

doi: 10.7690/bgzd.2025.01.005

DAP-4/MW 复合物的原位包覆制备 及其热分解性能和感度性能研究

杨金想, 刘平, 孙晓乐, 万力伦, 毕晓露, 黎胜富
(重庆红宇精密工业集团有限公司研究二所, 重庆 402760)

摘要: 针对 DAP-4 摩擦感度较高的特点, 采用非水溶剂的原位包覆方法, 以微晶蜡 (microcrystalline wax, MW) 为包覆层, 制备 DAP-4/MW 复合物。对 DAP-4 包覆前后的形貌和结构进行表征, 分析 DAP-4/MW 复合物的热分解行为, 并对其感度性能进行测试。结果表明: MW 可很好地包覆在 DAP-4 表面; MW 的原位包覆使 DAP-4 的初始热分解温度提前, 当 MW 含量从 1% 增加到 5% 时, DAP-4 在不同升温速率下的分解温度均呈现下降趋势, 活化能 (energy of activation, E_a) 呈先降低后增加趋势, 少量加入 MW 可降低 DAP-4 的 E_a ; 当 MW 原位包覆含量为 5% 时, 样品 DAP-4/MW 5% 的摩擦感度 (20%) 和撞击感度 (0) 较 DAP-4 的摩擦感 (100%) 撞感 (15%) 显著降低, 微晶蜡的原位包覆可有效提升 DAP-4 的安全性。

关键词: DAP-4/MW 复合物; 原位包覆; 热分解; 表观活化能; 机械感度
中图分类号: TJ650.4 **文献标志码:** A

In-situ Preparation of DAP-4/MW Composites and Their Thermal Decomposition and Sensitivity Properties

Yang Jinxiang, Liu Ping, Sun Xiaole, Wan Lilun, Bi Xiaolu, Li Shengfu
(No. 2 Research Institute of Chongqing Hongyu Precision Industry Group Co., Ltd., Chongqing 402760, China)

Abstract: In view of the high friction sensitivity of DAP-4, DAP-4/MW composites were prepared by in-situ coating with microcrystalline wax (MW) in a non-aqueous solvent. The morphology and structure of DAP-4 before and after coating were characterized, the thermal decomposition behavior of DAP-4/MW composites was analyzed, and the sensitivity properties were tested. The results show that MW can be well coated on the surface of DAP-4; The initial thermal decomposition temperature of DAP-4 was advanced by the in-situ coating of MW. When the content of MW increased from 1% to 5%, the decomposition temperature of DAP-4 decreased at different heating rates, and the energy of activation (E_a) decreased first and then increased. A small amount of MW could reduce the E_a of DAP-4; When the content of MW was 5%, the friction sensitivity (20%) and impact sensitivity (0) of DAP-4/MW5% were significantly lower than the friction sensitivity (100%) and impact sensitivity (15%) of DAP-4. The in-situ coating of microcrystalline wax could effectively improve the safety of DAP-4.

Keywords: DAP-4/MW composite; in-situ coating; thermal decomposition; apparent activation energy; mechanical sensitivity

0 引言

高氯酸盐基分子钙钛矿型含能材料是一种突破传统有机小分子含能材料结构的高能量密度化合物。Chen 等^[1-2]以有机燃料组分和无机氧化剂组分交替紧密堆积于钙钛矿结构中, 形成具有高度对称且结构稳定的三元晶体结构分子钙钛矿含能材料。Deng 和 Zhou 等^[3-4]研究了 $(C_6H_{14}N_2)[NH_4(ClO_4)_3]$ 的热分解行为和燃烧性能; Jia 等^[5]通过热力学实验和动力学分析计算研究了高氯酸钾 ($KClO_4$) 基分子钙钛矿的热分解行为与机理; 张梦瑶和李宗佑等^[6-7]研究了钙钛矿型含能材料 DAP-4 的最佳制备工艺。

钙钛矿含能材料制备工艺简单, 成本低廉, 具有高爆轰性能极高生成焓和优异的热稳定性, 在混合炸药方向具有一定的应用潜力, 但新型钙钛矿含能材料的安全性能低已成为阻碍该含能材料在炸药中应用的关键因素。

贾琪和 Li 等^[8-10]研究了钙钛型含能材料的热分解和感度性能, 发现球磨 DAP-1(H_2dabco) [$Na(ClO_4)_3$]、DAP-2(H_2dabco) [$K(ClO_4)_3$] 原料样品中的尖锐棱角边缘, 使得 DAP-1、DAP-2 样品撞击感度略有降低, 但摩擦感度球磨前后均为 100%。Zhou 等^[11]研究了新型钙钛矿化合物 $(C_6H_{14}N_2)[Na(ClO_4)_3]$

收稿日期: 2024-07-12; 修回日期: 2024-08-17

第一作者: 杨金想 (1993—), 男, 安徽人, 硕士。

的感度特性,发现(C₆H₁₄N₂)[Na(ClO₄)₃]撞击感度为 32%,摩擦感度为 80%,机械感度水平低于 RDX、HMX 等代表性现役含能化合物。综合分析 DAP-4(H₂dabco)[NH₄(ClO₄)₃]颗粒摩擦感度依旧偏高的原因,是由于其结构中存在金属钾钠和铵盐等离子,其安全本质性能很难进行尺度化调控。

笔者以实现 DAP-4 的安全性提高为出发点,采用非水溶剂法,以微晶蜡作为原位包覆层,制备 DAP-4/MW 复合物,重点开展包覆后 DAP-4 的热分解性能研究和降感研究,探讨微晶蜡材料对 DAP-4 的包覆降感机理,最终实现包覆后的钙钛矿含能材料热稳定良好,摩擦感度显著降低。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

高氯酸铵,分析纯;高氯酸;无水乙醇,分析纯;80号微晶蜡;石油醚,分析纯;1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷(三乙醇二胺,dabco)。

1.2 仪器与实验

差示扫描量热仪 DSC204 F1;综合热分析仪 STA449 C;绝热加速量热仪 ES-ARC;撞击感度测试仪, WL-1;摆式摩擦感度测试仪, MGY-1 陕西应用物理化学研究所;红外光谱仪 VERTEX 80;偏光显微镜徕卡 DM4P。

采用分子自组装策略制备 DAP-4 样品。配制 1mmol 高氯酸铵,1mmol 三乙烯二胺,加入 0.163 ml 高氯酸混合^[6],在 40 °C 条件下加热搅拌至完全溶解(30 min),静置后析出晶体,采用磨球破碎机对析出的晶体进行球磨破碎,得到包覆前样品 DAP-4 原材料。55 °C 水浴条件下,石油醚溶液中加入 80 号微晶蜡搅拌至完全溶解,再加入所制备的 DAP-4 样品,混合均匀后,待石油醚挥发,得到包覆后样品 DAP-4/MW(按 MW:DAP-4=1%, 3%, 5% 分别制备 3 种比例样品)。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

采用偏光显微镜对 DAP-4 微观形貌和粒度进行测试。如图 1 所示,制备的 DAP-4 晶体多为椭球形,存在部分边角较为圆润的不规则晶体。DAP-4 晶体的粒度在 6~12 μm。采用 80 号微晶蜡包覆后的 DAP-4 样品发生了部分团聚的现象,粒度和形貌没有发生明显的变化。这说明在石油醚溶剂中可实

现微晶蜡对 DAP-4 的原位析出包覆,微晶蜡在 DAP-4 表面包裹均匀,没有出现微晶蜡自身的大面积团聚现象。

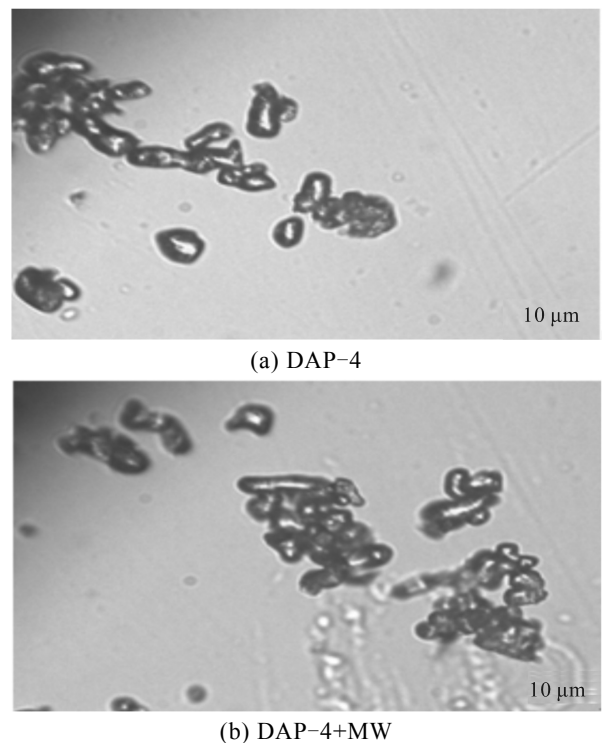


图 1 DAP-4 包覆前后的偏光显微镜形貌

包覆前后 DAP-4 的红外特征峰变化明显,原料 DAP-4 的 FT-IR 图谱,在 1 058 cm⁻¹ 处为 dabco 基团中的 C-N 键的伸缩振动,1 423 cm⁻¹ 处为 N-H 键的弯曲振动峰,1 471 cm⁻¹ 处为 H₂dabco²⁺ 中的 -CH₂ 基团的伸缩振动,3 168 cm⁻¹ 和 3 045 cm⁻¹ 处为 C-H 键的伸缩振动吸收峰^[8]。在对 DAP-4 进行微晶蜡包覆后,红外测试分析可以明显看到:在 2 850 和 2 917 cm⁻¹ 处有较强的红外吸收峰,其中,2 917 cm⁻¹ 处归属于微晶蜡中 -CH₂ 基的碳氢振动峰,2 850 cm⁻¹ 处吸收峰为微晶蜡的 CH₂ 基和 CH₃ 基的 C-H 伸缩振动的共同贡献。红外分析结果表明:微晶蜡成功的包覆在 DAP-4 表面,且包覆后没有影响 DAP-4 材料的内部结构和稳定性,如图 2 所示。

2.2 热分解性能

图 3 显示了升温速率为 10 °C/min 时 DAP-4/MW 复合材料的 DSC 和 TG 曲线。如图 3(a) 所示, DAP-4 的放热峰温度随微晶蜡的加入而降低。当微晶蜡含量为 5 wt% 时, DAP-4 的放热峰温度降低了 10.89 °C。DAP-4+1wt%MW 的放热峰温度仅比 DAP-4 的放热峰温度降低了 5.23 °C。结果表明, MW 对 DAP-4 的热分解有一定的影响,并在一定程

度上降低了 DAP-4 的放热峰温度。如图 3(b)所示, 纯 DAP-4 分解速度快, 大部分分解在 379.61 °C 完成, 质量损失为 97.8%。MW 的加入使 DAP-4 的初始分解温度降低, 说明 MW 对 DAP-4 有一定的催化作用。

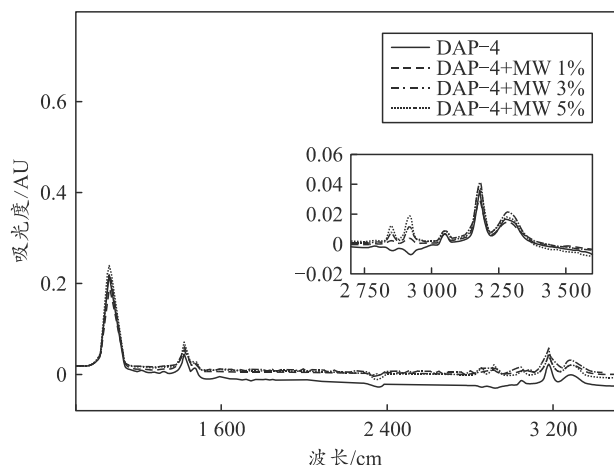
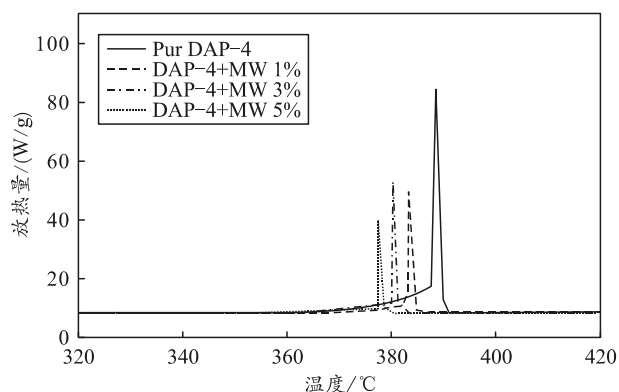
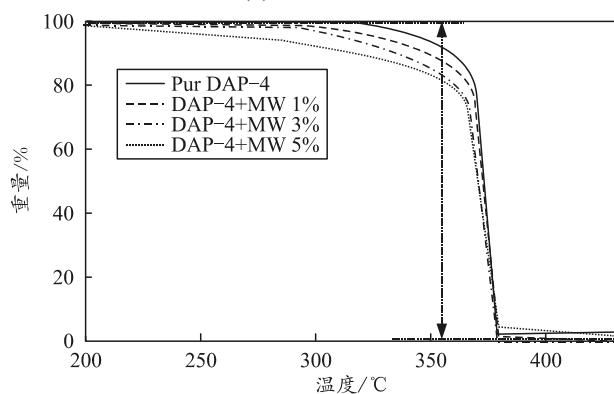


图 2 DAP-4 包覆前后的 FT-IR 图谱



(a) DSC 曲线

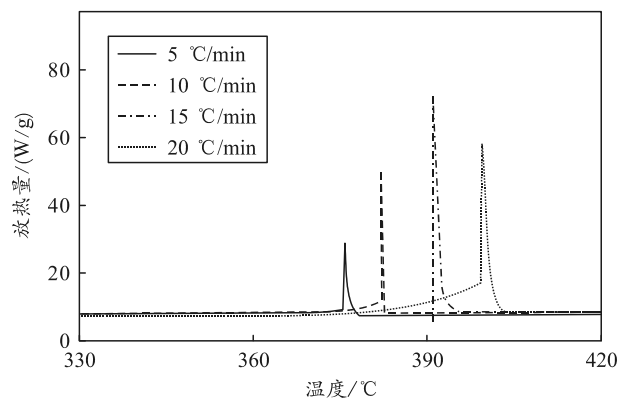


(b) TG 曲线

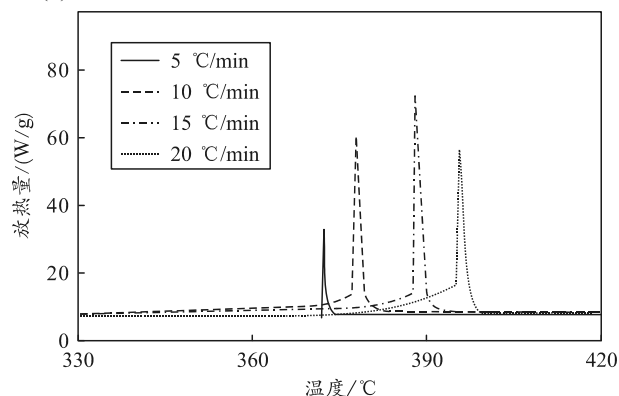
图 3 10 °C/min 的升温速率下, DAP-4 包覆前后的 DSC-TG 曲线

图 4 为纯 DAP-4 和 DAP-4/MW 复合材料在 5~20 °C/min 不同升温速率下的 DSC 曲线。升温速率为 15 °C/min 时, DAP-4 在 396.25 °C 出现一个显著的放热峰, 突出的放热峰主要是由于 DAP-4 的强

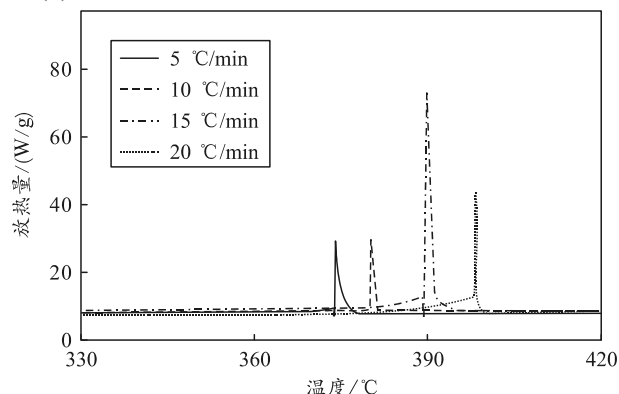
烈分解反应引起的。随着 MW 含量的增加, 在相同升温速率下放热峰值温度逐渐降低。随着升温速率的增加, 4 组热源对应的放热峰值温度均呈增加趋势。同时, 最初的 DAP-4 因为 MW 的加入降低了分解温度。当 MW 用量为 5 wt% 时, DAP-4 的初始分解温度随升温速率下降约 8.7 °C。在相同升温速率下, DAP-4 的初始分解温度和峰值放热温度均高于 DAP-4/MW, 这表明 DAP-4 具有较好的热分解性能。究其原因, 主要是由于 DAP-4 特殊的分子结构增加了分子中阴离子 NH⁻ 与阳离子之间的作用力, 提高了分子结构的稳定性, 从而增强了 DAP-4 的热稳定性。MW 的加入在一定程度上降低了 DAP-4 的初始热分解温度和峰值放热温度。



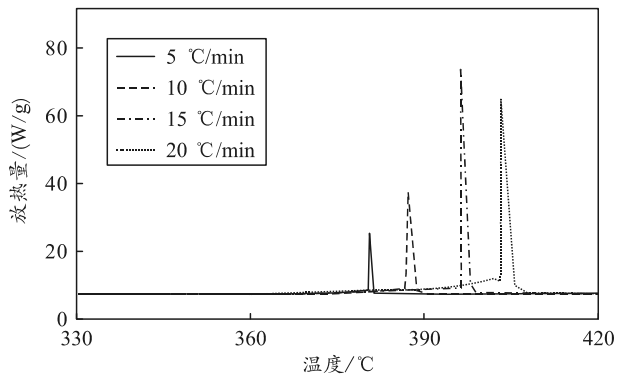
(a) DAP-4/MW 1% 在不同升温速率下的 DSC 曲线



(b) DAP-4/MW 5% 在不同升温速率下的 DSC 曲线



(c) DAP-4/MW 3% 在不同升温速率下的 DSC 曲线



(d) Pur DAP-4 在不同升温速率下的 DSC 曲线

图 4 不同包覆比例的 DAP-4/MW 在不同升温速率下的 DSC 曲线

采用 DSC 进一步研究了 4 组样品在不同升温速率下的热分解动力学。用 Kissinger 方程计算了 DAP-4/MW 复合物的动力学参数。在该模型中, 升温速率和表观活化能与温度成反比关系, 可表示为:

$$\ln[\beta/T_p^2] = \ln(AR/E_a) - E_a/(RT_p) \quad (1)$$

式中: T_p 为 DSC 曲线的峰值温度, K; β 为升温速率, K/min; E_a 为表观活化能, kJ/mol; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为气体常数, $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

从图 5 可以看出, 纯 DAP 在主分解阶段所需的 E_a 为 202.42 kJ/mol。随着 MW 的加入, 反应所需的 E_a 降低。当 MW 含量为 3 wt% 时, DAP 分解所需的最小 E_a 为 187.89 kJ/mol。这表明在 MW 的催化作

用下, 分子钙钛矿 DAP-4(H_2dabco) [$NH_4(ClO_4)_3$] 更容易被热刺激活化。

如表 1 所示, DAP-4 为 202.42 kJ/mol, 表明纯 DAP-4 具有良好的热稳定性。随着 MW 的加入, 反应所需的 E_a 降低。在 5 wt% MW 存在下, DAP-4 热分解的 E_a 降低到 190.35 kJ/mol, 相应的指数前因子急剧增加。结果表明: 在 MW 的存在下, DAP-4 被加热活化; 当 MW 含量从 1% 增加到 5% 时, E_a 呈先降低后增加趋势, 这归因于多量的 MW 热分解反应本身需要能量; 少量加入 MW 可以显著降低 DAP-4 的放热峰温度, 降低 E_a 。

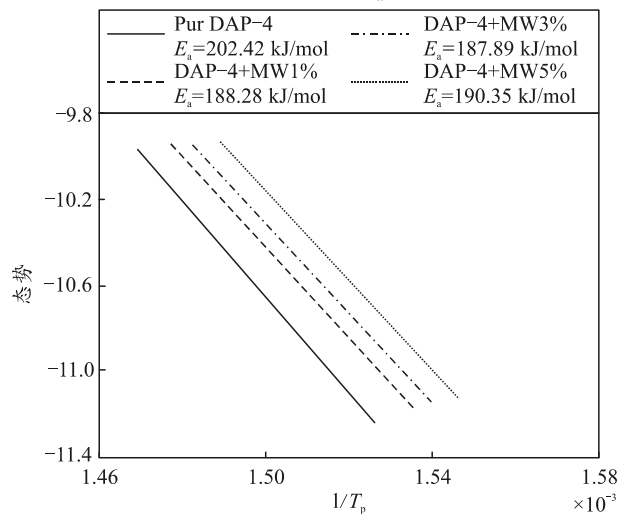


图 5 Kissinger 法拟合曲线

表 1 DAP-4 和包覆后样品的峰值放热温度、 E_a 和 A

样品	$T_p/^\circ C$				$E_a/$ (kJ/mol)	A
	5/($^\circ C/min$)	10/($^\circ C/min$)	15/($^\circ C/min$)	20/($^\circ C/min$)		
DAP-4	380.14	387.21	396.25	403.25	202.42	5.92E+14
DAP-4+1%MW	376.04	382.07	391.89	399.98	188.28	5.37E+13
DAP-4+3%MW	374.08	379.97	389.78	397.87	187.89	5.59E+13
DAP-4+5%MW	372.08	377.33	387.49	395.05	190.35	1.01E+14

T_p 为放热峰值温度; E_a 为表观活化能; A 为指数前因子。

2.3 安全特性

按照国军标 GJB772A-1997 中 601.1 和 602.1 爆炸概率法, 考察包覆处理前后 DAP-4 和 DAP-4/MW 的安全特性, 分别测试了 DAP-4 和 DAP-4/MW 的撞击感度和摩擦感度。

1) 撞击感度试验使用 WL-1 撞击感度仪, 采用 10 kg 落锤, 50 cm 的落高, 药量为 50(± 1)mg, 每组实验测试 25 发。

2) 摩擦感度测试采用 MGY-1 摆式摩擦感度仪, 1#摩擦感度试验条件为: 落锤摆角为 $90^\circ \pm 1$, 压力表表压为 3.92 ± 0.07 MPa, 药量为 20 ± 1 mg,

每组实验测试 25 发; 2#摩擦感度试验条件为: 落锤摆角为 $80^\circ \pm 1$, 压力表表压为 2.45 ± 0.07 MPa, 药量为 20 ± 1 mg, 每组实验测试 25 发。

表 2 为 DAP-4 包覆前后的感度测试结果。DAP-4 包覆前的撞击感度爆炸概率为 15%, 微晶蜡包覆后样品 DAP-4/MW1% 的撞击感度为 10%, DAP-4/MW3% 和 DAP-4/MW5% 的撞击感度均为 0, 这表明本方法制备 DAP-4 在撞击刺激作用下受力均匀, 形成热点较少, 具有较低的分解起爆机率。DAP-4 包覆前样品在 90° 和 80° 摆角下摩擦感度爆炸概率均为 100%, 微晶蜡包覆后样品 DAP-4/MW1% 在 90° 摆角下摩擦感度爆炸概率为 100%, 在 80° 摆角下摩擦感度爆炸概率为 85%; 微晶蜡包

覆后样品 DAP-4/MW3% 在 90° 摆角下摩擦感度爆炸概率为 50%，在 80° 摆角下摩擦感度爆炸概率为 20%；微晶蜡包覆后样品 DAP-4/MW5% 在 90° 摆角下摩擦感度爆炸概率为 20%，在 80° 摆角下摩擦感度爆炸概率为 0，这表明 DAP-4 自身在外界摩擦力刺激作用下很容易发生燃烧或爆炸，具有较高的敏感度，而微晶蜡的非水溶剂包覆，能显著降低 DAP-4 的摩擦感度，有效提升 DAP-4 的使用安全性。这可能是因为微晶蜡具有热熔大、导热系数小的特点，包覆在 DAP-4 颗粒表面的微晶蜡吸收 DAP-4 受到摩擦产生热点处的热量，降低温度，并阻止已形成热点的进一步传播；同时，微晶蜡具有易变形、强度小的特点，对于 DAP-4 颗粒间的摩擦起到缓冲与润滑作用，降低 DAP-4 颗粒间的摩擦及应力集中，降低了热点产生的概率，降低了 DAP-4 的机械感度。

表 2 不同比例钝感剂 MW 包覆 DAP-4 的机械感度 %

样品	比例	撞击感度	1#摩擦感度	2#摩擦感度
DAP-4	—	15	100	100
DAP-4/MW	100/1	10	100	85
DAP-4/MW	100/3	0	50	20
DAP-4/MW	100/5	0	20	0

3 结论

1) 采用非水溶剂法，可实现微晶蜡对 DAP-4 的原位包覆，且包覆后的 DAP-4 结构稳定，没有发生显著团聚的现象。

2) 随着微晶蜡含量的增加，DAP-4 在不同升温速率下的分解温度均呈现下降趋势，微晶蜡的原位包覆，使得 DAP-4 的初始热分解温度提前。

3) 当 MW 含量从 1% 增加到 5% 时， E_a 呈先降低后增加趋势，这归因于多量的 MW 热分解反应本身需要能量；少量加入 MW 可以显著降低 DAP-4 的放热峰温度，降低 E_a 。

4) DAP-4 自身在外界摩擦力刺激作用下很容易发生燃烧或爆炸，具有较高的敏感度，当微晶蜡原位包覆含量为 5% 时，样品 DAP-4/MW5% 的摩擦

感度(20%)和撞击感度(0)较 DAP-4 的摩感(100%)和撞感(15%)显著降低，微晶蜡的原位包覆可有效提升 DAP-4 的安全性。

参考文献:

- [1] CHEN S L, YANG Z R, WANG B J, et al. Molecular perovskite highenergetic materials[J]. Science China Materials, 2018, 61(8): 1123-1128.
- [2] CHEN S L, SHANG Y, HE C T, et al. Optimizing the oxygen balance by changing the a-site cations in molecular perovskite high energetic materials[J]. CrystEng Comm, 2018, 20(46): 7458-7463.
- [3] DENG P, WANG H X, YANG X B, et al. Thermal decomposition and combustion performance of high-energy ammonium perchlorate-based molecular perovskite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827: 154257.
- [4] ZHOU J, DING L, ZHAO F, et al. Thermal studies of novel molecular perovskite energetic material (C₆H₁₄N₂)[NH₄(ClO₄)₃][J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31: 554-558.
- [5] JIA Q, DENG P, LI X X, et al. Insight into the thermal decomposition properties of potassium perchlorate (KClO₄-based molecular perovskite)[J]. Vacuum, 2019, 175: 109257.
- [6] 张梦瑶, 倪德彬, 于国强, 等. 钙钛矿含能材料 DAP-4 的制备工艺[J]. 火炸药学报, 2022, 45(4): 479-485.
- [7] 李宗佑, 曹雄, 李晓霞, 等. 分子钙钛矿含能材料的合成、表征及吸湿性[J]. 含能材料, 2020, 28(6): 539-543.
- [8] 贾琪. 钙钛矿含能材料热分解和机械感度性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.
- [9] JIA Q, BAI X Y, ZHU S Y, et al. Fabrication and characterization of Nano (H₂dabco)[K(ClO₄)₃] molecular perovskite by ball milling[J]. Journal of Energetic Materials, 2020, 38(4): 377-385.
- [10] LI H M, CAO X, WANG B M, et al. Preparation molecular perovskite micro/nano particles by ball milling[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(3): 203-207.
- [11] ZHOU J, ZHANG J L, DING L, et al. Thermal Decomposition Properties of A Novel Heat-resistant Energetic Perovskite Compound (H₂dabco)[Na(ClO₄)₃][J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2022, 30(7): 681-686.