

文章编号:1006-9941(2022)05-0483-08

# 基于 Pickering 乳液构建球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物

郭长平<sup>1</sup>,田璐<sup>2</sup>,李玥其<sup>1</sup>,段晓惠<sup>2</sup>,冯晓军<sup>3</sup>,高冰<sup>1,2</sup>

(1. 西南科技大学四川省新型含能材料军民融合创新中心,四川绵阳621010; 2. 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; 3. 西安近代化学研究所,陕西西安710065)

**摘要:**六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和纳米Al粉可以提升推进剂或炸药配方的能量,但是纯CL-20或其与一定量Al粉的复合物均具有较高的感度,因此获得低感度的CL-20与Al粉均匀复合物有着重要的意义。以全氟羧酸修饰的纳米Al粉为表面活性剂,CL-20和TNT的乙酸乙酯溶液为油相制备Pickering乳液,研究了纳米Al粉用量和静置时间对乳液稳定性的影响规律,成功制备出球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物,对其形貌、晶型、热分解和安全等性能进行了表征。结果表明,Al粉含量为1%、10%和20%时可以获得稳定的乳液;静置时间少于100 min时,可以获得稳定的乳液;X射线粉末衍射(XRD)结果表明,两种炸药形成了CL-20/TNT共晶;扫描电镜(SEM)结果显示,所形成的球扁形共晶尺寸约为20~40 μm,纳米Al粉均匀包覆在共晶表面;复合物的特性落高 $H_{50}$ 为35 cm,摩擦感度爆炸概率为30%,安全性能高于纯CL-20。采用的制备方法中未添加非含能组份,理论上没有降低CL-20/TNT共晶@Al复合物的能量,有望为含CL-20、Al的高能推进剂和炸药的设计和制备提供新思路。

**关键词:**六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);纳米铝粉;Pickering乳液;CL-20/TNT共晶

中图分类号:TJ55;O76

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021270

## 1 引言

高效毁伤和高安全性能是现代武器系统追求的目标,作为该系统中的主要能源材料,高能、低感度含能材料的研制和改性一直是该领域的研究热点<sup>[1-2]</sup>。六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20, HNIW)是一种三维笼型硝胺类高氮含能化合物,其分子结构中含有6个含能N—NO<sub>2</sub>官能团,同时笼形结构使其内能进一步增加,因此生成热较单环硝胺高,分解时可释放大量的能量(比HMX高约14%),是目前已知的能够实际应用的能量最高、威力最强大的单质炸药的典型代表,在推进剂、高能炸药等领域具有广泛的应用前景<sup>[3]</sup>。然而,CL-20较高的感度使应用受到了限制,因此近年关于其降感的研究较多<sup>[4-5]</sup>,主要集中在包覆<sup>[6-7]</sup>、复

合<sup>[8-9]</sup>、共晶<sup>[10-15]</sup>、高品质<sup>[16]</sup>、球形化<sup>[17-20]</sup>、微纳米化<sup>[21-22]</sup>等改性技术方面。其中,将复合、共晶、球形化和微纳米化等多种降感技术结合在一起,可以大幅度降低CL-20的机械感度。

另外,在含能材料的配方设计中,适量加入金属粉可以大幅度提高其能量;铝粉作为一种高热值燃烧物,常被用于固体推进剂、高聚物黏结炸药、燃料空气炸药、铝热剂以及高密度碳氢燃料等配方中<sup>[23-25]</sup>。在一些高能推进剂和炸药配方中需要同时使用CL-20和Al粉,二者在成型过程中的混合均匀性直接影响到成品的燃烧和力学等性能。但二者密度等理化性能的差异,使其均匀混合较为困难,是个技术难题,目前鲜有相关文献报道。

乳液法是在有表面活性剂的条件下将互不相容的油水相变为乳液的一种混合方法,具有操作简单、安全和成本低廉、可量产等优点,用于制备高感度含能材料具有明显的优势。表面活性剂分子结构中有亲水、亲油官能团,使其在液体界面定向排列,能使目标溶液表面张力显著下降,进而形成稳定的乳液。表面活性剂分为离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性表

收稿日期:2021-10-13;修回日期:2021-11-29

网络出版日期:2022-03-24

基金项目:四川省科技计划资助(2019ZDZX0013)和国家自然科学基金(22075230)

作者简介:郭长平(1982-),男,讲师,主要从事含能材料改性研究工作。e-mail:guochangping001@163.com

引用本文:郭长平,田璐,李玥其,等.基于Pickering乳液构建球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物[J].含能材料,2022,30(5):483-490.

GUO Chang-ping, TIAN Lu, LI Yue-qi, et al. Design and Preparation of Spheroidicity Core-shell CL-20/TNT Co-crystal@Al Composite by Pickering Emulsion[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(5):483-490.

面活性剂、复配表面活性剂等,但这些表面活性剂一般为液体,并且不含能量,用在含能材料的制备或改性中,如若后期无法去除将会降低体系的能量。超细的固体颗粒可用作水包油或油包水型表面活性剂,这类乳状液称为Pickering乳液,用作表面活性剂的固体粉末有黏土、二氧化硅、金属氧化物、金属氢氧化物、石墨、炭黑等,乳状液的稳定性与固体颗粒的浓度、颗粒大小、润湿性等有关<sup>[26-27]</sup>。目前,鲜有关于Pickering乳液在含能材料领域的研究报道。

为此,本研究首先对纳米Al粉进行界面改性,调整其亲油、亲水性能,再以其为表面活性剂制备含CL-20-TNT炸药组份的O/W乳液,基于Pickering乳液构建球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物,并对乳液的稳定性,复合物的形貌、结构、热和安全等性能进行表征。该复合物中的所有组份均为含能材料,无非含能组份,有望为含CL-20、Al的高能推进剂和炸药的设计和制备提供新思路;同时,作为一种安全和高效的混合技术,如果将纳米含能材料进行界面改性后作为表面活性剂,Pickering乳液法有望对推动烟火药剂、炸药、推进剂等制备技术的提升有一定的参考价值。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

全氟十二烷羧酸( $C_{11}F_{22}COOH$ ),纳米Al粉(50~100 nm),乙酸乙酯,环己烷,均为分析纯,阿拉丁试剂厂;CL-20,工业级,辽宁庆阳化学工业有限公司;TNT,工业级,西安近代化学研究所。

循环水式真空泵,SHZ-DIII,巩义市予华仪器有限责任公司;磁力搅拌器,MSH-20D,韩国Daihan Scientific有限公司;冠博仕超声波清洗机,GS0610,深圳市冠博科技实业有限公司;X射线衍射仪,X'Pert Pro,荷兰帕纳科公司;布鲁克傅里叶红外光谱仪,Tensor 27,上海冉超光电科技有限公司;同步热分析仪,STA 449 F5,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;场发射扫描电子显微镜,ULTRA 55,德国蔡司仪器公司;透射电镜,Libra 200,德国蔡司仪器公司。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 复合物的制备方法

Al粉的表面改性:采用全氟羧酸对纳米Al粉进行修饰得到F-Al复合物(全氟羧酸含量小于1%)。典型的制备过程如下:称取0.05 g全氟十二酸溶于100 mL乙酸乙酯中,取5 g纳米Al粉分散于上述溶液中,常温

搅拌,缓慢滴加1000 mL环己烷,反应1 h,过滤真空干燥,得到F-Al复合物。在该复合物中,全氟羧酸主要有3个作用:第一,对Al粉进行包覆,防止其进一步被氧化;第二,在加热时能和Al粉表面的 $Al_2O_3$ 进行反应,对Al粉进行活化;第三,调节Al粉的亲油性能,使其在乙酸乙酯中均匀分散。

球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物的制备:按摩尔比1:1的比例称取CL-20(0.099 g)和TNT(0.051 g)样品0.15 g溶解于4 mL的乙酸乙酯中,再将该溶液缓慢滴加到20 mL的去离子水中,磁力搅拌形成水包油的透明乳液,加入0.017 g的上述十二烷全氟羧酸修饰的Al粉,360 W下超声10 min形成灰色乳液,再向体系中缓慢匀速滴加200 mL蒸馏水(10 min滴加完毕)进行萃取,过滤、干燥,得到复合物粒子。改变Al粉含量(总质量的1%,20%,30%),研究其含量对乳液稳定性的影响规律。具体过程如图1所示。



图1 球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物制备示意图

Fig.1 The schematic diagram of the preparation route to spheroidicity core-shell CL-20/TNT co-crystal@Al composites

CL-20/TNT/Al机械混合物的制备:按制备共晶复合物的比例将CL-20、TNT、和全氟羧酸修饰后的Al粉(10%)样品,放入研钵中,加入少量乙醇进行研磨,干燥后待用。

#### 2.2.2 修饰前后的纳米Al和CL-20/TNT共晶@Al复合物分析表征

颗粒形貌:Ultra55型冷场发射扫描显微镜,加速电压10 kV,发射电流10  $\mu A$ ,德国Carl zeiss NTS GmbH;ZOOM-620E型光学显微镜;透射电子显微

镜,加速电压 2000 kV,德国 zeiss libra 200。

结构性能: X'Pert pro 型 X-射线衍射仪, Cu 靶  $K_{\alpha}$  辐射; 光管电压 3 kV; 电流 5 mA; 入射狭缝 2 mm; 步长为:  $0.03^{\circ}$ ; 荷兰帕纳科公司。

热分解性能: DSC-131 型热流型差示扫描量热仪, 升温速率为  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  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。

感度性能: 按照 GJB772A-1997《炸药实验方法》方法 601.2 和 602.1 的规定测试样品的撞击感度和摩擦感度: 撞击感度测试, 药量  $(30\pm 1) \text{ mg}$ , 落锤质量 2 kg; 摩擦感度测试, 样品  $(20\pm 1) \text{ mg}$ , 摆角  $90^{\circ}$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 修饰前后的纳米 Al 形貌和结构

修饰后的纳米铝粉形貌、尺寸与其活性、热性能密

切相关,同时也对 Pickering 乳液的稳定性影响较大,因此,采用扫描电镜和透射电镜对其进行表征,结果如图 2 所示。从图 2a 可以看出, Al 粉尺寸为 100 nm 左右,分析认为表面有一层 3~5 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化层<sup>[28]</sup>,形貌为正球形;当采用全氟羧酸进行界面修饰后, Al 粉表面明显有两层物质,内层为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化层,外层为  $\text{C}_{11}\text{F}_{23}\text{COOH}$ ,如图 2b,这也可以从图 2d 中的元素分布中看出(Al、O 和 F 均匀分布在球形区域);同时,从图 2c 中可以看出,全氟羧酸修饰后的铝粉分散状况良好,没有明显团聚。在该复合物中,全氟羧酸主要有 3 个作用:第一,对纳米 Al 粉进行包覆,防止其进一步被氧化;第二,在加热时能和纳米 Al 粉表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行反应,对 Al 粉进行活化;第三,对 Al 进行界面修饰,改变其 HLB 值,使其起到表面活性剂的作用,最终有利于形成 Pickering 乳液。

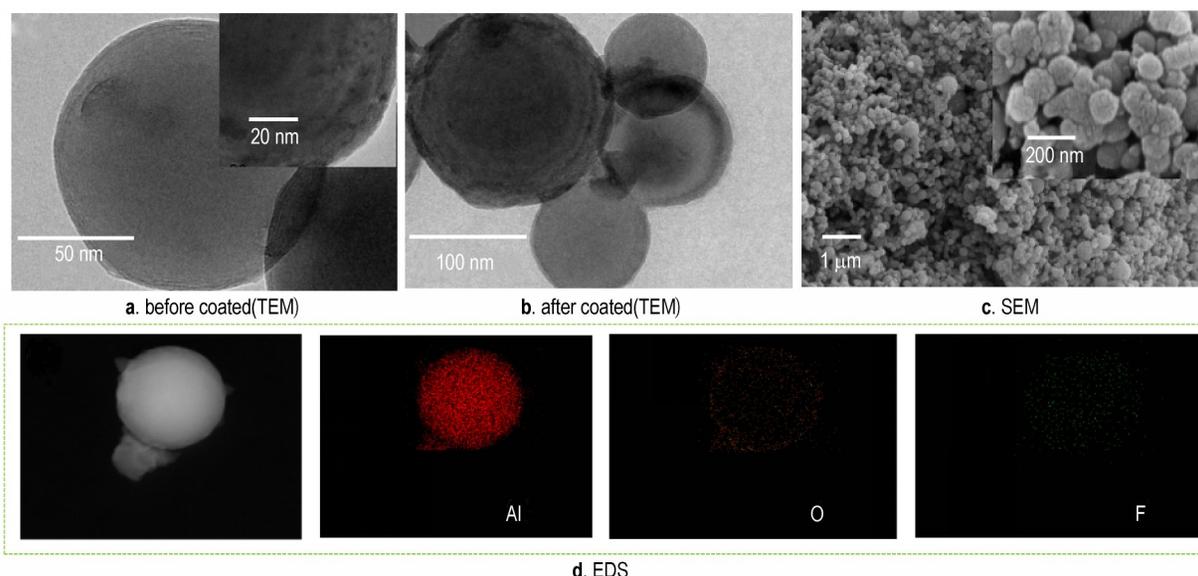


图 2 全氟羧酸修饰前后的纳米铝粉透射电镜图像、扫描电镜图像及其能谱图

Fig.2 TEM images, SEM images and EDS mapping of nano-Al before and after being coated by  $\text{C}_{11}\text{F}_{23}\text{COOH}$

#### 3.2 乳液稳定性

乳液的稳定和最终固化成型的球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物的形貌及性能密切相关,是成球的必要条件之一。在本研究中,铝粉的界面性能及其含量、静置时间等是影响乳液稳定的重要因素<sup>[19]</sup>。从图 3a 可以看出,未经全氟羧酸修饰的 Al 粉所制备的乳液出现分层现象,没有形成均匀的乳液,黑色的铝粉浮在上层,显微镜结果表明,有部分炸药已经结晶为不规则的棒状晶体;而修饰后的 Al 粉当其含量为 1%、10% 和 20% 时,可以制备稳定的乳液,从显微镜结果也可以看出,此时的炸药复合物

为球形结构(图 3b~图 3d),分析认为此时乳液中的 Al 粉均匀分布在油水界面,降低了体系的表面能,所以能形成稳定的乳液;修饰后 Al 粉含量增加到 30% 时,即会出现分层,体系上层和下层都有黑色 Al 粉,可能是 Al 粉含量过多,从油水界面上分离,此时显微镜结果表明有菱形和棒状结构炸药晶体析出(图 3d、图 3e)。

同时,乳液的稳定性和静置时间密切相关,可以从静置时间大致判断其稳定性,图 4 为静置时间为 1, 10, 100, 200, 300 min 的乳液,可以明显看出,静置时间小于 100 min 时(图 4a~图 4c),乳液没有分层,显微镜结

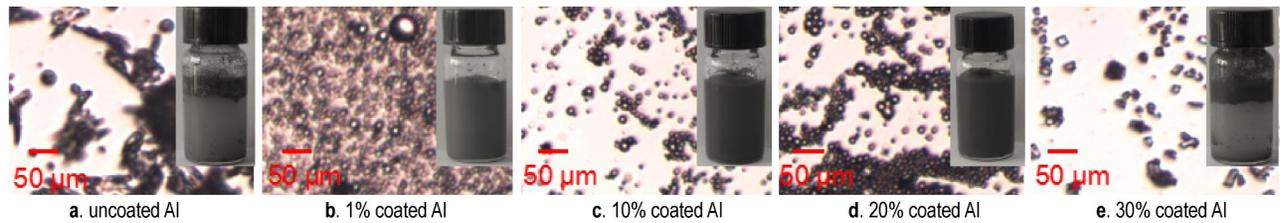


图3 铝粉含量对乳液稳定性的影响

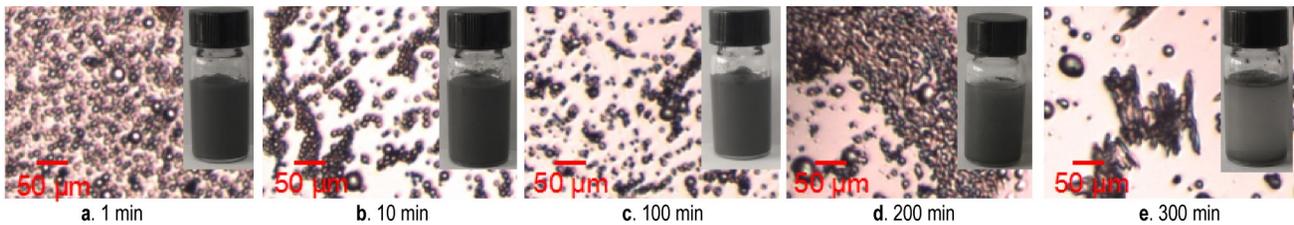
Fig.3 The influence of  $C_{11}F_{23}COOH$  coated nano-Al content on the emulsion stability

图4 静置时间对乳液稳定性的影响

Fig.4 The influence of static duration on the emulsion stability

果也表明炸药为球形结构;而当静置时间为200 min时(图4d),乳液虽然没有明显的分层现象,但从显微镜结果可以看出已有部分炸药析出,形成不规则形貌,并且团聚在一起;;当静置时间为300 min时(图4e),乳液明显分层,很多不规则形状炸药晶体析出,分析认为,可能是Al表面的全氟羧酸逐渐被乙酸乙酯溶解,改变了Al粉的界面性质,最终无法形成Pickering乳液,导致油水相分层。

### 3.3 球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物的形貌结构和晶型

球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物(Al 含量 10%)的形貌、微观结构及尺寸与其安全、热分解性能等密切相关<sup>[20]</sup>。图5为原料 CL-20、原料 TNT 和制备的球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物电镜图,从图5可以看出,原料 CL-20(图5a)为 100  $\mu\text{m}$  左右的完整或破碎的纺锤体,该形貌的晶型一般为  $\epsilon$  晶型;原料 TNT(图5b)为 200~300  $\mu\text{m}$  左右的形貌不规则的

块状晶体;而制备的球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物(图5c)为球扁状的颗粒,粒径主要分布在 20~40  $\mu\text{m}$ ,表面粗糙,有一层纳米 Al 粉负载在晶体表面。同时,从图6球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物的能谱图中可以看出,Al 元素在复合物中均匀分布,表明炸药晶体和铝粉形成了核壳结构,该结构使二者能够在宏观上混合均匀,这种特殊的结构可能会带来安全和热分解等性能的改变。

关于球扁形结构的形成机理,推断如下:将 CL-20 和 TNT 溶于适量乙酸乙酯中,加入去离子水,再加入全氟羧酸修饰的纳米 Al 粉表面活性剂并搅拌,由于全氟羧酸上的羧基具有亲水性,碳氟链有亲油性,所以此时的 Al 粉有两亲性,会吸附在油水界面上,体系变为水包油结构,由于表面张力,油相变为球形状态;超声使油相变为微尺寸的球形状态,同时整个体系变成灰白色的乳液;此时向体系中逐渐加入蒸馏水,由于乙酸乙酯在水中有一定的溶解度,所以油相中的乙酸乙酯

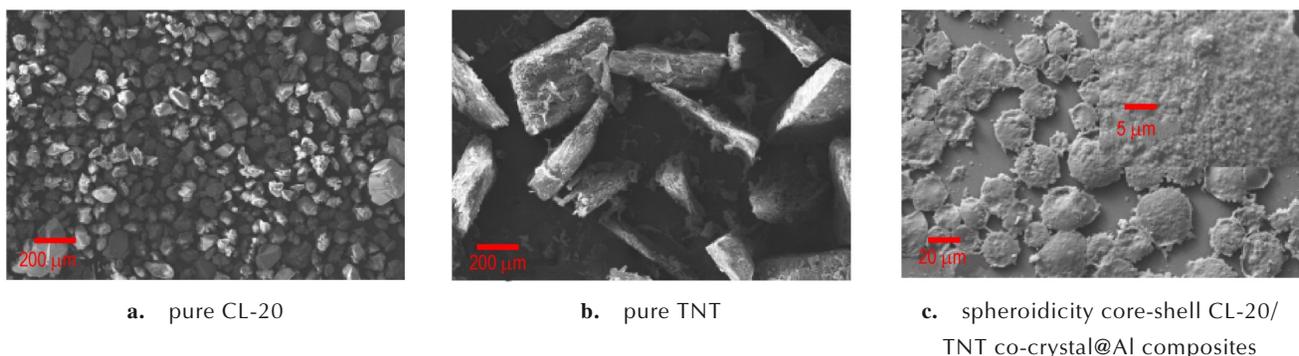


图5 原料和制备的复合物电镜图

Fig.5 SEM images of pure CL-20, pure TNT and spheroidicity core-shell CL-20/TNT co-crystal@Al composites

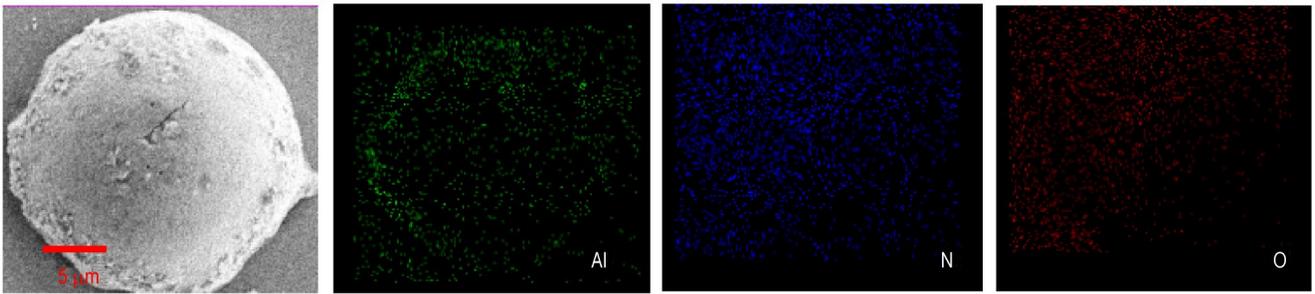


图6 球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物的能谱图

Fig.6 EDS of spheroidicity core-shell CL-20/TNT co-crystal@Al composites

逐渐扩散到水相,随着乙酸乙酯含量的减少,油相达到过饱和,部分炸药迅速进行结晶,CL-20 和 TNT 分子之间的氢键作用使得二者形成了新的结构——共晶。

在结晶过程中,由于扩散作用,靠近油相表面的炸药浓度要高于内部的炸药浓度,所以由外至内进行结晶,外部形成一层结实的固体,油相的球形结构使得结晶的炸药外形初步形成为球形,此时油相内部仍为液态;随着油相内部乙酸乙酯的进一步蒸发,壳层力学强度不足以支撑球形结构,所以逐步坍塌而形成球扁状,最终所有炸药固化形成球扁结构,而 Al 粉被吸附在晶体表面,形成核壳结构;同时,每一个油相液滴作为一个单独的微结晶器,使得其内部的炸药单独结晶,避免了团聚。

采用 XRD 对原料和复合物的晶型进行了表征,如图 7 所示。从图 7 可以看出,原料 CL-20 在  $2\theta$  为  $12.6^\circ, 17.6^\circ, 19.96^\circ, 30.3^\circ$  和  $32.2^\circ$  等处出现衍射峰,说明原料的晶型为纯的  $\epsilon$  晶型;原料 TNT 在  $2\theta$  为  $12.5^\circ, 15.6^\circ, 27.6^\circ, 29.2^\circ$  和  $33.6^\circ$  等处有衍射峰;而球扁形核壳复合物中并未发现上述原料衍射峰,在  $2\theta$  为  $8.9^\circ, 9.6^\circ, 14.6^\circ, 22.6^\circ, 25.1^\circ$  和  $29.0^\circ$  等处出现了新峰,这与文献[29]报道的 CL-20/TNT 共晶的衍射峰一

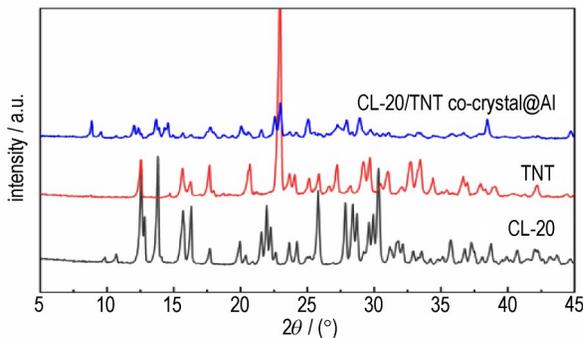


图7 原料 CL-20、TNT 和制备的球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物 XRD 图

Fig.7 XRD spectra of raw CL-20 and TNT, as well as spheroidicity core-shell CL-20/TNT co-crystal@Al composites

致,说明制备的复合物并不是上述两种原料晶体的简单机械混合,而是形成了 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物。

### 3.4 复合物的热分解和安全性能

采用 DSC 对原料 CL-20、TNT、CL-20/TNT/Al 机械混合物及球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物 (Al 含量 10%) 的热分解性能进行了分析,结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,原料 CL-20 在  $151.4^\circ\text{C}$  处有一个转晶峰,是其由  $\epsilon \rightarrow \gamma$  晶型的转变,在  $244.2^\circ\text{C}$  的放热峰为其热分解峰;原料 TNT 在  $83.1^\circ\text{C}$  的吸热峰是其融化峰, $271.2^\circ\text{C}$  的峰为其蒸发产生的吸热峰;从机械混合物的热分解曲线中可以看出,原料 CL-20 和 TNT 的所有峰基本可以在曲线上得到体现,只有一个较明显的放热峰,与纯 CL-20 相比延迟了  $11.1^\circ\text{C}$ ,说明原料之间有一定的热分解协同作用;而球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物的热分解曲线和原料有较大的区别, $78.5, 137.0^\circ\text{C}$  处有两个吸热峰, $221.2^\circ\text{C}$  处有一个放热峰,与机械混合物相比,该放热峰更明显,峰形更尖锐。这与文献[29]报道的 CL-20/TNT 共晶的热分解性能是一致的,所以此处也说明该复合物为共晶。此外,对 CL-20 原料、CL-20/TNT/Al 机械混合

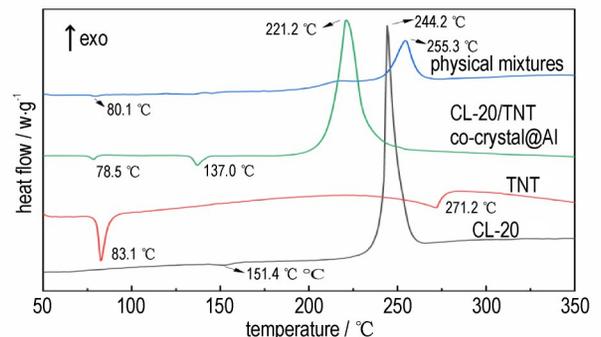


图8 原料 CL-20、TNT、CL-20/TNT/Al 机械混合物及球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物的 DSC 曲线

Fig.8 DSC curves of pure CL-20, pure TNT, CL-20-TNT/Al physical mixtures and spheroidicity core-shell CL-20/TNT co-crystal@Al composites

物、球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物三者的放热量进行了测试,分别为1314,1543,1765 J·g<sup>-1</sup>。分析认为主要原因是Al粉参与反应释放了能量:在机械混合中,Al粉和炸药未被均匀混合,参与反应的量少,放热量少;而核壳结构共晶复合物中,接触面积较大,所以反应更充分,故放热量较高。

机械感度测试结果如图9所示,原料CL-20的特性落高( $H_{50}$ )为13 cm,Al粉、CL-20/TNT/Al机械混合物的相应数值略高,而球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物的特性落高(35cm)远高于原料CL-20;摩擦感度结果表明,原料CL-20和TNT的爆炸概率分别为100%和0%,CL-20/TNT/Al机械混合物的摩擦感度(95%)和原料CL-20相比略微下降,而球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物的爆炸概率(30%)则明显下降。从上述结果可以看出,制备的球扁形核壳共晶

复合物有较好的安全性能,分析认为,可能由该复合物的共晶结构和球扁状的核壳结构所导致。

## 4 结论

以全氟羧酸修饰的纳米Al粉为表面活性剂,CL-20和TNT的乙酸乙酯溶液为油相制备Pickering乳液,研究了纳米Al粉用量和静置时间对乳液稳定性的影响规律,成功制备出球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物,对其形貌、晶型、热分解和安全等性能进行了表征,具体结论如下:

(1)通过全氟羧酸修饰的纳米Al粉能成功制备Pickering乳液,当油水比及炸药浓度确定后,Al粉含量和静置时间和乳液的稳定性密切相关:Al粉质量含量为1%~20%、静置时间少于100 min时,乳液能稳定。

(2)该方法能够成功制备20~40 μm的球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物,铝粉均匀包覆在共晶表面,该复合物的放热量和安全性远高于单质CL-20。

(3)采用的制备方法中,纳米Al粉既为复合物组份又为Pickering乳液的功能表面活性剂,体系中没添加非含能成分,所以球扁形核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物无非含能组份,没有降低其能量,有望为含CL-20、Al的高能推进剂和炸药的设计和制备提供新思路。

理论上,除了纳米铝粉,其它固体纳米含能材料经过界面改性后,均可以作为表面活性剂,Pickering乳液法在含能材料的配方和结构设计领域中有更广泛的应用前景,作为一种安全和高效的混合技术,该方法为纳米含能材料的应用也提供了一条新的思路。

致谢:感谢中国工程物理研究院化工材料研究所王军,在纳米Al粉界面改性技术上提供的支持。

### 参考文献:

- [1] 刘晶如, 罗运军, 杨寅. 新一代高能固体推进剂的能量特性计算研究[J]. 含能材料, 2008, 16(1):94-99.  
LIU Jing-ru, LUO Yun-jun, YANG Yin. Energetic characteristics calculation of a new generation of high energy solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1):94-99.
- [2] 黄亨建, 黄辉, 聂福德, 等. 高能不敏感PBX炸药非线性优化设计方法[J]. 含能材料, 2012, 20(2):141-145.  
HUANG Heng-jian, HUANG Hui, NIE Fu-de, et al. Nonlinear optimum design method for high energy insensitive PBXs [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2):141-145.

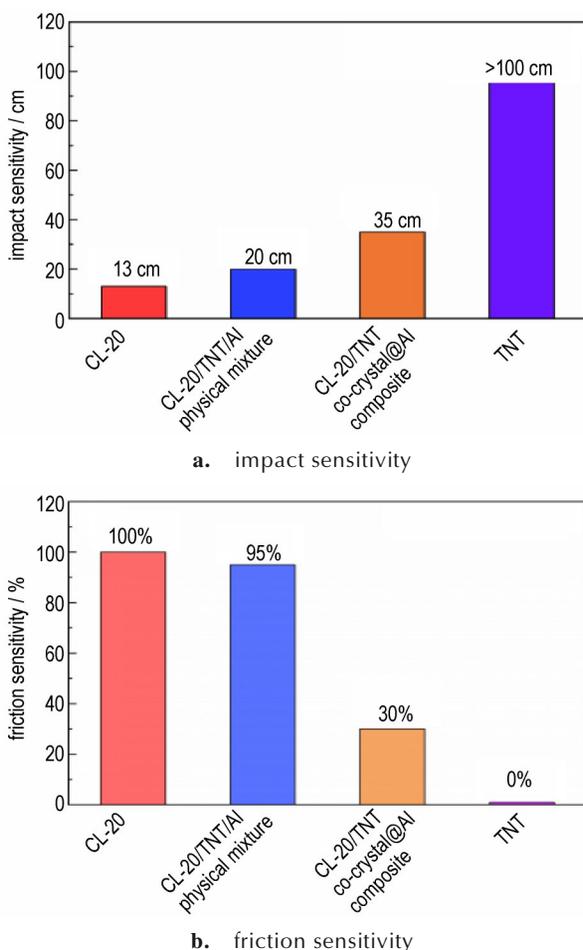


图9 原料CL-20、TNT、CL-20/TNT/Al机械混合物和核壳CL-20/TNT共晶@Al复合物的撞击( $H_{50}$ )和摩擦感度

Fig.9 Impact sensitivity ( $H_{50}$ ) and friction sensitivity of pure CL-20, pure TNT, CL-20/TNT/Al physical mixture and spheroidicity core-shell CL-20/TNT co-crystal@Al composites

- [3] 费腾, 来祺, 张文瑾, 等. CL-20 制备及晶体研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(4):352-368.  
FEI Teng, LAI Qi, ZHAGN Wen-jin, et al. Research progress of synthesis and processing of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4):352-368.
- [4] 贾新磊, 侯聪花, 王晶禹, 等. 硝胺炸药降感技术的研究进展[J]. 火炸药学报, 2018, 41(4): 326-333.  
JIA Xin-lei, HOU Cong-hua, WANG Jing-yu, et al. Research progress on the desensitization technology of nitramine explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(4):326-333.
- [5] 李洪珍. 炸药晶体结构形态调控—研究进展及发展建议[J]. 含能材料, 2020, 28(9):874-888.  
LI Hong-zhen. Research progress and suggestion for the modification of the explosive crystal characteristics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 874-888.
- [6] 章文义, 李芳, 潘峰, 等. 一种改性有机过氧化物的降感及爆炸性能试验研究[J]. 火炸药报, 2019, 42(4):421.  
ZHAGN Wen-yi, LI Fang, PAN Feng, et al. Experimental study on desensitization and explosion performance of a modified organic peroxide[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(4):421.
- [7] 张哲, 雷红兵, 郝嘎子, 等. TATB 对 AP 的包覆降感[J]. 火炸药学报, 2019, 42(3):284.  
ZHAGN Zhe, LEI Hong-bing, HAO Ga-zi, et al. Desensitization of AP coated with TATB[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(3):284.
- [8] ZHU Yangfang, LU Yuewen, GAO Bing, et al. Synthesis, characterization, and sensitivity of a CL-20/PNCB spherical composite for security[J]. *Materials*, 2018, 11(7):1-9.
- [9] ZHU Yangfang, LUO Jing, LU Yuewen, et al. Emulsion synthesis of CL-20/DNA composite with excellent superfine spherical improved sensitivity performance via a combined ultrasonic-microwave irradiation approach[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(20):14231-14240.
- [10] 杭贵云, 余文力, 王涛, 等. 含能共晶制备及应用研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(9):855-870.  
HANG Gui-yun, YU Wen-li, WANG Tao, et al. Research progress of preparation and application of energetic cocrystals[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9):855-870.
- [11] 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, YIN Ting, WU Bo, et al. Preparation of CL-20/HMX co-crystal by micro-channel crystallization based on solvent/non-solvent method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1):62-69.
- [12] 袁朔, 苟兵旺, 郭双峰, 等. 一种新型 CL-20/TKX-50 共晶炸药的制备、表征和性能研究[J]. 火炸药学报, 2021, 43(2):167-172,179.  
YUAN Shuo, GOU Bing-wang, GUO Shuang-feng, et al. Preparation, characterization and properties of a new CL-20/TKX-50 cocrystal explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2):167-172,179.
- [13] 宋小兰, 王毅, 宋朝阳, 等. CL-20/DNT 共晶炸药的制备及其性能研究[J]. 火炸药学报, 2016, 39(1):23.  
SONG Xiao-lan, WANG Yi, SONG Zhao-yang, et al. Preparation of CL-20/DNT cocrystal explosive and study on its performance[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(1): 23.
- [14] XU Haifei, DUAN Xiaohu, LI Hongzhen, 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.
- [15] WANG Yuping, YANG Zongwei, LI Hongzhen, et al. A novel cocrystal explosive of HNIW with good comprehensive properties[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 590-596.
- [16] 聂福德. 高品质炸药晶体研究[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 481-482.  
NIE Fu-de. Reduced sensitivity explosive crystals[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5):481-482.
- [17] 王江, 刘英, 李小东, 等. 喷雾干燥法制备球形 RDX 的工艺优化[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1):16.  
WANG Jiang, LIU Ying, LI Xiao-dong, et al. Optimization of process for preparing spherical RDX by the spray drying method[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1):16.
- [18] 朱燕芳, 鲁月文, 高冰, 等. 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[J]. 含能材料, 2017, 25(11):964-968.  
ZHU Yan-fang, LU Yue-wen, GAO Bing, et al. 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[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(11):964-968.
- [19] 张安杨, 朱燕芳, 鲁月文, 等. 超声辅助乳液法制备超细化球形 CL-20/DNT 复合物及其性能研究[J]. 火炸药学报, 2018, 41(5):455-460.  
ZHAGN An-yang, ZHU Yan-fang, LU Yue-wen, et al. Preparation of ultrafine spherical CL-20/DNT composites by ultrasonic assisted emulsion method and study on its properties[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(5): 455-460.
- [20] ZHU Yangfang, LU Yuewen, 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.
- [21] LIU Jie, JIANG Wei, LI Fengsheng, 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.
- [22] 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.
- [23] 王靖岩, 王义智, 韩志伟. 铝-氟聚合物反应性物质制备及研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(1): 78-86.  
WANG Jing-yan, WANG Yi-zhi, HAN Zhi-wei. Preparation and research progress of aluminum-fluoropolymer reactive materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1): 78-86.

- [24] 宋薛,王军,杨光成,等. 纳米铝热剂 Al/CuO 的制备及性能[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 39-43.  
SONG Xue, WANG Jun, YANG Guang-cheng, et al. Synthesis and characterization of Al/CuO nanothermite [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 39-43.
- [25] TRAVIS R Sippel, STEVEN F Son, LORI J Groven. Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 61: 311-321.
- [26] BINKS P Binks. Particles as surfactants; Similarities and differences[J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2002, 7(1): 21-41.
- [27] AVEYARD Robert, BINKS P Binks, CLINT H John, et al. Emulsions stabilised solely by colloidal particles [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003: 503-546.
- [28] WANG Jun, QU Yanyang, GONG Feiyan, et al. A promising strategy to obtain high energy output and combustion properties by self-activation of nano-Al [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 204: 220-226.
- [29] 王晶禹, 李鹤群, 安崇伟, 等. 超细 CL-20/TNT 共晶炸药的喷雾干燥制备与表征[J]. 含能材料, 2015, 23(11): 1103-1106.  
WANG Jing-yu, LI He-qun, AN Chong-wei, et al. Preparation and characterization of ultrafine CL-20/TNT cocrystal explosive by spray drying method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(11): 1103-1106.

## Design and Preparation of Spheroidicity Core-shell CL-20/TNT Co-crystal@Al Composite by Pickering Emulsion

GUO Chang-ping<sup>1</sup>, TIAN Lu<sup>2</sup>, LI Yue-qi<sup>1</sup>, DUAN Xiao-hui<sup>2</sup>, FENG Xiao-jun<sup>3</sup>, GAO Bing<sup>1,2</sup>

(1. Sichuan Co-Innovation Center for New Energetic Materials, Southwest University of Science and Technology (SWUST), Mianyang 621010, China;

2. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Xi'an Modem Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and nano-aluminum powder are commonly used for the improvement of energy density in explosive formulations, however, the high mechanical sensitivity of CL-20 or their mixture has been impeded further applications. Therefore, it is very meaningful to obtain a low-sensitivity of CL-20 and Al uniform mixture. In this paper, the Pickering emulsion was prepared by using nano-aluminum powder modified by perfluorocarboxylic acid as the surfactant (F-Al), and the ethyl acetate solution of CL-20 and TNT as the oil phase. The influence law of F-Al powder content and static duration on the stability of the emulsion was investigated. The spheroidicity core-shell CL-20/TNT co-crystal@Al composite was successfully prepared. Its morphology, crystal form, thermal decomposition properties, safety, etc. were characterized. Results show that stable emulsions can be obtained when the content of F-Al powder is 1%, 10%, and 20% and static duration is less than 100 min. XRD results showed that the CL-20 and TNT cocrystals was obtained. The crystal size (20-40  $\mu\text{m}$ ), the ellipsoid-like morphology, the uniformly coated nanosized F-Al powder were shown by the SEM images. An  $H_{50}$  value of 35 cm and a friction sensitivity explosion probability of 30% have been realized for that of composites, which is much higher than that of CL-20. The preparation method used in the present paper does not sacrifice the energy density in the spheroidicity core-shell CL-20/TNT co-crystal/Al composite, which is expected to provide a pathway to the design and prepare of high-energy propellants and explosives containing CL-20 and Al.

**Key words:** hexanitrohexaazaisowurtzitane(CL-20); nano-Al; pickering emulsion; co-crystal

**CLC number:** TJ55; O76

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021270

(责编: 王艳秀)