CL-20/DNBA 球形复合物较原 CL-20 撞击感度明显改善, 其 H_{50} 由原料 CL-20 的 13 cm 上升到 50.4 cm。摩擦感度也降低, 爆炸概率从原料 CL-20 的 100% 降低到 65%。

参考文献:

- [1] Jessica H U, Victor G Y, Jennifer A S, Using solvent effects to guide the design of a CL-20 cocrystal [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(3): 1564–1568.
- [2] 胡立双, 胡双启. 超临界流体技术制备超细近球形 CL-20 的研究[J]. 中国安全生产科学杂志, 2010, 6(3): 81–84.
HU Li-shuang, HU Shuang-qi, Study on preparation of superfine near-spherical CL-20 by supercritical fluid technology [J]. *Journal of Safety Science in Production*, 2010, 6(3): 81–84.
- [3] Guo X D, Ouyang G, Liu J, et al. Massive preparation of reduced-sensitivity nano CL-20 and its characterization [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33(1): 24–33.
- [4] 高寒, 刘杰, 郝嘎子, 等. 纳米 CL-20 的制备, 表征和粉碎机理研究[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 46–49.
GAO Han, LIU Jie, HAO Ga-zi, et al. Study on preparation, characterization and comminution mechanism of nano-sized CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(2): 46–49.
- [5] 陈鲁英, 杨培进, 张进军, 等. CL-20 炸药性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 65–67.
CHEN Lu-ying, YANG Pei-jin, ZHANG Jin-jun, et al. Studies on the properties of CL-20 explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 65–67.
- [6] Liu J, Jiang W, Li F S, et al. Effect of drying conditions on the particle size, dispersion state, and mechanical sensitivities of nano HMX [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2014, 39(2): 30–39.
- [7] Sovizi M R, Hajimrsadeghi S S, Naderizadeh B, Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose [J]. *Hazardous Materials*, 2009, 168(2–3): 1134–1139.
- [8] Christer B A, Tharanga K W, John D, Crystal engineering of energetic materials: co-crystals of ethylenedinitramine (EDNA) with modified performance and improved chemical stability [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(31): 11029–11037.
- [9] Yang Z W, Li H Z, Huang H, et al. Preparation and performance of a HNIW/TNT cocrystal explosive [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2013, 38(4): 495–501.
- [10] Xu H F, Duan X H, Li H Z, et al. A novel high-energetic and good-sensitive cocrystal composed of CL-20 and TATB by a rapid solvent/non-solvent method [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(116): 95764–95770.
- [11] Yang Z J, Li J S, Huang B, et al. Preparation and properties study of core-shell CL-20/TATB composites [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 51–58.
- [12] Wang Y P, Yang Z W, Li H Z, et al. A novel cocrystal explosive of HNIW with good comprehensive properties [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 590–596.
- [13] An C W, Yu B S, Li H Q, et al. Preparation and characterization of ultrafine ϵ -hexanitrohexaazaisowurtzitane particles [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2015, 14(4): 295–306.
- [14] 徐洋, 焦清介, 崔庆忠, 等. 喷雾和超声辅助制备超细球形化 ϵ -CL-20 [J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1075–1079.
XU Yang, JIAO Qing-jie, CUI Qing-zhong, et al. Ultrafine spherification of ϵ -CL-20 was prepared by spray and ultrasonic [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1075–1079.
- [15] Wang J Y, Li J L, An C W, et al. Study on ultrasound- and spray-assisted precipitation of CL-20 [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2012, 37(6): 670–675.
- [16] 国防科学技术工业委员会. GJB772A-1997《炸药实验方法》[S]. 北京: 国防科工委军标出版社, 1997.

Preparation and Performance of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane /3,5-Dinitrobenzoic Acid (CL-20/DNBA) Spherical Composite

ZHU Yan-fang¹, LU Yue-wen¹, GAO Bing², TAN Shao-hua¹, WANG Qian¹, WANG Dun-jun¹, Wang Jun², YANG Guang-cheng², GUO Chang-ping¹

(1. Sichuan Co-Innovation Center for New Energetic Materials, Southwest University of Science and Technology (SWUST), Mianyang 621010, China;
2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics (CAEP), Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to reduce the sensitivity of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20), CL-20/3,5-dinitrobenzoic acid (DNBA) spherical composite was prepared by ultrasonic-assisted emulsion method under room temperature using ethyl acetate as solvent and gelatin as the surfactant. Its morphology and structure were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). In addition, the thermal decomposition performance were measured by differential scanning calorimetry (DSC). The impact sensitivity and friction sensitivity were tested by GJB772A-1997. Results show that the surface of the composite particles is smooth without obvious edges and the particle size is uniformly distributed with an average particle size of 6.7 μm . XRD and FT-IR tests indicate that there is a certain interaction between the two molecules, which may form a new spherical composite structure. Compared with the raw CL-20, the impact sensitivity and friction sensitivity of CL-20/DNBA spherical composite significantly decrease with the H_{50} of CL-20/DNBA spherical composite increasing from 13 cm (raw CL-20) to 50.4 cm and the explosion probability decreasing from 100% (raw CL-20) to 65%. At the same time, the thermal decomposition performance was significantly different from that of raw CL-20. The exothermic peak was 20.3 $^{\circ}\text{C}$ ahead of raw CL-20.

Key words: 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane /3,5-dinitrobenzoic acid (CL-20/DNBA) spherical composite; preparation; performance

CLC number: TJ55; O76

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.11.012