DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.202403012

单质含能材料降感策略与机制研究进展

易治宇,姜一帆,曲文刚,高红旭,赵凤起

(西安近代化学研究所 含能材料全国重点实验室,陕西 西安 710065)

摘　要:从减少外界刺激的影响和优化含能材料结构设计的角度出发,综述了单质含能材料在不同降感策略下的降感机制,具体包括缓冲、润滑、导电、吸热和绝热、改善含能材料晶体品质和增强含能分子稳定性等;分析了多维度降感策略,如使用多功能的降感材料和耦合多种降感手段对应的综合降感机制;提出了今后含能材料降感的发展方向:研发兼具高能和钝感特性的含能材料,研究含能材料降感机制与使用环境的关联性,以及从分子尺度建立普适性更强的定量化描述感度的模型,为设计新型高能钝感含能材料提供理论指导与技术支撑。附参考文献 93 篇。

关键词:含能材料;感度;降感策略;降感机制;“热点”理论

中图分类号:TJ55;TQ560　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7812(2025)01-0064-14

Research Progress on Desensitization Strategies and Mechanisms of Single Compound Energetic Materials

YI Zhi-yu, JIANG Yi-fan, QU Wen-gang, GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi

(National Key Laboratory of Energetic Materials, Xi′an Modern Chemistry Research Institute, Xi′an 710065, China)

Abstract: From the perspectives of reducing the influence of external stimuli and optimizing the structural design of energetic materials, the desensitization mechanisms of single compound energetic materials under different desensitization strategies are reviewed, including buffering, lubrication, conduction, heat absorption and insulation, improving the quality of energetic crystals and enhancing the stability of energetic molecules. The comprehensive desensitization mechanisms of multi-dimensional desensitization strategies such as using multifunctional desensitization materials and coupling various desensitization means are analyzed. The development directions of desensitization of energetic materials in the future are put forward: to develop energetic materials with both high-energy and insensitive characteristics, to research the relationship between desensitization mechanism of energetic materials and operational environment, and to build up universal quantitative description models of sensitivity from the molecular scale, providing theoretical guidance and technical support for designing new high-energy insensitive energetic materials. 93 References were attached.

Keywords: energetic materials; sensitivity; desensitization strategies; desensitization mechanism; “hot spot” theory

引　言

含能材料是指在外界刺激下通过自身氧化还原反应在短时间内迅速放出大量能量并产生气体对外作功的亚稳态物质,包括含能化合物(单质含能材料)和以含能化合物为主要成分的复合含能材料,具有爆炸性和爆燃性。早期各国在含能材料的研制方面主要关注含能材料的能量性能和毁伤威力,对于含能材料安全性研究相对不足,弹药安全事故频发。如一战期间,由于弹药主装药苦味酸与金属壳体反应生成敏感的苦味酸盐导致炮弹膛炸事故频发。此外,弹药在储存运输时,一旦因为外界刺激(烤燃、撞击等)被意外引爆,就会造成人员伤亡的惨痛事故。越南战争期间,美国 Forrestal 航

收稿日期:2024-03-19;　　**修回日期**:2024-07-13

基金项目:国家自然科学基金(No.22175140);国家重大科研仪器研制项目(No.52027809)

作者简介:易治宇(1997－),男,博士,助理研究员。E-mail:mpcfyzy@163.com

通信作者:赵凤起(1963－),男,博士,博导,研究员。E-mail: zhaofqi@163.com

引用本文:易治宇,姜一帆,曲文刚,等.单质含能材料降感策略与机制研究进展[J].火炸药学报,2025,48(1):64-77.

YI Zhi-yu, JIANG Yi-fan, QU Wen-gang, et al. Research Progress on Desensitization Strategies and Mechanisms of Single Compound Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao),2025,48(1):64-77.

空母舰上弹药发生自爆造成近 200 人死伤，飞机损坏数十架[1]；俄罗斯“库尔斯克号”导弹核潜艇由于鱼雷在火灾中爆轰导致潜艇沉没、艇上百余人死亡的惨剧[2]。

弹药安全事故频发，促使各国认识到不敏感弹药研制与评估的重要性，近年来降低弹药的感度成为火炸药领域的主要发展方向之一[3-5]。降低弹药感度可从装药技术[6]、包装防护[7]、弹体结构设计[8]和含能材料等多个方面入手。含能材料作为不敏感弹药的核心，降低其感度有利于提升弹药的本质安全性，进而有效提高弹药的战场生存能力。含能材料的感度包括机械感度（撞击感度和摩擦感度）、静电感度和热感度等，反映了含能材料在不同形式的起爆能如机械能、电能、热能作用下发生爆炸的难易程度。近年来降低含能材料的感度引发了研究者的大量关注，采用不同降感策略如添加钝感剂、采用包覆材料和对含能材料改性等方式可实现含能材料感度的降低[9-12]。

目前，关于含能材料不同降感策略作用机制系统的讨论较少，深入理解含能材料的降感机制，有利于设计出更合理更完善的降感策略。降感策略和降感机制相辅相成，降感机制的提出基于有效的降感策略，降感机制可为降感策略的调整和优化提供指导。降低含能材料的感度即降低含能材料在外界刺激下发生燃烧和爆炸的可能性，根据热点起爆理论，外界的刺激会导致热点的产生和传播，从而引起含能材料的爆炸[13]。因此，通过抑制热点产生或外界刺激的能量传播过程，就能削弱外界刺激的影响，实现含能材料的降感并提升含能材料的安全性。此外，提升含能材料的自稳定性，也能使含能材料在遭受相同刺激时的爆炸可能性降低，实现其感度的降低。

本文以单质含能材料为例，总结了不同降感策略下的降感机制：一是使用包覆层或添加剂的降感机制，包括缓冲层吸收能量以降低撞击感度、润滑减少摩擦以降低摩擦感度、电荷转移和消除以降低静电感度、吸热和绝热以降低热感度；二是通过设计含能材料分子实现含能材料降感的机制，包括改善含能材料晶体品质和提升含能分子稳定性，并总结了多维度降感策略下的综合降感机制。最后展望了含能材料降感的发展趋势。

1　引入包覆层或添加剂的降感机制

根据感度的定义，爆炸的发生难易程度既与引起爆炸的外界能量有关，又与亚稳态的含能材料自身的稳定性相关。分别从这两个角度切入，通过减少外界能量的影响或是设计优化含能材料的结构，可以实现含能材料感度的降低。当遭受外界能量刺激时，通过引入包覆层或添加剂的方式，或吸收已产生的能量，或阻隔能量的扩散，可减弱外界刺激的影响从而实现含能材料感度的降低。不同种类的刺激下，包覆层或添加剂降低含能材料感度的机制不同，以下总结出 4 种感度降低的机制。

1.1　缓冲作用

早在 20 世纪 30 年代，科学家就发现，尽管固体炸药撞击时会产生热量，但这些热量却不足以使炸药升温至点火温度，因此提出能量局部化的“热点”理论[14]。梁力等[15]认为，当受到外界撞击时，热点的来源是炸药内部孔穴的崩塌和颗粒塑性变形等因素，炸药在受到撞击时，内部的孔穴受到强烈压缩，粘塑功对孔穴中的气体绝热压缩，形成局部热点，当热点温度达到 300～600 ℃ 就可能会发生燃爆。缓冲层包覆含能材料是解决撞击感度高的常用方式之一，具有操作简单易行和改善材料特性等诸多优势[16, 17]。

缓冲层包覆含能材料可有效分散施加在含能材料上的外力作用，吸收撞击带来的能量，从而减少撞击对含能材料的影响[18]。边桂珍等[19]以原位结晶的方法用 BAMO-THF 共聚醚包覆改性环四亚甲基四硝胺（HMX），使其撞击感度从 88% 降至 21%。Xiao 等[20]通过聚乙二醇等多种物质与硝化纤维素（NC）反应合成了阶梯状硝化纤维素（LNC），LNC 的 H_{50} 值在低氮和高氮含量时都有所增加，这主要是因为聚乙二醇在 LNC 链中间形成了软缓冲层，当外力作用时，吸收了外力带来的能量从而降低 LNC 的撞击感度。Long 等[21]研究了 HMX 加入石墨后对撞击刺激的响应情况，撞击能首先由 HMX 快速传递至石墨层，再传至临近的 HMX，石墨层的存在使部分能量无法有效传递，从而减弱了 HMX 所受的能量刺激，最终表现为 HMX 撞击感度的降低。他通过静电喷雾干燥技术将含能黏合剂纤维素甘油醚硝酸酯（NGEC）沉积在环三亚甲基三硝胺（RDX）晶体表面构建了复合含能材料 RDX@NGEC，该复合材料呈现出良好的球形形貌和纳米级粒度，结构和组成相当稳定。与未喷射 NGEC 涂层的 RDX 相比，复合材料具有更低的撞击感度和摩擦感度。RDX@NGEC 复合材料的降感机制包含 3 部分：表面降感、界面降感和缓冲层降感（图 1）。首先包覆在炸药表面的 NGEC 可以吸收并分散掉外界刺激的大部分能量。NGEC 可形成均匀的球形壳，从而降低热点产生的

可能性。其次,RDX@NGEC 复合材料的界面相互作用会进一步削弱刺激的能量,减少 RDX 的挤压和切割而抑制热点的产生。最后,NGEC 的存在可以隔离潜在热点,防止局部刺激进入复合材料更深处时热点的整合和快速扩散。NGEC 涂层可作为分散外部刺激的安全缓冲区,并作为第一介质从环境中缓冲外部刺激,从而显著降低热点产生的可能性[22]。

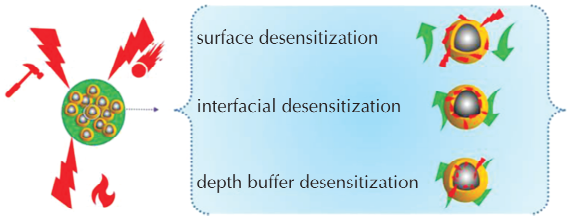


图 1 RDX@NGEC 的降感机理[22]

Fig. 1 Desensitization mechanism of RDX@NGEC[22]

缓冲层材料的选择对含能材料的降感效果具有重要影响。增强保护层与含能材料的界面相互作用有助于降低含能材料的感度并提升其稳定性。利用氧化石墨烯(GO)作为缓冲层可以稳定含能材料,但存在界面结合太弱的缺点。Huang 等[23]利用氨水改性氧化石墨烯,并用其包覆奥克托今(HMX)制备了 HMX/NH_2-GO 复合材料。改性后的保护层与含能材料间具有更强的界面相互作用,降感效果优于之前报道的含能缓冲层材料。Huang 等[24]利用甲酸铵改性 GO 制备了具有更多氨基和完全正电荷的 Am-GO,进一步增强了氧化石墨烯与 HMX 间的界面相互作用,并通过静电自组装法制备了 HMX/Am-GO 复合材料,该材料具有较低的撞击感度。相同的包覆方法也可用于六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)降低其感度。缓冲包覆层与含能材料之间的静电相互作用越强,界面相互作用也越强,从而具有更好的缓冲层强度和降感效果[25]。韩仲熙[26]比较了两种包覆材料顺丁橡胶(BR)和氟橡胶(F2603)对三乙烯二铵高氯酸铵复盐(DAP-4)撞击感度的影响,F2603 在 DAP-4 表面的界面自由能和黏附功较大,界面作用更强,但降感效果会略差于 BR。而 BR 在 DAP-04 表面的润湿性更好,能够形成更为有效地铺展,填充于 DAP-04 表面结构的缺陷处,更为有效缓冲撞击产生的能量,降低热点生成的可能性。因此,在选择缓冲层材料时不能盲目增加其与含能材料间的界面相互作用,界面相互作用过强可能会导致缓冲材料无法有效铺展成均匀的包覆层,从而导致降感效果变差[27]。

1.2 润滑作用

含能材料在摩擦时形成热点,热量的积聚会导致含能材料的燃烧。在推进剂和炸药中常有宏观和微观裂纹的形成[28],当裂纹闭合时,界面摩擦产生的热量会引起显著的反应。Dienes 等[29, 30]构建了微裂纹模型,该模型表示含能材料内部的裂纹在摩擦滑动时会局部加热形成热点,导致裂纹附近的反应性物质局部熔化或燃烧,裂纹内的燃烧气体的压力和相邻裂纹的相互作用会使裂纹进一步扩展且反应加剧,最终产生爆炸。卡普辛等[13]通过比较炸药在钝感处理前后的机械性能变化,认为钝感剂的润滑作用是导致炸药摩擦感度降低的原因。

具有润滑作用的包覆层可以降低含能材料的摩擦感度,其降感机制与含能材料颗粒间可滑移程度的降低有关[31]。如安崇伟等[32]采用相分离法将高聚物 HP-2 包覆在 RDX 填料表面。和未包覆的 RDX 相比,经过适当包覆的样品撞击感度和摩擦感度都得到了显著降低,撞击感度特性落高升高了 15.1 cm,摩擦感度爆炸概率由 92% 降低到 24%。一方面,HP-2 包覆在 RDX 表面,对外界撞击作用起到缓冲作用,并且可以从热点吸收足够热量,降低了热点的温度,阻止了炸药爆炸的自加速反应;另一方面,HP-2 起到润滑作用,在一定程度上起到空间定位作用,减小炸药颗粒间的滑动位移,减少摩擦过程中生成的热量,降低了摩擦感度,阻止热点的形成。Yuan 等[33]利用 NC 包覆 DNTF,NC 以白色凝胶的形式贴附于 DNTF 表面,随着 NC 含量的增加,DNTF 的摩擦感度逐渐降低,当 NC 质量分数为 5% 时,摩擦感度能够降低 72%。当受到摩擦力作用时,具有弹性特性的 NC 层会吸收大部分外界刺激能量,其次 NC 和 DNTF 间润滑作用能有效防止 NC 和 DNTF 间的界面滑移,使成型颗粒不易开裂,抑制热点的产生;此外,被 NC 包覆的 DNTF 晶体颗粒无边缘,比表面积大,当与刚性界面摩擦时,热量被迅速散走,难以产生局部高温形成热点,导致摩擦感度的降低。Kosarevad 等[34]利用超临界流体反溶剂法在 HMX 构建了球状岛聚丙烯甲酯(PMA)包覆层,尽管包覆层不连续,但同样能削弱 HMX 颗粒间的摩擦作用,大大降低了 HMX 的摩擦感度。除了构建包覆层以外,直接在含能材料表面粘附润滑剂也能降低其摩擦感度。张为鹏等[35]将石墨加入到 5,5′-联四唑-1,1′-二氧二羟胺(HATO)中,层状的石墨具有良好的润滑和热传导作用,可减少炸药颗粒与介质或其他颗粒的摩擦,从而减少热点的产生,同时也能将热快速传导,大大降低了 HATO 的摩擦感度。

表 1　RDX 和包覆样品的撞击感度和摩擦感度[32]

Table 1　Friction sensitivity and impact sensitivity of RDX and coated samples[32]

sample	H_{50}/cm	P/%
RDX	37.2	92
coated sample	52.3	24

包覆层或添加剂对含能材料的润湿作用越好，对其摩擦感度的降低越有利。黄亨建等[36]研究了石蜡、硬脂酸等添加剂与 RDX 的界面作用及其对感度的影响，发现添加剂对 RDX 粘附功越大，越不利于在 RDX 表面铺展，降感效果越差。宋玉兰等[24]发现利用氧化石墨烯包覆 HMX 时，尽管 GO 具有良好的润滑能力，但由于其具备层状堆叠结构，刚性太强从而无法实现有效包覆降低 HMX 的感度，而采用与甲酸铵改性的 GO(AM-GO)包覆时，AM-GO 通过静电作用和氢键作用与 HMX 充分作用，能大幅度降低 HMX 的摩擦感度。Song 等[37]利用带正电荷的聚季铵盐(M550)作为中间层，使 GO 有效包覆在 CL-20 表面，比单独包覆 GO 时具有更高的包覆度和更低的摩擦感度。因此，除了选用润湿作用较好的材料如蜡类或石墨[38]等，还得保证润湿剂与含能材料充分接触即提高其包覆度[39]，才能有效降低其摩擦感度。

1.3　电荷转移和消除

在含能材料生产、包装、运输和使用过程中，与其他金属或者非金属材料接触分离时，会产生静电。当产生的静电大于耗散的静电时，静电发生积累，积累量足够大就会产生静电放电现象，处理不当就有可能引起燃烧或爆炸。为了减少含能材料静电放电现象的发生，一方面可从环境改变出发降低电荷积累量，如将接触含能材料的设备和工具进行可靠的接地或增加空气湿度降低含能材料的电阻[40]，另一方面可以降低含能材料本身的静电感度。

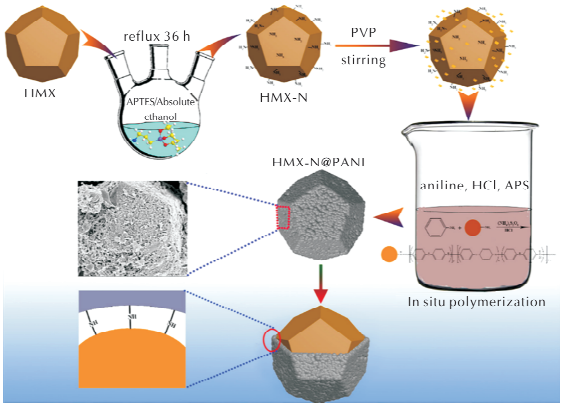


图 2　原位聚合法在 HMX 晶体上包覆聚苯胺[41]

Fig. 2　The method of coating PANI on HMX crystals via in situ polymerization[41]

根据静电电荷积累和释放的原理，可以通过在含能材料中添加导电组分或在含能材料外包覆一层导电材料形成导电途径，从而降低静电感度[42, 43]。Lotfzadeh 等[44]将聚乙酰吡咯烷酮(PVP)和离子液体[Hmim][Cl]加入到 HMX 或太安(PETN)研究其静电感度的变化。与 PVP 相比，[Hmim][Cl]的引入提高了电导率，降低了含能材料的静电感度。此外，离子液体具有高解离特性，即使在干燥条件下也能降低材料的电阻率[45]。秦利军等[46]利用原子层沉积技术在 HMX 炸药颗粒表面包裹了均匀致密的氧化铝和氧化锌薄膜，氧化物薄膜的导电性使 HMX 的静电感度降低，但金属氧化物硬度较高对 HMX 的机械感度无法改善。Zhang 等[41]则利用原位聚合法在 APTES 修饰过的 HMX 表面制备了致密的聚苯胺(PANI)涂层材料(图 2)。与 PANI 的物理混合物相比，PANI 包覆后的核壳型含能晶体感度明显降低。这是由于 PANI 壳层致密，表面覆盖率高，而物理混合物中 PANI 由于添加量低不能形成理想的涂层。但两者与原始的 HMX 相比都具有更低的静电感度，而 HMX-N@PANI 复合材料的核壳结构具有连续致密的导电聚苯胺壳层，为静电传导提供了更有效的途径。此外，PANI 外壳可以起到缓冲隔离的作用，降低晶体的机械感度，并保护高能晶体免受火花的直接冲击，具有更优异的静电安全性能。

此外，可以利用抗静电剂对含能材料进行表面处理，改变材料表面的亲水性从而加强静电泄露速率。余咸旱[47]以质量分数 0.3‰～0.5‰的阳离子型表面活性剂十八烷基二甲基羟乙基季铵硝酸盐(SN)溶液浸润吸附于 PETN 表面，干燥后得到抗静电剂包覆的复合材料，静电积累量相比处理前下降 70%。Zhou 等[48]利用表面活性剂处理苯乙烯酸铅(LS)和叠氮化铅(LA)，其中活性剂十二烷基二甲基胺乙内酯(BS-12)的使用可有效降低 LS 和 LA 表面的静电积累，随着 BS-12 浓度增大，LS 和 LA 静电感度越低。一方面，BS-12 作为表面活性剂，含有亲水基团，能吸收水分形成导电层，降低电阻率；另一方面，具有润滑性的亲脂性基团能够显著降低摩擦系数，减少因摩擦积累的静电荷。

1.4　吸热和绝热

机械、电、热的刺激会造成含能材料中热点的产生，外界的机械能、电能或热能转化成含能材料的内能，导致含能材料局部温度升高并累积形成热点，以热点为中心内能向含能材料的四周扩散，最后会由局部燃烧变为爆轰[49]。利用具有缓冲、润滑和导电作用的包覆层或添加剂，可以消除机械能和

电能刺激下产生的热点，而热点本质上是热(内)能的产物，如若利用钝感添加剂吸收因外界刺激产生的热能减少热点的形成，则可以实现包括热刺激在内的多种刺激下感度的降低(表 2)。

表 2 不同外界刺激对应的降感机制

Table 2 The desensitization mechanisms corresponding to different external stimuli

外界刺激类型	感度	降感机制
机械能	撞击感度	缓冲作用、吸热和绝热
	摩擦感度	润滑作用、吸热和绝热
电能	静电感度	电荷转移和消除、吸热和绝热
热能	热感度	吸热和绝热

Bower 等[50]研究钝感添加剂对 RDX 感度的影响，固体钝感添加剂通过从局部热点吸收足够的热量防止自加速反应的发生，比热越大吸热效果越好，如比热容最大的 superawax 具有最佳的降感效果。对于液体钝感添加剂而言，除了吸热以外，通过填充固体炸药中的空隙减少作为热点潜在来源的气穴数量，进一步降低了 RDX 的感度。郭旭东等[51]使用不同的碳材料分散在 RDX 基体中形成碳/RDX 含能复合材料，其中石墨烯对其热导率提升最高，能够有效吸收掉外界刺激带来的热量，RDX 加热到临界发火温度的时间变长，有效地降低了 RDX 的撞击感度和静电感度。Li 等[52]利用低熔点的硬脂酸铜(CS)包覆在 HMX 外层，在受到撞击时，低熔点的 CS 会吸热熔化降低 HMX 的撞击感度，大大提升 HMX 的特性落高(图 3)。HMX@CS 还具有优异的亲水性和亲油性能，具有适当含量的 CS 壳的样品在覆盖水后仍能继续稳定燃烧。

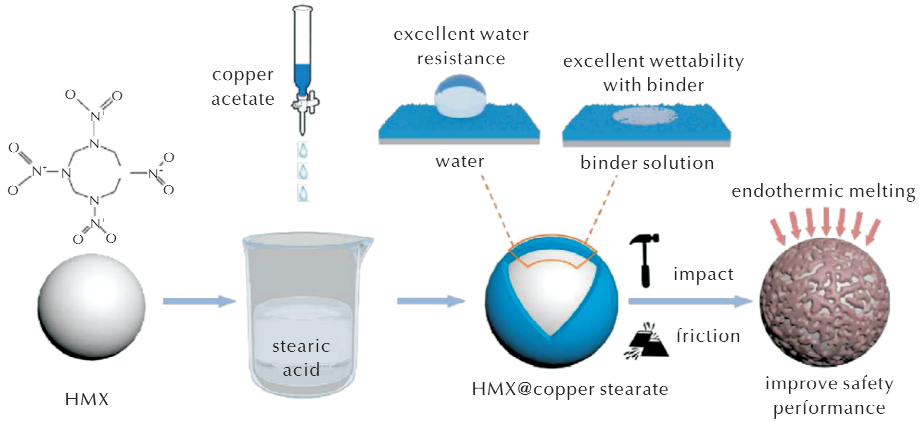


图 3 HMX@CS 复合材料制备的示意图[52]

Fig. 3 Schematic diagram of the preparation of HMX@CS composites[52]

通过阻绝热的传播同样能降低含能材料的感度，抑制爆燃爆炸的发生[53]。1948 年，Copp[54]发现在 RDX 中添加 9% 的蜂蜡后，受到冲击时起爆发生率并没有降低，但爆炸的传播受到抑制，因此爆炸很快就会终止。Linder 等[55]研究了钝感剂对 HMX 和 PETN 爆炸特性的影响，与 Copp 研究结果一致，适量钝感剂对 HMX 和 PETN 的起爆没有影响，但能抑制爆炸的传播。研究发现，钝感剂抑制爆炸的有效性与钝感剂的比热无明显关联，比如水作为实验所用的比热最大的钝感剂不具有最好的降感效果，能够在熔化过程中吸热的固态十八烷也不比液态十八烷降感效果更好。因此，不能简单地把钝感剂的降感效果归因于吸热作用。而把钝感剂视作瞬态的热绝缘体，防止热量从一个爆炸性晶体传导到另一个爆炸性晶体，则能更好地解释实验现象。含能材料被钝感剂层包裹后，热刺激必须穿透钝感剂层才能传导给含能材料颗粒，含能材料升高的温度取决于钝感剂的热传导率、热作用的温度和作用时间。胡庆贤等[56]研究了添加剂石墨对 HMX 和 RDX 感度的影响，一方面石墨作为润滑剂可减少炸药颗粒间及与周围介质间的摩擦，减少热点的产生；另一方面，石墨覆盖在炸药颗粒表面，当周围炸药反应时，石墨起到绝热屏蔽的作用，减缓未反应炸药的热分解，从而阻止热点的传播，防止炸药的爆炸。

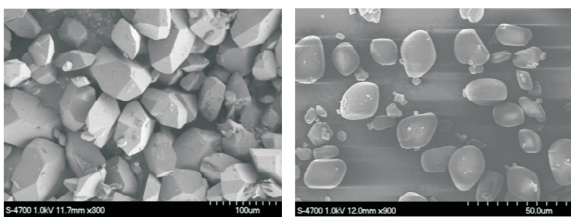
2 含能材料结构优化策略下的降感机制

根据以上讨论，减少外界刺激对含能材料的影响以降低含能材料感度常采用包覆层或添加剂实现，这些手段在含能材料合成后的处理优化阶段才加以实施。而从含能材料本身出发，对含能材料的晶体形貌和粒度进行优化，或者重新设计含能材料晶体的分子结构，在合成含能材料的初期即可实现含能材料的降感。

2.1　改善含能材料晶体品质

含能材料晶体的缺陷，如杂质、位错等导致含能材料密度不均匀，在受到外界能量刺激时，能量传递至密度不均匀处会形成局部高温区域，导致热点的形成，使含能材料感度升高。Xue 等[58]结合 ReaxFF 力场和多尺度冲击技术对含位错和完美的 RDX 晶体的化学响应进行了分子动力学模拟研究。所有位错的存在都会增加 RDX 的冲击感度，边缘位错会使自由空间体积增大从而显著增加冲击感度，螺旋位错对自由空间体积影响不大仅会导致撞击感度略有增加。通过控制含能材料晶体的形貌或粒度分布，可改善含能材料晶体品质，减少晶体的缺陷，降低热点产生概率从而实现含能材料的感度降低。

常见的优化晶体形貌的方式是控制晶体球形化，可使含能材料晶体表面光滑、晶体品质提高，减少缺陷含量，显著降低含能材料晶体的机械感度[59, 60]。Wang 等[61]在丙酮溶液中以重结晶法制备了近球形的 RDX 晶体，减少了内部晶体的空隙和杂质等缺陷，撞击感度比常规 RDX 降低，当近球形的 RDX 晶体用于 PBXN-10 和 PBXW-115 炸药时，可使其冲击感度降低 30%。张朴等[57]利用物理研磨法制备了球形超细 CL-20 颗粒。如图 4 所示，研磨前由于晶体形貌不规整，棱角处表面能高，会形成活性中心，导致机械感度较高，研磨后 CL-20 颗粒呈球形，棱角少，缺陷变少，不易形成热点，机械感度降低，特性落高从 36 cm 提高至 58 cm，摩擦爆炸概率降至 40%。Yan 等[62]利用溶剂/反溶剂法制备了多孔的 RDX，与原始的 RDX 相比，多孔 RDX 具有更低的机械感度和静电感度，这归因于多孔结构有利于热传导从而限制热点的产生。而利用超声处理将多孔 RDX 结构破坏后，产生大量缺陷，热点更易形成导致其撞击感度大大增加，甚至超过原始的 RDX。



(a) before grinding　　(b) after grinding with low-density ball(1.4 g/cm^3)

图 4　CL-20 研磨前后的扫描电镜图[57]

Fig. 4　SEM images of CL-20 before and after grinding[57]

控制含能材料晶体的粒度分布也是优化含能晶体品质常见的策略，通常认为减小含能材料粒度可消除晶体的内部缺陷从而降低热点形成的概率，并同时增大含能材料的比表面积，加快散热减少热量累积，从而降低含能材料感度[64-66]。比如孙银双等[63]使用溶液结晶和机械球磨法获得颗粒细化的 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)颗粒，机械感度实验结果表明同一种颗粒细化法得到的 LLM-105 的撞击和摩擦感度随颗粒半径的减小而降低(表 3)，溶液结晶法得到的颗粒由于比机械球磨得到的颗粒表面更为平滑，其撞击感度和摩擦感度降低的程度更大。事实上，粒度的改变有时对含能材料的机械感度影响不大，如张为鹏等[35]对不同工艺制备的 HATO 进行了粒度和机械感度分析，粒度 142.7 μm 的样品撞击感度低于粒度 137.0 μm 和 147.3 μm 的样品，摩擦感度爆炸百分数最低和最高的样品对应的粒度既非最大也非最小，说明粒度对 HATO 的撞击感度和摩擦感度影响不大。此外，降低含能材料粒度可能会造成静电感度的升高。Peng 等[67]评估了孔径大小对 RDX 和 HMX 电荷积累的影响。结果表明，电荷积累的绝对值随着孔径的减小而增大，并随着粒度的减小而增大，即纳米尺寸的 RDX 和 HMX 比微米尺寸更容易累积静电荷。静电感度实验也显示出纳米级的硝胺炸药比微米级的静电感度更高。拉尔森等[68]研究了炸药颗粒尺寸对静电感度的影响，发现粒度大的颗粒由于具有更大的表面积，静电火花通过较大的介质需要经过较长的圆形路径，因此火花能量密度低，静电感度也更低，而随着炸药尺寸的减小，炸药静电感度随火花能量密度升高而增加，导致其安全性降低。郭惠丽等[69]则认为对于不规则形态的单质炸药在粒度降低后，撞击感度也有可能增加，这是因为不规则形态不利于晶体紧密堆积，空洞多，易形成热点。此外，不规则形态不利于流动，受到撞击时容易导致应力集中，产生裂纹或者缺陷从而产生热点。综上，降低含能材料的粒度并不一定是一种有效的降感方法，其降感效果可能不明显，甚至会导致机械感度或静电感度的升高。由于先前的研究并未给出统一的结论，应视具体情况分析粒度降低对含能材料感度的影响。

表 3　不同颗粒细化方法获得的 LLM-105 颗粒的撞击感度[63]

Table 3　The impact sensitivity of LLM-105 particles obtained by different particle refinement methods[63]

颗粒细化方法	平均粒径/ μm	撞击感度/J	摩擦感度/N
溶液结晶	70	8.5	192
溶液结晶	30	10	227
溶液结晶	10	12.5	251
机械球磨	60	10	216
机械球磨	8	13	270
机械球磨	4	13	288

2.2 提升含能分子稳定性

含能材料晶体由含能分子组成，分子间相互作用使含能分子约束在晶格中形成晶体。增强含能分子的自稳定性或增强含能分子间的相互作用，都有助于提升含能材料的稳定性，从根本上降低含能材料的感度。

含能材料分子包括碳骨架和取代基部分，取代基的修饰和重排是增强含能分子自稳定性常用的手段[71]。黎红艳等[72]基于密度泛函理论的第一性原理计算方法，研究了取代基氨基和甲基对三硝基苯类含能材料撞击感度的影响。在一定程度下，氨基个数与撞击感度呈负相关关系，但甲基数量与材料的撞击感度之间没有相关性。Tang 等[70]通过分子共轭的方法降低了 1，1 -二氨基-2，2 -二硝基乙烯(FOX-7)的感度。FOX-7 分子是一种典型的具有推电子-吸电子基团的乙烯型分子，但由于硝基在碳碳双键和氨基的共同存在下会扭曲出平面，因此 FOX-7 分子并不处于绝对平面。如图 5 所示，利用富氮杂环取代 FOX-7 分子中的硝基，新的分子呈现出平面结构，其 π 共轭电子结构导致新分子具有更好的热稳定性和更低的感度。Yin 等[73, 74]通过位置异构化的方法将类 FOX-7 高能异构体 HTz-FOX 肼基处的—NH_2 排列至杂环部分，元素组成不变，只是具有给电子特性的—NH_2 被移至乙烯桥的吸电子一侧，通过取代基重排的方式平衡了分子内的势能，使正电势的部分变少，从而降低了含能晶体分子的机械感度，提升了热稳定性。

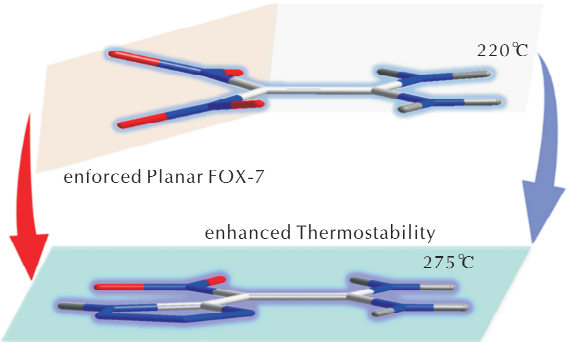


图 5 分子共轭降低 FOX-7 感度[70]

Fig. 5 Desensitization of FOX-7 by molecular conjugation[70]

含能晶体分子的堆积模式决定了晶体的剪切滑移特性，与含能材料的机械感度息息相关[75]。Ma 等[76]利用量子化学计算和 Hirshfeld 表面分析法对 11 种低感度高能炸药的晶体堆积方式进行了研究，这些含能材料晶体不仅能量优于三硝基甲苯(TNT)，由于分子内氢键的存在具有 π-π 堆积模式，其安全性和稳定性也比 TNT 更好。而 π-π 堆积模式可以分为 4 种类型：面对面、波纹、交叉和混合堆积模式(图 6)。

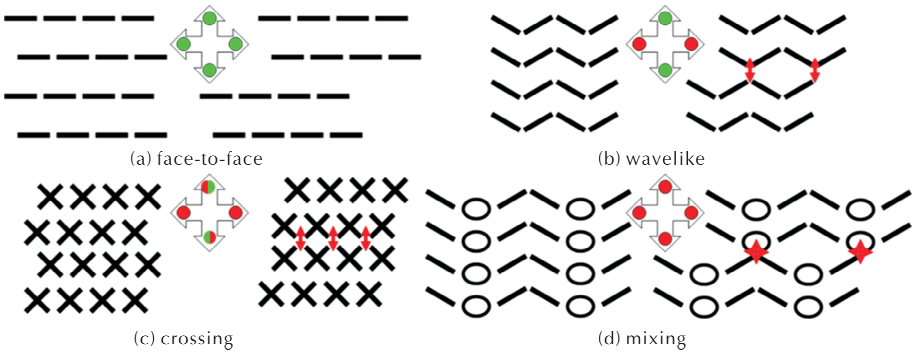


图 6 晶体堆积的 4 种模式[76]

Fig. 6 Four modes of crystal stacking[76]

不同的晶体堆积方式对感度的影响不同，面面堆积的晶体如三氨基三硝基苯(TATB)很容易发生层间滑动，可将外界刺激能量转化成层间滑动的势能，阻止热点的形成，因此对冲击最不敏感。而像均三硝基苯(TNB)这种混合堆叠晶体在各个方向都难以发生滑动，一旦滑动发生分子就很容易分解，导致具有较高的感度。波纹和交叉堆积的滑动程度介于面面堆积和混合堆积，感度亦然[75]。含能分子骨架外围的取代基间的相互作用对含能晶体分子的堆积模式具有很大的影响，通过官能团取代或离子化含能化合物可以影响其堆积模式进而改变感度。He 等[77]将 TNB 的氢原子逐渐取代为氨基后，由于苯环上的氨基相对于氢原子是更好的 H 给予者，导致分子间相互作用变强，其堆积密度增大。堆积密度的增大导致含能材料能量的提升，另一方面堆积模式也更有利于剪切滑动，导致机械感度的降低。Meng 等[78]利用羟铵阳离子盐化含能材料，与其他阳离子盐相比，羟铵阳离子与阴离子之间的氢键作用更强，使得含能离子盐的堆积系数和堆积密度增加得更多。

除了对单一的含能分子设计或修饰外，利用共晶的手段对不同的含能分子进行组合，在不破坏原

有含能材料分子化学键合结构的同时，通过分子间弱相互作用，增强其分子结构和晶体的稳定性，从而降低含能材料的感度[79]。Bolton[80]制备出摩尔比为 1∶1 的 CL-20 和 TNT 共晶晶体，脂肪族 C—H 与—NO_2的氧原子间的氢键作用以及 TNT 的缺电子环和 CL-20 间的相互作用稳定了共晶结构（图 7），形成兼具高爆炸特性和出色不敏感性的含能材料，与纯 CL-20 相比其特性落高提升了一倍。此外，π-π 作用和 p-π 作用也是共晶形成和感度降低的原因，比如易镇鑫等[81]证实了 π-π 堆积在形成 TNT/1-硝基萘（NNAP）共晶的关键作用，Zhang 等[82]发现苯并三氧化呋咱（BTF）的缺电子 π 体系和 TNB 富电子的硝基形成了 p-π 相互作用，提升了 BTF 的稳定性，降低了 BTF 的感度。综上，从含能材料分子结构和晶体结构出发，或进行含能分子取代基修饰和重排增强分子本身的稳定性，或通过官能团取代、离子化含能分子或共晶的手段优化含能晶体的堆叠模式，可从本质上实现含能材料感度的降低。

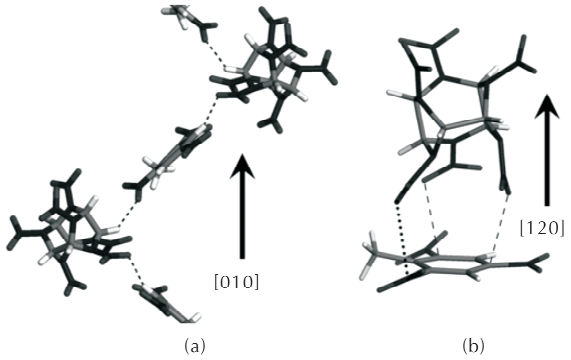


图 7　CL-20 与 TNT 的相互作用[80]

Fig. 7　Interactions between CL-20 and TNT in 1.

(a) Propagating CH hydrogen bonding; (b) Nonpropagating nitro-aromatic (dashed line) and nitro-nitro interactions (dotted) [80]

3　综合策略下的降感机制

单一的降感策略有可能会造成顾此失彼的尴尬局面，即导致某种感度的降低，而对其他感度无影响甚至使其增加。使用多功能的降感材料或将多种降感手段结合，以多种降感机制作用于含能材料，可实现多维度降感，有利于进一步提升含能材料的稳定性和安全性。

最简单的情形是使用具有多功能的包覆层/添加剂[83]，以更低的成本、更简易的合成工序实现含能材料的降感。比如 Meng 等[84]以溶胶-凝胶法用硅胶包覆 NC，由于硅胶具有热容高、热导率低等特点，可吸收机械刺激产生的热量，并且隔绝热的传播，从而降低温度阻止热点的进一步扩散。此外，硅胶具有缓冲作用，降低 NC 的应力集中。因此，被硅胶包覆的 NC 在外力作用下更难点燃，即具有更低的机械感度。Liu 等[85]采用机械混合法将石墨烯与 1，2-苯二甲酸二烯丙酯（DAP）复合，石墨烯的加入使 DAP 的特性落高从 112.3 cm 增加到 120 cm（撞击感度降低），摩擦感度从 45% 降低到 25%，静电感度降低了 30.6%。由于石墨具有良好的导热导电性能，能够使局部积累的热量和静电荷可以及时导走，从而减少了局部刺激导致意外发火的可能，从而降低了 DAP 的撞击感度、摩擦感度和静电感度。使用具有更好导电导热性能的添加剂，有助于降低含能材料的机械感度和静电感度[86]。刘云杰等[87]选用具有相变单元的正三十四烷醇作为主链，同时引入具有键合单元的戊四醇-三（3-氮丙啶基）（PTAP）提高界面相互作用，制备出一种相变复合材料 THP。将这种键合型相变包覆剂 THP 包覆在 AP 表面，AP 的撞击感度和摩擦感度大幅度降低。THP 分子中的氨基甲酸酯基等极性基团与 AP 表面的铵根、高氯酸根间产生氢键作用，能够在 AP 表面形成高模量的包覆壳层，由于二者之间的强界面作用，导致包覆层不易脱落，具有更好的降感效果。此外，THP 的长链烷基可以充当相变单元，通过熔融相变吸热的方式消除热点的产生从而实现感度的进一步降低。

将多种降感手段耦合是实现多维度降感的另一种方式。杨敏等[88]通过硬脂酸修饰纳米六硝基芪（HNS）获得改性后的 HNS 作为固体表面活性剂，并代替传统乳液中表面活性剂，以减少有害表面活性剂的使用，且比常规表面活性剂形成的乳液具有更好的稳定性。将改性后的 HNS 和 CL-20、TNT 混合均匀得到乳白色 Pickering 乳液，干燥后得到 CL-20-TNT共晶/HNS 球形复合物（图 8）。一方面 CL-20 和 TNT 形成共晶，另一方面改性后的 HMS 均匀包覆在 CL-20-TNT 共晶复合物表面形成球形的核壳结构，降低了撞击感度，提升了热稳定性，该研究提出一种集共晶、球形化和包覆一体化为一体的降感方法。此外，制备过程中未添加非含能材料组分，理论上未降低复合物的能量[89]。郭长平等[90]以全氟羧酸修饰的纳米 Al 粉作为表面活性剂，CL-20 和 TNT 的乙酸乙酯溶液为油相制备 Pickering 乳液，成功制备出纳米 Al 包覆的 CL-20/TNT 共晶，该复合物具有更低的撞击感度和机械感度，更高的安全性。Zhang 等[91]通过喷雾干燥法将钝感药 LLM-105 与 CL-20 复合制备了两种含能材料的复合微球，由于微球表面光滑，无明显缺陷，颗粒间摩擦减

少，在机械刺激下不易形成热点，机械感度降低。微纳米球较大的比表面积也有助于减少单位面积承受的机械力，微粒因外力破散，会迅速耗散掉外界的能量，降低热量的累积；最后，钝感药 LLM-105 含有大量分子内和分子间氢键，具有 π 堆积结构，能够有效减少热点的形成和传播。这些降感机制的耦合导致了复合粒子的机械感度相较于 CL-20 大大降低。

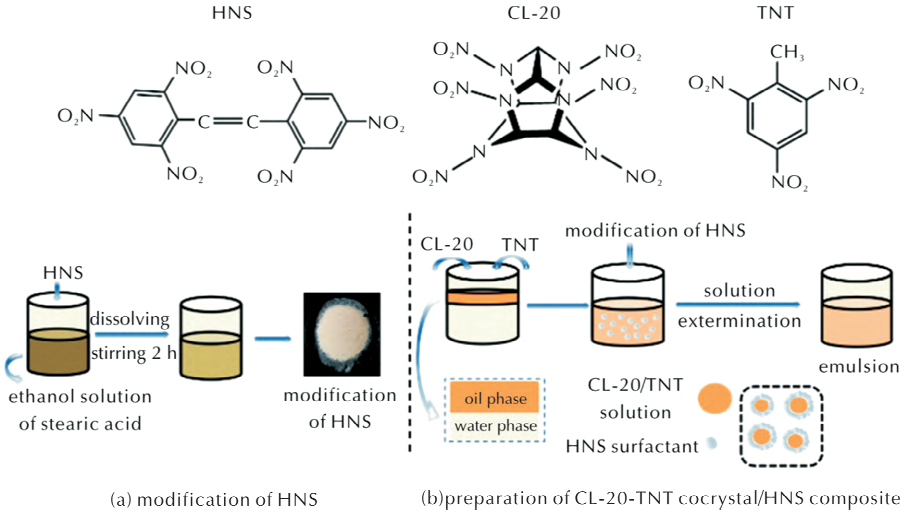


图 8 CL-20-TNT 共晶/HNS 复合物制备示意图[88]

Fig. 8 Schematic diagram of CL-20-TNT cocrystal/HNS composite[88]

4 总结与展望

(1)基于降低含能材料的撞击感度、摩擦感度、静电感度和热感度即削弱各外界能量刺激的角度，通过包覆或添加钝感剂可以缓冲、润滑、导电、吸热和绝热等多种降感机制实现含能材料的降感。

(2)根据含能材料的晶体结构、晶体堆积方式和分子构形，对含能材料形貌或分子结构加以优化可改善含能材料晶体品质或增强含能分子自稳定性，从本质上实现含能材料感度的降低。

(3)使用多功能降感材料或结合多种降感手段，可以多种降感机制作用于含能材料实现感度的降低。

基于以上讨论，含能材料降感研究未来发展方向可从以下几个方面入手：

(1)目前，对于含能材料而言，一方面要满足钝感的需求，另一方面要提高炸药或推进剂配方的能量和力学等诸多性能，研发各方面性能优异的钝感含能材料是当前火炸药领域的重要发展方向之一。

(2)对于含能材料的降感机制，需要进一步深入研究，在不同应用或贮存条件下含能材料是否具有不同的降感机制？在深入理解含能材料降感机制的基础上，能否有效耦合多种降感方式实现含能材料的多维度降感？

(3)此外，关于感度的理论研究，尽管有不少学者提出了定量化描述感度的模型：如 Keshavraz 将硝胺类含能材料的静电感度表示其热分解反应的活化能、元素组成和特定分子结构参数的函数：$E_{ES} = 9.826 - 0.047E_a + 7.432n_c/n_O + 7.680E_{Es}^{+}$，其中，$E_{ES}$为静电感度，$E_a$ 为活化能，n_c 和 n_O 分别是碳原子和氧原子的个数，E_{Es}^{+} 是静电感度因子[92]；Jafari 等[93]提出了含能离子液体的摩擦感度预测函数：$FS(N) = 201 + 44.54C_{cat} - 20.6H_{cat} + 26.7N_{cat} + 135Cl_{cat} + 27.1C_{ani}$，其中，FS(N)是含能离子液体的摩擦感度，$C_{cat}$、$H_{cat}$、$N_{cat}$ 和 Cl_{cat} 分别是阳离子中所含的碳原子数、氢原子数、氮原子数和氯原子数，C_{ani} 是阴离子中的碳原子数。但这些模型对感度的定量化描述局限性比较大，针对对象较为单一，普适性不强。因此，能否通过理论计算的方式从分子间相互作用和分子内成键的角度提出更为普适的描述含能材料多感度的模型，以便再优化含能材料的结构实现降感或设计出新型的高能钝感的含能材料。

参考文献：

[1] 田勇，李敬明. 弹药安全的新发展——安全弹药刍议[J]. 含能材料，2017，25(2)：91-93.
TIAN Yong，LI Jing-ming. New development of ammunition safety：robust munitions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2017，25(2)：91-93.

[2] 董海山. 钝感弹药的由来及重要意义[J]. 含能材料，2006，14(5)：321-322.
DONG Hai-shan. The origin and significance of insensitive ammunition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*

(*Hanneng Cailiao*)，2006，14(5)：321-322.

[3] SIKDER A，SIKDER N. A review of advanced high performance，insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*，2004，112(1-2)：1-15.

[4] SCHMITT D，EYERER P，ELSNER P. Insensitive high-performance energetic materials-applied research for optimized products [J]. *Propellants，Explosives，Pyrotechnics*，1997，22(3)：109-111.

[5] 王晓峰. 关于不敏感弹药的几点认识[J]. 火炸药学报，2022，45(3)：285-289.
WANG Xiao-feng. Some opinions about insensitive munitions[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*)，2022，45(3)：285-289.

[6] 孙云忠，谭庆，信义兵. 某新型炸药铸装缺陷分析与工艺改进研究[J]. 中北大学学报，2021，42(6)：510-514.
SUN Yun-zhong，TAN Qing，XIN Yi-bing. Analysis of casting defects and process improvement of a new explosive [J]. *Journal of North University of China* (*Natural Science Edition*)，2021，42(6)：510-514.

[7] 刘正涛，胡建华，张报云，等. 我国弹药包装防护设计研究现状[J]. 包装工程，2023，44(17)：291-297.
LIU Zheng-tao，HU Jian-hua，ZHANG Bao-yun，et al. Research status of ammunition packaging protection design in China [J]. *Packaging Engineering*，2023，44(17)：291-297.

[8] 黄亨建，陈科全，陈红霞，等. 国外钝感弹药危害缓解设计的原理和方法[J]. 含能材料，2019，27(11)：974-980.
HUANG Heng-jian，CHEN Ke-quan，CHEN Hong-xia，et al. Principles and methods for insensitive munitions hazard mitigation design[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2019，27(11)：974-980.

[9] 赵杨，金波，彭汝芳. 碳纳米材料对含能材料降感研究进展[J]. 含能材料，2024，32(4)：422-434.
ZHAO Yang，JIN Bo，PENG Ru-fang. Application of carbon nanomaterials in desensitizing technique of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2024，32(4)：422-434.

[10] 杨志剑，曾贵玉，李金山，等. 敏感炸药的高效降感技术研究进展[C]// 全国危险物质与安全应急技术研讨会. 绵阳：中国工程物理研究院，2011.
YANG Zhi-jian，ZENG Gui-yu，LI Jin-shan，et al. Advances in efficient desensitization of sensitive expolsives[C]// Proceedings of the National Symposium on Hazardous Substances and Safety Emergency Technology. Mianyang：China Academy of Engineering Physics，2011.

[11] 郝翠花，王雪峰，杜双利，等. 含能晶体危化品降感研究进展[J]. 火工品，2022(4)：65-71.
HAO Cui-hua，WANG Xue-feng，DU Shuang-li，et al. Research progress in reducing the sensitivity of energetic crystalline hazardous chemicals[J]. *Initiators & Pyrotechnics*，2022(4)：65-71.

[12] 张正中，谢五喜，刘运飞，等. 高氯酸铵降感技术研究进展[J]. 爆破器材，2023，52(1)：1-8.
ZHANG Zheng-zhong，XIE Wu-xi，LIU Yun-fei，et al. Research progress of the desensitization technology of ammonium perchlorate[J]. *Explosive Materials*，2023，52(1)：1-8.

[13] 骆兵，王凤英. LOVA 炸药钝感机理探讨[J]. 安全与环境学报，2004，4(B06)：103-106.
LUO Bing，WANG Feng-ying. Discussion on insensitive mechanism of LOVA explosive[J]. *Journal of Safety and Environment*，2004，4(B06)：103-106.

[14] TAYLOR W，WEALE A. The mechanism of the initiation and propagation of detonation in solid explosives[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A，Containing Papers of a Mathematical Physical Character*，1932，138(834)：92-116.

[15] 梁力，常志鹏，张正金，等. 超细 CL-20 的可控批量制备及降感技术[J]. 上海航天，2020，37(4)：151-157.
LIANG li，CHANG Zhi-peng，ZHANG Zheng-jin，et al. Controllable batch preparation and desensitization technology of superfine CL-20[J]. *Aerospace Shanghai*，2020，37(4)：151-157.

[16] ZHANG Ya-jun，BAI Yang，LI Ji-zhen，et al. Energetic nitrocellulose coating：effective way to decrease sensitivity and modify surface property of HMX particles[J]. *Journal of Energetic Materials*，2019，37(2)：212-221.

[17] DUAN Bing-hui，MO Hong-chang，TAN Bo-jun，et al. Interfacial reinforcement of core-shell HMX@energetic polymer composites featuring enhanced thermal and safety performance[J]. *Defence Technology*，2024，31：387-399.

[18] 刘石硕，南 姚，王德齐，等. 球形 ADN 及 ADN@AP 复合粒子的制备与性能研究[J]. 火炸药学报，2023，46(2)：117-125.
LIU Shi-shuo，NAN Yao，WANG De-qi，et al. Preparation and properties of spherical AND and ADN@AP composite particles[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*)，2023，46(2)：117-125.

[19] 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 Gui-zhen，GUO Xiao-de，LIU Kai-wei，et al. In-situ crystallization coating HMX by BAMO-THF copolyether[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*)，2014，37(1)：35-38.

[20] PU Cheng-kai，LUAN Yu，YI Ming-jun，et al. Investigation

on thermal characteristics and desensitization mechanism of improved step ladder-structured nitrocellulose[J]. *Defence Technology*, 2023, 20: 93-102.

[21] LONG Y, LIU Y-g, NIE F-d, et al. Theoretical study of impacting and desensitizing for HMX-graphite mixture explosive[J]. *Shock Waves*, 2012, 22: 605-614.

[22] CHEN Ling, LI Qiang, WANG Xi-jin, et al. Electrostatic spraying synthesis of energetic RDX@NGEC nanocomposites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133718.

[23] SONG Yu-lan, HUANG Qi, JIN Bo, et al. Preparation and characterization of HMX/NH_2-GO composite with enhanced thermal safety and desensitization[J]. *Defence Technology*, 2022, 18(11): 2074-2082.

[24] SONG Yu-lan, HUANG Qi, ZHANG Jin-hao, et al. Interaction-enhanced coating of energetic material: A generally applicable method for the desensitization[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(9): e202100256.

[25] HUANG Qi, SONG Yu-lan, GUO Zhi-cheng, et al. Desensitization of CL-20/HMX co-crystal by functionalized graphene oxide[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(2): e202200192.

[26] 韩仲熙，姚李娜，王彩玲，等. DAP-4 耐热炸药的包覆降感研究[J]. 爆破器材，2023，52(5)：7-13.
HAN Zhong-Xi, YAO Li-na, WANG Cai-ling, et al. Study on coating and sensitization reduction of DAP-4 heat-resistant explosive[J]. *Explosive Materials*, 2023, 52(5): 7-13.

[27] ZHANG Shi-jie, KOU Kai-chang, ZHANG Jiao-qiang, et al. Compact energetic crystals@ urea-formaldehyde resin micro-composites with evident insensitivity[J]. *Composites Communications*, 2019, 15: 103-107.

[28] SCKIDMORE CB, PHILLIPS DS, CRANE NB. Microscopical examination of plastic-bonded explosives, LA-UR-97-2738 [R]. Los Alamos: Los Alamos National Lab(LANL), 1997.

[29] DIENES J, ZUO Q-H, KERSHNER J. Impact initiation of explosives and propellants via statistical crack mechanics[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2006, 54(6): 1237-1275.

[30] DIENES J K, MIDDLEDITCH J, KERSHNER J D, et al. Progress in statistical crack mechanics: An approach to initiation[C]// Proceedings of the 12th Symposium(International) on Detonation. San Diego: Citeseer, 2002: 793-799.

[31] 贾林，张林军，张冬梅，等. 低热应力下石蜡对压装 RDX 基 PBX 炸药性能的影响[J]. 火炸药学报，2015，38(5)：74-78.
JIA Lin, ZHANG Lin-jun, ZHANG Dong-mei, et al. Effect of paraffin on properties of a pressed RDX-based PBX explosive under the low thermal stress[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2015, 38(5): 74-78.

[32] 安崇伟，郭效德，宋小兰，等. 丁羟推进剂 RDX 填料表面包覆对其安全性能的影响研究[J]. 火工品，2007(6)：7-10.
AN Chong-wei, GUO Xiao-de, SONG Xiao-lan, et al. Influence of surface coating of rdx fillers on the safe properties of HTPB propellant[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007(6): 7-10.

[33] YUAN Jun-ming, QIN Yue, LIU Yan, et al. Friction sensitivity test experiment and desensitization mechanism of nitrocellulose-coated DNTF explosive crystals[J]. *Coatings*, 2023: 1721-1738.

[34] KOSAREVA E K, ZHARKOV M N, MEEROV D B, et al. HMX surface modification with polymers via sc-CO_2 antisolvent process: A way to safe and easy-to-handle energetic materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131363.

[35] 张为鹏，黄亚峰，杜建锋，等. 5，5′-联四唑-1，1′-二氧二羟胺（HATO）的机械感度影响因素研究[J]. 应用化工，2022，51(3)：706-709.
ZHANG Wei-peng, HUANG Ya-feng, DU Jian-feng, et al. Research on influencing mechanical sensitivity of dihydroxylammonium 5, 5′-bistetrazole-1, 1′-diolate (HATO)[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(3): 706-709.

[36] 黄亨建，董海山，张明，等. 添加剂与 RDX 的界面作用及对撞击感度的影响研究[J]. 爆炸与冲击，2003，23(2)：169-172.

[37] SONG Yu-lan, HUANG Qi, JIN Bo, et al. Electrostatic self-assembly desensitization of CL-20 by enhanced interface interaction[J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2022, 900: 163504.

[38] ZHANG Jing-yuan, GUO Xue-yong, JIA Qing-jie, et al. Effects of desensitizers on phase transitions, thermal behavior, and sensitivity of ε-CL-20[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2018, 36(1): 111-120.

[39] DUAN Bing-hui, MO Hong-chang, TAN Bo-jun, et al. In situ coating of energetic crystals: A compact core-shell structure with highly reduced sensitivity[J]. *FirePhysChem*, 2023, 3(2): 89-97.

[40] 张守华，黎智，刘兴海，等. 火炸药包装工艺中的防静电研究进展[J]. 包装工程，2014，35(13)：155-160.
ZHANG Shou-hua, LI Zhi, LIU Xing-hai, et al. Research progress on electrostatic protection in the packaging of explosive[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(13): 155-160.

[41] ZHANG Shi-jie, GAO Zhen-guo, JIA Qian, et al. Fabrication and characterization of surface modified HMX@PANI core-shell composites with enhanced thermal properties and desensitization via in situ polymerization[J]. *Applied Sur-*

face Science，2020，515：146042.

[42] 侯冠臣，李兆乾，刘勋，等. 溶剂-非溶剂法制备抗静电硝化棉复合材料及其性能表征[J]. 火炸药学报，2016，39(1)：48-51.
HOU guan-chen，LI zhao-qian，LIU xun，et al. preparation of antistatic nitrocellulose composites of by solvent-nonsolvent method and its performance characterization[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*（*Huozhayao Xuebao*），2016，39(1)：48-51.

[43] WANG Jun-ru，LIU Dan，ZHANG Jian-hu，et al. Design of conductive polymer coating layer for effective desensitization of energetic materials[J]. *Chemical Engineering Journal*，2024，482：148874.

[44] LOTFZADEH H，KHORASANLOO F H，FATHOLLAHI M. Reduction of electrostatic charging PETN and HMX explosives by PVP and ionic liquid[J]. *Journal of Electrostatics*，2020，108：103513.

[45] TSURUMAKI A，TAJIMA S，IWATA T，et al. Evaluation of ionic liquids as novel antistatic agents for polymethacrylates [J]. *Electrochimica Acta*，2017，248：556-561.

[46] 秦利军，龚婷，郝海霞，等. 原子层沉积氧化物包覆层对奥克托金感度的影响[J]. 高等学校化学学报，2015，36(3)：420-427.
QIN Li-jun，GONG Ting，HAO Hai-xia，et al. Influences of metal oxide encapsulation by atomic layer deposition on the sensitivities of octogen[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*，2015，36(3)：420-427.

[47] 余咸旱. 太安的降静电表面处理[J]. 火炸药学报，2003，26(4)：55-56.
YU Xian-han. Surface treatment of PETN via decreasing static electricity[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*（*Huozhayao Xuebao*），2003，26(4)：55-56.

[48] ZHOU Ming-rui，LI Zhi-min，ZHOU Zun-ning，et al. Antistatic modification of lead styphnate and lead azide for surfactant applications[J]. *Propellants，Explosives，Pyrotechnics*，2013，38(4)：569-576.

[49] 彭亚晶，叶玉清. 含能材料起爆过程“热点”理论研究进展[J]. 化学通报，2015，78(8)：693-701.
PENG Ya-jing，YE Yu-qing. Research progress of ‘hot-spot’ theory in energetic materials initiation [J]. *Chemistry*，2015，78(8)：693-701.

[50] BOWERS R，ROMANS J，ZISMAN W. Mechanisms involved in impact sensitivity and desensitization of RDX[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research Development*，1973，12(1)：2-13.

[51] 郭旭东. 碳填料/RDX 复合材料的导热与性能研究[D]. 绵阳：中国工程物理研究院，2018.
GUO Xu-dong. Study on thermal conductivity and properties of carbon filler/RDX composites[D]. Mianyang：China Academy of Engineering Physics，2018.

[52] LI Yue-qi，ZHAI Heng，YE Ping，et al. Preparation of the core-shell HMX@ CS microparticles by biological excitation：Excellent hydrophobic-oleophilic properties and decreased impact sensitivity effectively[J]. *Defence Technology*，2022，18(5)：855-861.

[53] 孙晓乐，刘平，彭继武，等. CL-20 基压装型抗过载温压炸药制备工艺[J]. 兵工自动化，2020，3(39)：87-89.
SUN Xiao-le，Liu Ping，Peng Ji-wu，et al. Preparation process of Cl-20 base press-fit type overload temperature and pressure explosive[J]. *Ordnance Industry Automation*，2020，3(39)：87-89.

[54] COPP J L，UBBELOHDE A R. The sensitiveness of explosives-The grit sensitiveness of high explosives[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A，Mathematical Physical Sciences*，1948，241(831)：248-265.

[55] LINDER P. Desensitization of explosives[J]. *Transactions of the Faraday Society*，1961，57：1024-1030.

[56] 胡庆贤，吕子剑. TATB、石蜡、石墨钝感作用的讨论[J]. 含能材料，2004，12(1)：26-29.
HU Qing-xian，Lü Zi-jian. Study on desensitizing effect of TATB，wax and graphite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2004，12(1)：26-29.

[57] 张朴，郭学永，张静元，等. 机械研磨制备球形超细 CL-20[J]. 含能材料，2013，21(6)：738-742.
ZHANG Pu，GUO Xue-yong，ZHANG Jing-yuan，et al. Preparation of spherical ultrafine CL-20 by mechanical grinding[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2013，21(6)：738-742.

[58] XUE Xiang-gui，WEN Yu-shi，LONG Xin-ping，et al. Influence of dislocations on the shock sensitivity of RDX：molecular dynamics simulations by reactive force field[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*，2015，119(24)：13735-13742.

[59] 米登峰，张瑞，张璇，等. 球形化 TKX-50 的制备及性能表征[J]. 火炸药学报，2020，43(1)：64-68.
MI Deng-feng，ZHANG Rui，ZHANG Xuan，et al. Preparation and characterization of spheroidized TKX-50[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*（*Huozhayao Xuebao*），2020，43(1)：64-68.

[60] LIAO Dong-jie，LIU Qian，LI Chun-yan，et al. RDX crystals with high sphericity prepared by resonance acoustic mixing assisted solvent etching technology[J]. *Defence Technology*，2023，28：23-32.

[61] WANG Yu-qiao，LI Xin，CHEN Shu-sen，et al. Preparation and characterization of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) with reduced sensitivity [J]. *Materials*，2017，10

(8): 974.

[62] YAN Mi, LIU Yu, XU Jin-jiang, et al. Porous cyclotrimethylenetrinitramine with reduced sensitivity prepared by a solvation-desolvation method[J]. *Crystal Growth Design*, 2020, 20(8): 5387-5394.

[63] 孙银双, 黄鑫, 黄忠. LLM-105 炸药粒度及形貌对机械感度的影响[J]. 四川化工, 2017, 20(1): 34-35.
SUN Yin-shuang, HUANG Xin, HUANG Zhong. Particle diameter and morphology of LLM-105 explosive: Their influences on mechanical sensitiveness[J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2017, 20(1): 34-35.

[64] 罗西, 常海, 周文静, 等. 2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)晶形优化及性能表征[J]. 火炸药学报, 2023, 46(4): 306-314.
LUO Xi, CHANG Hai, ZHOU Wen-jing, et al. Crystal shape optimization and performance characterization of PYX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2023, 46(4): 306-314.

[65] LIU Jie, JIANG Wei, YANG Qing, et al. Study of nano-nitramine explosives: preparation, sensitivity and application[J]. *Defence Technology*, 2014, 10(2): 184-189.

[66] BAYAT Y, ZEYNALI V. Preparation and characterization of nano-CL-20 explosive[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29(4): 281-291.

[67] PENG Qi-qi, CAO Wei, ZHOU Wen-tao, et al. Electrostatic hazards assessment of nitramine explosives: resistivity, charge accumulation and discharge sensitivity[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(3): 755-769.

[68] LARSON T E, DIMAS P, HANNAFORD C. Electrostatic sensitivity testing of explosives at Los Alamos[C]// Proceedings of the 9th (International) Symposium on Detonation. San Diego: MD, 1989: 1076.

[69] 郭惠丽, 黄亚峰, 金朋刚, 等. 炸药撞击感度研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(5): 10-15.
GUO Hui-li, HUANG Ya-feng, JIN Peng-gang, et al. Research progress on impact sensitivity of explosives[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(5): 10-15.

[70] TANG Yong-xing, HUANG Wei, IMLER G H, et al. Enforced planar FOX-7-like molecules: a strategy for thermally stable and insensitive π-conjugated energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 7153-7160.

[71] 王建伟, 池俊杰, 夏宇, 等. 碳链长度及取代基对叠氮化合物撞击感度影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2021, 19(3): 56-58.
WANG Jian-wei, CHI Jun-jie, XIA Yu, et al. Influence of carbon chain length and substituent on impact sensitivity of azido compound[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2021, 19(3): 56-58.

[72] 黎红艳, 卢妹, 包恃缘, 等. 第一性原理研究取代基对含能材料撞击感度的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2025, 42(3): 1-11.
LI Hong-yan, LU Shu, BAO Shi-yuan, et al. First-principles calculations of effects of substituents on impact sensitivity of energetic materials[J]. *Journal of Atomic Molecular Physics*, 2025, 42(3): 1-11.

[73] YIN Zhao-yang, HUANG Wei, ZENG Zhi-wei, et al. Toward Advanced High-Performance Insensitive FOX-7-like Energetic Materials via Positional Isomerization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(44): 49847-49853.

[74] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. Synthesis and Characterization of Diaminobisfuroxane[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 2014(34): 5808-5811.

[75] 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, LING Ying-zhe. Research advance on the design strategies of layered energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2023, 46(5): 378-389.

[76] MA Yu, ZHANG An-bang, ZHANG Cheng-hua, et al. Crystal packing of low-sensitivity and high-energy explosives[J]. *Crystal Growth Design*, 2014, 14(9): 4703-4713.

[77] HE Xu-dong, WEI Xian-feng, MA Yu, et al. Crystal packing of cubane and its nitryl-derivatives: a case of the discrete dependence of packing densities on substituent quantities[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(19): 2644-2652.

[78] MENG Li-ya, LU Zhi-peng, MA Yu, et al. Enhanced intermolecular hydrogen bonds facilitating the highly dense packing of energetic hydroxylammonium salts[J]. *Crystal Growth Design*, 2016, 16(12): 7231-7239.

[79] 杭贵云, 余文力, 王涛, 等. CL-20/RDX 共晶炸药的制备与性能测试[J]. 火炸药学报, 2021, 44(4): 484-488.
HANG Gui-yun, YU Wen-li, WANG Tao, et al. Preparation and performance test of CL-20/RDX cocrystal explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2021, 44(4): 484-488.

[80] BOLTON O, MATZGER A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123(38): 9122-9125.

[81] 易镇鑫, 张宇, 王天平, 等. 基于研磨过程研究 TNT/NNAP 含能共晶形成机理[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 861-864.
YI Zhen-xin, ZHANG Yu, WANG Tian-ping, et al. TNT/NNAP cocrystal formation mechanism via grinding process

[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28(9): 861-864.

[82] ZHANG Hao-bin, GUO Chang-yan, WANG Xiao-chuan, et al. Five energetic cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and π-stacking interactions[J]. *Crystal Growth Design*, 2013, 13(2): 679-687.

[83] CHEN Ling, MENG De-rong, ZHANG Jian-wei, et al. Bio-inspired designing strategy and properties of energetic crystals@(CNFs@PDA) composites[J]. *Cellulose*, 2023, 30(12): 7729-7743.

[84] MENG Xiang-jun, XIAO Zheng-gang. Preparation and sensitivity property of nitrocellulose/silica composite with silica gel as coating layer[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(10): 999-1005.

[85] LIU Yang, HU Li-shuang, GONG Shi-da, et al. Study of ammonium perchlorate-based molecular perovskite $(H_2DABCO)[NH_4(ClO_4)_3]$/graphene energetic composite with insensitive performance[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2020, 17(3): 451-469.

[86] 王前，刘洁，任慧，等. 还原氧化石墨烯对 B/KNO_3 点火药撞击及静电感度的影响[J]. 含能材料，2018，26(10)：875-880.
WANG Qian, LIU Jie, REN Hui, et al. Effect of reduced graphene oxide on the impact sensitivity and electrostatic sensitivity of B/KNO_3 ignition powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2018, 26(10): 875-880.

[87] 刘云杰，张天福，贾云娟，等. 键合型相变材料的制备及其对细粒度 AP 包覆降感作用研究[J]. 兵器装备工程学报，2023，44(9)：93-99.
LIU Yun-jie, ZHANG Tian-fu, JIA Yun-juan, et al. Preparation of bonding-type phase change material and its desensitization coating effect on fine-grained AP study[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2023, 44(9): 93-99.

[88] 杨飞，王君，蓝强，等. Pickering 乳状液的研究进展[J]. 化学进展，2009，21(0708)：1418-1426.
YANG Fei, WANG Jun, LAN Qiang, et al. Research progress on pickering emulsions[J]. *Progress In Chemistry*, 2009, 21(0708): 1418-1426.

[89] 杨敏，徐亮，黄欣阳，等. 基于纳米 HNS 及共晶技术高效降低 CL-20 感度的研究[J]. 火炸药学报，2023，46(7)：625-631.
YANG Min, XU Liang, HUANG Xin-yang, et al. Study on efficient sensitivity reduction of CL-20 based on nano-HNS and cocrystal technology[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2023, 46(7): 625-631.

[90] 郭长平，田璐，李玥其，等. 基于 Pickering 乳液构建球扁形核壳 CL-20/TNT 共晶@Al 复合物[J]. 含能材料，2022，30(5)：483-490.
GUO Chang-ping, TIAN Lu, LI Yue-qi, et al. Design and preparation of spheroidicity core-shell CL-20/TNT co-crystal @Al composite by pickering emulsion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2022, 30(5): 483-490.

[91] ZHANG Yuan-ping, HOU Cong-hua, LI Cong-cong, et al. Rapid assembly and preparation of energetic microspheres LLM-105/CL-20[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(8): 1269-1274.

[92] KESHAVARZ M H, ZOHARI N, SEYEDSADJADI S A. Relationship between electric spark sensitivity and activation energy of the thermal decomposition of nitramines for safety measures in industrial processes[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2013, 26(6): 1452-1456.

[93] JAFARI M, KESHAVARZ M H, JOUDAKI F, et al. A simple method for predicting friction sensitivity of quaternary ammonium-based energetic ionic liquids[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(6): 568-573.