

文章编号:1006-9941(2018)10-0850-06

CL-20/HATO 复合物的制备、表征及性能

屈晨曦,葛忠学,张敏,许诚,毕福强,丁可伟

(西安近代化学研究所,陕西 西安 710065)

摘要: 以二水合 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(H_2DHBT)和羟胺水溶液为原料,通过中和反应,采用原位结晶法在六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)水悬浮液中制备了一种 CL-20 与 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50,HATO)的复合物样品。采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)以及 X 射线衍射(XRD)表征了复合物的形貌和结构,研究了不同工艺条件对复合物样品形貌的影响;利用差示扫描量热技术(DSC)分析了其热性能,按 GJB772A-1997 方法测试其撞击、摩擦感度;使用 Urizar 公式计算了其爆速。结果表明,获得附着完整均匀的 CL-20/HATO 复合物样品工艺条件为:反应温度 90 °C,反应时间 10 min,羟胺水溶液的滴加速率为 60 mL·min⁻¹,制得的 CL-20/HATO 复合物样品中 CL-20 晶型未发生变化,由定量碳谱所得复合物质量比为 $m(\text{CL-20}):m(\text{HATO})=55:45$;复合物存在两个放热分解峰,其峰温分别为 238.3 °C 和 250.7 °C,特性落高为 44.7 cm,撞击爆炸概率为 52%,摩擦爆炸概率为 76%;复合物样品的理论爆速为 9516 m·s⁻¹。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50,HATO);复合物;热性能;机械感度

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018104

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW,CL-20)是一种新型笼状多环硝胺类含能材料。298K下其 ϵ 晶型的密度为 2.04 g·cm⁻³,理论爆压为 43 GPa,理论爆速可达 9500 m·s⁻¹以上^[1],较其他传统含能材料有更加优异的能量特性,在混合炸药及推进剂方面具有广阔的应用前景。但是 CL-20 的感度较高,在使用过程中存在安全隐患,极大地限制了其进一步实际应用。因此,国内外学者在 CL-20 降感方面做了大量的工作。Zhu 等^[2]使用对硝基苯胺(PNA)为原料,制备获得球形 CL-20/PNA 复合物样品,特性落高(H_{50})由 10.3 cm 增加至 60.1 cm。Yang 等^[3]则使用质量分数为 3% 的三聚氰胺甲醛聚合物对 CL-20 颗粒进行原位包覆,获得 CL-20 样品的撞击感度比原料降低了 3 倍,同时三

聚氰胺甲醛聚合物和 CL-20 也有较好的热相容性。上述研究说明利用非含能材料作为钝感剂对 CL-20 进行包覆可以有效降低其感度,但可能引起爆轰性能下降。为了解决这类问题,利用钝感含能材料作为 CL-20 降感材料相关研究也相继出现。王小军等^[4]使用水悬浮法将 1-甲基-4,5-二硝基咪唑(4,5-MDNI)凝固结晶在 CL-20 颗粒表面上,有效地将 CL-20 的撞击感度爆炸概率由 100% 降至 8%。董璐阳等^[5]采用质量分数为 36.7% 的三氨基三硝基苯(TATB)作为钝感壳层材料可将 CL-20 撞击爆炸概率降至 36%。

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50,HATO)是一种新型离子盐类含能材料^[6],298 K下密度为 1.88 g·cm⁻³,理论爆速可达 9432 m·s⁻¹^[7],特性落高为 100 cm^[8]。因此,以 HATO 作为钝感材料有望使 CL-20 在降感的同时保证其优异的能量性能。为此,本研究采用 HATO 前体二水合 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(H_2DHBT)与羟胺中和反应,通过 HATO 结晶沉积在 CL-20 晶体表面,获得 CL-20/HATO 复合物,研究了不同工艺条件对复合物样品形貌的影响。采用差示扫描量热法(DSC)研究了复合物的热稳定性,按照 GJB772A-1997 方法测试了复合物的撞击感度和摩擦感度,计算了复合物的理论爆速。

收稿日期:2018-04-18;修回日期:2018-06-18

网络出版日期:2018-09-06

基金项目:国家自然科学基金资助(21503162)

作者简介:屈晨曦(1994-),男,硕士,主要从事含能材料研究。

e-mail:qcx204@163.com

通信联系人:葛忠学(1966-),男,研究员,主要从事含能材料研究。

e-mail:gzx204@sina.com

引用本文:屈晨曦,葛忠学,张敏,等. CL-20/HATO 复合物的制备、表征及性能[J]. 含能材料,2018,26(10):850-855.

QU Chen-xi, GE Zhong-xue, ZHANG Min, et al. Preparation, Characterization and Properties of CL-20/HATO Composite[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2018, 26(10):850-855.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

原料 ϵ -CL-20, 工业级, 辽宁庆阳特种化工有限责任公司, 用溶剂-反溶剂法对其进行重结晶后备用; 二水合 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑 (H_2 DHBT), 参照文献 [9] 方法制备, 纯度 98%; 羟胺水溶液, 质量分数 50%, 安耐吉化学; 水为二次蒸馏。

Quanta 600 FEG 型扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 NICOLET 公司; AV500 型 (500 MHz) 超导核磁共振波

谱仪, 德国 BRUKER 公司; D/MAX-2400 型 XRD 分析仪, 日本理学公司; LC-901 s 差式扫描量热仪, 美国 TA 公司; WL-1 型火炸药撞击感度仪和 WM-1 型火炸药摩擦感度仪。

2.2 CL-20/HATO 复合物制备

CL-20/HATO 复合物按照图 1 进行制备。将 5 g 重结晶后的 ϵ -CL-20 加入至 300 mL 蒸馏水中, 开启搅拌至形成均匀的悬浮液。加热至 90 $^{\circ}C$ 后, 加入 3.9 g 的 H_2 DHBT, 恒温搅拌至 H_2 DHBT 充分溶解后, 滴加 3.15 g 质量分数为 50% 的羟胺水溶液, 持续搅拌 10 min 后, 冰浴冷却至 0 $^{\circ}C$ 。过滤、洗涤、干燥后即可获得白色固体。

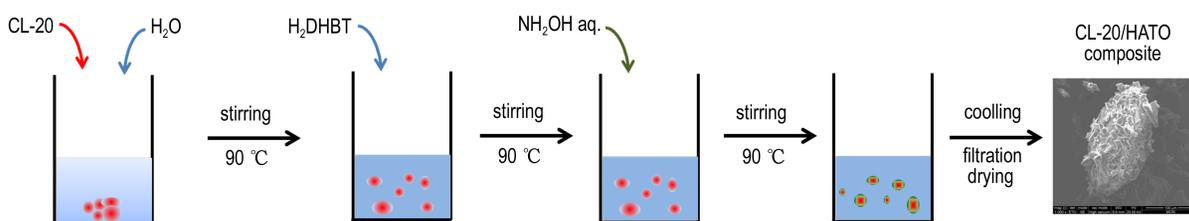


图 1 CL-20/HATO 复合物制备流程图

Fig.1 Flow chart of preparing CL-20/HATO composite

3 结果与讨论

3.1 工艺条件对 CL-20/HATO 复合物制备的影响

3.1.1 反应温度对形貌的影响

温度分别为 25, 60, 90 $^{\circ}C$ (90 $^{\circ}C$ 已经接近反应体系液体的沸点, 为保证实验安全可控, 没有再增高温度) 下, 复合物样品形貌结果如图 2 所示。由图 2 可见, 25 $^{\circ}C$ 下, HATO 在 CL-20 晶体表面沉积得较少, 而当温度升至 90 $^{\circ}C$, 可获得表面沉积均匀完整的复合物样品。这是因为, 当温度增加时, CL-20 晶体颗粒表面与溶液体系接触角变小, 浸润性变好, 反应析出的 HATO 晶体易于在 CL-20 表面生长, 故温度增加条件下, 可获得形貌较好的复合物样品。因此选择反应温度为 90 $^{\circ}C$ 。

3.1.2 羟胺水溶液的滴加速度对形貌的影响

90 $^{\circ}C$ 下, 分别将羟胺水溶液以 60, 30 $mL \cdot min^{-1}$ 和 10 $mL \cdot min^{-1}$ 的速率滴加入反应体系中, 研究羟胺水溶液不同滴加速率对 CL-20/HATO 复合物样品形貌的影响, 结果见图 3。由图 3 可见, 将羟胺水溶液以 60 $mL \cdot min^{-1}$ (恒压漏斗最大流量) 快速加入反应体系中时, 所得到的 CL-20/HATO 复合物表面 HATO 晶体能均匀完整地沉积在 CL-20 表面上; 当滴加速率

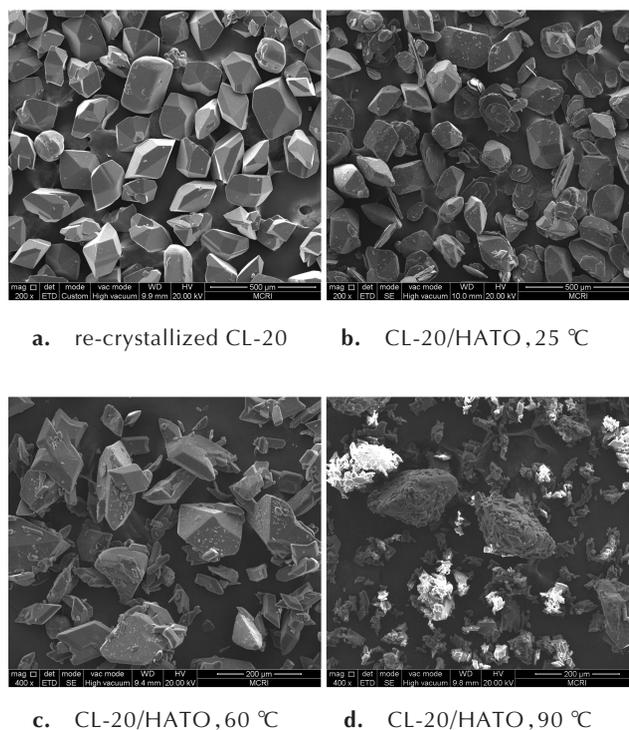


图 2 CL-20 重结晶样品和不同反应温度下 CL-20/HATO 复合物 SEM 图

Fig.2 SEM images of the re-crystallized CL-20 and CL-20/HATO composites obtained at different reaction temperatures

为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, HATO 晶体生长为块状, 沉积在 CL-20 表面, 当滴加速率滴加至 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, HATO 晶体生长为片状, 沉积在 CL-20 表面。当滴加速率较慢时, 反应液浓度较小, HATO 晶体倾向于均匀形核-长大, 因此附着在 CL-20 表面的 HATO 粒径较大, 难以完全沉积于 CL-20 表面。滴加速率较快时, 反应液浓度较大, HATO 晶体析出的过程易于出现非均匀快速形核-长大过程, 因此沉积在 CL-20 表面的 HATO 粒径较小, 均匀完整。因此选择 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 为羟胺水溶液的滴加速率。

3.1.3 反应时间对样品形貌的影响

$90 \text{ }^\circ\text{C}$, 为羟胺水溶液的滴加速率 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 下, 复合时间对 CL-20/HATO 复合物样品形貌影响结果见图 4。由图 4 可以看出, 10 min 时, 片状 HATO 晶体附着在 CL-20 表面上生长, 可以基本覆盖 CL-20 晶体, 单独长大的 HATO 晶粒较少。当时间延长至 30 min 和 60 min 后, 单独成核长大的 HATO 晶体颗粒呈长条状, 与 CL-20 颗粒混杂, 不能很好地沉积在 CL-20 的表面上。这一现象产生的原因在于, 反应温度较高的情况下, 反应时间越长, HATO 晶体颗粒长大

呈片状, 这与 HATO 在极性较大的溶剂中结晶的习性有关, 极性较大的溶剂中, HATO 部分晶面生长受到了抑制^[10-12], 随着时间的增长呈现片状, 因此最佳反应时间为 10 min。

3.2 CL-20/HATO 复合物的结构表征

在反应温度 $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 10 min, 羟胺水溶液的滴加速率为 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的最佳工艺条件下, 制备 CL-20/HATO 复合物, 并对其结构进行表征。

3.2.1 核磁表征

利用核磁共振对 CL-20/HATO 复合物的结构进行了分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 化学位移为 8.09, 8.00 的两个峰为 CL-20 分子中两种不同化学环境的 H 原子峰。化学位移为 10.18 的峰为 HATO 离子盐中羟胺正离子内 H 原子峰。¹H NMR 结果表明, CL-20/HATO 复合物样品为 CL-20 与 HATO 的物理复合物, 不存在化学变化。定量 C 谱中, 化学位移为 74.29, 71.73 的峰为 CL-20 所含 C 原子的特征峰; 化学位移为 135.57 的峰为 HATO 所含 C 原子的特征峰。由定量碳谱结果计算可得, CL-20/HATO 复合物样品中 CL-20 与 HATO 的质量比为 55:45。

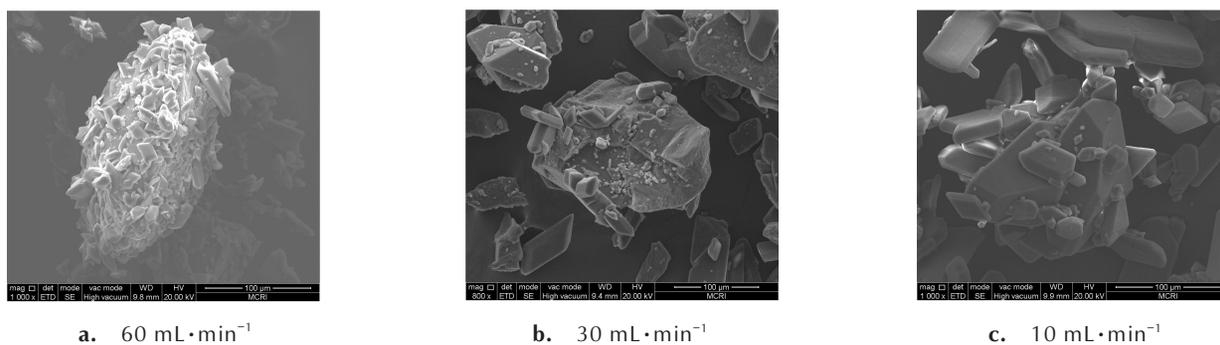


图 3 不同羟胺水溶液的滴加速率所得 CL-20/HATO 复合物 SEM 图

Fig.3 SEM images of CL-20/HATO composites obtained at different dropping rate of NH_2OH aqueous solution

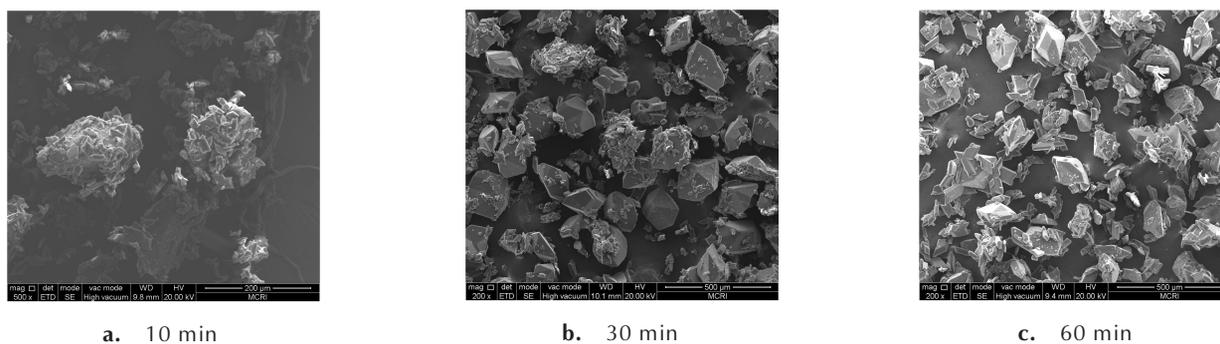


图 4 不同反应时间制备所得 CL-20/HATO 复合物 SEM 图

Fig.4 SEM images of CL-20/HATO composites prepared by different reaction time

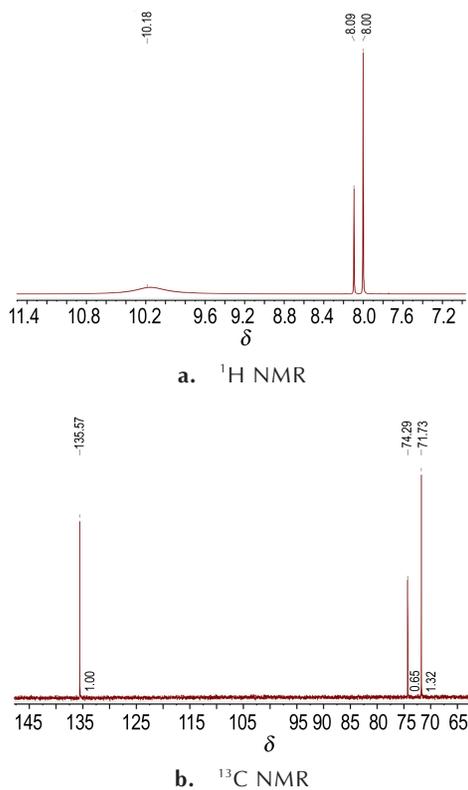


图5 CL-20/HATO复合物的核磁谱图
Fig.5 NMR spectra of CL-20/HATO composite

3.2.2 红外表征

CL-20/HATO 复合物样品及原料 CL-20, HATO 的 FT-IR 谱图如图 6 所示, 图 6 中 3084, 1602, 1578, 1566, 1328, 1265, 1094, 1045, 814 cm^{-1} 为 CL-20 的吸收峰; 3221, 2914, 2685, 2502, 1427, 1416, 1175, 1020, 998 cm^{-1} 为 HATO 的吸收峰。CL-20/HATO 复合物吸收峰为 CL-20 和 HATO 两者的简单叠加, 并未出现新的吸收峰, 表明在制备 CL-20/HATO 复合物的过程中, 两者没有发生化学反应。

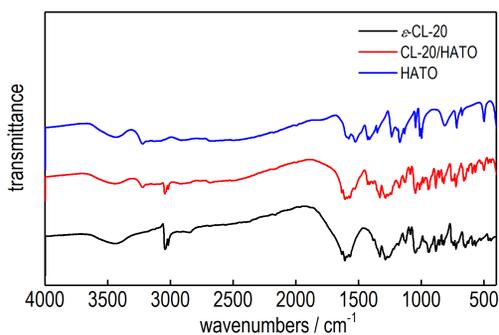


图6 ϵ -CL-20, HATO 和 CL-20/HATO 复合物的 FT-IR 图
Fig.6 FT-IR spectra of ϵ -CL-20, HATO and CL-20/HATO composite

3.2.3 XRD 表征

CL-20/HATO 复合物样品及原料的 XRD 测试结果如图 7。由图 7 可知, CL-20/HATO 复合物在 9.87° , 10.73° , 12.57° , 12.76° 以及 15.09° , 17.72° 和 17.93° 均有衍射峰, 基本为原料 ϵ -CL-20 和 HATO 衍射峰的简单叠加而成, 但是衍射峰相对强度存在变化。CL-20 晶体在溶液体系中容易发生转晶, 极大地影响其高密度的特点^[13-14]。对比 ϵ -CL-20 标准 PDF 卡片 (编号: 00-050-2045), 表明 CL-20 在制备过程中未发生转晶, 仍保持 ϵ 型, HATO 在反应-析出的过程中并没有影响 CL-20 的晶型。沉积过程为一个物理过程, 没有发生化学变化, 有效地保证了 ϵ -CL-20 高密度的性能特点。部分峰相对强度出现的变化可能是由于 HATO 晶体附着在 CL-20 晶体颗粒表面削弱了衍射峰强度所致。

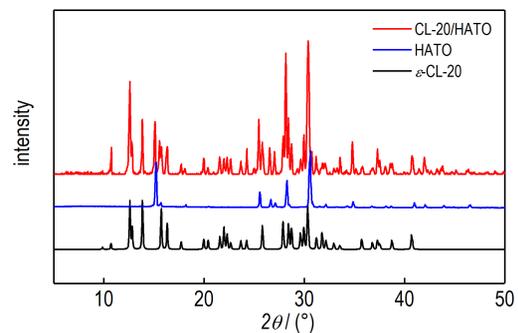


图7 ϵ -CL-20, HATO 和 CL-20/HATO 复合物 XRD 图
Fig.7 XRD patterns of ϵ -CL-20, HATO and CL-20/HATO composite

3.3 热性能分析

高纯动态气氛, N_2 流量 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 压力 0.1 MPa, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 试样量 1.0~2.0 mg, 试样皿为铝坩埚, 复合物样品和原料的 DSC 曲线见图 8。

由图 8 可知, 在升温过程中, 原料及复合物均没有

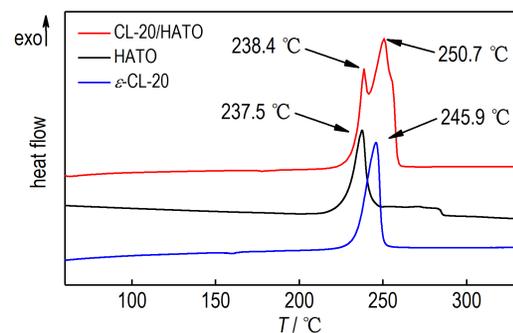


图8 ϵ -CL-20, HATO 和 CL-20/HATO 复合物的 DSC 曲线
Fig.8 DSC curves of ϵ -CL-20, HATO and CL-20/HATO composite

吸热峰,因而不存在熔化过程,为固相分解。CL-20/HATO 复合物样品的两个热分解峰分别位于 238.4 °C 和 250.7 °C,根据文献确认前者为 HATO 的热分解峰^[15],后者为 CL-20 的热分解峰^[16]。同时,由于 HATO 的影响,CL-20/HATO 复合物样品的分解峰温度较 ϵ -CL-20 升高约 5 °C。

3.4 安全性能分析

依照 GJB772A-1997 方法 601.2 对 CL-20/HATO 复合物样品进行撞击感度测试,落锤质量为 5 kg,药量为 (50 ± 1) mg。依照 GJB772A-97 方法 602.1 对 CL-20/HATO 复合物样品进行摩擦感度测试,表压 3.92 MPa,摆角 90°,药量为 (20 ± 1) mg。结果见表 1。

表 1 重结晶 CL-20 和 CL-20/HATO 复合物机械感度
Table 1 Mechanical sensitivity of re-crystallized CL-20 and CL-20/HATO composite

sample	impact sensitivity		friction sensitivity
	H_{50} / cm	percentage of explosion / %	explosion probability / %
re-crystallized CL-20	10.7	92	96
CL-20/HATO	44.7	52	76

由表 1 可知,CL-20/HATO 复合物样品的撞击感度和摩擦感度均较重结晶 CL-20 样品有所降低。复合物样品的特性落高 (H_{50}) 由 10.7 cm 增加至 44.7 cm,撞击感度爆炸概率由 92% 降至 52%,摩擦感度的爆炸概率由 96% 降低至 76%。根据“热点理论”^[17],HATO 作为不敏感含能材料,均匀附着在 CL-20 表面上后,一方面可以有效减小 CL-20 表面所承载的冲击载荷和 CL-20 晶体间的相互作用;另一方面可以减少 CL-20 晶体棱角和缺陷所带来的“热点”的形成,因而有效降低撞击和摩擦过程中爆炸产生的概率。因此,复合物的撞击感度和摩擦感度均有所降低。但是,CL-20/HATO 复合物受到摩擦作用的过程中,仍会存在 CL-20 晶体与 HATO 晶体之间的摩擦作用,形成起爆“热点”,因此摩擦感度降幅较小。

3.5 爆轰性能

利用混合炸药爆速计算的 Urizar 公式^[18]计算 CL-20/HATO 复合物样品的理论爆速:

$$\nu_D = \sum (\nu_{Di} \omega_{Vi})$$

式中, ν_D 为混合炸药的理论爆速, ν_{Di} 为组分 i 的特征速度, ω_{Vi} 为组分 i 的体积分数。

根据上述公式计算可得 CL-20/HATO 复合物的理论爆速为 9516 m·s⁻¹,而文献[7]报道的 ν_{CL-20} 为 9591 m·s⁻¹, ν_{HATO} 为 9432 m·s⁻¹。这表明 CL-20/HATO 复合物样品爆炸性能良好。

4 结论

(1) 利用 HATO 前体与羟胺的中和反应,通过 HATO 的结晶过程使其沉积在 CL-20 晶体表面,获得 CL-20/HATO 复合物。CL-20/HATO 复合物样品制备的最优工艺条件为:反应温度 90 °C,反应时间 10 min,羟胺水溶液滴加速率为 60 mL·min⁻¹,通过该工艺制备的复合物表面附着完整均匀。

(2) 通过核磁、红外和 XRD 进行了表征,结果表明,两者为物理复合未发生化学反应;制备的 CL-20/HATO 复合物样品中,CL-20 仍为 ϵ -CL-20,未发生转晶;通过定量碳谱计算可得复合物组分含量比为 $m(\text{CL-20}):m(\text{HATO})=55:45$ 。

(3) DSC 结果表明,该复合物在 0~400 °C 没有熔化过程,存在两个放热分解峰,分解峰温分别为 238.4 °C 和 250.7 °C。CL-20/HATO 复合物样品摩擦感度为 76%,撞击感度为 52%,特性落高为 44.7 cm,理论爆速可达 9516 m·s⁻¹。

参考文献:

- [1] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2014: 290-291.
OU Yu-xiang. Explosives[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2004: 290-291.
- [2] ZHU Yan-fang, LU Yue-wen, GAO Bing, et al. Ultrasonic-assisted emulsion synthesis of well-distributed spherical composite CL-20@PNA with enhanced high sensitivity[J]. *Materials Letters*. 2017, 205: 94-97.
- [3] Yang Z J, Deng L, Wu P, et al. Fabrication of RDX, HMX and CL-20 based microcapsules via in situ polymerization of melamine for maldehydes resins with reduced sensitivity[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 268: 60-66.
- [4] 王小军, 尚凤琴, 王霞, 等. 1-甲基-4,5-二硝基咪唑包覆钝感 CL-20 研究[J]. 四川兵工学报, 2013, 34(5): 120-122.
WANG Xiao-jun, SHANG Feng-qin, WANG Xia, et al. Study on insensitivity CL-20 coated with 4,5-MDNI[J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2013, 34(5): 120-122.
- [5] 董璐阳, 盛涤纶, 陈利魁, 等. TATB 原位包覆 CL-20 的研究[J]. 火工品, 2006(1): 41-45.
DONG Lu-yang, SHENG Di-lun, CHEN Li-kui, et al. In-situ coating of TATB on CL-20[J]. *Initiators & Pyrotechnics*. 2006 (1): 41-45.
- [6] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal*

- of *Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418–20422.
- [7] 张为鹏, 毕福强, 王永顺, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐理论爆速的计算[J]. 火炸药学报, 2015, 38(6): 67–71.
ZHANG Wei-peng, BI Fu-qiang, WANG Yong-shun, et al. Calculation of theory detonation velocity of dihydroxylammonium-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2015, 38(6): 67–71.
- [8] 毕福强, 肖川, 许诚, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 272–273.
BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272–273.
- [9] 毕福强, 樊学忠, 许诚, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的合成及理论研究[J]. 火炸药学报, 2013, 36(4): 22–25.
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Synthesis and theoretical study of 1,1'-diolate-5,5'-bistetrazole[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(4): 22–25.
- [10] Xiong S L, Chen S S, Jin S H, et al. Additives effects on crystal morphology of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate by molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(4): 384–394.
- [11] 任晓婷, 张国涛, 何金选, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的晶形计算及控制[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 68–71.
REN Xiao-ting, ZHANG Guo-tao, HE Jin-xuan, et al. Calculation and control of crystal morphology of dihydroxylammonium -5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2016, 39(2): 68–71.
- [12] Xiong S L, Chen S S, Jin S H, et al. Molecular dynamics simulations on dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate/hexanitrohexaazaisowurtzitanecocrystal[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2016, 6, 4221–4226.
- [13] 徐金江. CL-20重结晶过程中晶型转变研究[D]. 中国工程物理研究院: 2012.
XU Jin-jiang. Research on crystal transformation of CL-20 re-crystallation [D]. China Academy Of Engineering Physics: 2012.
- [14] 欧育湘, 贾会平. 六硝基六氮杂异伍兹烷转晶工艺最新研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 124–127.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping. Recent development on transition technology of hexanitrohexaazaisowurtzitanite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 124–127.
- [15] 赵廷兴, 田均均, 李磊, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺盐(TKX-50)50克量级制备放大工艺[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 744–747.
ZHAO Ting-xing, TIAN Jun-jun, LI Lei, et al. Up-sizing 50 grams-scale synthesis technology dihydroxylammonium-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 744–747.
- [16] Turcotte R, Vachon M, Queenis S, et al. Thermal study of HNIW (CL-20) [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 433(1): 105–115.
- [17] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2003: 108–112.
LÜ Chun-xu. The theory of industrial explosive [M]. Beijing: The publishing house of ordnance industry, 2003: 108–112.
- [18] 孙叶斌, 惠君明, 曹欣茂, 等. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995: 82.
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao, et al. Military composite explosives [M]. Beijing: The Publishing House of Ordnance Industry, 1995: 82.

Preparation, Characterization and Properties of CL-20/HATO Composite

QU Chen-xi, GE Zhong-xue, ZHANG Min, XU Cheng, BI Fu-qiang, DING Ke-wei

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A composite sample of CL-20 and dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50, HATO) was prepared by in-situ crystallization method in aqueous suspension of CL-20 using 1,1'-dihydroxy-5,5'-bitetrazole (H_2DHBT) and hydroxylamine aqueous solution as raw material through neutralization reaction. The morphology and structure of the composite were characterized by scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR) and X-ray diffraction (XRD). The effect of different processing conditions on the morphology of the composite was studied. Thermal property was analyzed using DSC. Its impact and friction sensitivity were measured with GJB772A–1997 method. Its detonation velocity was calculated using Urizar's formula. Results show that the technological conditions for obtaining CL-20/HATO composite sample with uniform adhesion are: reaction temperature 90 °C, reaction time 10 min and dropping rate 60 mL · min⁻¹ of NH₂OH aqueous solution. The crystal form of CL-20 in prepared CL-20/HATO composite sample does not change. The mass ratio of CL-20 and HATO in CL-20/HATO composite obtained by quantitative carbon spectroscopy is $m(\text{CL-20}):m(\text{HATO})=55:45$. The temperature of thermal decomposition of the complete is 238.3 °C and 250.7 °C. Its characteristic drop height is 44.7 cm, the probability of impact explosion is 52% and the probability of friction explosion is 76%. Theoretical detonation velocity of the composite sample is 9516 m · s⁻¹.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitanite (CL-20); dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50, HATO); composite; thermal property; mechanical sensitivity

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018104