

文章编号: 1001-1455(2009)05-0550-05

# 亚微米级 $\epsilon$ 型 CL-20 的制备、表征与性能\*

王保国<sup>1,2</sup>, 陈亚芳<sup>2</sup>, 张景林<sup>1,2</sup>, 高 敏<sup>1</sup>

(1. 军械工程学院博士后工作站, 河北 石家庄 050003;

2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:**采用超临界气体抗溶剂(gas anti-solvent, GAS)技术制备了平均粒径为 721.9 nm 的亚微米级  $\epsilon$  型六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),应用傅立叶变换红外光谱(Fourier translation infrared spectrum, FT-IR),对亚微米级 CL-20 的晶型进行了鉴别,并进行了小隔板试验、撞击感和爆发点测试。研究表明,细化后的亚微米级  $\epsilon$  型 CL-20 冲击波感度的隔板厚度降低了 58.6%,撞击感度的特性落高提高了 84.1%,而爆发点保持不变。

**关键词:** 爆炸力学;冲击波感度;气体抗溶剂技术;亚微米级 CL-20;晶型;撞击感度;爆发点

**中图分类号:** O381;TJ55

**国标学科代码:** 130·3510

**文献标志码:** A

## 1 引 言

20 世纪 90 年代后期,高能量密度材料的研究受到高度重视。六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)作为高能量密度材料的典型代表,可用作炸药、推进剂、发射药及火工药剂的高能组分,能满足武器系统的高能、低危险性且具有低特征信号的材料要求<sup>[1]</sup>。但 CL-20 存在感度高、晶型不易控制等缺点,限制了它的应用范围。为了在高能量、低特征信号以及低污染固体推进剂、高能炸药、传爆药、小雷管装药等方面更安全地使用,必须降低其感度。大量研究证明,实现炸药钝感的方法有:选用钝感的炸药;对炸药进行细化和多晶型炸药进行晶型控制;选用合适的钝感剂。

超细粉体由于颗粒尺寸超细化,多项物理、化学性能都发生了变化,表现出新的独特性质。超细 CL-20 尤其是亚微米级、纳米级 CL-20,除保留普通 CL-20 颗粒高能量密度的优异性能外还具有冲击波感度和撞击感度更低、更安全的特性,这对拓宽 CL-20 的应用范围、提高武器系统的性能有重要意义。

目前,超细 CL-20 制备方法主要有机械研磨法、重结晶法、超临界流体技术、微乳液或乳液合成法、气流粉碎法等。R. Sivabalan 等<sup>[2]</sup>采用超声波辅助沉积法制备了微米级 CL-20,同时采用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)对其进行了表征,并测试了粒度对形貌和感度的影响。王培勇等<sup>[3]</sup>以乙酸乙酯为溶剂、石油醚为非溶剂,采用溶剂-非溶剂法,研究了 CL-20 的超细化制备工艺,制备出了微米级的  $\epsilon$  型 CL-20,并对其晶型进行了鉴别。

本文中以乙酸乙酯为溶剂、超临界 CO<sub>2</sub> 为非溶剂,结合晶型控制技术,采用超临界气体抗溶剂技术的半连续-静态工艺制备出窄分布的亚微米级  $\epsilon$  型 CL-20,对其冲击波感度、撞击感度和热感度进行测试,并分析其性能变化的原因。

## 2 试 验

### 2.1 亚微米 $\epsilon$ 型 CL-20 的制备与表征

用 GAS 技术制备超细 CL-20 的机理是当高压气体溶入含有溶质(CL-20)的溶液相内,使其中的溶剂发生膨胀,内聚能降低,同时降低了溶质在溶剂中的溶解度,导致该溶质结晶析出。膨胀液体与常压

\* 收稿日期: 2008-03-31; 修回日期: 2008-09-04

基金项目: 兵器青年创新项目(HZY06020302-9)

作者简介: 王保国(1970—),男,博士,副教授。

下的液体相比,具有更高的扩散系数和更低的粘度。所以,用超临界 GAS 技术得到的晶体中溶剂含量比用传统的溶剂/非溶剂法得到的晶体中溶剂含量少得多,提高了晶体的纯度。要得到尺寸均匀的沉淀,CL-20 粒子的尺寸越小越有利,在任何重结晶中,最后粒子的大小与临界成核速率、核的生长速率以及建立过饱和比的速率有密切关系。其半连续-静态制备工艺流程如图 1 所示。

粒度测试由中国兵器工业传爆药性能检测中心进行。在最佳条件下制备的亚微米  $\epsilon$  型 CL-20 以蒸馏水为分散介质,用 90plus 型激光粒度仪对微粒粒径进行测试。所得产品的粒径及粒径分布列于表 1,表中  $G(d)$  为当粒径为  $d$  时,它的光散射的相对强度; $C(d)$  为当粒径小于  $d$  时,它的粒子累计值。从表中可以看出,在最佳试验条件下得到的超细  $\epsilon$  型 CL-20 的粒径最小为 709.2 nm,最大为 739.6 nm,其平均粒径为 721.9 nm。

样品的电镜扫描图见图 2,标尺最小刻度为 0.5  $\mu\text{m}$ ,可以看出微粒粒径最大约 2.5  $\mu\text{m}$ ,最小的小于 0.5  $\mu\text{m}$ ,粒度分布较均匀,与激光粒度分析仪所测结果基本一致。

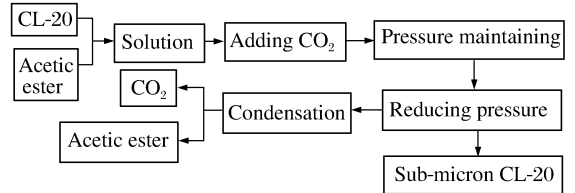


图 1 超临界 GAS 技术制备亚微米级 CL-20 的工艺流程  
Fig. 1 Process flow chart of submicron CL-20 by the gas anti-solvent technique

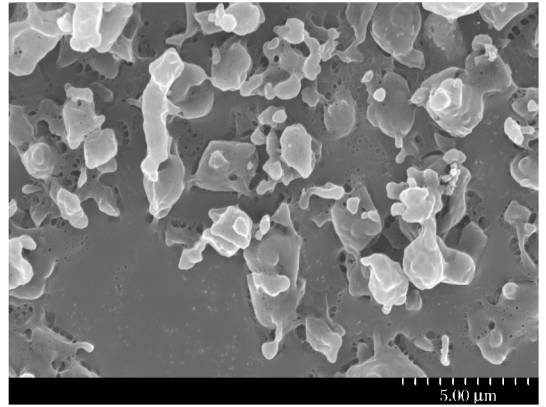


图 2 亚微米级  $\epsilon$  型 CL-20 的扫描电镜照片  
Fig. 2 SEM photo of sub-micron CL-20

表 1 亚微米  $\epsilon$  型 CL-20 炸药的粒径及分布

Table 1 Particle size and distribution of sub-micron  $\epsilon$ -CL-20

$d/\text{nm}$	$G(d)$	$C(d)$	$d/\text{nm}$	$G(d)$	$C(d)$
703.3	0	0	727.3	73	87
709.2	29	10	733.4	38	99
715.2	64	31	739.6	2	100
721.2	100	63	745.8	0	100

### 2.2 晶型鉴别

晶体晶型的鉴别采用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)法,由中国兵器工业传爆药性能检测中心进行,采用美国 Thermo Electro Scientific Corporation 生产的 Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪。采用 KBr 压片法,在 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内分析得到,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ ;试验室温度为 18~25  $^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度  $\leq 60\%$ 。

### 2.3 撞击感度测试

为考察粒度变化对 CL-20 炸药撞击感度的影响,根据 GJB772A-97 方法 601.312 型工具法对超细化前后 CL-20 炸药进行撞击感度测试。试验条件:落锤质量,(2.500 $\pm$ 0.002) kg;药量,(35 $\pm$ 1) mg;温度,10~35  $^{\circ}\text{C}$ ;相对湿度, $\leq 80\%$ 。

### 2.4 冲击波感度测试

根据《传爆药安全性试验方法》GJB2178.1A,对超细化前后的 CL-20 样品分别进行冲击波感度试验。采用升降法确定炸药 50% 被引爆时的隔板厚度  $X_R$ ,以此表示受主炸药柱的冲击波感度。试验条件:施主输出标定,1.613 mm $<x<$ 1.700 mm;施主密度,1.436  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;受主密度,90% 最大理论密度;试验室温度,10~35  $^{\circ}\text{C}$ ;试验室相对湿度, $\leq 60\%$ 。

## 2.5 爆发点测试

对超细化前后的 CL-20 按照 GJB772A-97《炸药试验方法》方法 606.1 进行 5 s 延滞期爆发点测试。根据试验要求,同一温度下至少重复测定 5 个试样,取其平均值;2~10 s 的爆炸延滞期内至少选取 5~6 个温度点进行测试。当延滞期大于 30 s 时停止试验。然后以延滞期为纵坐标,绝对温度的倒数为横坐标作图,利用该图可求出对应于 5 s 延滞期的爆发点,即炸药的 5 s 延滞期爆发点。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 晶型鉴别

亚微米级 CL-20 炸药的 FT-IR 谱如图 3 所示。从图中可以看出,在  $3\ 100\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$  的吸收区域内,有一组双峰,且该组双峰中高波数的吸收较强;在  $740\text{ cm}^{-1}$  附近有一组中等强度的四重峰,具有  $\epsilon$  晶型 CL-20 的特征峰,可以认定亚微米级 CL-20 为  $\epsilon$  晶型<sup>[4-5]</sup>。

研究表明,影响 CL-20 炸药晶型的主要因素有温度、溶剂、非溶剂的性质等<sup>[4-6]</sup>。室温下在无晶种时,当以乙酸乙酯、丙酮为溶剂,采用非极性溶剂环己烷、石油醚、甲苯、异辛烷等均可

使 CL-20 以  $\epsilon$  型结晶出来。 $\epsilon$  和  $\gamma$  晶型的转变临界温度为  $(64\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ ,低于此温度时, $\epsilon$  型的生长占优势,如果有足够的平衡时间, $\gamma$  型可以完全转变为  $\epsilon$  型。

从 CL-20 的晶体结构看, $\alpha$ 、 $\gamma$  型属于非对称结构,而  $\epsilon$ 、 $\beta$  型属于对称结构,其晶体结构稳定、自由能低。自溶液析出形成新相过程中,CL-20 的分子同样经历由运动自由度大到受约束,在晶体中位置固定的过程,同时,也是 CL-20 释放多余自由能形成稳定构象  $\epsilon$  型的过程。由于是从溶液中结晶,这时非溶剂分子一方面处于高速运动状态,另一方面对于新生的固态 CL-20 给予强烈影响。由于在超临界制备亚微米 CL-20 的过程中采用的非溶剂为  $\text{CO}_2$ ,CL-20 和非溶剂分子间作用只是力学性碰撞,不会阻碍 CL-20 的自身稳定化,甚至力学性碰撞还可能促进其释放自由能,使 CL-20 晶体容易形成结构对称的  $\epsilon$  型结构。由于非溶剂为  $\text{CO}_2$  不阻碍 CL-20 分子稳定化,得到了  $\epsilon$  型 CL-20 晶体。

除非溶剂对晶型的影响外,还有系统温度对晶型的影响。由于  $\epsilon$  和  $\gamma$  晶型相互转变的临界温度为  $(64\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ ,低于此温度时, $\epsilon$  型的生长占优势。因此只要控制制备过程中系统温度较低( $\leq 50\text{ }^\circ\text{C}$ ),就可以稳定得到超细的  $\epsilon$  型 CL-20。由于结晶过程通常为放热过程,当快速成核时,可导致生成针状晶体,这是因为在这种情况下需要迅速使结晶热从固体中散逸,而针状晶体比其他晶体更易达到这一目的。GAS 重结晶过程影响产生过饱和度的因素虽然是压力而不是温度,但 GAS 重结晶过程可在几秒内产生高的过饱和度,并产生很大的成核速率,瞬间的流体压缩和结晶放热,都可使体系温度升高或产生局部过热,从而影响晶体的晶型。由于整个制备过程的系统温度不超过  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,所以最后得到的亚微米级 CL-20 为  $\epsilon$  型。

### 3.2 撞击感度测试

撞击感度试验测得原料 CL-20 的特性落高  $H_{50}$  为 16.4 cm,亚微米级 CL-20 的特性落高  $H_{50}$  为 30.2 cm。亚微米级 CL-20 的特性落高  $H_{50}$  比原料 CL-20 的提高了 13.8 cm,提高了 84.1%。超细炸药撞击感度的降低主要有以下原因<sup>[7]</sup>。

(1)超细炸药引起热点形成机制的改变。①随着炸药颗粒的超细化,颗粒的比表面积远大于普通炸

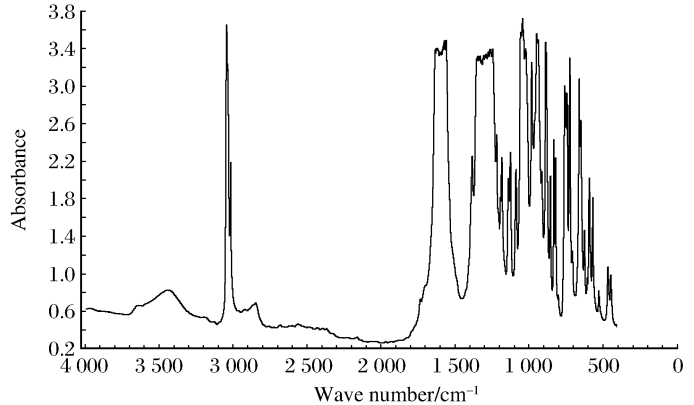


图 3 亚微米级 CL-20 炸药的 FT-IR 谱

Fig. 3 FT-IR spectroscopy of sub-micron CL-20

药颗粒的比表面积,所以外力将分散到更多的表面,单位面积上承受的作用力减小。②比表面积大,颗粒所具有的表面能高,因此,小颗粒多以团聚体的形式存在,在外力作用下,颗粒团聚体的破散将消耗一部分能量,使炸药受到的撞击力减小。③超细炸药颗粒装填密度小,虽然颗粒间包络的气孔的数量增加,但是多数气孔的体积减小,而且各个气孔的体积趋于平均,在相同的条件下进行绝热压缩,小气孔形成的热点温度较低,从而降低了热点的形成概率。

(2)超细炸药本身导热性能与普通材料不同。从理论上讲,超细炸药的表面原子数目多,原子振动自由度大,外层电子轨道大,容易进行热传导。热传导好,炸药中形成热点时,热量很容易从炸药内部传导出,不易形成局部积热。爆炸热点不容易形成,因此,超细炸药的撞击感度降低。

### 3.3 冲击波感度测试

冲击波感度试验测得原料CL-20的隔板厚度为19.1 cm,亚微米级CL-20的隔板厚度为7.9 cm。亚微米级CL-20的隔板厚度比原料CL-20的隔板厚度明显减小。从理论上讲,炸药起爆包括热点点火和热点引起化学反应成长为爆轰等2个阶段。小隔板试验时,起爆冲击波压力接近临界起爆压力,因此起爆过程主要决定于热点点火。而热点点火阶段的主要影响因素是炸药颗粒之间空穴的尺寸和孔隙率。在较高的装药密度下,由于炸药内孔隙率的下降,由颗粒大小决定的空穴尺寸对热点点火过程有显著影响,对于细小颗粒,形成的平均热点尺寸较小,由于热损失加剧,热点温度降低,热点所能维持的时间也缩短,因此必须有较高的起爆压力才能使热点温度提高到引发其周围炸药的化学反应的温度<sup>[8]</sup>。上述原因导致亚微米级CL-20的冲击波感度比原料CL-20的冲击波感度降低。

### 3.4 爆发点试验

爆发点试验测得原料CL-20与亚微米级CL-20的5 s延滞期爆发点一致,都为280.90 °C,与文献<sup>[9]</sup>报道的283.9 °C较接近。炸药粒度减小,比表面增大,活性增加,其热分解温度和热爆炸温度均可能提高,换言之,其热安定性变差,热感度增加,而且粒度越小,热安定性越差,热感度越高。研究表明,除炸药晶体的尺寸外,晶体的表面状态与形状以及晶体的内部缺陷数目都会对炸药的热感度有影响<sup>[10]</sup>。炸药超细化后的晶体缺陷数目比原料炸药中的晶体缺陷数目有很大程度的减少<sup>[11]</sup>,而晶体缺陷数目越多,热感度降低越多<sup>[12]</sup>。细化后炸药晶体缺陷数目的较少,炸药的热感度提高。粒度下降造成热感度下降和晶体缺陷减少使炸药热感度提高的综合作用使CL-20在超细化前后的热感度保持不变。

## 4 结 论

(1)采用GAS技术的半连续-静态工艺制备了亚微米级CL-20炸药,利用激光粒度分析仪测得亚微米级CL-20的平均粒径可达721.9 nm,与SEM的分析结果一致。

(2)亚微米级CL-20的傅立叶变换红外光(FT-IR)谱表明,亚微米级CL-20晶体为 $\epsilon$ 型结构。

(3)原料和亚微米级CL-20的撞击感度和冲击波感度测试结果表明,亚微米级CL-20的安全性比原料CL-20的安全性有了很大的提高,但超细化前后CL-20的5 s延滞期爆发点一致。

## 参考文献:

- [1] 王泽山,欧育湘,任务正. 火炸药科学技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,2002:135-139.
- [2] Sivabalan R, Gore G M, Nair U R, et al. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,139(2):199-203.
- [3] 王培勇,王晶禹,郑成阳,等.超细 $\epsilon$ -HNIW的制备工艺[J].火炸药学报,2008,31(1):38-41.  
WANG Pei-yong, WANG Jing-yu, ZHENG Cheng-yang, et al. Preparation process of ultra-fine  $\epsilon$ -HNIW[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008,31(1):38-41.
- [4] 刘进全,欧育湘,金韶华,等.溶剂及温度对 $\epsilon$ -HINW晶型及热安定性的影响[J].火炸药学报,2005,28(2):56-59.  
LIU Jin-quan, OU Yu-xiang, JIN Shao-hua, et al. The influences of solvents and temperature on polymorphs and thermal stability of  $\epsilon$ -HNIW[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005,28(2):56-59.
- [5] 金韶华,雷向东,欧育湘,等.溶剂性质对六硝基六氮杂异伍兹烷晶型的作用[J].兵工学报,2005,26(6):743-745.



- JIN Shao-hua, LEI Xiang-dong, OU Yu-xiang, et al. Influence of anti-solvent property on the modes of crystallization of HNIW[J]. *Acta Armamentarii*, 2005,26(6):743-745.
- [6] 欧育湘,刘进全,孟征,等.六硝基六氮杂异伍兹烷转晶工艺最新研究进展[J].*含能材料*,2005,13(2):124-127  
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, MENG Zheng, et al. Recent development on crystal technology of HNIW[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2005,13(2):124-127.
- [7] 王保国.超细 CL-20 的制备及改性的 GAS 技术基础研究[D].北京:北京理工大学,2007.
- [8] 刘玉存,王作山,柴涛.HMX 粒度及其级配对塑料粘结炸药冲击波感度和爆炸输出能量的影响[J].*兵工学报*, 2000,21(4):357-360.  
LIU Yu-cun, WANG Zuo-shan, CHAI Tao, et al. Influence of HMX particle size and gradation on the shock sensitivity and the output of a PBX explosive[J]. *Acta Armamentarii*, 2000,21(4):357-360.
- [9] 欧育湘,王才,潘则林,等.六硝基杂异伍兹烷的感度[J].*含能材料*,1999,7(3):100-102.  
OU Yu-xiang, WANG Cai, PAN Ze-lin, et al. Sensitivity of HNIW[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 1999,7(3):100-102.
- [10] 吴文辉,王传印,欧育湘.笼形含能化合物 HNIW 的结构与性能研究[J].*火炸药学报*,2000,23(1):28-30.  
WU Wen-hui, WANG Chuan-yin, OU Yu-xiang, et al. Studies on structures and properties of caged energetic compound HNIW[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000,23(1):28-30.
- [11] 莫红军,赵风起.纳米含能材料的概念与实践[J].*火炸药学报*,2005,28(3):79-82.  
MO Hong-jun, ZHAO Feng-qi. The concept and practice of energetic nanomaterials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005,28(3):79-82.
- [12] 黄亨建,董海山,舒远杰,等.HMX 中晶体缺陷的获得及其对热感度和热稳定性的影响[J].*含能材料*,2003,11(3):123-126.  
HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, SHU Yuan-jie, et al. The preparation of HMX crystals with defects and the influences of crystal defects on thermal sensitivity and stability[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2003,11(3):123-126.

## Preparation, characterization and performances of submicron $\epsilon$ -CL-20

WANG Bao-guo<sup>1,2\*</sup>, CHEN Ya-fang<sup>2</sup>, ZHANG Jing-lin<sup>1,2</sup>, GAO Min<sup>1</sup>

(1. *Post-doctoral Workstation, Ordnance Engineering College,*

*Shijiazhuang 050003, Hebei, China;*

2. *College of Chemical Engineering and Environment, North University of China,*

*Taiyuan 030051, Shanxi, China)*

**Abstract:** Submicron  $\epsilon$ -CL-20 particles with the mean particle diameter of 721.9 nm were prepared by the gas antisolvent technology and were confirmed by the SEM results. Polymorphs of submicron  $\epsilon$ -CL-20 were identified by FT-IR spectroscopy. Small-scale gap tests were performed for submicron  $\epsilon$ -CL-20, and its impact sensitivity and ignition temperature were measured. The gap thickness decreases 58.6% and the characteristic droop is higher 84.1% than that of the raw material, while the ignition temperature with 5 s delay is the same as that of the raw material.

**Key words:** mechanics of explosion; shock wave sensitivity; gas anti-solvent technology; sub-micron CL-20; polymorph; impact sensitivity; ignition point

\* Corresponding author: WANG Bao-guo

E-mail address: baoguowang3919@s126.com

(责任编辑 张凌云)