

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.04.002

# HNIW 炸药钝感包覆工艺研究进展\*

席 鹏 王晓峰 孙培培

西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 阐述了六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)炸药的钝感包覆机理。总结了核壳结构包覆技术、水悬浮分散包覆技术和反应性涂膜等 3 种 HNIW 炸药包覆工艺的研究状况。分析并比较了不同工艺的作用机理和实际效果。介绍了炸药包覆效果的表征技术和适用范围。评述了目前 HNIW 炸药钝感及包覆技术的研究现状和不足,并对未来研究方向进行展望。

[关键词] 材料科学;六硝基六氮杂异伍兹烷;包覆机理;钝感工艺

[分类号] TQ564

## Research Progress on Insensitively Coating Technology of HNIW Explosive

XI Peng, WANG Xiaofeng, SUN Peipei

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

[ABSTRACT] Insensitively coating mechanism of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) particle was described. Three types of coating and desensitizing technologies including deposition coating technology, aqueous suspension coating technology and interactive film coating technology were analyzed. The corresponding coating mechanisms and actual outcomes were compared. A variety of test technologies which can characterize the coating effect of HNIW particles were also described. Then, the current situation and insufficiency of current coating research were commented. Finally, the research forecast of coating technology of HNIW particle was proposed.

[KEYWORDS] materials science; hexanitrohexaazaisowurtzitane explosive; coating mechanism; insensitive technology

## 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW、CL-20)是一种多环笼状硝胺化合物,以能量密度高为显著特点,在爆速、爆压、爆热、密度等能量性能方面显著高于 HMX 等单环硝胺炸药,是未来推进剂和高能炸药配方的首选材料<sup>[1-2]</sup>。但是,HNIW 炸药的撞击感度、摩擦感度、静电感度也明显高于 HMX 炸药,导致 HNIW 炸药在工业处理、复合炸药制造中存在很大的安全隐患,在安全制造和弹药不敏感要求的大环境中,高敏感性限制了 HNIW 炸药在武器中的推广和应用。

对 HNIW 炸药进行钝感处理是保证 HNIW 炸药生产工艺和使用安全的重要途径,国内外已有大量研究。本文中,综述了 HNIW 炸药钝感机理、包覆降感措施及表征技术等方面的研究进展。

## 1 HNIW 包覆降感机理研究

包覆工艺是在 HNIW 表面形成包覆层,通过包覆层的物理隔离或者化学改性降低 HNIW 的感度。HNIW 炸药在 210 °C 以下就会发生热分解,在 243 °C 发生自燃反应,热稳定性远远低于 HMX。HNIW 被包覆后,将改变与周围组分接触的表面积,使得其分解和燃烧过程中的传热和传质受到一定程度的影响,不仅可改善炸药的热安定性,而且对力学性能和爆轰性能也产生影响。此外,包覆层的导电性和对 HNIW 的物理隔离可以降低作用在 HNIW 表面的电荷强度,实现降低静电感度的目的<sup>[3]</sup>。

HNIW 炸药有多个晶型<sup>[4-5]</sup>,可以互相发生转变。不同晶型的炸药密度和晶体完整性不同,在转变过程中,缺陷增加,安全性降低。常温下, $\epsilon$ 型密度最高(2.044 g/cm<sup>3</sup>),也最稳定。采用惰性包覆层

\* 收稿日期:2019-11-13

第一作者:席鹏(1985-),男,硕士,高级工程师,主要从事炸药配方及工艺研究。E-mail:xipeng-57@163.com

包覆  $\varepsilon$ -HNIW<sup>[6]</sup>, 可以通过涂敷膜厚度和完整性控制  $\varepsilon$ -HNIW 与外环境的作用强度, 提高  $\varepsilon$  晶型的稳定性, 达到降低机械感度的目的。

学者们用热点理论揭示了钝感包覆的机理。惰性包覆层发生相变的吸热效应和体积占位效应, 降低了炸药在机械、冲击、热刺激下热点的生成概率。在点火后的热点增长和传播阶段, 完整的包覆层能够降低热点的增长速度, 衰减甚至阻滞了冲击波的传播<sup>[7-8]</sup>。热点生成阶段的降感效果与包覆层的用量有关, 热点增长阶段的降感作用与包覆层厚度和包覆完整性有关。钝感包覆技术不仅能够满足 HNIW 作为原材料使用的工艺安全性, 还可以使以 HNIW 为基的混合炸药及推进剂的感觉度、易损性达到以 HMX 为基的同类含能材料的水平<sup>[9]</sup>。但是, 由于包覆层能量显著低于 HNIW 炸药本身, 包覆材料的过量使用会削弱 HNIW 的能量优势。根据炸药能量理论, 当惰性组分质量分数达到 4% 时, 其爆速与 HMX 相当; 当质量分数达到 7%, 其爆速、爆压、能量密度与 HMX 相比已经不具有优势。因此, 选择一种高效的包覆材料和合适的包覆工艺就显得尤为重要。

## 2 HNIW 包覆降感工艺技术研究

不同的包覆材料所适宜的包覆条件与包覆方法有所不同。国内外学者根据实际应用需求, 对包覆工艺进行研究和改进, 以获得包覆更为均匀、更加钝感的 HNIW 颗粒。

### 2.1 沉积法颗粒包覆

沉积法颗粒包覆是炸药常用的包覆方法之一。该工艺是将 HNIW 和包覆材料按照一定比例混合, 加入到液相载体中, 在一定温度下搅拌或者研磨, 使 HNIW 颗粒与包覆材料充分接触, 得到内层为 HNIW 炸药、外层为包覆材料的核壳结构颗粒。沉积法颗粒包覆材料一般选取粒度和感度远低于 HNIW 的球形颗粒, 密集排列在 HNIW 周围, 起到吸热、缓冲、滑移等作用, 核壳结构的完整性<sup>[10]</sup>和结构强度<sup>[11]</sup>直接决定了包覆效果。Manning 等<sup>[12]</sup>制备了石墨与 HNIW 质量比为 1:100 的核壳结构颗粒, 机械感度  $H_{50}$  由 22.3 cm 升高到 31.4 cm; 但是姜夏冰等<sup>[13]</sup>通过实验证明, 直接向 HNIW 中添加石墨 (质量分数 0.5%) 无法实现钝感作用, 反而会使 HNIW 机械感度升高; 而通过黏结剂的黏附作用, 提高石墨与 HNIW 的黏结强度后, 包覆度增加, 包覆颗粒的机械感度显著下降。

由于核壳结构的壳层体积比较大, 石墨等惰性材料包覆会降低 HNIW 的能量。以 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯 (TATB) 为代表的含能钝感剂在改善安全性的同时, 可以减小包覆带来的能量损失。Yang 等<sup>[14]</sup>采用机械混合法在 HNIW 中混入质量分数 5% 的 TATB 微粒, 可将其  $H_{50}$  从 16.0 cm 升至 23.7 cm; 若将等量的 TATB 微粒加入极少量聚乙烯醇共聚物或其他热塑性弹性体做增强黏结剂, 制成核壳结构的 HNIW/TATB, 则包覆颗粒的  $H_{50}$  可升至 49.6 cm。

其工艺过程如图 1 所示。

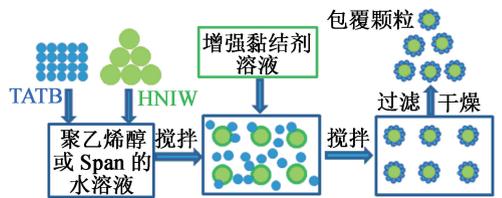


图 1 TATB 沉积包覆 HNIW

Fig. 1 HNIW deposition coated by TATB

在此过程中, 聚合物增强了 HNIW 与 TATB 之间的结合力, 而降低 TATB 颗粒度, 可提高其比表面积, 包覆更加均匀, 降感效果更好, 能量衰减几乎可以忽略不计<sup>[15]</sup>。

考虑到工艺安全性, 机械共混显然不是最佳方案。图 2 是 TATB 在超声波环境中原位包覆 HNIW 的过程<sup>[3]</sup>。通过三氯三硝基苯和氨水在 HNIW 甲苯溶液中反应, 在 HNIW 表面原位生成 TATB, 制备出 HNIW/TATB 核壳结构, 消除机械共混过程的安全隐患。超声波水浴和原位包覆技术都能够达到机械研磨相同的效果, 原位包覆颗粒的热分解温度更高, 机械感度更低, 包覆层更加完整、均匀。学者们采用相同的技术, 分别用 HATO 和 NQ 代替 TATB, 制备 HNIW/HATO、HNIW/NQ 核壳结构材料, 也取得相同的效果<sup>[16-17]</sup>。王小军等<sup>[18]</sup>将 1-甲基-4,5-二硝基咪唑 (MDNI) 包覆在 HNIW 颗粒的表面, MDNI 质量分数为 6% 时, 爆炸百分数由 100% 降低到 8%, 降感作用十分显著。

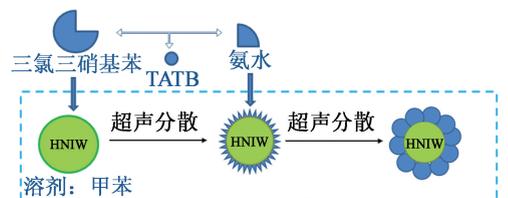


图 2 TATB 在超声波环境中原位包覆 HNIW

Fig. 2 HNIW coated in suit by TATB in supersonic wave environment

## 2.2 水悬浮分散包覆

水悬浮法是最常见的炸药包覆技术。该工艺是将 HNIW 和高分子聚合物溶液在一定温度下充分搅拌,并挥发聚合物溶液中的溶剂部分,使高分子聚合物在 HNIW 颗粒表面涂膜,得到包覆后的 HNIW 颗粒,工艺过程如图 3 所示。

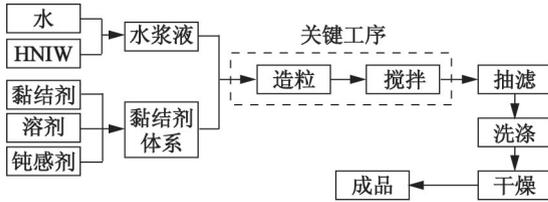


图 3 水悬浮包覆工艺

Fig. 3 Slurry coating technology

水悬浮包覆工艺中,造粒工序和搅拌工序直接影响包覆粒子的形状和大小,是决定 HNIW 包覆效果的主要因素<sup>[19]</sup>。马婷婷等<sup>[20]</sup>通过正交实验优化了造粒和搅拌工序的工艺参数,重点讨论了溶液浓度对包覆效果的影响,并通过控制温度、溶剂加入量和加入频率控制溶液浓度,工艺改进后的包覆样品机械感度大幅度下降。

与沉积法不同,水悬浮法选择成膜性好的钝感高分子作为钝感剂。Estane 是一类热塑性聚氨酯弹性体,在硝酸炸药表面涂覆时成膜性能较好。国外使用 Estane 包覆 HNIW 研制出 LX-19、LX-14 混合炸药,感度与 HMX 基混合炸药相当<sup>[21-22]</sup>。EPDM 橡胶是优良的绝热材料,具有抗烧蚀性好、拉伸强度高、冲击弹性较好、耐老化性能优良等特点。李俊龙等利用该材料包覆 HNIW,包覆后 HNIW 的  $H_{50}$  由 15.90 cm 提高到 41.36 cm,表观活化能由 182.58 kJ/mol 增至 230.24 kJ/mol,热爆炸的临界温度由 244.18 °C 增至 254.60 °C,包覆效果优于同质量的 Estane;但是 EPDM 是多元共聚物,溶解性较差,工艺过程比 Estane 复杂<sup>[8,23]</sup>。

由于 HNIW 具有针状晶体结构,单一包覆材料很难均匀涂膜,国内学者采用多种材料开展复合包覆技术研究。

魏华等<sup>[24]</sup>用石蜡和 Estane 复合包覆 HNIW,研究了 96% HNIW /2% 石蜡/2% Estane 配方(质量分数),HNIW 的撞击感度由 100% 降低至 40%,摩擦感度由 100% 降低至 48%,包覆效果十分显著。

尚风琴等<sup>[25]</sup>采用氟橡胶合并钝感剂、表面活性剂包覆 HNIW,其配方(质量分数)为 3.5% 氟橡胶/1% 表面活性剂/0.5% 钝感剂/95% HNIW,其工艺过程如图 4 所示。该工艺包覆 HNIW 的撞击感度由

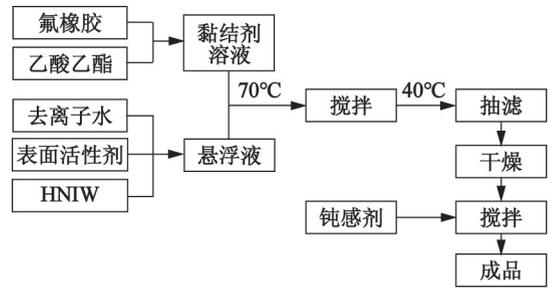


图 4 氟橡胶复合包覆 HNIW

Fig. 4 HNIW composite coated by fluorelastomer

100% 降低到 24%,摩擦感度由 100% 降低到 18%,爆速可达 9 100 m/s,其安全性已经与 RDX、HMX 基的造型粉相当,具有广泛的应用前景。

邢江涛等<sup>[26]</sup>以 3 种类型的丙烯酸酯橡胶 (ACM) 和 Estane 为黏结剂、以己二酸二辛酯 (DOA) 为增塑剂包覆 HNIW,增塑剂的引入有效地改善了复合粒子的热稳定性,机械感度大幅度降低。

叶宝云等<sup>[27]</sup>以硝化棉 (NC) 和聚叠氮缩水甘油醚 (GAP) 为复合包覆剂改善惰性黏结剂对能量的衰减,与未包覆 HNIW 相比,不仅撞击安全性和力学性能显著改善,而且 HNIW/NC/GAP 复合粒子的分解峰温、活化能、爆炸临界温度和自加速分解温度都得到了一定程度的提高。

## 2.3 反应性涂膜包覆

反应性涂膜包覆工艺是利用聚合物的交联固化反应,在炸药表面形成一层高分子膜结构。该工艺广泛用于浇注 PBX 炸药和复合推进剂中。廖肃然等<sup>[28]</sup>利用回流法合成了乳化能力较好、硬段含量为 45% 的水性聚氨酯,先配置聚氨酯乳液,在 40 °C 温度下乳化 20 ~ 30 min,加入 HNIW 搅拌 20 min,使乳液完全浸润到炸药表面,再加入 10% (质量分数) 明矾溶液,使聚合物在 HNIW 表面反应沉淀,得到包覆 HNIW,聚氨酯质量分数 4%, $H_{50}$  提高 40%,撞击感度显著降低。在改进型实验中,Liao 等<sup>[29-30]</sup>探讨了甲苯二异氰酸酯 (TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 型水性聚氨酯对 HNIW 感度的影响,先合成端羟基水性聚氨酯,然后与苯乙烯、丙烯腈接枝共聚,可得到接枝型水性聚氨酯。此共聚物包覆质量分数为 3.5% 时, $H_{50}$  可提高 110%。Yang 等<sup>[31]</sup>合成三聚氰胺甲醛树脂原位包覆 HNIW,包覆质量分数为 3.5% 时, $H_{50}$  由 16.3 cm 提高到 42.8 cm,而采用机械混合 3.5% 的包覆材料, $H_{50}$  仅提高 2.4 cm。

反应性涂膜分为两种,一种是黏结剂在炸药颗粒表面浸润,随后与固化剂发生交联反应;一种是高分子直接与炸药颗粒发生反应,并在炸药表面成膜。

王保国等<sup>[32]</sup>利用键合剂与 HNIW 之间的吸电子诱导效应,选择配位键合剂 LBA-603 对 HNIW 进行处理。将 LBA-603 键合剂配制成分数为 1% 的溶液,加入一定量的 HNIW,在 15 °C 条件下磁力搅拌 2 h 后,真空过滤 3 次,在冷冻干燥机中干燥 24 h,得到包覆样品。结果表明,HNIW 表面形成了一层弹性黏附层,起到了包覆作用。LBA-603 的官能团—CN、—OH、—COOH 与 HNIW 分子的—NO<sub>2</sub> 能产生诱导效应,可增强黏附能力;LBA-603 中的硼有一个空 sp<sub>2</sub> 杂化轨道,和 HNIW 形成稳定的络合物。

聚合物能否在炸药晶体表面形成连续、均匀的包覆层,从而具备良好的钝感效果和机械性能,除了与聚合物属性及固化反应有关外,还涉及聚合物固化前的预聚物与炸药颗粒的表面化学问题,包覆效果的好坏与所用材料的界面性质有关。反应性涂膜是高分子黏结剂在炸药表面接触、扩散、润湿、反应的过程。要想产生良好的包覆效果,黏结剂与炸药必须紧密接触。由于分子极性和表面能的不同,HNIW 颗粒之间存在较强的表面吸附和自团聚作用,黏结剂很难自发润湿炸药表面。李海兴等<sup>[33]</sup>验证了表面活性剂卵磷脂与 Span80 对端羟基聚丁二烯/己二酸二辛酯混合液润湿 HNIW 的过程的促进作用。表面活性剂的亲水基与 HNIW 颗粒自发吸附,形成外层为亲油基的包覆膜,能将聚集的 HNIW 颗粒分散开,降低颗粒间的吸附作用,进而提高 HNIW 的包覆度。

#### 2.4 其他包覆工艺

溶液悬浮法与水悬浮法相同,只是将水悬浮法中的水介质换成不溶解 HNIW 的溶液<sup>[34]</sup>。溶液悬浮法包覆工艺中必须选择适合 HNIW 的溶剂和黏结剂,否则会导致 HNIW 发生转晶。宋振伟等<sup>[35]</sup>将  $\epsilon$ -HNIW 置于不同溶剂中溶解,发现其在 3 种含有丙酮的溶剂中转变为  $\alpha$  晶型,而在乙酸乙酯中转变为  $\beta$  晶型。徐金江等<sup>[36]</sup>在应用 HNIW 制备复合药过程中,发现癸二酸二辛酯与 HNIW 混合后却促使  $\epsilon \rightarrow \gamma$  的晶型转变。基于溶液悬浮法在溶剂的选择上存在很大的局限性,蔡兴旺等<sup>[37]</sup>提出了一种以液态 CO<sub>2</sub> 作为反溶剂的包覆方法。该方法适用于氟橡胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、热塑型聚氨酯等高分子包覆  $\epsilon$ -HNIW 的表面。用液态 CO<sub>2</sub> 作为反溶剂的包覆工艺来包覆  $\epsilon$ -HNIW,在包覆剂溶剂的选择上既不必考虑与液态 CO<sub>2</sub> 的相容性,也不需要考虑溶剂的沸点范围,并且包覆工艺过程简单,包覆效果显著。

挤出造粒法是通过机械研磨作用,改善高分子

黏结剂在炸药表面的润湿性,提高炸药包覆度的一种方法。 $\epsilon$ -HNIW 在低温下最稳定,在 74 °C 以上时会发生  $\epsilon$  型向  $\gamma$  型转晶,在 164 °C 时完全转晶,降温时相转变过程不可逆。 $\gamma$  型的机械感度高于  $\epsilon$  型,密度低于  $\epsilon$  型,在  $\epsilon$  型向  $\gamma$  型转变过程中,体膨胀、内应力变化和内部结构变化均影响炸药的安定性<sup>[5]</sup>。挤出造粒法实施过程中需要严格控制压力和温度,金韶华等<sup>[34]</sup>改善了挤出造粒工艺,将包覆药浆在半固化状态下从不同目数的筛孔中挤出,减小了挤出压力和温度的影响。但是通过扫描电镜分析和机械撞击感度测试,其包覆度低于溶液悬浮法和水悬浮法。

### 3 包覆效果的表征技术

不同的包覆工艺及操作流程对包覆效果有着明显的影响,包括包覆材料在 HNIW 表面分布的均匀性、包覆层厚度等。目前,随着实验仪器的不断发展,对包覆效果的评价方法也变得越来越多样化。

王小军等<sup>[18]</sup>采用扫描电镜观察了包覆前、后炸药的显微结构,采用撞击感度评价包覆效果,并通过 DSC-TG 技术研究了双层混合炸药的相容性。边桂珍等<sup>[38]</sup>采用傅里叶红外分析仪、X 射线衍射、激光粒度仪、X 射线光电子能谱对炸药包覆进行了表征,评价包覆处理后的炸药晶体质量、晶体形貌、颗粒表面缺陷等。张斌等<sup>[39]</sup>通过显微红外光谱(MIR)研究了 HNIW 包覆后的性能及 HNIW 界面物质的相互作用机理。总的来看,相关表征手段分为直接表征和间接表征两类,如表 1 所示。

间接表征手段是目前应用最广泛的表征方法,尤其是通过感度、热安定性等的测定,可以评价包覆对炸药使用性能的影响。表面接触仪、激光粒度仪、X 射线能谱仪(EDS)、X 光电子能谱仪(XPS)、X 射线衍射仪(XRD)、红外光谱(IR)等仪器则主要用于对包覆过程、包覆机理的分析,也可以联用以评价 HNIW 颗粒的包覆度。颗粒表面的包覆度可以半定量地表征 HNIW 的包覆质量,而且还可用于研究同系列配方造型粉的机械感度。黄菊等<sup>[40]</sup>分析了铺展系数、黏附功与包覆度、 $H_{50}$  的关系发现,包覆度随铺展系数的增大而增大,随黏附功的增大而减小;且包覆度越大, $H_{50}$  越大,机械感度越低。蒋跃强等<sup>[41]</sup>采用 XPS 测试造型粉表面元素含量,计算造型粉的表面包覆度。宋华杰等<sup>[42]</sup>则认为用该法评估 PBX 造型粉包覆度在理论上存在局限性,单纯使用 XPS 得到的 TATB/氟聚物造型粉包覆度无法令人信服。

表 1 包覆 HNIW 颗粒的表征手段

Tab.1 Characterize method of the coated HNIW particles

表征方式	表征仪器	表征内容
间接表征	机械感度	耐受撞击、摩擦作用的安定性
间接表征	静电感度	耐受静电作用的安定性
间接表征	冲击波感度	耐受冲击作用的安定性
间接表征	差示扫描量热法 (DSC)	分解峰温、活化能和自加速分解温度
间接表征	表面接触仪	黏附功和铺展系数
间接表征	激光粒度仪	粒度大小、粒度分部
间接表征	X 射线能谱仪 (EDS)	表面元素种类、分部
间接表征	X 光电子能谱仪 (XPS)	表面元素价态分析
间接表征	X 射线衍射仪 (XRD)	颗粒结构、物相分析
间接表征	红外光谱 (IR)	分子类型、结构
直接表征	原子力显微镜 (AFM)	分子水平上的表观形貌、分子间作用力
直接表征	投射电镜 (TEM)	形貌、空间结构、物相分析
直接表征	扫描电镜	表面形貌、尺寸、包覆状态

采用直接表征方法,可以通过直观图像的观察,获取 HNIW 颗粒包覆后的表观形貌,并通过对比前后的图像,对包覆表面的均匀性、致密性进行分析。直接表征方法与间接手段联用,可以对包覆效果进行评价,预估包覆颗粒的使用性能。

## 4 结论及展望

综述了 HNIW 炸药钝感包覆机理、包覆降感措施及包覆表征方面的研究进展。从 HNIW 钝感效果的角度出发,针对不同包覆材料的作用机理、选取合适的包覆工艺、实现 HNIW 钝感包覆的过程展开评述,并分析了测试表征技术的可行性和局限性,进而指导钝感包覆工作的进行。

目前,在 HNIW 包覆降感方面,国内外研究所涉及的材料类型较为广泛,取得了较好的成果。为了进一步提升 HNIW 包覆降感性能,促进 HNIW 在混合炸药中的使用,提升实用效果,建议:

1) 加强包覆降感机理研究,根据刺激源的不同,开展包覆材料、包覆质量与不同感度类型的关联性分析;根据热点理论,开展不同点火阶段的评价方

法研究。

2) 将炸药钝感包覆与混合炸药配方设计结合起来,选取可参与炸药爆轰反应的助燃剂、可燃剂或氧化剂作为包覆材料,这样包覆材料的比例可以适当提高,包覆效果可能更好。

3) 根据 HNIW 分子极性和表面性能,有针对性地选取包覆材料,综合评价包覆状态、降感效果和能量衰减;兼顾考虑 HNIW 在包覆工艺和使用过程中的晶型稳定性,并根据包覆材料类型、工艺流程的可操作性、投资成本和实际应用效果等因素综合考虑工艺可行性。

## 参 考 文 献

- [1] BAZAKI H, KAWAKE S, MIYA H, et al. Synthesis and sensitivity of hexanitrohexaazaisowurtzitan (HNIW) [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1998, 23 (6): 333-336.
- [2] 曾贵玉, 聂福德, 刘晓东, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 的研究进展 [J]. 含能材料, 2000, 8 (3): 130-134.
- [3] ZENG G Y, NIE F D, LIU X D, et al. The developments of hexanitrohexaazaisowurtzitan [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2000, 8 (3): 130-134.
- [4] 董璐阳, 盛涤伦, 陈利魁, 等. TATB 原位包覆 CL-20 的研究 [J]. 火工品, 2016 (1): 41-44.
- [5] DONG L Y, SHENG D L, CHEN L K, et al. In-situ coating of TATB on CL-20 [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2016 (1): 41-44.
- [6] NIELSEN A T, NISSAN R A, VANDERAH D J, et al. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. Part 2. Formation of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo [5. 5. 0. 05. 9. 03. 11] dodecanes from glyoxal and benzylamines [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1990, 21 (32): 1459-1466.
- [7] BIRCHER H R, MADER P, MATHIECC J. Properties of CL-20 based high explosives [C] // Proceedings of 29th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 1998: 1-94.
- [8] 于卫龙, 王晶禹, 侯聪花. 六硝基六氧杂异伍兹烷 / Estane 微球制备及其表征 [J]. 科学技术与工程, 2016, 16 (9): 192-194.
- [9] YU W L, WANG J Y, HOU C H. Preparation and characterization of CL-20/Estane microspheres [J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16 (9): 192-194.
- [10] 冀威, 李小东, 王晶禹, 等. 纳米  $\epsilon$ -CL-20/Estane 制备与表征 [J]. 含能材料, 2015, 23 (11): 1084-1088.
- [11] JI W, LI X D, WANG J Y, et al. Preparation and characterization of nano- $\epsilon$ -CL-20/Estane explosive [J]. Chinese

- Journal of Energetic Materials, 2015, 23 (11): 1084-1088.
- [8] 李俊龙,王晶禹,安崇伟,等. EPDM 对 CL-20 的包覆及表征[J]. 火炸药学报,2012,35(1):23-26.  
LI J L, WANG J Y, AN C W, et al. Coating of CL-20 by EPDM and its characterization[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, 35(1): 23-26.
- [9] 欧育湘,孟征,刘进全. 高能量密度化合物 CL-20 的合成和制备工艺进展[J]. 化工进展,2007,26(6):762-768.  
OU Y X, MENG Z, LIU J Q. Advance in high energy density compound CL-20: developments of synthesis route and production technologies of CL-20 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(6): 762-768.
- [10] 杨志剑,刘晓波,何冠松,等. 混合炸药设计研究进展[J]. 含能材料,2017,25(1):2-11.  
YANG Z J, LIU X B, HE G S, et al. Advances in design and research of composite explosives [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(1): 2-11.
- [11] 陈冰虹,刘建忠,梁导伦,等. 氧化剂包覆硼颗粒对硼基推进剂点火燃烧特性的影响[J]. 含能材料,2016,24(8):774-780.  
CHEN B H, LIU J Z, LIANG D L, et al. Effect of oxidant coating boron particle on the ignition and combustion characteristics of boron-based propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(8): 774-780.
- [12] MANNING T G, STRAUSS B. Reduction of energetic filler sensitivity in propellants through coating: US 6524706[P]. 2003-02-25.
- [13] 姜夏冰,任慧,于兰,等. 黏结剂和石墨对  $\epsilon$ -HNIW 感度的影响[C]//全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集. 重庆,2011:125-130.
- [14] YANG Z J, LI J S, HUANG B, et al. Preparation and properties study of core-shell CL-20/TATB composites [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39(1): 51-58.
- [15] 徐容,田野,刘春. TATB 对 CL-20 降感研究[J]. 含能材料,2003,11(4):219-221.  
XU R, TIAN Y, LIU C. Study on the desensitization of CL-20 with TATB [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2003, 11(4): 219-221.
- [16] 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 C X, GE Z X, ZHANG M, et al. Preparation, characterization and properties of CL-20/HATO composite[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(10): 850-855.
- [17] 王新全,边红莉,张锡铭,等. CL-20/NQ 复合含能微球的制备及其表征[J]. 科学技术与工程,2018,18(1):234-239.  
WANG X Q, BIAN H L, ZHANG X M, et al. Preparation and characterization of CL-20/NQ composite energetic microspheres [J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(1): 234-239.
- [18] 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 X J, SHANG F Q, WANG X, et al. Study on insensitivity CL-20 coated with 4,5-MDNI [J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2013, 34(5): 120-122.
- [19] 何强,梁车平,荆肖凡. CL-20 基 PBX 炸药包覆技术研究[J]. 科技与创新,2018(14):77-78.
- [20] 马婷婷,苟瑞君. PBX 的制备及包覆工艺研究[J]. 山西化工,2010,30(4):13-16.  
MA T T, GOU R J. Preparation and coating technology of pressed PBX [J]. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(4): 13-16.
- [21] MEZGER M J, NICHOLICH S M, GEISS D A, et al. Performance and hazard characterization of CL-20 formulations [C]// Proceedings of 30th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 1999, 14: 1-4.
- [22] DUDEK K, MARECEK P, VAVRA P. Laboratory testing of HNIW mixtures [C]// Proceedings of 31st International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2000.
- [23] 宋原,李小东,王晶禹. 喷雾干燥法制备  $\epsilon$ -CL-20/EPDM 复合炸药及其性能表征[J]. 中国胶粘剂,2016,25(1):16-19,50.  
SONG Y, LI X D, WANG J Y. The  $\epsilon$ -CL-20/EPDM composite explosive prepared by spray drying method and its characterization in properties [J]. China Adhesives, 2016, 25(1): 16-19, 50.
- [24] 魏华,焦清介,郭学永. 石蜡/Estane 5703 复合钝感包覆 CL-20 的研究[J]. 含能材料,2017,25(4):321-325.  
WEI H, JIAO Q J, GUO X Y. Desensitizing technology of CL-20 by coating wax and Estane 5703 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(4): 321-325.
- [25] 尚凤琴,金韶华,王霞,等. CL-20 的降感包覆研究[J]. 四川兵工学报,2015,36(1):25-27.  
SHANG F Q, JIN S H, WANG X, et al. Research of reduced sensitivity with coated CL-20 [J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2015, 36(1): 25-27.
- [26] 邢江涛,徐文峥,王晶禹,等. 丙烯酸酯橡胶对 CL-20 的包覆降感及改性[J]. 火炸药学报,2017,40(1):34-39.  
XING J T, XU W Z, WANG J Y, et al. Sensitivity reduction and modification of CL-20 coated with ACM [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2017, 40(1): 34-39.
- [27] 叶宝云,王晶禹,安崇伟,等. CL-20 基复合含能材料的制备及性能[J]. 固体火箭技术,2017,40(2):199-

- 203.
- YE B Y, WANG J Y, AN C W, et al. Preparation and properties of CL-20 based composite energetic material [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(2): 199-203.
- [28] 廖肃然, 罗运军, 孙杰, 等. 水性聚氨酯的合成及其对 CL-20 的包覆[J]. *含能材料*, 2006, 15(5): 336-339.
- LIAO S R, LUO Y J, SUN J, et al. Synthesis of waterborne polyurethane and its coating on CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, 15(5): 336-339.
- [29] LIAO S R, LUO Y J, SUN J, et al. Synthesis of waterborne polyurethane for coating on HNIW [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 194: 2425-2428.
- [30] 廖肃然, 罗运军, 孙杰, 等. WPU-g-SAN 的合成及其对 HNIW 的包覆[J]. *含能材料*, 2012, 20(2): 155-160.
- LIAO S R, LUO Y J, SUN J, et al. Preparation of WPU-g-SAN and its coating on HNIW [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012, 20(2): 155-160.
- [31] YANG Z J, DING L, WU P, et al. Fabrication of RDX, HMX and CL-20 based microcapsules via in situ polymerization of melamine-formaldehyde resins with reduced sensitivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 60-66.
- [32] 王保国, 张景林, 彭英健. 配位键合剂-603 对亚微米 CL-20 撞击感度的影响[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(4): 39-42.
- WANG B G, ZHANG J L, PENG Y J. Effect of ligand bonding agent-603 on the impact sensitivity of sub-micron CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(4): 39-42.
- [33] 李海兴, 王晶禹, 安崇伟. 表面活性剂对 CL-20 基浇注传爆药流变性能的影响[J]. *火工品*, 2013(6): 27-31.
- LI H X, WANG J Y, AN C W. Effects of surface-active agents on the rheological properties of CL-20 based on casting booster [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2013(6): 27-31.
- [34] 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 S H, YU Z X, OU Y X, et al. Investigation of coating-desensitization of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2004, 12(3): 147-150.
- [35] 宋振伟, 严启龙, 李笑江, 等. 溶剂中  $\epsilon$ -CL-20 的晶型变化[J]. *含能材料*, 2010, 18(6): 648-653.
- SONG Z W, YAN Q L, LI X J, et al. Crystal transition of  $\epsilon$ -CL-20 in different solvent [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2010, 18(6): 648-653.
- [36] 徐金江, 蒲柳, 刘渝, 等. HTPB 基粘结体系中  $\epsilon$ -CL-20 的晶型转变规律[J]. *含能材料*, 2015, 23(2): 113-119.
- XU J J, PU L, LIU Y, et al. Polymorphic transformation of  $\epsilon$ -CL-20 in different HTPB-based composite systems [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2015, 23(2): 113-119.
- [37] 蔡兴旺, 杨继华, 张景林. 反溶剂液态  $\text{CO}_2$  包覆  $\epsilon$ -HNIW 的工艺研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(5): 134-137.
- CAI X W, YANG J H, ZHANG J L. Process study on coating  $\epsilon$ -HNIW using liquid  $\text{CO}_2$  as an anti-solvent [J]. *Materials Review*, 2016, 30(5): 134-137.
- [38] 边桂珍, 郭效德, 刘开伟, 等. BAMO-THF 共聚醚原位结晶包覆 HMX [J]. *火炸药学报*, 2014, 37(1): 35-38.
- BIAN G Z, GUO X D, LIU K W, et al. In-situ crystallization coating HMX by BAMO-THF copolyether [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(1): 35-38.
- [39] 张斌, 罗运军, 谭惠民. 多种键合剂与 CL-20 界面的相互作用机理[J]. *火炸药学报*, 2005, 28(3): 23-26.
- ZHANG B, LUO Y J, TAN H M. Interactional mechanism of the interface between CL-20 and some bonding agents [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 23-26.
- [40] 黄菊, 王伯良, 刘伟, 等. 添加剂对黑索今颗粒包覆度和机械感度的影响[J]. *爆炸与冲击*, 2015, 35(4): 454-458.
- HUANG J, WANG B L, LIU W, et al. Influence of additives on the coverage degree and mechanical sensitivity of RDX [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2015, 35(4): 454-458.
- [41] 蒋跃强, 刘永刚, 张建虎. 造型粉包覆质量表征及其对机械感度的影响[J]. *四川兵工学报*, 2014, 35(7): 118-120.
- JIANG Y Q, LIU Y G, ZHANG J H. Coating quality characterizing and effect on mechanical sensitivity of molding powder [J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2014, 35(7): 118-120.
- [42] 宋华杰, 董海山, 郝莹. 对用 XPS 技术评价塑料粘结炸药造型粉包覆度的几点看法[J]. *兵工学报*, 2002, 23(1): 132-135.
- SONG H J, DONG H S, HAO Y. Some views on the evaluation of degrees of coverage of plastics-bonded explosive's molding powder using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Acta Armamentarii*, 2002, 23(1): 132-135.