

文章编号: 1006-9941(2015)11-1084-05

# 纳米 $\epsilon$ -CL-20/Estane 制备与表征

冀威, 李小东, 王晶禹, 安崇伟

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为了控制六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)晶型及降低机械感度,以聚氨基甲酸酯弹性纤维(Estane)为包覆剂,采用悬浮喷雾法制备了纳米  $\epsilon$ -CL-20/Estane 粒子。借助扫描电子显微镜(SEM)、激光粒度分析仪、透射电子显微镜(TEM)、X-射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热法(DSC)和撞击感度测试表征了样品的粒子形貌、粒径、晶型、热稳定性和撞击感度。结果表明,Estane 可以成功地包覆在 CL-20 表面,所得颗粒为椭球形或球形,中值粒径为 456.3 nm。包覆后晶型仍为  $\epsilon$  型。原料 CL-20、水悬浮工艺包覆和悬浮喷雾工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的热爆炸临界温度分别为 224.52, 228.65 °C 和 229.87 °C。和水悬浮法工艺相比,悬浮喷雾法制备的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的撞击感度降低,特性落高由 35.80 cm 提高到 41.30 cm。

**关键词:**  $\epsilon$ -CL-20/Estane; 机械感度; 悬浮喷雾法; 热安定性

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.009

## 1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)作为高能量密度材料的典型代表,可用作固体推进剂、发射药及传爆药的高能组分,能满足武器系统的钝感、高能和低特征信号的要求<sup>[1-3]</sup>。但 CL-20 机械感度高、晶型不易控制,限制了其应用。研究表明:CL-20 在经过重结晶细化和包覆后,感度(撞击感度、摩擦感度、静火花感度等)降低,热稳定性增加,输出能量提高。因此制备小颗粒和粒度分布均匀、包覆质量好的混合炸药一直是国内外学者研究的热点<sup>[4-8]</sup>。

目前混合炸药的制备工艺较多,常用的方法主要有以下几种<sup>[9-11]</sup>:溶液-水悬浮法、溶液悬浮法、水悬浮蒸馏包覆法、挤出造粒法和超临界流体包覆法等。陈建<sup>[12]</sup>等用水悬浮法制备 CL-20 基传爆药,不仅粒度较大(3~5  $\mu\text{m}$ )、颗粒粗细不均匀,有大量团聚物产生,而且包覆表面比较粗糙且易破碎。金韶华<sup>[13]</sup>等采用挤出造粒法、溶液悬浮法、水悬浮法三种不同的工艺,选用不同的包覆材料对 CL-20 进行包覆,发现挤

出造粒法包覆的 HNIW 样品虽然取得了一定的钝感效果,但包覆钝感效果不理想。尚菲菲<sup>[14]</sup>等采用超临界流体增强溶液扩散技术,制备出超细 CL-20,结果表明所得 CL-20 趋于球形,粒度均匀(1~2  $\mu\text{m}$ ),但制备过程晶型易发生转晶,由  $\epsilon$ -型转化为  $\beta$ -型。基于此,本研究以 Estane 为粘结剂,1,2-二氯乙烷为非溶剂,采用悬浮喷雾干燥技术制备纳米级颗粒  $\epsilon$ -CL-20/Estane,该工艺将细化和包覆结合起来,节省了过滤干燥过程。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

乙酸乙酯,分析纯,南京化学试剂有限公司;正庚烷,分析纯,辽阳化工有限公司;1,2-二氯乙烷,分析纯,山东鲁岳化工有限公司;CL-20 原料,中国兵器集团提供;Estane,分析纯,东莞市大仁化工有限公司;蒸馏水,实验室自制;Btichi 290 小型喷雾干燥器,瑞士步琪实验室仪器有限公司。

### 2.2 $\epsilon$ -CL-20/Estane 的制备

#### 2.2.1 悬浮喷雾工艺制备 $\epsilon$ -CL-20/Estane

悬浮喷雾工艺制备  $\epsilon$ -CL-20/Estane 分为两个步骤:(1)常温常压下,将 3 g CL-20 溶于 10 mL 的乙酸乙酯溶剂中配制成溶液备用,用正庚烷作为非溶剂,溶剂与非溶剂的体积比为 1:7。将正庚烷置于喷射烧杯中,将喷射烧杯置于超声装置中,超声频率 40 Hz,同时进行搅拌,搅拌时间 30 min,搅拌速度 350 ~

收稿日期: 2015-01-08; 修回日期: 2015-04-01

基金项目: 武器装备预先研究项目(51305120201)

作者简介: 冀威(1987-), 博士生, 主要从事新型火工药剂技术。

e-mail: JIWEI7327@163.com

通信联系人: 王晶禹(1967-), 教授, 主要从事超细粉体制备技术、火工药剂技术及安全技术及工程研究。e-mail: wjywjy67@163.com

420 r · min<sup>-1</sup>。将上面配制好的 CL-20 溶液, 倒入二流体喷嘴(细化喷嘴)中, 喷嘴上方的软管接入真空压力泵, 喷射压力为 0.5 ~ 0.6 MPa, CL-20 溶液被喷射到烧杯中得到白色悬浊液。(2) 称取 0.158 g Estane, 溶于 117 mL 的 1,2-二氯乙烷中, 然后将步骤(1)的白色悬浊液倒入 1,2-二氯乙烷溶液中配制成稳定的悬浮液, 其中 CL-20 质量与 Estane 质量比为 95 : 5, 1,2-二氯乙烷的质量与 CL-20 的质量比为 98 : 2。最后将配制好的悬浮液通过蠕动管吸入到 Mini Btichi290 小型喷雾干燥器中进行喷雾干燥得到  $\epsilon$ -CL-20/Estane。喷雾干燥参数: 入口温度 85 °C (1,2-二氯乙烷的沸点为 83.5 °C, 入口温度要高于其沸点, 温度低于其沸点, 1,2-二氯乙烷无法被驱赶; 入口温度过高, 易发生爆炸事故), 进料速率 3 mL · min<sup>-1</sup> (进料速率过小, 会导致炸药颗粒在蠕动管中沉积, 堵塞管道; 进料速率过大, 料液中溶剂无法迅速被蒸发, 料液被喷出后部分粘结在干燥筒壁上, 导致产率降低), 喷雾气体流速 357 L · h<sup>-1</sup> (流速过大或过小, 会影响包覆效果, 因为气体流速较低时, 喷嘴单位时间内流经的气体量少, 喷嘴的雾化效果差, 导致炸药颗粒包覆不完整。而当喷雾气体流速较高时, 气体流量较大, 颗粒表面受到的压力增大, 导致包覆层不均匀)。

具体工艺流程如图 1 所示。

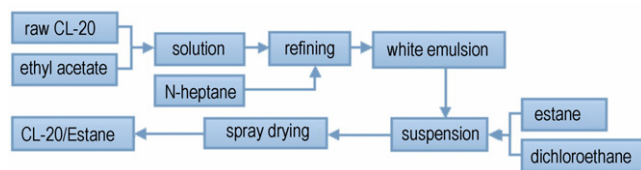


图 1 悬浮喷雾干燥工艺制备  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的工艺流程  
Fig.1 Process flow diagram of  $\epsilon$ -CL-20/Estane prepared by suspension spray drying method

### 2.2.2 水悬浮工艺制备 $\epsilon$ -CL-20/Estane

水悬浮工艺制备  $\epsilon$ -CL-20/Estane 同样分为两个步骤: (1) 该步骤与 2.2.1 悬浮喷雾制备  $\epsilon$ -CL-20/Estane 步骤(1)相同。过滤干燥后得到细化的 CL-20。(2) 将 4 g 细化的 CL-20 加入到 96 mL 蒸馏水中, 在搅拌作用下制成 CL-20-水悬浮液溶液; 称取一定量的 Estane 溶于 1,2-二氯乙烷中, 配制成一定浓度的溶液; 再将配制好的 Estane-1,2-二氯乙烷溶液匀速滴加到 CL-20-水悬浮液溶液中, 恒温搅拌 2 h, 抽真空、筛分、过滤、洗涤、冷冻干燥等工艺, 得到  $\epsilon$ -CL-20/Estane。

### 2.3 测试与表征

扫描电镜(SEM)表征: 用 SU8020 型扫描电子显微镜(日本日立公司)观察 CL-20/Estane 的粒径, 表面形貌以及分散情况;

透射电镜(TEM)表征: 用 TecnaiG2F20 型场发射透射电子显微镜(美国 FEI 公司), 观测样品的微观结构;

平均粒度和分布的表征: 用 Hydro2000Mu 马尔文激光粒度分析仪(英国马尔文仪器有限公司), 工作条件为: 采用蒸馏水作为分散介质;

X-射线衍射仪(XRD)表征: 用 D8 ADVANCE 型 XRD(德国布鲁克 AXS 有限公司)确定 CL-20/Estane 复合粒子的晶型;

DSC 表征: 用 DSC-131 差示扫描量热仪(法国 SETRAM 公司)分析样品的热分解特性、热安定性及相容性;

撞击感度测试: 用 WL-1 型撞击感度仪测试样品的撞击感度, 测试条件为: 落锤质量 2.5 kg, 药量 35 mg。

## 3 结果与讨论

### 3.1 SEM 分析

CL-20 原料、水悬浮包覆和悬浮喷雾包覆  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的 SEM 结果如图 2 所示。图 3 为水悬浮工艺和悬浮喷雾工艺包覆得到的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的粒度分布图。由图 2a 可以看出, CL-20 原料为纺锤形, 棱角比较鲜明, 粒径约为 45  $\mu$ m 左右。由图 2b 可知水悬浮包覆后的颗粒表面有很明显的一层角质状聚合物, 但样品的分散性不好, 出现了多个颗粒组成的大块粘连, 包覆效果差, 由图 3a 可知其中值粒径为 3.039  $\mu$ m。由图 2c 可以看出, 悬浮喷雾包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 粒子表面光滑, 无明显棱角, 呈椭圆形或类球形, 表面有一层致密的包覆层; 另外从图 3b 可知, 悬浮喷雾包覆的粒子颗粒分布较窄, 中值粒径为 456.3 nm。

### 3.2 TEM 表征

图 4 是悬浮喷雾工艺制备的  $\epsilon$ -CL-20/Estane TEM 图像。从图 4a 中可以看出, 所形成  $\epsilon$ -CL-20/Estane 类球形, 黑褐色晶核的纳米颗粒较均匀, 周围浅色为无定形的包覆层, 其中晶核颗粒大小主要分布在 500 ~ 600 nm。图 4b 中显示得更为直观, 类球形的晶核被浅色的无定形包覆层所包裹, 这说明 Estane 成功地包覆 CL-20 表面, 结果与 SEM 观测的结果基本一致。

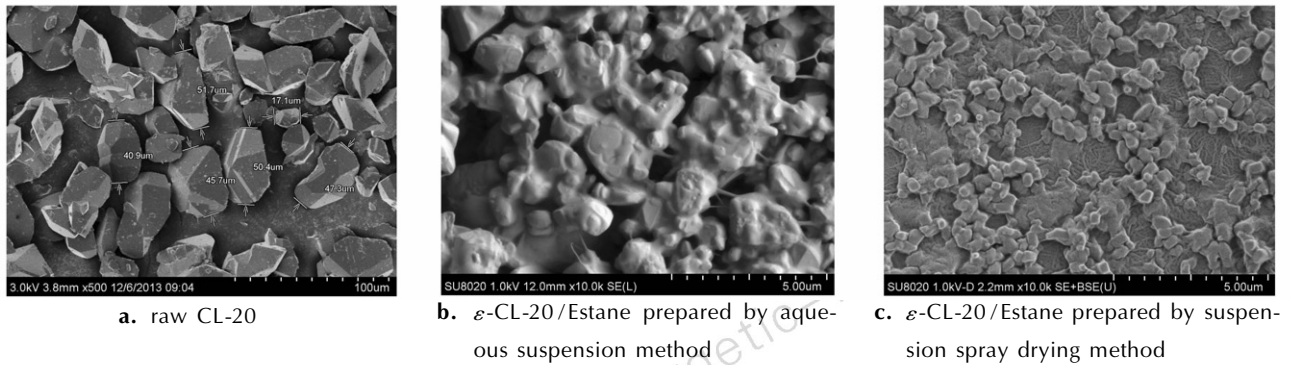
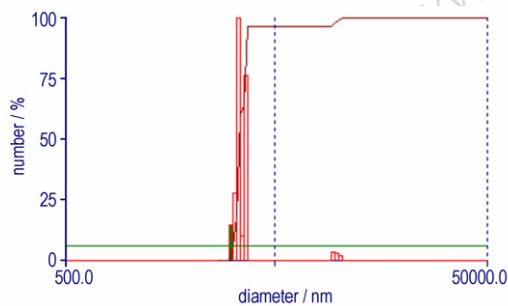
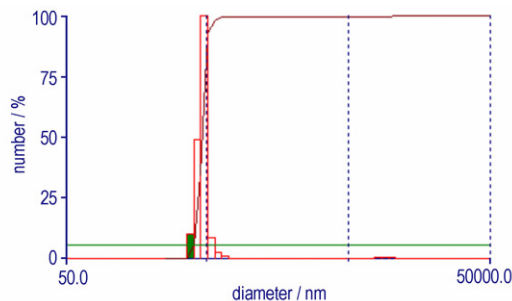
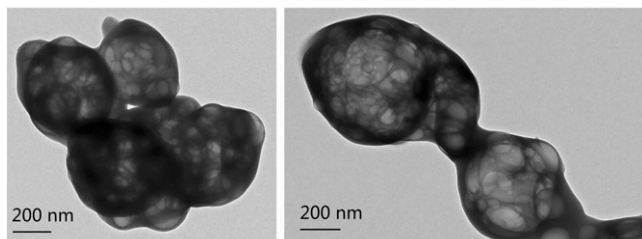


图2 不同 CL-20 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of different CL-20 samples

a.  $\epsilon$ -CL-20/Estane prepared by aqueous suspension methodb.  $\epsilon$ -CL-20/Estane prepared by suspension spray drying method图3 不同  $\epsilon$ -CL-20/Estane 样品的粒度分布图Fig.3 Particle size distribution curves of different  $\epsilon$ -CL-20/Estane samplesa.  $\epsilon$ -CL-20/Estane (part of the reunion) b.  $\epsilon$ -CL-20/Estane (good dispersion)图4 悬浮喷雾工艺制备  $\epsilon$ -CL-20/Estane 在目镜中不同位置的 TEM 照片Fig.4 TEM patterns of  $\epsilon$ -CL-20/Estane prepared by suspension spray drying method at different locations in the eyepiece

### 3.3 XRD 分析

原料 CL-20、经过 2.2.1 步骤(1)过滤冷冻干燥得到的细化 CL-20、水悬浮工艺包覆和悬浮喷雾工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可知,悬浮喷雾工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的 XRD 衍射角度与 CL-20 原料基本一致,符合标准谱图 PDF#00-050-2045<sup>[15]</sup>,这说明悬浮喷雾过程没有改变 CL-20 的晶型,仍为  $\epsilon$  型晶型。CL-20 原料经过悬浮喷雾干燥过程晶型没有改变,这是由于 CL-20 经溶剂(乙酸乙酯)非溶剂(正庚烷)重结晶过程,CL-20 晶型最终仍为  $\epsilon$  型,这点在文献[9,10,15]中已得到证实;此后对 CL-20 细颗粒悬浊液采用喷雾干燥,是利用表面化学相关技术,通过改变所用材料的界面(表面)性质以及工艺中的动力学因素,靠黏结剂的相变(液态→固态)以及分子间范德华力的物理作用使炸药晶体表面形成连续、均匀的聚合物黏结剂包覆层的过程。即用有机溶剂将少量的高分子黏结剂溶解后与悬浮炸药混合,而后通过高温迅速除去溶剂,使已经分散于搅拌液中的黏结剂均匀地包覆于已经湿润的炸药微粒表面,制成表面光滑、一定粒度的颗粒,此过程为物理过程,也就不存在转晶问题。

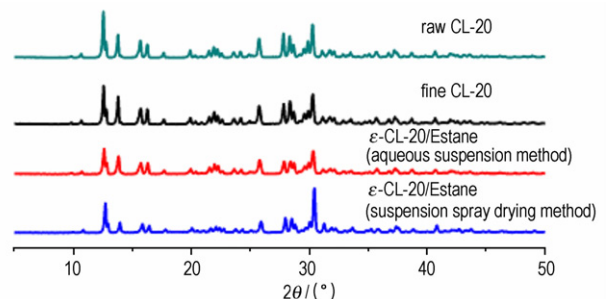


图5 不同 CL-20 样品的 XRD 图谱

Fig.5 X-ray diffraction patterns of different CL-20 samples



### 3.4 热分析

采用 DSC 对 CL-20 原料、水悬浮工艺包覆和悬浮喷雾工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 样品的热分解特性进行测试。图 6 为 5, 10, 20  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率下的 DSC 曲线。

从图 6 明显看出,在相同的升温速率下,CL-20 原料、水悬浮工艺包覆和悬浮喷雾工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/

Estane 的峰温  $T_p$  变化很微小,这说明 Estane 对 CL-20 的分解峰温基本没有影响。对不同升温速率而言,CL-20 原料、水悬浮工艺包覆和悬浮喷雾工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的分解峰温都随着  $\beta$  的增大而增大。

根据图 6 数据,用 Kissinger 公式(1)、Rogers 公式(2)<sup>[16-17]</sup> 分别计算热分解表观活化能  $E_a$ 、指前因子  $A$ ,结果见表 1。

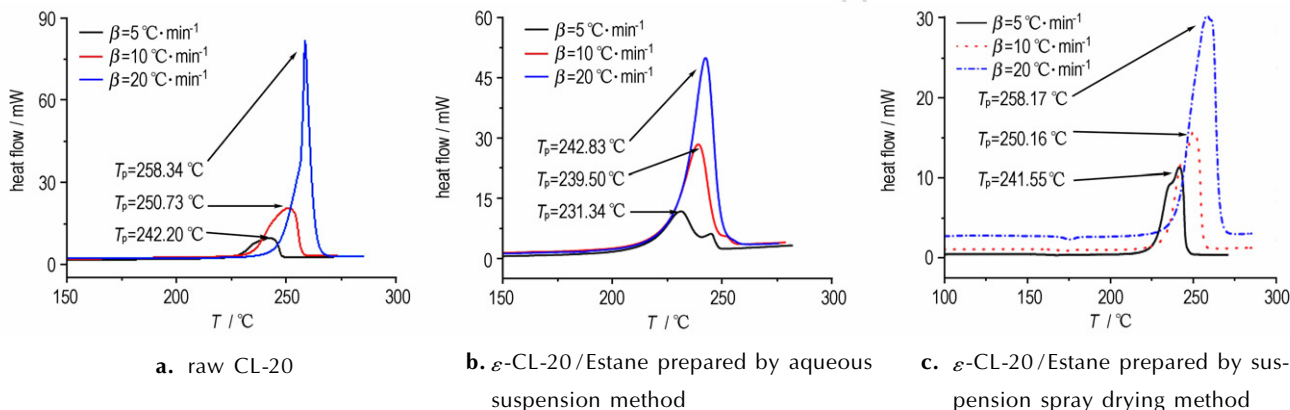


图 6 不同 CL-20 样品在 5, 10, 20  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of different CL-20 samples at heating rates of 5, 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  and 20  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

表 1 不同 CL-20 样品的热分解动力学参数

Table 1 Thermal decomposition kinetic parameters of different CL-20 samples

sample description	$E_a$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	log(A/s <sup>-1</sup> )
raw CL-20	188.56	18.74
$\epsilon$ -CL-20/Estane( aqueous suspension )	172.52	15.74
$\epsilon$ -CL-20/Estane( suspension spray drying )	179.57	17.83

用表观活化能 ( $E_a$ ) 和公式(3)可求得在升温速率趋近于 0 时的分解峰温  $T_{p0}$ , 利用公式(4)<sup>[18]</sup> 计算出热爆炸临界温度  $T_b$ , CL-20 原料、水悬浮工艺包覆和悬浮喷雾工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的热爆炸临界温度  $T_b$  分别为 224.52, 228.65  $^{\circ}\text{C}$  和 229.87  $^{\circ}\text{C}$ , 这表明悬浮喷雾工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的热稳定性高于 CL-20 原料和水悬浮工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane。

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{pi}} \quad (1)$$

$$A = \frac{E_a \beta}{RT_p^2} \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (2)$$

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 \quad (3)$$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_a T_{p0}}}{2R} \quad (4)$$

### 3.5 撞击感度

将 2.2.2 第一步细化后的 CL-20 过滤干燥后, 采用水悬浮工艺包覆制备  $\epsilon$ -CL-20/Estane, 然后根据 GJB772A-1997 方法 601.3 中 12 型工具法<sup>[19]</sup> 分别对两种工艺制备的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的撞击感度进行测试; 水悬浮喷雾包覆  $\epsilon$ -CL-20/Estane 和悬浮喷雾包覆  $\epsilon$ -CL-20/Estane 特性落高分别为 35.80 cm 和 41.30 cm。这可用热点理论<sup>[20-21]</sup> 来解释: 和水悬浮包覆工艺相比, 一方面, 悬浮喷雾工艺包覆效果更好, 形成的薄膜比较致密, 晶体表面结构更为完整、规则, 在外界撞击、摩擦等机械作用下, 可降低 CL-20 颗粒间的摩擦和应力集中现象, 使其局部“热点”的生成概率降低; 另一方面, 悬浮喷雾包覆颗粒达到纳米级, 而水悬浮包覆粒子粒度在微米级, 其形成的孔穴尺寸也较小, 在外力作用下热点不容易形成, 所以撞击感度降低。

## 4 结论

以 Estane 为粘结剂, 对原料 CL-20 进行重结晶细化, 悬浮喷雾干燥制备出  $\epsilon$ -CL-20/Estane。SEM 和 TEM 分析表明, CL-20 表面有一层致密的包覆层, 包覆颗粒呈椭球形或球形。在包覆过程 CL-20 的晶型没有发生改变; 原料 CL-20、水悬浮工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 和悬浮喷雾工艺包覆的  $\epsilon$ -CL-20/Estane 的热爆炸临

界温度分别为 224.52, 228.65 °C 和 229.87 °C, 热安定性变得更好; 和水悬浮工艺相比,  $\varepsilon$ -CL-20/Estane 撞击感度的特性落高由 35.80 cm 提高到 41.30 cm。

#### 参考文献:

- [1] 欧育湘, 徐永江, 刘利华. 高能量密度化合物-六硝基六氮杂异伍兹烷合成研究最新进展[J]. 现代化工, 1998, 19(9): 9-12.  
OU Yu-xiang, XU Yong-jiang, LIU Li-hua. Latest developments on synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Modern Chemical Industry*, 1998, 19(9): 9-12.
- [2] 陈沛, 赵凤起, 李上文, 等. 国外对高能量密度材料 CL-20 在固体推进剂中的应用研究[J]. 飞航导弹, 2002(2): 57-60.  
CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Overseas for high energy density materials CL-20 application research in the solid propellant[J]. *Maneuverable Missile*, 2002(2): 57-60.
- [3] 王晓峰. 军用混合炸药的发展趋势[J]. 火炸药学报, 2011, 34(8): 1-3.  
WANG Xiao-feng. Developmental trends in military composite explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(8): 1-3.
- [4] Nair U R, Sivabalam R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane(CL-20) and CL-20-based formulations (review) [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2005, 4(2): 121-132.
- [5] Nicolich S M. Performance and hazard characterization of CL-20 formulations[C] // Proc of 29th international annual conference of ICT, Karlsruhe, 1998: 1-10.
- [6] Balas W, Nicolich S, Capellos C. CL-20 PAX explosives formulation development, characterization, and testing [C] // NDIA 2003 IM/EM Technology Symposium, Tucson, 2003: 181-185.
- [7] Kenneth E L, Robert L H, Paul B. Method of making high performance explosive formulations containing CL-20: US 6217799 [P]. 2001-04-17.
- [8] Burnham A K, Weese R K. Kinetics of thermal degradation of explosive binders Viton A, Estane, and Kel-F [J]. *Thermochim. Acta.*, 2005, 426(1-2): 85-92.
- [9] 杨利, 王绍宗, 赵鹏娟, 等. 超细 CL-20 晶形控制技术研究[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 254-257.  
YANG Li, WANG Shao-zong, ZHAO Peng-juan, et al. Morphology controlling technique for submicron CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 254-257.
- [10] 王培勇, 王晶禹, 郑成阳, 等. 超细  $\varepsilon$ -HNIW 的制备工艺[J]. 火炸药学报, 2008, 31(1): 38-41.  
WANG Pei-yong, WANG Jing-yu, ZHENG Cheng-yang, et al. Preparation process of ultrafine  $\varepsilon$ -HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(1): 38-41.
- [11] 朱康, 李国平, 罗运军. 超临界 CO<sub>2</sub> 反溶剂法制备 CL-20 超细微粒[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 445-449.  
ZHU Kang, LI GUO-ping, LUO Yun-jun. Preparation of ultrafine CL-20 by supercritical CO<sub>2</sub> anti-solvent method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 445-449.
- [12] 陈健, 王晶禹, 王保国, 等. 水悬浮法制备 X-HNIW 基传爆药的工艺研究[J]. 火炸药学报, 2009, 32(2): 28-31.  
CHEN Jiang, WANG Jing-yu, WANG Bao-guo, et al. Study on preparation process of  $\varepsilon$ -HNIW booster explosive by water slurry method [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2009, 32(2): 28-31.
- [13] 金韶华, 于昭兴, 欧育湘, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷包覆钝感的探索[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 147-150.  
JIN Shao-hua, YU Shao-xing, OU Yu-xiang, et al. Investigation of Coating-desensitization of Hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 147-150.
- [14] 尚菲菲, 张景林, 张小连, 等. 超临界流体增强溶液扩散技术制备纳米 CL-20 及表征[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 37-40.  
SHANG Fei-fei, ZHANG Jing-lin, ZHANG Xiao-lian, et al. Preparation and characterization of nano-CL-20 with solution enhanced dispersion by supercritical fluids [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2012, 35(6): 37-40.
- [15] 荆肖凡, 徐文峥, 王晶禹, 等. 球形  $\varepsilon$  型 CL-20 的制备与性能研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2014, 35(2): 173-176.  
JING Xiao-fan, XU Wen-zheng, WANG Jing-yu, et al. Preparation and characterization of spherical  $\varepsilon$ -CL-20 [J]. *Journal of North University of China (Nature Science Edition)*, 2014, 35(2): 173-176.
- [16] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [17] Zhang T L, Hu R Z, Xie Y, et al. The Estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochim Acta*, 1994, 244: 171-176.
- [18] Sovizi M R, Hajimirsadeghi S S, Naderizadeh B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose [J]. *Hazard Mater* 2009, 168(2-3): 1134-1139.
- [19] 国防科学技术工业委员会. GJB 772A-1997. 中华人民共和国国家军用标准炸药实验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版社, 1997.
- [20] Miller P J, Coffey C S, Devost V F. Heating in crystalline solids due to rapid deformation [J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 59: 913-916.
- [21] 黄亨建, 杨攀, 黄辉, 等. 原位聚合包覆 HMX 的研究[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 40-43.  
HUANG Heng-jian, YANG Pan, HUANG Hui, et al. Study on HMX coated by in-situ polymerization [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2007, 30(1): 40-43.

## Preparation and Characterization of Nano- $\varepsilon$ -CL-20/Estane Explosive

Ji Wei, Li Xiao-dong, Wang Jing-yu, An Chong-wei

(School of Chemical and Environment Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** To control the crystal form of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and reduce the mechanical sensitivity, nano- $\varepsilon$ -CL-20/Estane particles were prepared by the suspension spray method with polyurethane elastic fibre (Estane) as coating agent. The particle morphology, particle size, crystal type, thermal stability and impact sensitivity of samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), laser particle size analyzer, transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), and different scanning calorimetry (DSC) and mechanical sensitivity test. Results show that the Estane can be successfully coated on the CL-20 crystal surface and its particles are ellipsoidal or spherical with mean diameter of 456.3 nm. The CL-20 crystal form is still  $\varepsilon$  phase. The critical temperature of thermal explosion of raw CL-20,  $\varepsilon$ -CL-20/Estane made by aqueous suspension method and  $\varepsilon$ -CL-20/Estane made by suspension spray drying method is 224.57, 228.65 °C and 229.87 °C, respectively. Compared to water slurry method, the impact sensitivity of  $\varepsilon$ -CL-20/Estane is reduced. The characteristic drop height is increased from 35.80 cm to 41.30 cm.

**Key words:**  $\varepsilon$ -CL-20/Estane; mechanical sensitivity; suspension spray method; thermal stability

**CLC number:** TJ55; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.009