DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.202507005

PVP 诱导结晶制备 FOX-7 纳米片

林 佳,罗庆平,尹 婷,曹志鸿,伍 波,段晓惠
(西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室,四川 绵阳 621010)

摘 要:为了获得片层结构的 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7),以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为结晶诱导剂,通过溶剂-非溶剂法制备了 FOX-7 纳米片;采用 SEM、XRD、DSC 对所制备样品的形貌、结构与热性能进行了表征,并对其机械感度进行了测试分析。结果表明,在不同含量的 PVP 的诱导下,FOX-7 分子结晶向层状堆积方向生长,重结晶成不同横向尺寸和厚度的片状晶体;当 PVP 的质量分数为 1.5%时,所制备的 FOX-7 片状晶体的横向尺寸最大;当 PVP 的质量分数为 3%时,所制备的 FOX-7 片状晶体的厚度在 200~300 nm 之间。PVP 对 FOX-7 的吸附作用及两者之间氢键的形成对 FOX-7 纳米片的形成具有重要影响;所制备的 FOX-7 纳米片的表观分解放热焓随 PVP 含量的增加而逐渐提高,同时其热分解温度范围相比原料变窄,放热效率提高;与原料相比,所制备的片层 FOX-7 的摩擦感度有较大幅度下降,FOX-7 片状晶体的滑移降感效果较明显;当 PVP 质量分数为 1.5%时,所制备的 FOX-7 片层颗粒较完美,摩擦感度最低,为 288 N。

关键词:物理化学;PVP;FOX-7;诱导结晶;纳米片;感度;表面活性剂
中图分类号:TJ55;TQ560 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7812(2026)01-0038-07

Preparation of FOX-7 Nanosheets via PVP Induced Crystallization

LIN Jia, LUO Qing-ping, YIN Ting, CAO Zhi-hong, WU Bo, DUAN Xiao-hui
(State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China)

Abstract: In order to obtain a layered structure of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7), the FOX-7 nanosheets were prepared by using polyvinylpyrrolidone (PVP) as crystallization inducer via a solvent-nonsolvent method. The morphology, crystal structure, and thermal properties were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC), and the mechanical sensitivities were also tested. Results show that under the induction of PVP with different mass fractions, the crystallization of FOX-7 molecule grows towards layered stacking direction and recrystallizes into sheet-like crystals with different lateral sizes and thicknesses. When the mass fraction of PVP is 1.5%, the prepared crystals exhibit the largest lateral size. When the mass fraction of PVP is 3%, the thickness of crystals is between 200—300 nm. The adsorption of PVP on FOX-7 crystals and the formation of hydrogen bonds between FOX-7 and PVP have a significant impact on the formation of FOX-7 nanosheets. The apparent decomposition enthalpy of the FOX-7 nanosheets gradually increases with the increasing of PVP content, and its thermal decomposition temperature range is narrower than that of the raw material, resulting in improved heat release efficiency. Compared with the raw material, the friction sensitivity of the prepared FOX-7 nanosheets significantly decreases, the desensitivity from slip effect of sheet-like FOX-7 crystals is obvious. When the mass fraction of PVP is 1.5%, the layered FOX-7 particles are perfect, with the lowest friction sensitivity of 288 N.

Keywords: physical chemistry; PVP; FOX-7; induced crystallization; nanosheets; sensitivity; surface active agent

收稿日期:2025-07-09; **修回日期**:2025-11-13
基金项目:国家自然科学基金面上项目(No.22075230)
作者简介:林佳(1999-),女,硕士研究生。E-mail:1135354960@qq.com
通信作者:罗庆平(1974-),男,博士,副教授。E-mail:luoqingping@swust.edu.cn
引用本文:林佳,罗庆平,尹婷,等.PVP 诱导结晶制备 FOX-7 纳米片[J].火炸药学报,2026,49(1):38-44.
LIN Jia, LUO Qing-ping, YIN Ting, et al. Preparation of FOX-7 Nanosheets via PVP Induced Crystallization[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao), 2026, 49(1): 38-44.

引　言

含能材料是一类含有爆炸性基团或含有氧化剂和可燃物、能独立进行化学反应并输出能量的化合物或混合物，是军用炸药、发射药和火箭推进剂配方的重要组成部分[1]。然而其能量水平和安全性能之间的矛盾是制约其发展的关键因素之一。

炸药的爆炸性能和感度不仅与其分子结构有关，还与炸药晶体的物理性能（粒度、粒度分布、晶体形貌、堆积形式等）密切相关[2]。层状结构炸药，如 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯（FOX-7）、三氨基三硝基苯（TATB）、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物（LLM-105），是一类平面有机炸药分子通过氢键、π-π 堆垛等分子间作用力形成的具有层状堆积特性的晶体含能材料。当炸药具有 π 堆积形成的层状结构时，可以借助本身的层状结构通过层间滑移来降低炸药的感度，初步显示出较好的应用前景[3-6]。Cui 等[7] 通过溶剂-非溶剂法制备了 RDX 的微米片层结构，发现该片层结构利用滑移特性降感效果明显，比原料 RDX 的撞击感度阈值、摩擦感度阈值分别提高了 33.3%、16.7%。但具有 π 堆积特性的炸药，实际上得到应用的大都为非层状结构的炸药晶体[8,9]，很难利用该炸药的层间滑移对其进行降感，因此，研究具有 π 堆积特性的炸药的层状结构设计与制备，对于炸药应用中利用其层间滑移降感具有重要意义。

FOX-7 是一种具有波形 π 堆积结构特性的炸药，其能量与 RDX 相当，约为 HMX 的 85%～95%，且它与 TNT、RDX 等很多材料的相容性好[10,11]，具有良好的应用前景。因此，很多研究工作者对 FOX-7 炸药的物理性能进行了改进。Huang 等[12] 利用喷雾冷冻干燥法制备了 FOX-7 纳米准三维网格结构，发现 FOX-7 网格结构的平均粒径减小会导致其分解温度更低，分解速率更高。祁栋梁等[13] 通过溶剂-非溶剂法制备了纳米 FOX-7 颗粒，发现纳米 FOX-7 的能量释放效率及分解焓有较大的提高，撞击感度与摩擦感度明显降低。岳欣欣等[14] 采用超低温重结晶法制备了纳米 FOX-7，发现 FOX-7 纳米化有助于其热性能和感度的改善。刘畅等[15] 通过改变结晶工艺条件，得到海胆形、球形、花状和块状等不同形貌的 FOX-7 炸药颗粒。虽然这些研究对 FOX-7 性能的改善取得了一定的效果，但对 FOX-7 层状结构的研究较少，尽管尹婷等[16] 通过含能添加剂的结晶诱导制备了 FOX-7 纳米片自组装结构，但并未对其感度进行进一步的研究。因此，研究 FOX-7 层状结构的制备并对其感度进行系统评价，对其在火炸药领域，尤其是低感、低易损弹药方面的应用具有重要意义。

当炸药在有机溶剂中结晶时，其结晶的形貌及性能受很多因素（如溶剂、温度、表面活性剂等）影响，而表面活性剂因可有效调控炸药的晶体形貌与晶面生长而被广泛应用[17,18]。聚乙烯吡咯烷酮（PVP）是一种具有优异溶解性能及生物相容性，同时亲水亲油平衡值小的一类表面活性剂。其在调控材料结晶形成纳米线[19]、层状结构[20]，以及诱导炸药 LLM-105 形成球晶[21] 等方面取得了较好的效果。因此，本研究采用表面活性剂 PVP 来调控 FOX-7 在有机溶剂中的结晶晶体形貌和晶面生长，并对其相关性能进行了评价。

1　实　验

1.1　材料与仪器

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯（FOX-7），西安近代化学研究所；聚乙烯吡咯烷酮（PVP k30，AR 级），N,N-二甲基甲酰胺（DMF，AR 级），成都市科隆化学品有限公司。

MAIA3LMU 型高低可变真空场发射扫描电镜，TESCAN Brno. s. r. o（捷克）公司；X′pert pro 型 X 射线粉末衍射仪，荷兰 Pannlytical 公司；JupiterSTA449C 型同步热分析仪，德国 Netzsch 公司；BAM 感度测试仪，美国爱迪赛恩（北京）科技有限公司。

1.2　样品制备

称取 0.5g FOX-7 溶解在 5mL DMF 溶剂中，形成具有一定浓度的溶液，再按照 PVP 为 FOX-7 的质量分数 0.5%、1.0%、1.5%、3% 的配比分别向其中加入表面活性剂 PVP[16]。在 25℃ 的水浴锅中搅拌 1h，并利用超声使之形成均相溶液体系，然后使用注射器将混合溶液快速注射到非溶剂超纯水（其中溶剂与非溶剂的体积比为 1∶10）中，使 FOX-7 从溶液中快速重结晶。随后将结晶产物进行洗涤、过滤，真空冷冻干燥后获得 FOX-7 样品。作为对比，未添加表面活性剂 PVP 的空白样也在相同条件下制得。

1.3　性能测试

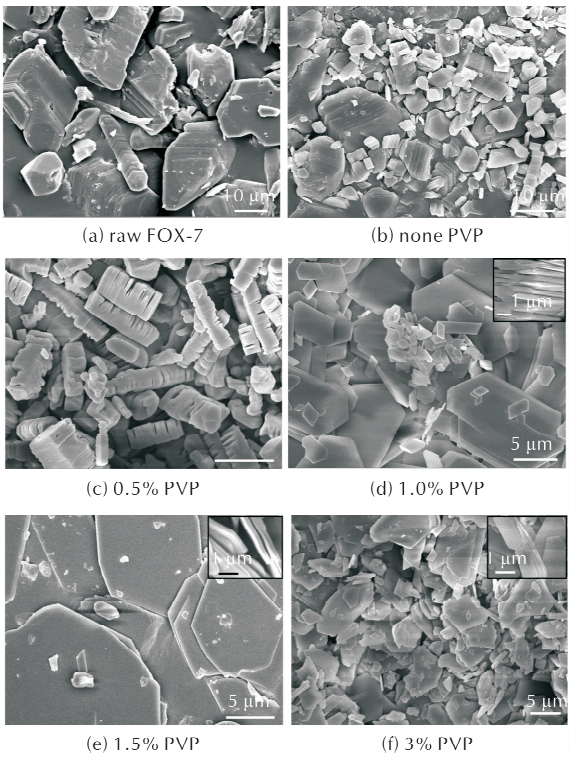
所制备的 FOX-7 结晶样品的形貌由扫描电子显微镜进行表征，电压为 10kV，真空度为 1.95×10^{-7} Pa；物相由 X 射线衍射仪进行测试，测试条件为：Cu-Kα（λ = 1.540598Å），测试电压 40kV，电流 40mA，扫描范围 3°～80°；热性能由同步热分析仪进

行测试，测试条件：温度 25～500℃，升温速率 10K/min，Ar 气氛，每次测试样品量为 0.7mg；撞击感度、摩擦感度分别用 BFH 12 方法和 FSKM 10 方法进行测试[22,23]，单次样品用量为 5mg，以连续 6 次测试均未爆炸时的能量与摩擦力作为其撞击感度与摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

通过 SEM 对原料 FOX-7 及采用不同含量 PVP 诱导 FOX-7 结晶所制备的样品进行形貌分析，结果如图 1 所示。



(a) raw FOX-7 (b) none PVP

(c) 0.5% PVP (d) 1.0% PVP

(e) 1.5% PVP (f) 3% PVP

图 1 原料 FOX-7 与不同含量 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of raw FOX-7 and FOX-7 samples prepared by inducing crystallization with different contents of PVP

从图 1 可知，原料 FOX-7 为形状不规则的块状颗粒，表面有少量孔隙，颗粒尺寸在 3～20 μm 之间，一些颗粒侧面隐约可见片层堆积痕迹；未添加表面活性剂 PVP 重结晶所制备的 FOX-7 样品多为 3～10 μm 的长方柱状颗粒，表面光滑，颗粒侧面有较明显的片层堆积横纹。而添加 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品的形貌与原料 FOX-7 及空白对照样相比有较大区别。当添加质量分数为 0.5% 的 PVP 时，所制备的 FOX-7 样品为长、宽度不同的片层堆垛的长方柱状结构，可明显看出堆积结构中层与层之间的缝隙和中空部分，从侧面可以观察到片层的厚度约 1～2 μm，片层状颗粒上可见晶体生长痕迹；当添加质量分数为 1.0% 的 PVP 时，所制备的 FOX-7 样品为表面光滑的片状颗粒，其尺寸可大致分为两个量级，小颗粒横向尺寸为 0.5～2 μm，大颗粒 4～12 μm，小颗粒有的团聚在一起，有的分散在大颗粒表面，厚度在 200～700nm 之间，颗粒表面明显可见螺旋生长痕迹；当添加质量分数为 1.5% 的 PVP 时，所制备的 FOX-7 样品为表面光滑的六边形片状颗粒，大小均匀，横向尺寸约 15～30 μm，厚度约在 350～700nm 之间；当添加质量分数为 3% 的 PVP 时，所制备的 FOX-7 样品仍为片状颗粒，片层厚度约为 200～300nm，但其横向尺寸变化较大，尺寸规整度较差。

由此可见，表面活性剂 PVP 的添加及其质量分数对 FOX-7 炸药的结晶形貌及颗粒尺寸具有重要影响。PVP 的加入可使 FOX-7 结晶形成纳米片状颗粒，这是由于 PVP 特殊的长链结构对 FOX-7 晶体的某些晶面生长产生定向的附着以抑制 FOX-7 其他晶面生长的作用，使其沿着某一特定的晶面方向生长，从而得到片状的 FOX-7。随着 PVP 含量的增加，所制备的 FOX-7 纳米片的横向尺寸逐渐变大，然后降低。当 PVP 的质量分数为 1.5% 时，FOX-7 结晶生长形成片层的效果最佳，所制备的 FOX-7 纳米片的横向尺寸最大。

2.2 结构分析

通过 XRD 对原料 FOX-7 及添加不同含量 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品进行物相和结构分析，结果如图 2 所示。

由图 2 可知，原料 FOX-7 的 XRD 图谱符合 α-FOX-7标准 PDF 卡片(PDF＃97-019-4532)，故原料 FOX-7 为 α 晶型，其三强峰分别位于 $2\theta = 26.81^\circ$、27.94°、31.12°处，对应 α-FOX-7 的(0 2 0)、(0 2 1)、(0 2 2)晶面。通过 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品的 X 射线衍射峰位置与原料 FOX-7 的衍射峰基本一致，表明所制备的样品仍为 α-FOX-7，但一些衍射峰的强度发生了较大变化。随着 PVP 含量的增加，所制备 FOX-7 样品的(1 0 1)晶面对应位置($2\theta = 14.85^\circ$)的衍射峰强度明显增加，而该晶面与分子层状堆积密切相关；同时，(0 2 0)和(0 2 1)晶面对应位置的衍射峰强度减弱并伴随有宽化现象，这表明 PVP 的添加改变了 FOX-7 的结晶主导晶面，使得溶液结晶在其诱导作用下，有助于形成层状堆积的结晶晶面得到了增强，同时，一些其他结晶晶面被削弱，导致其在结晶过程中易于形成片层结晶。

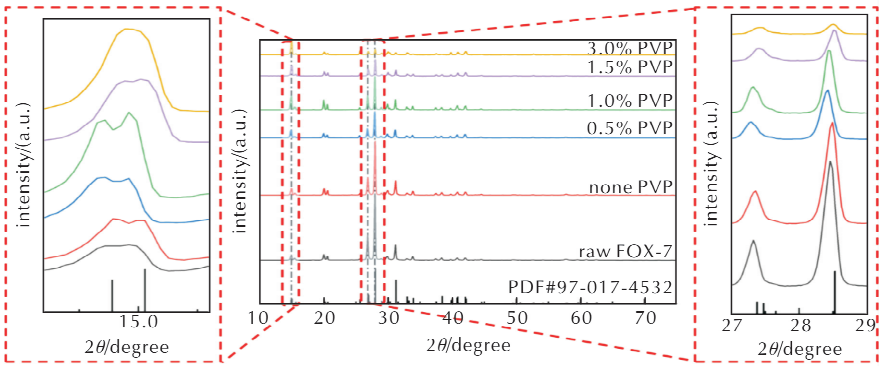


图 2　原料 FOX-7 和不同含量 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品的 XRD 图谱及其放大图

Fig. 2　XRD patterns and enlarged images of raw FOX-7 and FOX-7 prepared by inducing crystallization with different contents of PVP

2.3　DSC 分析

对原料 FOX-7 及不同含量 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品进行热性能分析，其 DSC 曲线如图 3 所示，相应的热性能参数见表 1，其中 FOX-7 样品的表观分解放热焓由 NETZSCH-Proteus-80 软件分析得到。

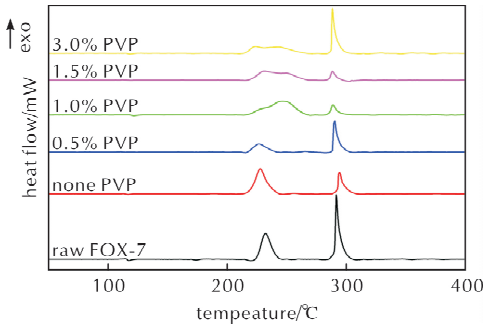


图 3　原料 FOX-7 和添加不同含量 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品的 DSC 曲线

Fig. 3　DSC curves of raw FOX-7 and FOX-7 samples prepared by inducing crystallization with different contents of PVP

表 1　原料 FOX-7 与不同含量 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 的热性能参数

Table 1　Thermal performance parameters of raw FOX-7 and FOX-7 prepared by inducing crystallization with different contents of PVP

preparation conditions	T_1/℃	T_2/℃	ΔH/(J·g^{-1})
raw FOX-7	232.5	291.1	1144
none PVP	228.2	294.8	1154
0.5% PVP	228.3	290.2	1165
1.0% PVP	232.3	289.2	1191
1.5% PVP	233.2	288.6	1212
3.0% PVP	241.8	278.8	1253

由图 3 可知，原料 FOX-7 的 DSC 曲线上有一个吸热峰和两个放热峰，这表明 FOX-7 在热分解过程中的热行为主要包括 3 个阶段：(1)第一阶段为 116～117 ℃从 α 到 β 晶型的转晶吸热阶段，之后 FOX-7 处于两种同分异构体的平衡状态，其中一种成五元环(呋咱)的异构体，当升高温度时平衡移向非环异构体；(2)第二阶段为低温分解阶段，此时 FOX-7 的共轭体系和分子内氢键被破坏，其环状异构体中环上的 C—N 键断裂，分解释放出大量 N_2O、少量 NO 和 NO_2 气相产物；(3)第三阶段即高温分解阶段，FOX-7 分子中非环异构体的 C—NO_2 键断裂释放出具有强氧化性的 NO_2，加速 FOX-7 的分解[24]。PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品在热分解过程中的热行为与原料 FOX-7 基本一致，但在具体过程中有很大的区别。

从 DSC 曲线结合表 1 可以看出，在 FOX-7 的低温分解阶段，所制备的 FOX-7 结晶样品的初始分解温度低于原料，但随着 PVP 含量的增加，其初始分解温度逐渐升高；而在高温分解阶段，所制备的 FOX-7 结晶样品的分解温度随着 PVP 含量的增加而逐渐降低，这与 PVP 对 FOX-7 的诱导结晶以及 FOX-7 结晶样品的片层结构和颗粒尺寸有关。PVP 对 FOX-7 诱导结晶时的定向吸附减少了 FOX-7 晶体内部的缺陷，提高了引发热分解的能垒，从而使其初始(低温)分解温度随 PVP 含量的增加而逐渐升高；同时，FOX-7 的片层状结构可能导致热传导的各向异性，热流沿片层方向传导更快，而垂直于片层方向则可能较慢，导致热分解反应不同步，故当 PVP 质量分数大于 1.0% 时，所制备的 FOX-7 结晶样品中片层结构比例高，使得其低温分解温度区域扩大，DSC 曲线上的放热峰变宽或出现肩峰。随着 PVP 含量的增加，PVP 诱导 FOX-7 结晶所得到的片层 FOX-7 的横向尺寸减少，颗粒粒度降低，比表面积增加，导致其高温分解峰温逐渐降低。由于所制备的 FOX-7 样品的低温分解峰温随着 PVP 含量的增加逐渐升高，而高温分解峰温逐渐降低，这使得所制备的片层状 FOX-7 的热分解温度范围变窄，放热效率提高，热性能得到改善，这也与其表观分解放热焓随 PVP 含量的增加而逐渐提高的变化规律

一致。FOX-7 结晶结构片层化，有助于改善其热分解性能。

2.4 感度分析

对原料 FOX-7 及不同含量 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品进行机械感度测试，结果如表 2 所示。

表 2 原料 FOX-7 及不同含量 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品的机械感度

Table 2 Mechanical sensitivities of raw FOX-7 and FOX-7 prepared by inducing crystallization with different contents of PVP

preparation conditions	friction sensitivity/N	impact sensitivity/J
raw FOX-7	212	>60
none PVP	192	>60
0.5% PVP	216	>60
1.0% PVP	248	>60
1.5% PVP	288	>60
3.0% PVP	280	>60

从表 2 可知，原料 FOX-7 的摩擦感度为 212N，撞击感度>60J。通过添加不同含量 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品的撞击感度均>60J，但其摩擦感度与原料相比有很大的区别。未采用 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品的摩擦感度为 192N，而采用 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 样品的摩擦感度则大幅下降。随着 PVP 含量的增加，所制备的 FOX-7 样品的摩擦感度逐渐降低，当 PVP 质量分数达到 1.5%时，表面活性剂诱导结晶所制备的 FOX-7 样品的摩擦感度达到最低，这与所制备的 FOX-7 样品的形貌与结晶状况、颗粒尺寸有关。未添加 PVP 所制备的 FOX-7 样品为柱状颗粒，表面粗糙有横纹，可能存在晶格畸变等微观缺陷；而少量 PVP 诱导结晶所制备的 FOX-7 为不规则的柱状颗粒，表面粗糙，层与层之间存在大量缝隙等晶格缺陷(图 1(c))，在受到机械刺激(撞击、摩擦)时，应力会在这些缺陷处集中形成热点，使得其感度较高；由于 PVP 的添加破坏了面-面堆积的 FOX-7 晶体层间的氢键，使其容易形成片层状晶体，当 PVP 含量较高时，片层 FOX-7 将大量生成，而且表面光滑，结晶度较好，而片层 FOX-7 晶体在受到外界的摩擦刺激时，其光滑的表面会对外界的刺激产生滑移效应，使得 FOX-7 结晶体表面对摩擦力的阻碍较小，整个晶体在外界刺激下产生的形变较低，很难在层状 FOX-7 结晶体内形成热点，导致其摩擦感度随 FOX-7 片层结构含量的提高降低。PVP 诱导剂的含量越高，FOX-7 结晶形成的片层状晶体的量越大，厚度越小，此时其在受到外界摩擦刺激时的滑移效应就越明显，所制备的 FOX-7 样品的摩擦感度就越低。当 PVP 质量分数为 1.5%时，FOX-7 在 PVP 诱导结晶时形成的层状颗粒结晶度最佳，摩擦感度最低，为 288N。当表面活性剂 PVP 质量分数过量(如 3.0%)时，尽管此时诱导结晶形成的 FOX-7 片层颗粒数量更多，但片层颗粒的尺寸(厚度、宽度)更小，活性更高，也会提高所制备 FOX-7 样品的摩擦感度，导致所制备的 FOX-7 样品的摩擦感度不再降低。

2.5 FOX-7 纳米片形成机理分析

在无机、有机小分子的结晶过程中，非离子型表面活性剂 PVP 可作为结晶诱导剂或“微反应器”软模板，对无机或有机小分子在溶液中的结晶行为进行调控，以获得不同形貌的结晶体。本研究以 PVP 作为结晶诱导剂，其在溶液中诱导 FOX-7 结晶形成纳米片的生长过程如图 4 所示。

将含结晶诱导剂 PVP 的 FOX-7 溶液注入至水(非溶剂)中时，会形成 FOX-7 的微乳液滴。由于微乳液滴中溶剂的反向扩散，使得 FOX-7 在液滴中溶解性降低，从而逐渐达到过饱和状态。在 PVP 的分子结构中，其分子链及吡咯烷酮环上含有大量亲油性的非极性基团亚甲基，容易吸附溶液中游离的 FOX-7 分子，同时 PVP 上的亚甲基官能团易与 FOX-7 分子中的—NO_2 形成氢键而相互吸引。因此，在 PVP 的诱导作用下，微乳液滴中游离的 FOX-7 分子依附于 PVP 分子链进行成核和结晶生长，同时，PVP 也通过与 FOX-7 晶核的特定晶面[如(1 0 1)面]相互作用，诱导 FOX-7 分子在这些晶面上优先生长，从而形成片层结构。在微乳液滴中的 PVP 在 FOX-7 初始结晶时起到“微反应器”软模板作用；当 FOX-7 结晶生长到一定程度后，由于其吸附到 FOX-7 晶体的特定晶面，对其晶体的纵向生长起到了阻隔作用，使得其向横向生长形成纳米片，如图 4(b)所示。PVP 含量越高，其阻止 FOX-7 晶体纵向生长越明显，使得最终得到的 FOX-7 纳米片的宽度增加，厚度降低，如图 4(c)所示。在此过程中，PVP 对 FOX-7 结晶的诱导作用是通过亲油基团对 FOX-7 的吸附作用以及亚甲基官能团与 FOX-7 间形成氢键来实现的。在 FOX-7 浓度一定的情况下，溶液中 PVP 分子所包含的亚甲基团的浓度对 FOX-7 结晶所形成的纳米片的厚度、片层长度和宽度有很大的影响；同时，PVP 分子链也会对 FOX-7 结晶所形成的片层结构的进一步生长起阻碍作用(空间位阻效应)，因此，随着溶液中 PVP 含量的提高，其结晶形成的纳米片的厚度降低，片层长度和宽度增加，但当浓度达到一定程度时，尽管其厚度仍然降低，但其片层长度和宽度也会降低，见图 1(f)。

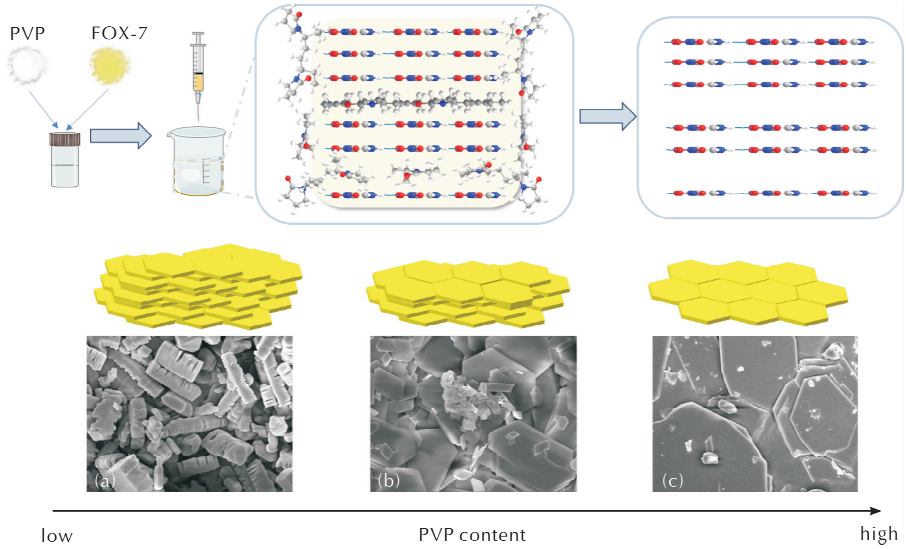


图 4　PVP 诱导结晶形成 FOX-7 纳米片的生长过程示意图

Fig. 4　Schematic diagram of the growth process of FOX-7 nanosheets through inducing crystallization of PVP

3　结　论

(1)以表面活性剂 PVP 为结晶诱导剂，通过溶剂-非溶剂法成功制备了 FOX-7 纳米片。PVP 的含量对所制备的 FOX-7 纳米片的横向尺寸和厚度具有重要影响。随着 PVP 含量的增加，所制备的 FOX-7 纳米片的横向尺寸逐渐变大，然后降低。当 PVP 的质量分数为 1.5% 时，FOX-7 结晶生长形成纳米片的横向尺寸最大；当 PVP 的质量分数为 3% 时，所制备的 FOX-7 纳米片厚度最小，在 200～300 nm 之间。表面活性剂 PVP 独特的长链状结构及其非极性基团亚甲基，诱导 FOX-7 分子结晶向层状堆积生长，PVP 对 FOX-7 的吸附作用及两者之间氢键的形成对 FOX-7 纳米片的形成具有重要影响。

(2)热分析结果表明：FOX-7 结晶片层化使得 FOX-7 的低温分解区域扩大，低温分解峰呈平台化；所制备的 FOX-7 纳米片的表观分解放热焓随 PVP 含量的增加而逐渐提高，同时其热分解温度范围相比原料变窄，放热效率提高，热性能得到改善。

(3)与原料相比，所制备的 FOX-7 纳米片的摩擦感度较原料相比有较大幅度下降，FOX-7 结晶片层化的滑移降感效果较明显。当 PVP 添加量为 1.5% 时，FOX-7 在诱导结晶时形成的片层颗粒较完美，摩擦感度最低，为 288 N。这对于通过改变炸药结构来降低感度有较好的借鉴作用。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献：

[1] 何晓凯，曹意林，刘英哲. 层状含能材料设计方法研究进展[J]. 火炸药学报，2023，46(5)：378-389.
HE Xiao-kai, CAO Yi-lin, LIU Ying-zhe. Research progress on design methods of layered energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2023, 46(5): 378-389.

[2] 李洪珍. 炸药晶体结构形态调控——研究进展及发展建议[J]. 含能材料，2020，28(9)：874-888.
LI Hong-zhen. Crystal structure and morphology control of explosives: research progress and development suggestions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28(9): 874-888.

[3] FENG Y A, DENG M C, SONG S W, et al. Construction of an unusual two-dimensional layered structure for fused-ring energetic materials with high energy and good stability[J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 1006-1012.

[4] SONG S W, WANG Y, WANG K C, et al. Decoding the crystal engineering of graphite-like energetic materials: from theoretical prediction to experimental verification[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(12): 5975-5985.

[5] ZHANG K N, CHEN L, GENG D S, et al. Thermal stability mechanism via energy absorption by chemical bonds bending and stretching in free space and the interlayer reaction of layered molecular structure explosives[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(23): 13248-13260.

[6] YIN Z Y, HUANG W, CHINNAM A K, et al. Bilateral modification of FOX-7 towards an enhanced energetic compound with promising performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415(128990): 1385-8947.

[7] CUI Y X, LIU X, ZHAO L Y, et al. Construction of submicro rhombic RDX lamellae and the critical size effect on desensitivity originated from slipping energy dissipation[J].

Chemical Engineering Journal,2023,474: 145602.

[8] 张朝阳.含能晶体中分子间相互作用的特点及其启示[J].含能材料,2020,28(9):889-901.
ZHANG Chao-yang. The characteristics and inspirations of intermolecular interactions in energetic crystals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28 (9): 889-901.

[9] ZHANG C Y, SHU Y J, ZHAO X D, et al. Computational investigation on HEDM of azoic and azoxy derivatives of DAF, FOX-7, TATB, ANPZ and LLM-105[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, 728 (1/3): 129-134.

[10] ZHANG Y P, HOU C H, JIA X L, et al. Compatibility study of 1,1-Diamino-2,2-Dinitroethene (FOX-7) with some energetic materials[J]. *Journal of Chemistry*, 2020(1): 1-8.

[11] GARG S, GAO H X, PARRISH D A. FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethene): trapped by copper and amines[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(1): 390-395.

[12] HUANG B, QIAO Z Q, NIE F D, et al. Fabrication of FOX-7 quasi-three-dimensional grids of one-dimensional nanostructures via a spray freeze-drying technique and size-dependence of thermal properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1-3): 561-566.

[13] 祁栋梁,罗庆平,崔鹏腾,等. 溶剂-非溶剂法制备纳米 FOX-7 及其性能[J].含能材料,2019,27(1):53-59.
QI Dong-liang, LUO Qing-ping, CUI Peng-teng, et al. Preparation of nano FOX-7 by solvent-non-solvent method and its properties[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27 (1): 53-59.

[14] 岳欣欣,罗庆平,崔鹏腾,等. 超低温重结晶法制备纳米 FOX-7 及性能研究[J].火炸药学报,2021,44(2):147-153.
YUE Xin-xin, LUO Qing-ping, CUI Peng-teng, et al. Preparation of nano-sized FOX-7 by ultra-low-temperature recrystallization and its properties[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2021, 44 (2): 147-153.

[15] 刘畅,叶宝云,刘乾,等.不同形貌 FOX-7 炸药的制备及其性能表征[J].含能材料,2022,30(7):659-665.
LIU Chang, YE Bao-yun, LIU Qian, et al. Preparation and characterization of FOX-7 explosives with different morphologies [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2022,30 (7): 659-665.

[16] YIN T, LUO Q P, LUO C D, et al. Preparation of self-assembled FOX-7 nanosheets and their performance [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(9): 1782-1788.

[17] GAO B, WU P, HUANG B, et al. Preparation and characterization of nano-1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) explosive[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(6): 2334-2341.

[18] 刘伶俐,汪杨.表面活性剂对纳米材料形貌及尺寸控制的影响[J].长春师范大学学报,2014,33(12):62-64.
LIU Ling-li, WANG Yang. The influence of surfactants on the morphology and size control of nanomaterials[J]. *Journal of Changchun Normal University*, 2014, 33 (12): 62-64.

[19] 曾杰,夏晓虎,张强,等.以单晶银纳米方块为液相外延生长晶种的纳米晶形貌可控合成方法[J].中国科学:化学,2012,42(11):1504-1511.
ZENG Jie, XIA Xiao-hu, ZHANG Qiang, et al. Controllable synthesis method of nanocrystalline morphology using single crystal silver nanosheets as liquid-phase epitaxial growth seeds [J]. *Chinese Science: Chemistry*, 2012, 42(11): 1504-1511.

[20] 张理元,阳金菊,尤佳.以 PVP 为软模板构建的层状介孔 TiO_2 及其光催化性能[J].材料导报,2023,37(4):50-55.
ZHANG Li-yuan, YANG Jin-ju, YOU Jia. Layered mesoporous TiO_2 constructed using PVP as a soft template and its photocatalytic performance [J]. *Materials Review*, 2023, 37(4): 50-55.

[21] ZHOU X Q, ZHANG Q, XU R, et al. A novel spherulitic self-Assembly strategy for organic explosives: modifying the hydrogen bonds by polymeric additives in emulsion crystallization[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2417-2423.

[22] ZHANG J H, JIN B, SONG X Y, et al. Study of H_2AzTO-based energetic metal-organic frameworks for catalyzing the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404(3): 126287.

[23] ZHANG J H, JIN B, SONG X Y, et al. Series of AzTO-based energetic materials: effect of different π-π stacking modes on their thermal stability and sensitivity[J]. *Langmuir*, 2021, 37(23): 7118-7126.

[24] ZHANG Y P, HOU C H, JIA X L, et al. Fabrication of nanoparticle-stacked 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) microspheres with increased thermal stability[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2019(1): 1-9.