

文章编号: 1006-9941(2024)10-1040-09

CL-20@PCHA 复合粒子的制备及性能

文艺蒙, 茆俊卿, 马宋雨辰, 狄阳, 刘涛, 刘杰

(南京理工大学 国家超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094)

摘要: 多晶型六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)在推进剂体系中因与添加剂接触或环境条件(温度或压力)改变,晶型易发生转变形成混合晶型,导致推进剂结构损伤,性能降低。为阻止溶剂与CL-20的接触,抑制CL-20晶型转变,研究将基于己二胺(HMDA)与邻苯二酚(CCh)氧化自聚合反应生成聚酚胺(PCHA)薄膜,采用水悬浮法在温和的条件下对CL-20炸药晶体进行表面修饰,通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、拉曼光谱仪(RAMAN)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)等对表面改性颗粒的形貌结构、包覆物含量、热稳定性及其在乙二醇溶液中的稳定性进行研究。结果表明,HMDA与CCh在温和条件下可对CL-20晶体表面进行修饰,并形成一层致密的PCHA包覆层;溶解称重法和高效液相色谱法(HPLC)测得PCHA包覆物含量约为1%;PCHA包覆将晶型转变温度和热分解温度分别提升了16 °C和7 °C,通过Kissinger法计算不同升温速率下的热分解活化能 E_a ,发现CL-20@PCHA的活化能较CL-20提高了约8 kJ·mol⁻¹,热稳定性得到较大提升;XRD测试结果表明PCHA薄膜可以有效阻隔溶剂与CL-20的接触,减缓CL-20在溶剂中的溶解速率,可有效抑制CL-20的晶型转变。

关键词: 聚酚胺(PCHA);六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);晶型转变;热稳定性

中图分类号: TJ55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023200

0 引言

高能量密度材料(HEDM)是由高能量密度化合物(HEDC)、氧化剂、可燃剂、黏结剂以及其他添加剂构成的高能组合物,可用作各类武器的推进剂、发射药、炸药及火工品药剂。目前最具有应用前景的HEDC是1987年由美国首先合成的笼状结构六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[1]。

CL-20含有六个桥氮原子且每个氮原子上都有连有一个硝基,因为硝基的空间取向不同,结晶晶格的堆积方式及晶胞内分子数不同,导致CL-20存在多种晶型^[1-2]。CL-20在常温常压下稳定存在 α 、 β 、 γ 及 ε 4种晶型,其中 ε -CL-20的密度最大,约为2.04 g·cm⁻³,热稳定性最好,感度也最低,在武器装备中应用最为广

泛。 ε -CL-20应用于推进剂体系中时,会因为与添加剂接触或环境条件(温度或压力)的改变,发生晶型转变而降低密度,使推进剂整个体系的体积膨胀并产生裂纹,该缺陷裂纹可作为爆炸热点并敏化推进剂^[3-6]。

虽然 ε -CL-20的晶型转变也受温度、压力等其他外界环境变化的诸多因素影响,但 ε -CL-20在实际应用中所涉及的情况大多属于工艺助剂对其有一定的溶解性,徐金江等^[7]采用原位X-射线粉末衍射(原位XRD)技术探究了几种添加剂在HTPB基黏结体系中对CL-20的晶型转变的影响规律,发现HTPB和甲苯二异氰酸酯(TDI)等一定程度上可以通过包覆CL-20进而对晶型转变产生抑制作用,其他添加剂在高温环境中会对CL-20的溶解-晶型转变有一定的促进作用。为探寻其晶型转变机理,牛诗尧等^[8]基于Ostwald和溶液介导相变机理从热力学角度定性地解释了CL-20转晶的驱动力和方向,同时结合分子动力学研究(MD)从分子运动角度解释CL-20的转晶规律。Liang等^[9]通过热相显微镜、原位XRD、MD和XRD精修等手段提出 ε -CL-20晶型到 γ -晶型的晶型转变有3个阶段:第一阶段是在缺陷处的随机形核;第二阶段是晶体

收稿日期: 2023-09-14; 修回日期: 2023-11-15

网络出版日期: 2024-01-25

作者简介: 文艺蒙(1999-),女,硕士,主要从事含能材料研究。
e-mail: Wenyimeng202106@163.com

通信联系人: 刘杰(1987-),男,博士,副教授,主要从事固体推进剂及含能材料研究。e-mail: jie_liu_njust@126.com

引用本文: 文艺蒙, 茆俊卿, 马宋雨辰, 等. CL-20@PCHA 复合粒子的制备及性能[J]. 含能材料, 2024, 32(10):1040-1048.

WEN Yi-meng, MAO Jun-qing, MA Song-yu-chen, et al. Preparation and Properties of CL-20@PCHA Composite Particles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(10):1040-1048.

生长;第三阶段是新成核位点的形成,指出 CL-20 的固相转变与晶体中缺陷含量有关^[10]。

若 CL-20 的晶型转变与晶体缺陷有关,则可以有针对性地对其进行外部缺陷填充,对 CL-20 表面进行包覆改性^[10]。杨学林等^[11]采用聚多巴胺(PDA)生物活性材料的氧化自聚合反应,对 CL-20 和 FOX-7 晶体炸药进行改性,形成了很好的包覆层。类似的聚酰胺薄膜(PCHA)也是基于仿生领域发展而来,PCHA 易在水溶液中沉积到大部分物体表面,生成耐用的纳米级涂层,相较于 PDA 其制备条件更温和、成本更低、流程更简单,后续易进行化学和物理改性。这种物质的发现是因为 Lee 等^[12]观察贻贝对几乎所有类型的无机和有机表面有强烈附着力,通过后续研究发现贻贝足蛋白质的氨基酸组成富含儿茶酚和胺基,这些基团与底物形成强烈的共价和非共价相互作用黏附在物体表面^[13-14],形成坚固广谱的黏附纳米层。

由于己二胺(HMDA)和邻苯二酚(CCh)在水溶液中可以发生氧化自聚合形成 PCHA 薄膜^[13-14],为此,研究采用 PCHA 对 CL-20 表面进行修饰改性,探究能否通过晶体颗粒(CL-20@PCHA)表面的包覆层阻隔 CL-20 与外界环境的接触,建造“绝缘体”,减缓应用中 CL-20 被溶剂溶解的速率,抑制缺陷处晶型转变的发生以及晶型转变在 CL-20 表面的蔓延。研究同时采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)、高效液相色谱(HPLC)等分析了包覆前后 CL-20 表面性质变化及包覆物 PCHA 的含量;根据 TG-DSC 的测试结果分析得到试样转晶峰温和热分解峰温的变化情况,研究 PCHA 包覆对 CL-20 炸药热稳定性的影响;选用乙二醇为溶剂,XRD 和光学显微镜为检测手段,探究 PCHA 对 CL-20 包覆后,CL-20 的晶型变化情况。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:CL-20 原料为 ε 晶型,辽宁庆阳特种化工有限公司;邻苯二酚,己二胺,十二烷基磺酸钠,阿拉丁试剂(上海)有限公司;乙二醇,麦克林试剂;去离子水。所有试剂均为分析级,无需进一步纯化即可使用。

仪器:日本 Hitachi Regulus 8100 场发射扫描电镜,测试电压 5 kV;美国 BRUKER 公司 Bruker-AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪(测试条件:扫描角度 2θ 的

范围从 5° 到 50° ,步长为 $0.02^\circ/0.1$ s);美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 型傅立叶红外光谱仪;英国雷尼绍 INVIA 型显微共聚焦拉曼光谱仪;美国 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪;美国 TA Instruments SDT Q600 型差热热重联用仪;日本 Olympus 公司 BX53M 型光学显微镜;日本岛津 LC-20AB 高效液相色谱仪 HPLC(测试条件^[15]:色谱柱:InertSustain C18 5UM 250*4.6 mm;流动相:甲醇-水 50/50 (V/V);流速: $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量: $20 \mu\text{L}$;柱温为室温)。

1.2 实验过程

1.2.1 CL-20@PCHA 核壳结构复合材料的制备

将一定质量的 CL-20 加入烧瓶中并加入适量去离子水, 40°C 恒温搅拌,加入分散剂(十二烷基苯磺酸钠),搅拌 10 min,使之形成水浆液。加入质量相对于 CL-20 质量的百分之五的邻苯二酚,待邻苯二酚溶解后,加入等量的己二胺, 500 rpm 搅拌 6 h。将得到的水浆液抽滤,并用蒸馏水多次洗涤样品。在 50°C 水浴烘箱中干燥得到固体样品。CL-20@PCHA 复合材料制备流程图如图 1 所示。

1.2.2 包覆物 PCHA 含量的表征

称量质量为 m_1 的 CL-20@PCHA,将其完全溶解于 5 mL 的乙酸乙酯中得溶液 A,准备一张滤纸放于烘箱中(50°C , 6 h)烘干称量得质量 m_2 ,将溶液 A 进行抽滤,PCHA 则粘附于滤纸上,取出滤纸烘干(60°C , 6 h),得质量 m_3 ,由公式(1)计算出包覆物 PCHA 含量为 $\bar{\omega}$,上述步骤重复三次计算出平均值 $\bar{\omega}$ 。

$$\bar{\omega} = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.3 CL-20@PCHA 复合粒子中 CL-20 含量的 HPLC 检测

准确称取 0.0754 g 的 CL-20,采用乙腈作为溶剂,定容至 100 mL 的容量瓶中,配制浓度为 C_1 的 CL-20 标准溶液 A;准确称取 CL-20@PCHA 0.0781 g,同样采用乙腈作为溶剂,定容至 100 mL 的容量瓶中,得到溶液 B;取溶液 A、B 各 0.5 mL,进样量为 $1 \mu\text{L}$,按已设定的色谱条件进行 HPLC 分析,得到溶液 A 与溶液 B 的峰面积,利用峰面积与质量浓度成正比的关系计算 CL-20@PCHA 复合粒子中 CL-20 的含量 $C_{\text{CL-20}}$ 。

1.2.4 CL-20@PCHA 复合粒子的热性能表征

测试采用美国 TA 公司的 SDT Q600 型热重分析-示差扫描量热(TG-DSC)同步分析仪。测试样品量约 1.0 mg,气氛为氮气,气体流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,采

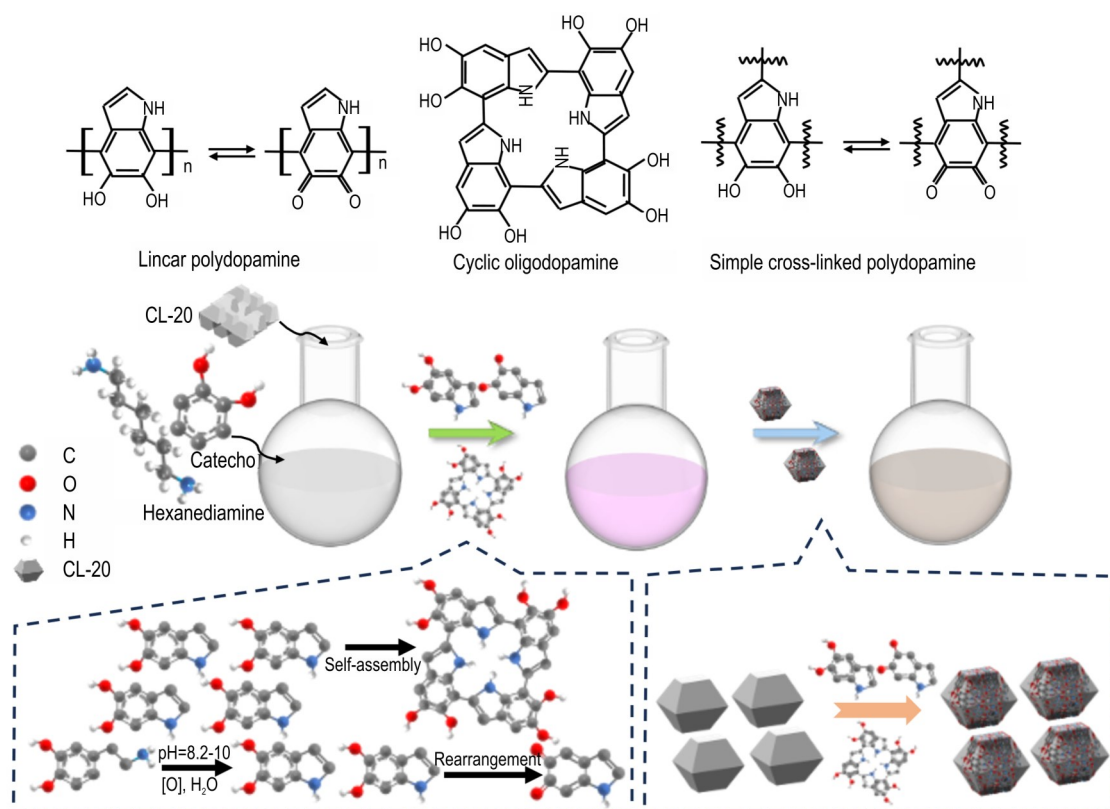


图1 CL-20@PCHA 复合材料的制备示意图

Fig.1 Schematic description of the fabrication of the CL-20@PCHA composite

用氧化铝坩埚,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温,温度范围是 $50\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。复合粒子的热反应动力学分析测试条件为在流速为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气气氛下,以升温速率(β)分别为 $1, 2, 4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围是 $50\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.5 CL-20@PCHA 复合材料的稳定性测试

将 300 mg CL-20 和 CL-20@PCHA 分别均匀混合于 15 g 乙二醇中,放入 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴烘箱,每日取样进行观测,取样时必须让底部固体在乙二醇溶液中均匀分散,通过光学显微镜检测晶体形貌随时间的动态变化,待原料 CL-20 基本转晶完成,洗出固体进行 XRD 测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

实验采用 SEM 对样品进行了形貌表征。原料 CL-20 的形貌如图 2a、2b 所示,复合粒子 CL-20@PCHA 的形貌如图 2c 和 2d 所示。图 2a 可以看出原料 CL-20 的大致形貌为典型的纺锤型 ϵ -CL-20 晶体,其单颗晶体表面形态如图 2b 所示,可以看出 CL-20 晶体表面比较光

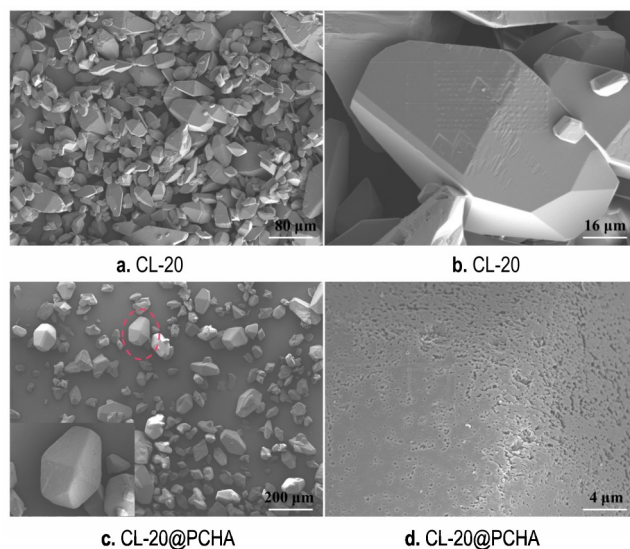


图2 CL-20 原料及 CL-20@PCHA 样品表面的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of raw CL-20 and surfaces of CL-20@PCHA samples

滑,颗粒棱角明显可见;CL-20@PCHA 复合粒子的形貌如图 2c 所示,改性后的粒径和形貌均未发生明显变化,且 CL-20@PCHA 单颗晶体间未出现团聚和粘连的现象,图 2d 为复合粒子表面膜状组织的形貌图,可以

看出 PCHA 在 CL-20 表面成功聚合,复合粒子相对于原料 CL-20 其表面粗糙度有所增加,PCHA 包覆较为致密^[16]。

原料 CL-20 与 CL-20@PCHA 的 Raman 谱图和 FT-IR 谱图如图 3 所示。图 3a 为 Raman 谱图,从图 3a 中可以看出 PCHA@CL-20 复合粒子峰形及峰位置与原料 CL-20 基本一致,但其整体趋势变为斜向上的无定形峰,这可能归因于表面包覆物 PCHA 的影响;图 3b 为 FT-IR 谱图,原料 CL-20 的红外吸收曲线与复合粒子 CL-20@PCHA 的红外吸收曲线近似相同,复合粒子 CL-20@PCHA 在 3035 cm^{-1} 处的振动吸收峰是由于 CL-20 结构中次甲基($-\text{CH}$)基团的伸缩振动所引起的,在 3252 cm^{-1} 出现 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰, 1463 cm^{-1} 出现苯环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰, 1353 cm^{-1} 和 1656 cm^{-1} 处分别出现 $-\text{NH}$ 弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 弯曲振动峰,以上特征峰的存在表明 CCh 与 HMDA 在 CL-20 表面自聚合成功^[13-16]。图 3a 的 Raman 谱图所产生的峰值, $237\sim 397\text{ cm}^{-1}$ 的峰值是由于 ϵ -CL-20 分子的笼环拉伸振动引起的; $557\sim 678\text{ cm}^{-1}$ 中,这一系列峰值是由 $\text{N}-\text{N}$ 的拉伸振动引起的; $773\sim 871\text{ cm}^{-1}$ 归因于 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$

的剪刀弯曲振动和环拉伸振动; $921\sim 1162\text{ cm}^{-1}$ 中,一系列峰值对应于五元环拉伸振动; $1250\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 峰值也归因于 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 对称的拉伸振动, $1550\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 的峰值是由于 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 的反对称拉伸振动引起的,这些典型峰值表明 CL-20 为 ϵ 晶型^[16-17];图 3b 中 CL-20@PCHA 在 1608 、 1590 cm^{-1} 和 1568 cm^{-1} 出现 ϵ -CL-20 的特征吸收峰。HMDA 与 CCh 成功在 CL-20 表面发生自聚合并未对原料的 CL-20 晶型产生影响。改性后样品的一 NNO_2 基团的非对称伸缩振动吸收峰没有发生红移,未形成氢键,表明 PCHA 与 CL-20 之间仅为物理复合,其可推测 PCHA 黏附在 CL-20 表面是因为静电相互作用和范德华力^[17-21]。

为了对包覆在 CL-20 表面的 PCHA 进行含量分析,并进一步研究样品的表面元素组成,采用 XPS 对 CL-20、PCHA 以及 CL-20@PCHA 进行测试,结果如图 4 所示。从单独制备的 PCHA 的分峰拟合的谱图可以看出, $\text{N}1\text{s}$ 谱图 399.28 、 398.39 eV 的信号峰对应于 PCHA 中的 $\text{C}-\text{NH}-\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{C}-\text{N}$ 键,这表明邻苯二酚与己二胺发生了自聚合且被氧化为多醌聚合物 PCHA^[14]。从图 4 中的 XPS 总谱图可以看出 CL-20@PCHA 较 CL-20 表面的 N/C 比略有降低,说明 PCHA 在 CL-20 表面形成了包覆层,且 CL-20@PCHA 的 $\text{N}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的分峰拟合谱图中的新峰均来自于 PCHA,只是各峰面积发生了变化, $\text{N}1\text{s}$ 谱图中的一 NO_2 基团的峰明显减弱,这表明包覆层对晶体具有较好的包覆度,此薄膜结构有利于减少晶体的暴露^[22]。

为探究 PCHA 壳层的含量占比情况,采用溶解称重法和 HPLC 检测两种测试方法进行研究。通过溶解称重法可以得出,当包覆剂的投入比为 CL-20 质量的 5% 时,根据 1.2.2 的实验步骤得到数据烘干后的空白滤纸质量 m_2 ;CL-20@PCHA 复合粒子中的 CL-20 全部溶于乙酸乙酯后,过滤,黏附空壳 PCHA 的空白滤纸质量 m_3 ,溶于乙酸乙酯的 CL-20@PCHA 的总质量为 m_1 ,则可计算出空壳 PCHA 的平均含量 $\bar{\omega}$ 为 0.9855%。HPLC 测试结果如表 1 所示,因为峰面积和质量浓度成正比^[15],经过计算得知 CL-20@PCHA 复合粒子中 CL-20 的质量浓度为 $0.7725\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,实验 1.2.3 中称取的 CL-20@PCHA 复合粒子的质量为 0.0781 g ,通过计算得到 CL-20 的占比为 98.91%,则壳层 PCHA 的占比为 1.09%,与称重法所计算的 PCHA 含量的结果相差不多,两种测试方法均表明 PCHA 的包覆量在 1% 左右。

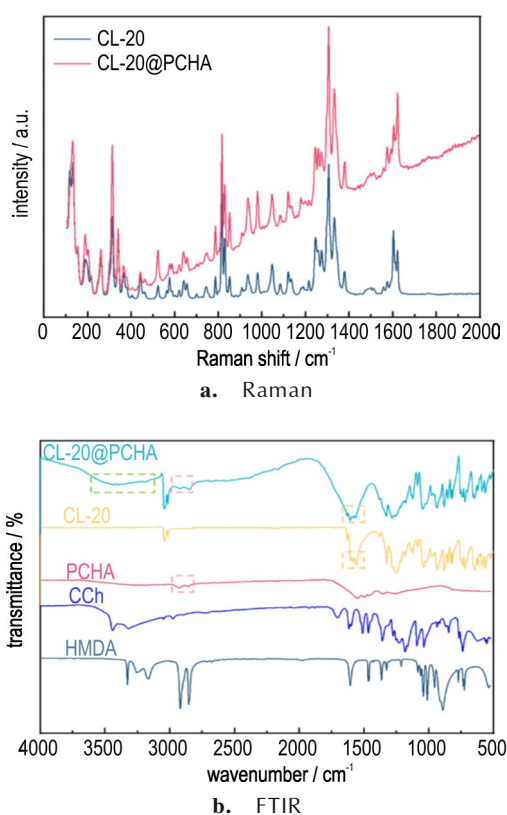


图 3 CL-20 和 CL-20@PCHA 的傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱
Fig. 3 FT-IR spectra and Raman spectra of CL-20 and CL-20@PCHA

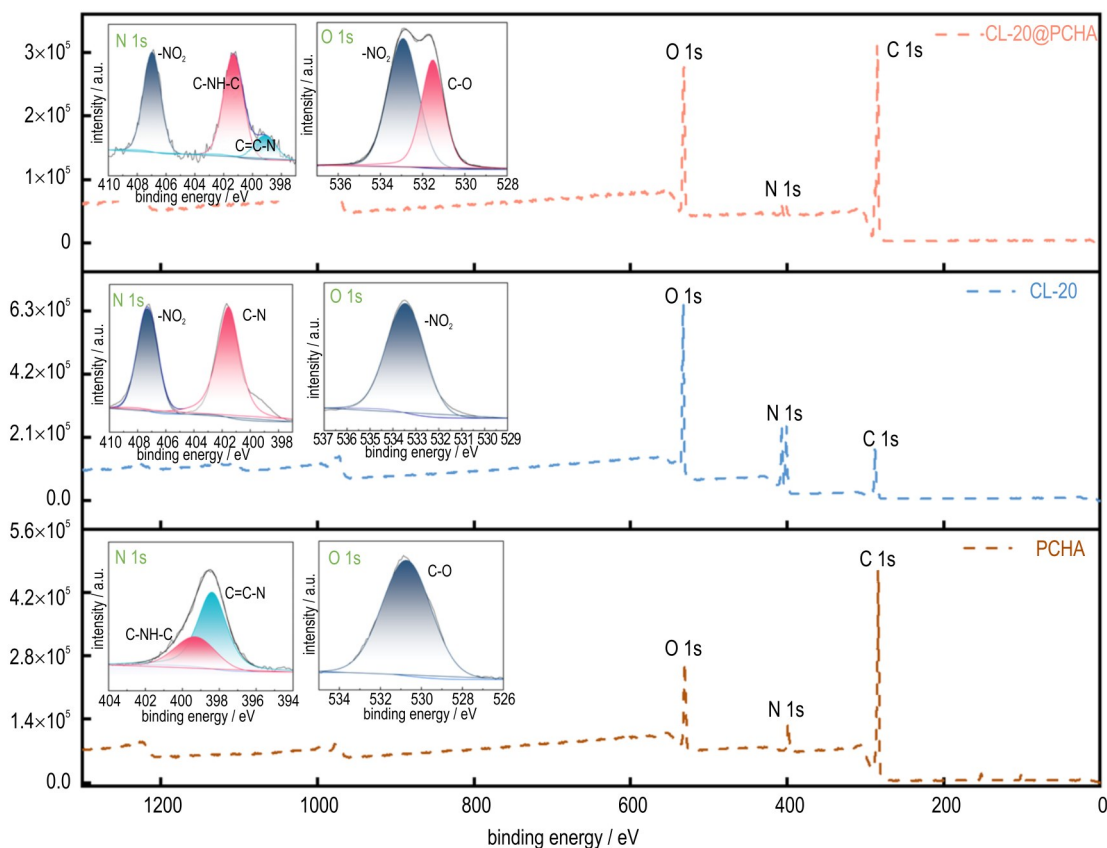


图4 CL-20、PCHA和CL-20@PCHA的XPS光谱

Fig.4 XPS spectra of CL-20, PCHA, and CL-20@PCHA

表1 CL-20@PCHA样品的CL-20的含量

Table 1 The content of CL-20 in the CL-20@PCHA sample

sample	retention time /min	area / (mAU·min)	C_{CL-20} / mg·mL ⁻¹
CL-20	2.885	22430131	0.7540
CL-20@PCHA	3.277	22980658	0.7725

Note: C_{CL-20} is the mass concentration of CL-20.

2.2 稳定性测试

研究对CL-20和CL-20@PCHA热性能进行了测试,结果如图5所示。图5d为CL-20和CL-20@PCHA在升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的DSC曲线,以及 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的DSC曲线的放大图,由图5d可以看出,CL-20有一个吸热峰和一个放热峰分别为 $167.58\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $242.58\text{ }^{\circ}\text{C}$,这分别是CL-20由 ε 到 γ 的晶型转变和CL-20的热分解引起的^[23]。与原料CL-20相比复合粒子CL-20@PCHA从 ε 到 γ 晶型转变温度提高了约 $16\text{ }^{\circ}\text{C}$,证明PCHA壳层对于由温度引起的晶型转变也具有抑制作用,原料CL-20比CL-20@PCHA样品热分解温度提高了约 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明PCHA包覆后具有提升炸药的热稳定性的作用。这是因为PCHA在CL-20

表面形成完整致密的涂层,有效抑制了CL-20的热分解和晶型转变,一定程度上提高了CL-20的热稳定性。PCHA增强晶体稳定性的机理可以归结为它与CL-20之间的相互作用,对晶体有一定的限制作用,这种效果可以延迟应力释放、保护晶体免于破裂和防止暴露新的自由表面。

不同升温速率下的CL-20和CL-20@PCHA的热分解峰值温度如图5a和5b所示,采用Kissinger法^[24]计算不同升温速率下的热分解活化能 E_a ,计算公式如下

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)$$

式中, β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; T_p 为升温速率为 β 时炸药的分解峰温度, K ; A 是指前因子, min^{-1} ; R 为气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; E_a 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

在氮气环境下以不同的升温速率 β 下测得的分解峰峰值温度 T_p ,以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,得到拟合线如图5c所示,通过该直线的斜率计算出活化能 E_a 。表2为高温分解下的线性拟合方程与样品的表观活化能计算结果,线性相关系数均大于0.99,表明拟合结果可

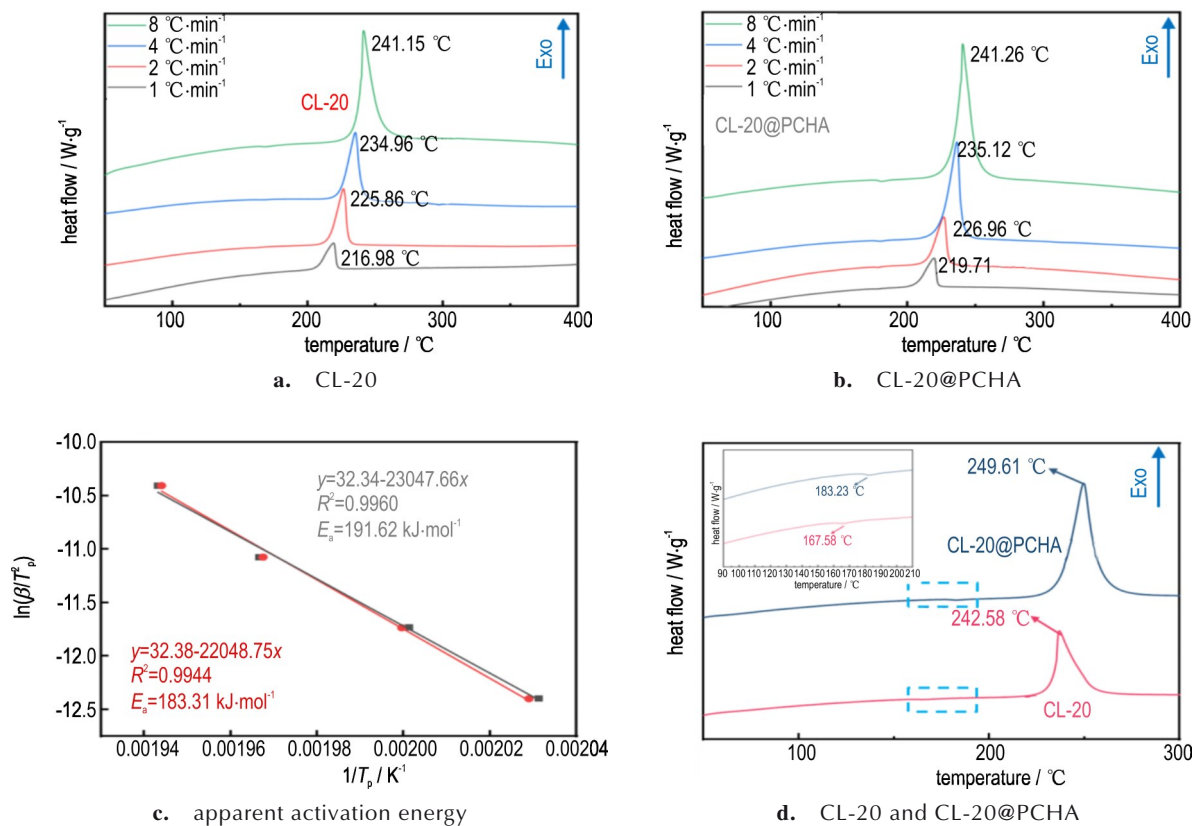


图5 CL-20和CL-20@PCHA的DSC曲线及表观活化能计算示意图

Fig.5 DSC curves of CL-20 and CL-20@PCHA and diagram of calculation of apparent activation energy

表2 CL-20与CL-20@PCHA热分解时的表观活化能计算结果

Table 2 Calculation results of apparent activation energies during the thermal decomposition of CL-20 and CL-20@PCHA

sample	fitted results	R^2	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CL-20	$y=32.38-22048.75x$	0.9944	183.31
CL-20@PCHA	$y=34.3445-23047.6572x$	0.9960	191.62

Note: E_a is the activation energy.

信。从结果可以看出在 T_p 处改性复合粒子活化能更高,比原料 CL-20 提高了约 $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,推测是因为 PCHA 在此转变过程中影响了晶体的热量传输,抑制了 $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 的晶型转变。从晶体的成核和生长机理分析,是由于晶体缺陷处的晶格和分子不是按周期有序排列的,存在部分无序的状态,会使此处晶体的能量偏高,有较大的表面能,在外界刺激下(如受热时)就能首先发生分子结构重排,而 PCHA 薄膜包覆于 CL-20 晶体表面时,会影响缺陷处的表面能,提高晶型转变活化能垒,从而抑制晶型转变^[22]。

为了分析 CL-20@PCHA 在溶剂中的稳定性,选用乙二醇作为溶剂,采用 XRD 和光学显微镜测试 CL-20

与复合粒子 CL-20@PCHA 在乙二醇体系中的晶型变化情况,结果如图 6 所示。由于 CL-20 在乙二醇溶液中的溶解度不大,因此溶解-重结晶这一过程比较缓慢,所以每日取样观察晶体形貌变化,在第三天(72 h) CL-20 的晶体形貌出现了明显变化(图 6a),CL-20 在乙二醇体系中发生了溶解-重结晶的过程,粒径变小,形貌由纺锤形变为片状的平行四边形,此为 α -CL-20 晶型的特征形貌^[2]。图 6c 为同一时刻(72 h)乙二醇体系中的复合粒子 CL-20@PCHA 的晶体形貌随时间的变化情况,可以看出 CL-20@PCHA 并未出现大面积的溶解现象,与 CL-20 相比有黄色膜状物在晶体表面,未出现片状 CL-20 晶粒。由于原料 CL-20 存在较多晶粒未发生转晶,则继续贮存,并依旧每日取样观察,原料 CL-20 在乙二醇体系中出现越来越多片状晶粒,直至第七天(168 h),图 6b 所示,出现了较多的粒径较大的块状晶体,并出现了大面积的小晶粒,形貌为纺锤形的原料 CL-20 的晶体数量屈指可数。这一动态变化过程,可以通过光学显微镜对 CL-20 的形貌观测得到:乙二醇体系中刚开始的一颗颗的纺锤形 CL-20 晶体在溶液中慢慢溶解,重结晶析出规整片

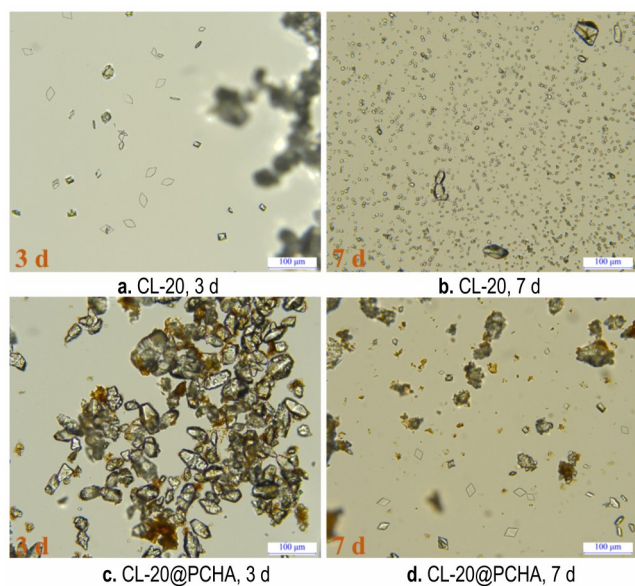


图6 乙二醇体系中CL-20和CL-20@PCHA光学显微镜图

Fig.6 Optical microscope images of CL-20 and CL-20@PCHA in ethylene glycol system

状的小晶粒,最后形成粒径较大的块状晶体以及大量的晶核。与其对应的CL-20@PCHA在168 h后在乙二醇体系中晶体形貌如图6d所示,与原料CL-20在乙二醇溶液中出现转晶的过程一致,开始析出规整的平行四边形片状晶体,但是CL-20@PCHA在乙二醇体系中的规整片状晶体的出现时间比原料CL-20出现的时间更晚,其可以证明经过表面修饰后的CL-20@PCHA复合粒子溶解变缓慢了,PCHA薄膜对乙二醇起到了阻隔作用,有效抑制了溶剂对CL-20的晶型转变的影响。

图7为原料CL-20、CL-20@PCHA,以及7日后乙二醇溶液中发生晶型转变后的CL-20和CL-20@PCHA的XRD谱图,原料CL-20的主要特征衍射峰 2θ 值分别为 12.58° 、 13.83° 、 25.79° 和 30.31° ,分别对应于CL-20的(1 1 -1)、(2 0 0)、(0 2 2)和(2 0 -3)晶面^[16-24],原料CL-20的测试衍射峰与CL-20@PCHA主要特征衍射峰基本重合,说明CL-20@PCHA为 ϵ -晶型。由CL-20在乙二醇溶液中发生转晶后的XRD测试结果可以看出其特征峰与原料CL-20相比有明显变化,最强峰出现在 2θ 值为 15.075° 附近,对应 α -CL-20的(0 4 4)晶面,同时在 2θ 值为 13.761° 与 28.72° 附近也出现了较强峰,其在 α -CL-20标准卡中也可以找到与之对应的 2θ 值,分别为 13.448° 与 28.879° ,其对应 α -CL-20的(0 2 0)和(1 4 1)晶面。可以判定CL-20在乙二醇溶液中发生

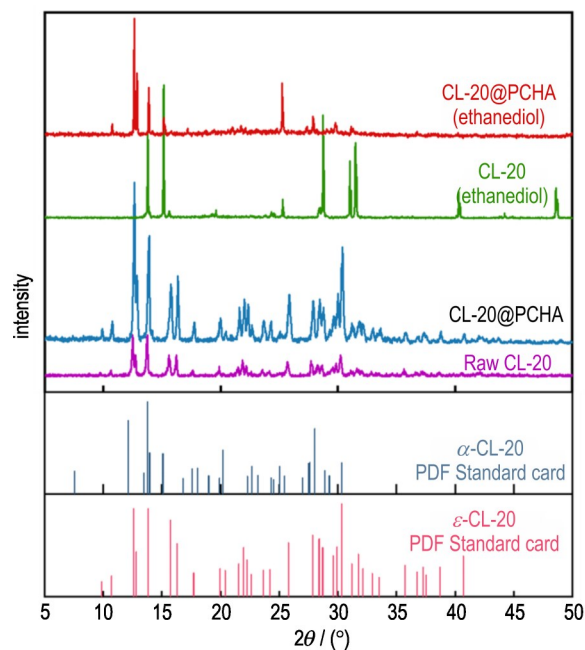


图7 乙二醇体系中CL-20和原料CL-20的XRD图

Fig.7 XRD patterns of raw CL-20 and CL-20 in ethylene glycol system

了晶型转变,其晶型可能为 α -CL-20,且在乙二醇溶液中 α -CL-20的(0 4 4)、(0 2 0)和(1 4 1)晶面生长速率最快。图7中复合粒子CL-20@PCHA的 ϵ -晶型特征衍射峰 9.85° 和 13.83° 处的峰强明显减弱,在 2θ 值为 15.075° 附近出现 α -晶型特征衍射峰的一个小峰,证明CL-20@PCHA复合粒子出现了部分晶型转变,但是大部分的CL-20@PCHA仍为 ϵ -晶型,因为 12.58° 和 12.81° 这两处特征峰峰强仍是最强的,证明 ϵ -CL-20晶型含量占比较大。XRD测试结果表明PCHA虽然不能完全抑制CL-20在溶剂中的溶解,但是一定程度上阻隔了溶剂与CL-20的接触,有效抑制了CL-20的溶解与晶型转变。

3 结论

(1)通过邻苯二酚和己二胺在水溶液中的氧化自聚合反应,在温和条件下采用水悬浮法将PCHA均匀包覆在CL-20晶体表面,SEM、XPS、FT-IR和Raman分析发现PCHA形成了比较致密的包覆层,且为物理复合,CL-20@PCHA仍为 ϵ 晶型。

(2)CL-20@PCHA复合粒子的晶型转变温度和热分解温度分别提高了 16°C 和 7°C ,活化能 E_a 较CL-20提高了约 $8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,热稳定性得到提升。

(3)复合粒子CL-20@PCHA较原料CL-20在乙二

醇中的溶解速率明显减慢,当原料CL-20在乙二醇溶液中完全转晶后,复合粒子CL-20@PCHA仍有较强的 ϵ -晶型特征峰,PCHA包覆一定程度上填充了外部缺陷,阻隔了溶剂乙二醇对CL-20的作用,抑制了晶型转变。

参考文献:

- [1] 欧育湘,刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京:国防工业出版社,2005.
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. High Energy Density Compound [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005.
- [2] 徐金江. CL-20重结晶过程中的晶型转变研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究院,2012.
XU jin-jiang. Study on the crystal transformation in the recrystallization process of CL-20 [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2012.
- [3] FOLTZ F M, COON L C, GARCIA F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part I [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19 (1): 19-25.
- [4] 牛诗尧,高红旭,曲文刚,等. ϵ -CL-20转晶抑制技术研究进展[J]. 固体火箭技术,2018,41(1): 35-40.
NIU Shi-yao, GAO Hong-xu, QU Wen-gang, et al. Research progress of ϵ -CL-20 crystal conversion inhibition technology [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2018, 41(1): 35-40.
- [5] 徐金江,蒲柳,刘渝,等. HTPB基粘结体系中 ϵ -CL-20的晶型转变规律[J]. 含能材料,2015,23(2): 113-119.
XU Jin-jiang, PU liu, LIU Yu, et al. The crystal transformation of ϵ -CL-20 in HTPB-based adhesive system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23 (2): 113-119.
- [6] WANG Y, WEN J, YANG J, et al. Investigations on the thermal response of a solid rocket motor with complex charge structure using CL-20/GAP propellant [J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2022, 37: 102257.
- [7] 徐金江,刘渝,张浩斌,等. 添加剂对HNIW热诱导晶型转变的影响规律及作用机制[J]. 含能材料,2018,26(8): 645-652.
XU Jin-jiang, LIU Yu, ZHANG Hao-bin, et al. Effect of additives on HNIW thermally induced crystal transformation and its mechanism [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(8): 645-652.
- [8] 牛诗尧,高红旭,曲文刚,等. CL-20晶型转变行为及转晶机理研究进展[J]. 火炸药学报,2017,40(5): 1-7.
NIU Shi-yao, GAO Hong-xu, QU Wen-gang, et al. Research progress on crystal transformation behavior and mechanism of CL-20 [J]. *Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(5): 1-7.
- [9] LIANG W, WANG J, LIU H, et al. Thermally induced polymorphic transformation of Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Powder Technology*, 2022, 395: 732-742.
- [10] 焦清介,欧亚鹏. CL-20应用中抑制晶变和降低感度问题的思考[J]. 含能材料,2021,29(4): 269-271.
JIAO Qing-jie, OU Ya-peng. Consideration on the problem of inhibiting crystallography and reducing sensitivity in application of CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 269-271.
- [11] 杨学林,曾诚成,巩飞艳,等. 聚多巴胺改性的CL-20和FOX-7炸药力学性能及热稳定性[J]. 含能材料,2021,29(11): 1049-1060.
YANG Xue-lin, ZENG Cheng-cheng, GONG Fei-yan, et al. Mechanical properties and thermal stability of CL-20 and FOX-7 explosives modified with polydopamine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29 (11): 1049-1060.
- [12] LEE H, DELLATORE M S, MILLER M W, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [13] YU J, WEI W, DANNER E, et al. Mussel protein adhesion depends on interprotein thiol-mediated redox modulation. *Nat Chem Biol*, 2011, 7(9): 588-590.
- [14] BARCLAY T G, HEGAB H M, CLARKE S R, et al. Versatile Surface Modification Using Polydopamine and Related Polycatecholamines: Chemistry, Structure, and Applications [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(19): 1601192.
- [15] 刘永刚,陈曙东,罗顺火. 多组分炸药混合物中CL-20的高效液相色谱测定[J]. 化学研究与应用,2000,(4): 446-448
LIU Yong-gang, CHEN Shu-dong, LUO Shun-huo. Determination of CL-20 in multi-component explosive mixture by high performance liquid chromatography [J]. *Chemical Research and Application*, 2000, (4): 446-448.
- [16] ZHANG H, JIAO Q, ZHAO W, et al. Enhanced Crystal Stabilities of ϵ -CL-20 via Core-Shell Structured Energetic Composites [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(8): 2663.
- [17] SI S, GAO T, WANG J, et al. Mussel inspired polymerized P (TA-TETA) for facile functionalization of carbon nanotube [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 433: 94-100.
- [18] ZHAO Z, CHANG H, WANG R, et al. Activity origin and catalyst design principles for electrocatalytic oxygen evolution on layered transition metal oxide with halogen doping [J]. *Small Structures*, 2021, 2(9).
- [19] ZHANG Q, YANG Q, PHANLAVONG P, et al. Highly efficient lead (II) sequestration using size-controllable polydopamine microspheres with superior application capability and rapid capture [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(5): 4161-4170.
- [20] KOHRI M, SHINODA Y, KOHMA H, et al. Facile synthesis of free-standing polymer brush films based on a colorless polydopamine thin layer [J]. *Macromolecular rapid communications*, 2013, 34(15): 1220-1224.
- [21] 刘燕,安崇伟,罗进,等. 纳米六硝基六氮杂异伍兹烷与三氨基三硝基苯含能复合物的制备及性能研究[J]. 兵工学报,2020,41(1): 49-55.
LIU Yan, AN Cong-wei, LUO J, et al. Preparation and properties of nano-hexanitrohexaazaisowurtzitane and triamino-trinitrobenzene energetic complexes [J]. *Defence Technology*, 2020, 41(1): 49-55.
- [22] XU W, LI Y, YAN T, et al. Reduced sensitivity and enhanced thermal stability of ultrafine-CL-20/PDA/Estane5703 composites with double coating structure [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2022, 1-17.
- [23] LV J, WU Q, ZHOU Z, et al. Bionic functional layer strategy to construct synergistic effect-based high-safety CL-20@PDA@GO core-shell-shell structural composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 924: 166494.
- [24] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.

Preparation and Properties of CL-20@PCHA Composite Particles

WEN Yi-meng, MAO Jun-qing, MA Song-yu-chen, DI Yang, LIU Tao, LIU Jie

(National Special Superfine Powder Engineering Technology Research Center of China, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Due to contacts with additives or changes of environmental conditions (temperature or pressure), the polymorphism hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) is easy to transform into mixed crystal form in propellant system, which leads to structural damage and performance degradation of the propellant. In order to hinder the contact between the solvent and CL-20, then inhibit the crystal transformation of CL-20, the polyphenol amine (PCHA) film was prepared based on the oxidative self-polymerization of hexamethylenediamine (HMDA) and catechol (CCh). The surface of CL-20 crystal was modified by water suspension method under mild conditions. The scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy (RAMAN), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to study the morphology, coating content, thermal properties, and stability in ethylene glycol solution for the composite particles. The results show that HMDA and CCh can modify the surface of CL-20 crystal under mild conditions and form a dense PCHA coating layer. The content of PCHA is about 1% measured by dissolution weighing method and high performance liquid chromatography (HPLC). The PCHA coating layer increases the crystal transition and thermal decomposition temperature by 16 °C and 7 °C, respectively. The thermal decomposition activation energy E_a at different heating rates was calculated by Kissinger method. The activation energy of CL-20@PCHA is about 8 kJ·mol⁻¹ higher than that of CL-20, and the thermal stability is greatly improved. The XRD test results indicate that the PCHA film can effectively prevent the contact between the solvent and CL-20, slow down the dissolution rate of CL-20 in the solvent, and effectively inhibit the crystal transformation of CL-20.

Key words: polyphenol amine (PCHA); hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20); crystal transformation; thermal stability

CLC number: TJ55;O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023200

(责编: 姜梅)