

文章编号:1006-9941(2020)02-0137-08

超细 CL-20/HMX 共晶的制备、表征及其与推进剂组分的相容性

任晓婷^{1,2}, 卢艳华^{1,2}, 陆志猛³, 王青松³, 何金选^{1,2}, 丁宁²

(1. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 3. 湖北航鹏化学动力科技有限责任公司, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 通过加入微量溶剂, 采用超高效混合技术, 在 70 g 的加速度条件下反应 30 min 制备得到摩尔比为 2:1 的超细六硝基六氮杂异伍兹烷与奥克托今(CL-20/HMX)共晶, 通过 X 射线粉末衍射、差示扫描量热法鉴定了 CL-20/HMX 共晶的形成, 并对其形貌、粒度、感度等进行了表征测试。结果表明: 制备的超细 CL-20/HMX 共晶纯度为 92.6%, 共晶炸药呈规则块状、表面光滑、粒径小于 1 μm 、粒度分布均匀, 其 X 射线衍射图在 11.558°, 13.264°, 18.601°, 24.474°, 33.785°, 36.269° 处出现新的较强的衍射峰。超细 CL-20/HMX 共晶放热分解过程中只有一个放热分解峰, 其放热峰温为 248.3 °C, 其分解放热量(2192.1 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$), 显著高于相同摩尔比的物理混合物(1327.3 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)。按照 GJB772A-1997《炸药试验方法》测得的摩擦感度比原料 CL-20 降低了 16%, 特性落高比原料 CL-20 提高 28.6 cm, 比原料 HMX 提高 11.5 cm, 形成共晶后安全性能更高。采用 DSC 法研究了超细 CL-20/HMX 共晶与推进剂常用组分均聚叠氮缩水甘油醚(HGAP)、硝化甘油/1, 2, 4-丁三醇三硝酸酯混合物(NG/BTTN)、缩二脲三异氰酸酯(N-100)、高氯酸铵(AP)、铝粉(Al)的相容性, 发现超细 CL-20/HMX 共晶与 NG/BTTN、AP、Al 的相容性较好, 与 HGAP、N-100 不相容。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷/奥克托今(CL-20/HMX)共晶; 超高效混合技术; 感度; 热分解; 相容性

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2019127

1 引言

含能共晶技术可以在分子层面上改变含能材料的内部组成和结晶结构, 从本质上调控炸药结构性能, 对构筑新型含能材料和拓展现有含能材料的应用范围具有重要意义^[1-8]。六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)与环四亚甲基四硝胺(HMX)的共晶(摩尔比 2:1)于 2012 年由美国密歇根大学 Matzger 小组的 Onas Bolton 等^[9]采用缓慢蒸发溶剂法首次制备出。其在 95 K 下的密度为 2.000 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 常温下的密度为 1.945 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 氧平衡比 β -HMX 高 7.97%, 理论爆速比 β -HMX 高 100 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 撞击感度与 β -HMX 相当, 其

有望成为 CL-20 的有效替代物。炸药经细化处理后, 具有能量释放更完全、机械感度降低等优点, 含能材料细化后对提升武器系统安全性、可靠性等具有重要意义^[10-12]。基于此, 国内外研究者开展了一系列超细 CL-20/HMX 共晶的制备研究, Spitzer 等^[13]利用喷雾闪蒸技术制备了纳米和亚微米 CL-20/HMX 共晶, 实现了 8 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ 的连续生产; 高冰等^[14]采用超声喷雾辅助电子吸附法制备了纳米 CL-20/HMX 共晶, 该方法减少了后处理时间并可有效降低纳米颗粒的团聚趋势; 邱宏伟等^[15]采用悬浮液法结合机械研磨法制备了平均粒径小于 200 nm 的 CL-20/HMX 共晶; 安崇伟等^[16]采用喷雾干燥法制备了纳米 CL-20/HMX 共晶, 感度得到进一步降低(低于 HMX)。

超高效混合技术是一种制备周期短、安全高效、工艺简单稳定的混合技术, 通过对混合物料施加一定频率振动从而产生声波压力场, 使混合物料内部产生多重微混合区域, 进而使物料快速高效混合/反应。该方法没有机械转动部件与物料接触, 可大大提高生产过程的本质安全性, 且仅需要加入微量溶剂, 反应时间

收稿日期: 2019-05-07; 修回日期: 2019-06-13

网络出版日期: 2019-09-11

基金项目: 国防科技项目基金(0326007)

作者简介: 任晓婷(1984-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为含能材料制备及应用。e-mail: xiaot_ren@126.com

通信联系人: 卢艳华(1971-), 男, 博士, 高级工程师, 从事含能材料合成与性能研究。e-mail: yanhualu2000@163.com

引用本文: 任晓婷, 卢艳华, 陆志猛, 等. 超细 CL-20/HMX 共晶的制备、表征及其与推进剂组分的相容性[J]. 含能材料, 2020, 28(2): 137-144.

REN Xiao-ting, LU Yan-hua, LU Zhi-meng, et al. Preparation, Characterization of Ultrafine CL-20/HMX Cocrystal Explosive and Its Compatibility With the Components of Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(2): 137-144.

短,是一种具有工业化潜力的方法^[17-19]。为此,本研究采用超高效混合技术制备超细CL-20/HMX共晶,利用超高效混合技术同时实现“共晶化”和“超细化”,对其是否形成共晶进行了鉴定,并采用热分析(DSC)法研究了超细CL-20/HMX共晶与推进剂常用组分的相容性,以期为CL-20共晶的研究提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

ϵ -CL-20,自制; β -HMX,自制;乙腈、异丙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;均聚叠氮缩水甘油醚(HGAP),自制, $M_n=3000\sim 4000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;硝化甘油/1,2,4-丁三醇三硝酸酯混合物(NG/BTTN)(质量比1:1),自制,阿贝尔实验 $>60\text{ min}$;缩二脲三异氰酸酯(N-100),黎明化工研究院,纯度 $\geq 99.9\%$;高氯酸铵(AP),大连北方氯酸钾厂,纯度 $\geq 99.9\%$;铝粉(Al),鞍钢实业微细铝粉有限公司,活性铝含量 $>97.5\%$ 。

超高效混合机,自制。电机最高转速 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,最大加速度 100 g (加速度信号数据自动采集),共振频率 60 Hz (频率可调)。

德国Bruker公司Equinox55型傅里叶变换红外光谱仪;日本电子公司JSM-6360LV型冷场发射扫描电子显微镜;Elementar公司Vario EL III型元素分析仪;WJ-1型摆式摩擦感度仪;WL-1型机械撞击感度仪;德国Bruker Axs公司D8 ADVANCE型X射线衍射仪;日本理学8088型热分析仪。

2.2 试验方法

红外光谱分析(FT-IR),采用KBr压片法,在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 内扫描,分辨率为 4 cm^{-1} 。

扫描电镜分析测试条件:电压 30 kV 。元素分析测试条件:炉温 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 。

摩擦感度,按照GJB772A-1997《炸药试验方法》方法602.1的规定,测定其爆炸百分数,药量约 20 mg ,摆锤质量为 1.5 kg ,压强 2.5 MPa ,摆角 66° ,环境温度 $21\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 46% 。

撞击感度,按照GJB 772A-1997《炸药试验方法》方法601.2的规定测定其50%发火所需要的能量,药量约 30 mg ,锤重 2 kg ,温度 $23\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 48% 。

X射线粉末衍射(XRD),扫描范围 $5^\circ\sim 50^\circ$,扫描速度 $6^\circ/\text{min}$,步长 0.02° ,Cu靶,管压 40 kV ,管流 40 mA 。

DSC分析,按照GJB772A-1997《炸药试验方法》方法502.1,气氛 N_2 ,升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,气体流量

$40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,温度 $10\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$,试样量约 0.7 mg ,置于敞口铝坩埚中测量。

2.3 实验制备过程

将 4.38 g 原料 ϵ -CL-20和 1.48 g 原料 β -HMX(CL-20与HMX的摩尔比为2:1)加入特制不锈钢反应容器中,20%强度预混 5 min ,然后加入乙腈/异丙醇(体积比1:1)的混合溶液 2.0 mL ,将反应容器在超高效混合条件下采用 70 g 的加速度、 60 Hz 的频率混合反应 $5, 15, 30, 45, 60\text{ min}$ 。 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 2 h ,制备得到CL-20/HMX白色粉末状产品。

注意:尽管本研究在制备该化合物过程中没有遇到任何问题,但在处理这种高能材料时,应确保设备接地良好,并使用标准安全预防措施(皮手套、面罩和耳塞)。

3 结果与讨论

3.1 X射线粉末衍射分析(XRD)

采用X射线粉末衍射测试对原料 ϵ -CL-20、原料 β -HMX、不同超高效混合时间的CL-20/HMX样品,摩尔比2:1的 ϵ -CL-20、 β -HMX物理混合物进行物相分析,并将超高效混合 30 min 制备的CL-20/HMX样品与由CL-20/HMX共晶的单晶衍射实验数据(CCDC:875458)^[9]计算出的XRD图谱进行对照,结果如图1所示。

从图1a可以看出,原料 ϵ -CL-20的主要特征峰的位置在 $10.736^\circ, 12.596^\circ, 12.831^\circ, 13.839^\circ, 15.701^\circ, 16.321^\circ, 25.811^\circ, 27.862^\circ, 28.487^\circ, 30.361^\circ$ 处等,原料 β -HMX的主要特征峰的位置在 $14.766^\circ, 16.139^\circ, 18.380^\circ, 20.635^\circ, 22.252^\circ, 23.150^\circ, 26.245^\circ, 27.359^\circ, 28.120^\circ, 29.736^\circ, 31.978^\circ, 37.221^\circ, 41.337^\circ$ 处等,摩尔比2:1的物理混合物的衍射图为两种原材料衍射峰的简单叠加。

由图1b可以发现,超高效混合技术制备的CL-20/HMX共晶的衍射峰明显区别于相同摩尔比的物理混合物的衍射峰。当超高效混合 5 min 时,CL-20/HMX样品的衍射图谱在 2θ 为 $11.558^\circ, 13.264^\circ, 18.601^\circ, 24.474^\circ, 33.785^\circ, 36.269^\circ$ 处出现新的衍射峰,这些新衍射峰的位置与文献[9]报道的CL-20/HMX共晶的衍射峰的位置一致,表明超高效混合 5 min 时原料即开始发生部分转化;此外样品的衍射图谱还在 2θ 为 $12.032^\circ, 24.972^\circ$ 处出现新的衍射峰,对应于 α -CL-20的衍射峰(CCDC117776)^[20]。当混合 15 min 时,原料 ϵ -CL-20在 2θ 为 $12.596^\circ, 13.839^\circ$ 处的较强衍射峰

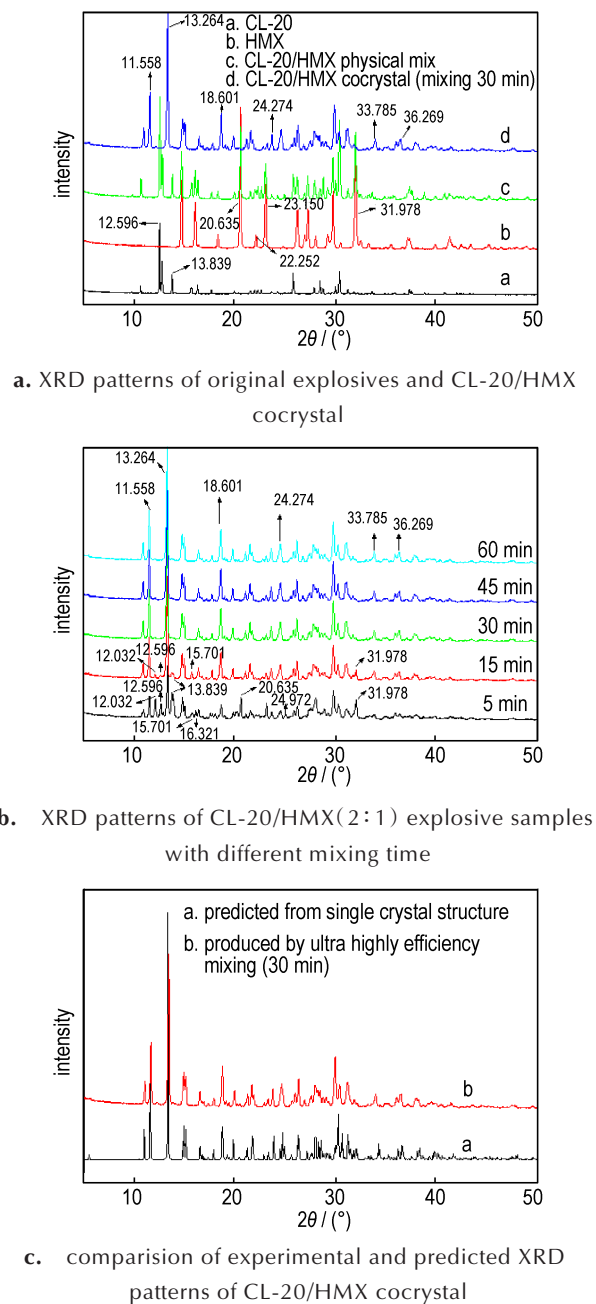


图1 炸药样品的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of explosive samples

和原料 β -HMX在 2θ 为 20.635° 、 31.978° 处的较强衍射峰相比于混合5 min时有所减弱,并且在混合30 min时完全消失;此外 α -CL-20在 2θ 为 24.972° 处的衍射峰在混合15 min时完全消失,在 2θ 为 12.032° 处的衍射峰在混合15 min时明显减弱,在混合30 min时完全消失。当混合时间到达30 min后,CL-20/HMX样品的衍射峰的位置基本没有变化,将超高效混合30 min制备的CL-20/HMX样品与通过CL-20/HMX共晶的单晶衍射实验数据(CCDC875458)^[9]计

算出的XRD图谱进行对照(图1c),两个图谱基本吻合。表明超高效混合过程中,摩尔比2:1的 ϵ -CL-20、 β -HMX混合物在机械能的作用下,部分 ϵ -CL-20发生了 ϵ -CL-20 \rightarrow α -CL-20相变,之后 ϵ -CL-20、 α -CL-20与 β -HMX在30 min后全部转化为CL-20/HMX共晶,超高效混合30 min后共晶转化率即可达到最高。

根据XRD图谱,采用内标法^[21-22]对超高效混合30 min制备的CL-20/HMX共晶进行定量分析,超高效混合30 min制备的CL-20/HMX共晶的纯度为92.6%。表明超高效混合技术可安全、高效的制备高纯度CL-20/HMX共晶。

3.2 晶体形貌和粒度分析

对原料 ϵ -CL-20、原料 β -HMX及不同超高效混合时间的CL-20/HMX样品进行扫描电镜测试。结果见图2、图3。

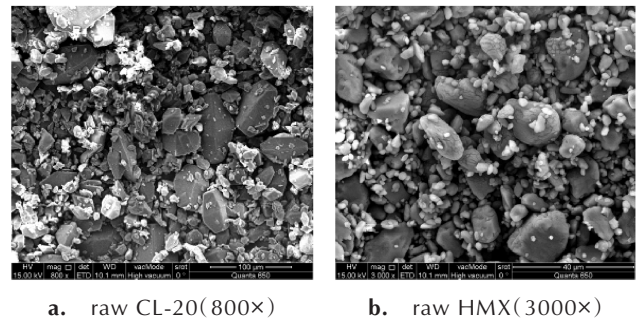


图2 炸药原料的扫描电镜照片

Fig.2 SEM photographs of the original explosive samples

由图2可知,原料 ϵ -CL-20颗粒呈棱形,表面粗糙、棱角分明、颗粒大小不均、粒径为 $10\sim 120\ \mu\text{m}$ 。原料 β -HMX的形貌呈不规则块状,表面有裂纹、粒径为 $2\sim 30\ \mu\text{m}$ 且颗粒大小不均。从图3可以看出,超高效混合5 min时,颗粒为大小不均、形貌不一的块状及棒状结构,表面不光滑,粒径为 $10\sim 100\ \mu\text{m}$;随着混合时间的增加,颗粒粒径逐渐减小且趋于均匀化,混合15 min时,绝大多数为约 $10\ \mu\text{m}$ 的块状颗粒,棱角大部分被消除但表面仍然不光滑;混合30 min后,炸药的大小和形貌基本没有发生变化,为大小均匀,粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的规则块状颗粒且表面光滑无毛刺。

3.3 红外及元素分析

对原料 ϵ -CL-20、原料 β -HMX、CL-20/HMX共晶(超高效混合30 min)进行红外测试,结果如图4所示。从图4可以看出,相对于原料 ϵ -CL-20、原料 β -HMX,CL-20/HMX共晶的红外吸收光谱相似,但大部分红外吸收峰位置都发生了偏移。如:原料 β -HMX的C—H伸

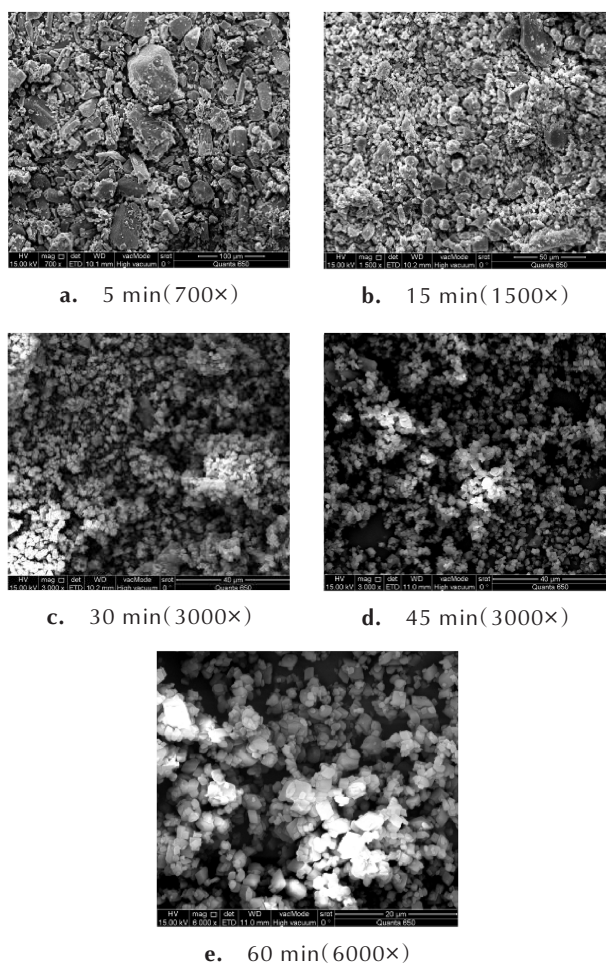


图3 不同超高效混合时间CL-20/HMX样品的扫描电镜照片
Fig.3 SEM photographs of CL-20/HMX explosive samples with different mixing time

缩振动在 3036.2 cm^{-1} , 在CL-20/HMX共晶的谱图中, 该峰位置偏移至 3032.6 cm^{-1} ; 原料 ϵ -CL-20的—NO₂非对称伸缩振动在 $1632.3, 1607.6, 1589.4, 1567.8\text{ cm}^{-1}$, 在CL-20/HMX共晶的谱图中 1632.3 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 其余分别偏移至 $1602.3, 1577.8, 1525.5\text{ cm}^{-1}$; 原料 ϵ -CL-20的—NO₂对称伸缩振动在 $1384.1, 1329.5, 1285.6\text{ cm}^{-1}$, 在CL-20/HMX共晶的谱图中, 这些峰分别偏移至 $1394.9, 1333.9, 1296.5\text{ cm}^{-1}$ 。红外吸收光谱图中吸收峰位置发生偏移的原因是由于CL-20的—NO₂和HMX的—CH₂—之间形成了C—H…O氢键。

对超高效混合30 min制备的CL-20/HMX共晶进行元素分析, 理论值: C (16.38%), H (1.71%), N (38.23%); 实测值: C (16.98%), H (1.90%), N (38.26%); 实测值与理论值具有较好的一致性, 进一步证明了共晶中CL-20与HMX的摩尔比为2:1。

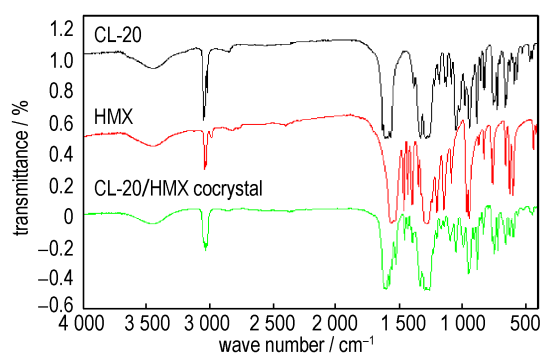


图4 各样品的红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of explosive samples

3.4 差示扫描量热分析(DSC)

采用差示扫描量热仪对原料 ϵ -CL-20、原料 β -HMX、CL-20/HMX共晶(超高效混合30 min)和2:1摩尔比的 ϵ -CL-20、 β -HMX物理混合物进行测试, 结果如图5所示。

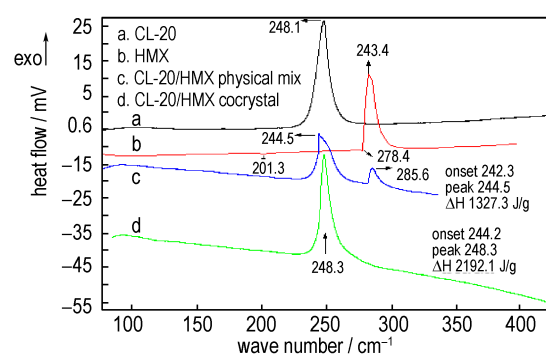


图5 各样品的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of explosive samples

从图5可以看出, CL-20/HMX共晶的DSC曲线明显区别于摩尔比2:1的CL-20、HMX物理混合物, 摩尔比2:1的CL-20、HMX物理混合物的DSC曲线有两个放热分解峰($244.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $285.6\text{ }^{\circ}\text{C}$), CL-20/HMX共晶的DSC曲线上HMX的熔点峰($278.4\text{ }^{\circ}\text{C}$)消失, 出现一个新的放热分解峰, 其放热峰温为 $248.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 略高于CL-20的最大分解峰温($248.1\text{ }^{\circ}\text{C}$), 与HMX的最大分解峰温($283.4\text{ }^{\circ}\text{C}$)完全不同, 共晶在加热过程中没有发生相转变。CL-20/HMX共晶的起始分解温度($244.2\text{ }^{\circ}\text{C}$)略高于2:1摩尔比的CL-20、HMX物理混合物($242.3\text{ }^{\circ}\text{C}$), 并且共晶的分解热量($2192.1\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)显著高于相同摩尔比的物理混合物($1327.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), 该测试结果与文献[23]一致, 这可能是因为共晶结构中CL-20与HMX之间存在强的非键作用(氢键和强的范德华力)导致的^[23]。

3.5 感度分析

对原料 ϵ -CL-20、原料 β -HMX 及采用超高效混合 30 min 制备的 CL-20/HMX 共晶分别进行了摩擦感度和撞击感度测试, 平行测定两次。测试结果列于表 1。

表 1 炸药样品的机械感度

Table 1 The mechanical sensitivity of explosive samples

samples	$P / \%$	H_{50} / cm
ϵ -CL-20	100	19.3
β -HMX	28	36.4
ultra fine CL-20/HMX cocrystal	84	47.9

Note: P is the explosion probability of friction. H_{50} is the drop height of impact.

由表 1 可知, 采用超高效混合技术制备的 CL-20/HMX 共晶的摩擦感度略低于 CL-20, 爆炸百分数比原料 CL-20 降低了 16%。CL-20/HMX 共晶的特性落高比原料 CL-20 高了 28.6 cm, 比原料 HMX 高了 11.5 cm。这是因为 CL-20 与 HMX 通过非共价键作用形成共晶, 共晶结构中短的氢键能有效降低感度。

炸药晶体的粒度和表面形貌对其撞击感度和摩擦感度均有一定的影响, 采用超高效混合技术制备的 CL-20/HMX 共晶粒径较小 (小于 1 μm), 晶体形貌规则且表面圆滑无明显尖锐棱角, 分布均匀 (图 3), 这些都是感度降低的内在原因。

表 2 混合体系的 DSC 测试结果

Table 2 Parameters of DSC curves for various mixtures

mixed systems	$T_p^1 / ^\circ\text{C}$	$T_p^2 / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$		compatibility
			CL-20/HMX cocrystal	other component	
CL-20/HMX	248.3				
HGAP	256.5				
(CL-20/HMX)/HGAP		222.1/254.2	-26.2	-2.3	incompatible
NG/BTTN	204.4				
(CL-20/HMX)/(NG/BTTN)		223.1/250.6	2.3	18.7	compatible
N-100	293.5				
(CL-20/HMX)/N-100		211.8/234.6	-36.5	-58.9	incompatible
AP	298.9, 374.2, 424.2				
(CL-20/HMX cocrystal)/AP		247.8/313.0, 357.9, 365.9	-0.5	14.1	compatible
Al	660.0				
(CL-20/HMX)/Al		246.4/660.0	-1.9	0.0	compatible

Note: T_p^1 denotes the peak temperature of single system. T_p^2 denotes the peak temperature of mixed system, $\Delta T_p = T_p^2 - T_p^1$.

3.6 相容性分析

采用差示扫描量热法 (DSC) 研究超细 CL-20/HMX 共晶与推进剂常用组分均聚叠氮缩水甘油醚 (HGAP)、硝化甘油/1, 2, 4-丁三醇三硝酸酯混合物 (NG/BTTN)、缩二脲三异氰酸酯 (N-100)、高氯酸铵 (AP)、铝粉 (Al) 的相容性, CL-20/HMX 共晶与推进剂各组分质量比为 1:1, 混合均匀后进行 DSC 测试, 各样品的 DSC 曲线如图 6 所示。

根据 DSC 方法评估相容性的判据, 通过 CL-20/HMX 共晶和各组分混合体系与 CL-20/HMX 共晶的分解峰温的改变量 $\Delta T_p (T_p^2 - T_p^1)$ 为判据 (以峰温降低值计): $\Delta T_p = -2 \sim 0 ^\circ\text{C}$, 混合体系相容; $\Delta T_p = -5 \sim -3 ^\circ\text{C}$, 混合体系轻微敏感, 可短期使用; $\Delta T_p = -15 \sim -6 ^\circ\text{C}$, 混合体系敏感, 最好不用; $\Delta T_p < -15 ^\circ\text{C}$, 混合体系危险, 禁止使用^[24-25]。

由表 2 可知, CL-20/HMX 共晶与 NG/BTTN、AP、Al 的相容性较好, CL-20/HMX 共晶与 HGAP、N-100 的相容性差。其中, CL-20/HMX 共晶与 NG/BTTN 混合体系的分解峰温比 CL-20/HMX 共晶分解峰温提高了 2.3 $^\circ\text{C}$, CL-20/HMX 共晶与 AP 混合体系、CL-20/HMX 共晶与 Al 混合体系的分解峰温分别比 CL-20/HMX 共晶分解峰温降低了 0.5 $^\circ\text{C}$ 和 1.9 $^\circ\text{C}$ 。但 CL-20/HMX 共晶与 HGAP 混合体系、CL-20/HMX 共晶与 N-100 混合体系的分解峰温分别比 CL-20/HMX 共晶的分解峰温低了 26.2 $^\circ\text{C}$ 和 36.5 $^\circ\text{C}$, 表明 HGAP、N-100 对 CL-20/HMX 共晶的分解具有促进作用, 使其分解温度提前。

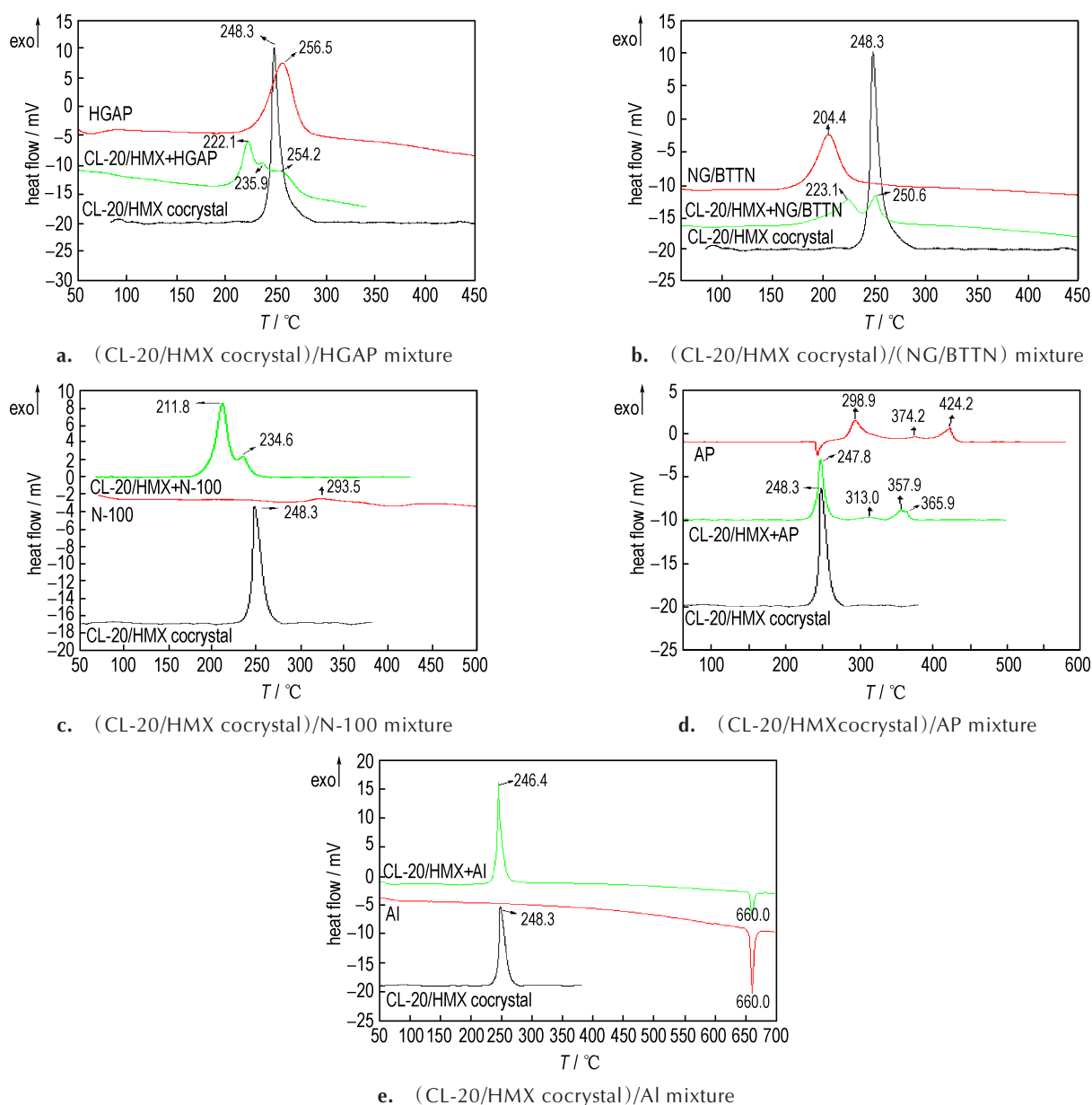


图6 CL-20/HMX共晶和推进剂组分混合体系的DSC曲线

Fig.6 DSC curves for mixed systems of CL-20/HMX cocrystal with various components of propellant

需要注意的是,热分析法判断材料的相容性具有速度快、时间短的优点,常用作快速筛选试验。但该方法实验温度较高,太偏离实际使用温度和贮存温度。因此判断混合体系不相容时,需进一步采用其他方法进行综合评估^[26]。

4 结论

(1) 采用超高效混合技术混合 30 min 制备出纯度为 92.6% 的超细 CL-20/HMX 共晶,产品形状较规则,主要呈块状,表面光滑无毛刺,粒径小于 1 μm 且粒度分布均匀。

(2) XRD 测试结果表明,采用超高效混合技术混合 30 min 制备的超细 CL-20/HMX 共晶的衍射谱图与通过其单晶衍射实验数据计算出的 XRD 图谱基本吻合,证实了该方法可高效制备高纯度 CL-20/HMX 共晶。DSC 测试结果表明 CL-20/HMX 共晶的 DSC 曲线上只有一个放热分解峰,其放热峰温为 248.3 $^{\circ}\text{C}$ 。并且共晶的分解热(2192.1 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)显著高于相同摩尔比的物理混合物(1327.3 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)。共晶的形成赋予了 CL-20/HMX 共晶新的热分解特性。红外测试结果表明 CL-20/HMX 共晶中存在 $-\text{NO}_2$ (CL-20) 和 $-\text{CH}_2-$ (HMX) 相互作用形成的分子间氢键 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 。

(3) 制备的超细 CL-20/HMX 共晶的摩擦感度略低于 CL-20, 爆炸百分数比原料 CL-20 降低了 16%。特性落高比原料 CL-20 高了 28.6 cm, 比原料 HMX 高了 11.5 cm。CL-20 与 HMX 形成超细共晶后安全性能更高。

(4) 采用 DSC 法研究超细 CL-20/HMX 共晶与推进剂常用组分的相容性发现, 超细 CL-20/HMX 共晶与 NG/BTTN、AP、Al 的相容性较好, 与 HGAP、N-100 不相容。

参考文献:

- [1] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material-functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angewandte Chemie Int Edit*, 2011, 50(38): 8960-8963.
- [2] Shen J P, Duan X H, Luo Q P, et al. Preparation and characterization of a novel cocrystal Explosive [J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11, 1759-1765.
- [3] Yang Z, Li H, Zhou X, et al. Characterization and properties of a novel energetic - energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155-5158.
- [4] Zhang H, Guo C, Wang X, et al. Five energetic cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and π -stacking interactions [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(2): 679-687.
- [5] Yang Z W, Li H Z, Huang H, et al. Preparation and performance of a HNIW/TNT cocrystal explosive [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2013, 38: 495-501.
- [6] Vuppluri V S, Samuels P J, Caflin K C, et al. Detonation performance characterization of a novel CL-20 cocrystal using microwave interferometry [J]. *Propellants, Explos Pyrotech*, 2017, 42: 1-11.
- [7] 陈杰, 段晓惠, 裴重华. HMX/AP 共晶的制备与表征 [J]. *含能材料*, 2013, 21(4): 409-413.
CHEN Jie, DUAN Xiao-hui, PEI Chong-hua. Preparation and characterization of HMX/AP co-crystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 409-413.
- [8] 王灏静, 马媛, 李洪珍, 等. ADN/18C6 共晶制备与表征 [J]. *含能材料*, 2018, 26(6): 545-548.
WANG Hao-jing, MA Yuan, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of ADN/18C6 co-crystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6): 545-548.
- [9] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: A 2:1 cocrystal of CL-20:HMX [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311-4314.
- [10] 曾贵玉, 郁卫飞, 聂福德, 等. 超细炸药粉体性能及其应用研究进展 [J]. *含能材料*, 2005, 13(5): 349-352.
ZENG Gui-yu, YU Wei-fei, NIE Fu-de, et al. Review on properties of ultrafine explosives powder and its application [J]. *Chinese Journal of Energetic Material (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 349-352.
- [11] 刘志建. 超细材料与超细炸药技术 [J]. *火炸药学报*, 1995, 17(4): 37-40.
LIU Zhi-jian. The ultrafine materials and the technology of ultrafine explosives [J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 1995, 17(4): 37-40.
- [12] 曾贵玉, 聂福德, 杨志剑, 等. 微纳米含能材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2015.
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, YANG Zhi-jian, et al. *Micro-nano energetic materials* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015.
- [13] Spitzer D, Risse B, Schnell F, et al. Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6575.
- [14] GAO B, WANG D J, ZHANG J, et al. Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(47): 19969-19974.
- [15] Qiu H, Patel R B, Damavarapu R S, et al. Nanoscale 2CL-20-HMX high explosive cocrystal synthesized by bead milling [J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17(22): 4080-4083.
- [16] An C W, Li H Q, Ye B Y, et al. Nano-CL-20/HMX cocrystal explosive for significantly reduced mechanical sensitivity [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 1-7.
- [17] 陆志猛, 王青松, 孙涛, 等. 一种激振力调节装置 [P]. 中国, ZL201610320658.X, 2018-03-13.
LU Zhi-meng, WANG Qing-song, SUN Tao, et al. A vibration force regulating device [P]. China, ZL201610320658.X, 2018-03-13.
- [18] 陆志猛, 孙涛, 王青松, 等. 基于三自由度共振系统的声波混合装置 [P]. 中国, ZL201610320677.2, 2018-07-13.
LU Zhi-meng, SUN Tao, WANG Qing-song, et al. Acoustic wave mixing device based on three-degree-of-freedom resonance system [P]. China, ZL201610320677.2, 2018-07-13.
- [19] 陆志猛, 孙涛, 左军涛, 等. 混合机 [P]. 中国, ZL201830434794.1, 2019-01-04.
LU Zhi-meng, SUN Tao, ZUO Jun-tao, et al. Mixer [P]. China, ZL201830434794.1, 2019-01-04.
- [20] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11793-11812.
- [21] Sun S H, Zhang H B, Liu Y, et al. Transitions from separately crystallized CL-20 and HMX to CL-20/HMX cocrystal based on solvent media [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18: 77-84.
- [22] 周玉. 材料分析方法 [M]. 第三版. 北京: 机械工业出版社, 2011: 49-50.
ZHOU Yu. *Analyses method of materials* [M]. The Third Edition. Beijing Machine Industry Press, 2011: 49-50.
- [23] Anderson S R, am Ende D J, Salan J S, et al. Preparation of an energetic - energetic cocrystal using resonant acoustic mixing [J]. *Propellants, Explos Pyrotech*, 2014, 39: 637-640.
- [24] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
LIU Zi-ru. *Thermal analyses for energetic materials* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [25] 张伟, 刘运飞, 谢五喜, 等. 热分析法研究 AlH₃ 与固体推进剂组分的相容性 [J]. *火炸药学报*, 2015, 38(1): 41-46.
ZHANG Wei, LIU Yun-fei, XIE Wu-xi, et al. Study on compatibility of AlH₃ with compositions of solid propellant by thermal analysis method [J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2015, 38(1): 41-46.
- [26] 严启龙. 浅谈固体推进剂燃烧催化剂的评判标准 [J]. *含能材料*, 2019, 27(4): 266-269.
YAN Qi-long. A brief talk on the criteria of solid propellant combustion catalyst [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(4): 266-269.

Preparation, Characterization of Ultrafine CL-20/HMX Cocrystal Explosive and Its Compatibility With the Components of Propellants

REN Xiao-ting^{1,2}, LU Yan-hua^{1,2}, LU Zhi-meng³, WANG Qing-song³, HE Jin-xuan^{1,2}, DING Ning²

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China; 3. Hubei Hangpeng Chemical Power Technology Co., Ltd, Xiangyang 441003, China)

Abstract: Ultrafine hexanitrohexaazaisowurtzitane/cyclotetramethylene tetranitramine (CL - 20/HMX) cocrystal explosive was prepared by ultra-highly efficient mixing method. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry were utilized to determine whether the cocrystal explosive was prepared. The crystal morphology, particle size, sensitivity of cocrystal explosive were characterized. The prepared samples were regular block-like ultrafine CL-20/HMX cocrystal explosives with uniform particle size of less than 1 μm , which appeared new stronger diffraction peaks at 11.558°, 13.264°, 18.601°, 24.474°, 33.785°, 36.269°. The purity of the CL-20/HMX cocrystal explosive was 92.6%. The thermal decomposition process of cocrystal explosives had only one exothermic decomposition stage with peak temperatures of 248.3 °C. The enthalpy for the exothermic decomposition of the cocrystal (2912.1 J·g⁻¹) was remarkable higher than that of the physical mixture of CL-20 and HMX (1327.3 J·g⁻¹). According to GJB772A-1997《The explosive test method》, the friction sensitivity of CL-20/HMX cocrystal explosive was 84%, which was decreased by 16% compared with original CL-20, the characteristic height of the cocrystal was increased by 28.6 cm and 11.5 cm compared with original CL-20 and HMX, respectively. The compatibility of CL-20/HMX cocrystal with components of solid propellant, including hydroxyl-terminated glycidylazide polymer (HGAP), nitroglycerin/1,2,4-butanetriol trinitrate (NG/BTTN), triisocyanate (N-100), ammonium perchlorate (AP), aluminum powder (Al powder) were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The CL-20/HMX cocrystal was compatible with NG/BTTN, AP and Al powder, while incompatible with HGAP, N-100.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitane/cyclotetramethylene tetranitramine (CL - 20/HMX); cocrystal; ultra highly efficiency mixing method; sensitivity; exothermic decomposition; compatibility

CLC number: TJ55;V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019127

(责编: 张琪)