

文章编号: 1006-9941(2012)04-0445-05

# 超临界 CO<sub>2</sub> 反溶剂法制备 CL-20 超细微粒

朱康, 李国平, 罗运军

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

**摘要:** 利用超临界二氧化碳反溶剂法(SAS),以乙酸乙酯为溶剂,聚乙烯醇-200(PEG-200)为表面活性剂,在 50 °C、12 MPa, CL-20 溶液质量百分浓度为 5% 的条件下,制备了 CL-20 超细微粒。利用扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)、差示扫描量热分析(DSC)对其进行了测试,研究了其撞击感度,对 SAS 过程中 CL-20 晶型的形成机理进行了分析。研究表明,所得 CL-20 超细微粒表面圆润,无明显棱角,粒径分布均匀,平均粒径为 1.33 μm。

**关键词:** 有机化学; 超临界二氧化碳; 反溶剂; CL-20; 超细化; 晶型形成机理

**中图分类号:** TJ55; TQ564.3; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.014

## 1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是迄今为止已知的能量水平最高的单质炸药之一,自 1987 年问世以来,受到了世界各国普遍重视。CL-20 属于笼型多硝酸炸药,可用于导弹战斗部装药、固体火箭推进剂及原子弹起爆药等领域<sup>[1-2]</sup>。CL-20 常温常压下已发现有四种晶型( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  及  $\epsilon$ ),从晶体结构看, $\alpha$ 、 $\gamma$  型属于非对称晶型,而  $\epsilon$ 、 $\beta$  型属于对称晶型<sup>[3]</sup>。在含能材料的研究中,超细含能材料日益为人们所重视。研究表明,含能材料经超细化后,能量释放速率和效率大大提高,具有燃烧率高、输出能量高、感度低等优点,使用性能更为优越<sup>[4]</sup>。

超临界反溶剂过程是最具有发展前途的超临界技术之一,已被应用于众多领域,如制备炸药、催化剂、聚合物、生物高分子、药物等<sup>[5]</sup>。在细化含能材料方面,与传统方法相比,超临界二氧化碳反溶剂法(SAS)具有可以控制微粒的粒度及粒度分布、节省大量有机溶剂、适于加工热敏感和冲击敏感材料、以及环境友好等优势<sup>[6]</sup>。Gallagher<sup>[7]</sup>等人以超临界 CO<sub>2</sub> 为反溶剂,以丙酮、 $\gamma$ -丁内酯、环己酮为溶剂制备了 RDX 颗粒,研究发现反溶剂的加入速率会影响颗粒粒径分布,不同的溶剂

也会对颗粒粒径分布和规整性产生影响,且在同样的操作条件下以环己酮为溶剂得到的颗粒与以丙酮为溶剂相比,颗粒粒径更小、形状更规则。Chang-Ki Kim<sup>[8]</sup>等人以超临界 CO<sub>2</sub> 为反溶剂,通过 SAS 方法制备了 HMX 超细颗粒,研究了二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、环己酮、丙酮、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)五种溶剂对 HMX 颗粒形貌和粒径上的影响,结果表明经 SAS 过程,HMX 颗粒粒径有明显减小,使用不同溶剂会得到不同形状的颗粒,由环己酮和丙酮为溶剂易得到  $\beta$  晶型,不同溶剂经 SAS 过程会对 HMX 颗粒形貌产生不同影响。国外对超临界方法细化 CL-20 鲜有报道,国内王保国等人<sup>[9]</sup>采用超临界气体反溶剂(GAS)制备了亚微米级  $\epsilon$  型 CL-20,提出由于 CO<sub>2</sub> 为非极性,与 CL-20 之间只是力学碰撞,不会阻碍 CL-20 自身稳定化的观点,同时研究了温度对 CL-20 晶型的影响,但并未考虑 CO<sub>2</sub> 作为小分子溶剂对 CL-20 晶型的影响。从其超细化后 CL-20 的 SEM 照片可知,超细化的 CL-20 的形状不规整,且易团聚,将其作为高能量密度化合物加入到推进剂中,较难分散均匀,不能充分发挥其潜在的能量性能。

为此,本研究利用 SAS 法的乙酸乙酯的溶剂、聚乙烯醇-200(PEG-200)为表面活性剂,以期制备出形貌圆润粒径分布均匀 CL-20 超细微粒。

## 2 实验部分

### 2.1 装置与试剂

超临界流体颗粒制备系统,SAS 50-2-ASSY,美国 THAR 公司,装置简图如图 1 所示。

收稿日期: 2011-08-25; 修回日期: 2012-01-09

基金项目: 国家重点实验室基金(YBKT1101)和火炸药专项

作者简介: 朱康(1985-),男,硕士生,主要从事含能材料研究。

e-mail: jiushiwo2146@163.com

通讯联系人: 罗运军(1964-),男,教授,主要从事含能材料研究。

e-mail: yjluo@bit.edu.cn

CL-20, 未经晶型转化的粗产品, 北京理工大学; 乙酸乙酯, 分析纯, 北京化工厂; PEG-200, 化学纯, 天津市光复精细化工研究所。

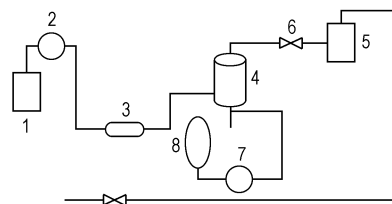


图1 超临界流体颗粒制备系统装置简图

1—CO<sub>2</sub> 钢瓶, 2—CO<sub>2</sub> 泵, 3—预热装置, 4—反应釜, 5—背压阀, 6—溶剂回收装置, 7—溶液泵, 8—存放溶液容器

Fig. 1 Schematic representation of SAS apparatus

1—carbon dioxide, 2—high pressure pump, 3—pre-warmer, 4—reacting tank, 5—back pressure valve, 6—recycling tank, 7—solvent pump, 8—solvent container

## 2.2 SAS 制备超细化 CL-20 样品

在 SAS 操作系统上设定操作温度 50 °C、压力 12 MPa、CO<sub>2</sub> 流量 28 g/min、溶液泵流量 0.8 mL/min。打开 CO<sub>2</sub> 泵, 向高压反应釜中通入 CO<sub>2</sub>, 当系统达到设定值后, 打开溶液泵, 使质量浓度为 5% 的 CL-20 乙酸乙酯溶液经喷嘴喷入反应釜。溶液注入完毕后, 继续通入 CO<sub>2</sub> 直至将反应釜中乙酸乙酯完全携带走, 降压, 打开反应釜, 收集样品。

## 2.3 分析仪器与测试条件

扫描电镜用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电镜进行采集, 电压为 15 kV。红外光谱用美国 Thermo 公司 Nicolet 8700 型红外光谱仪, 采用 KBr 压片法, 扫描范围 4000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>。热重分析用瑞士 Mettler-toledo 公司 TGA/DSC1 SF/417-2 型热失重分析仪进行测试。实验条件为流动氮气气氛, 流速 40 mL · min<sup>-1</sup>, 升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup>, 试样量 1 mg 左右, 置于敞口坩埚中测定。DSC 分析用瑞士 Mettler-toledo 公司 TGA/DSC1 SF/417-2 型差示扫描量热仪进行测试。实验条件为流动氮气气氛, 流速 40 mL · min<sup>-1</sup>, 升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup>, 试样量 1 mg 左右, 置于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 敞口坩埚中测定。

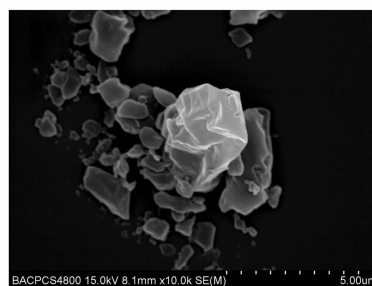
粒度测试采用 Zetasizer Nano ZS90 型激光粒度仪进行测试, 分散介质为蒸馏水。

撞击感度测试根据 GJB772A-97 方法 601.312 型工具法进行测试。试验条件: 落锤质量 5 kg, 药量 (35 ± 1) mg,  $d=0.05$ , 实验室温度: 室温 ~ 15 °C, 相对湿度 ≤ 80%。

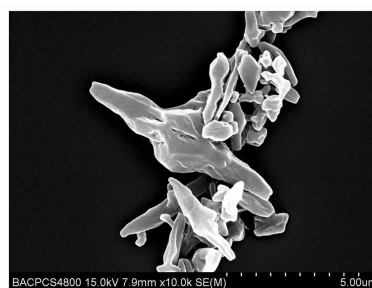
## 3 结果与分析

### 3.1 超细 CL-20 形貌控制分析

在上述实验条件下, 将未加入任何表面活性剂制备的 CL-20 超细微粒, 原料分别进行扫描电镜测试, 结果如图 2 所示。由图 2a 可见, 原料微粒大多呈现不规则块状, 粒度分布不均匀, 有比较严重的团聚现象; 而由图 2b 可见, 通过 SAS 过程所制备样品大部分呈针状结构, 粒度分布不均, 存在比较严重的团聚现象。这是由于在 SAS 过程中, CL-20 溶于乙酸乙酯形成溶液, 溶液迅速喷洒在超临界 CO<sub>2</sub> 中, 该溶液中 CL-20 不溶于超临界 CO<sub>2</sub>, 但乙酸乙酯却能与超临界 CO<sub>2</sub> 互溶, 当超临界 CO<sub>2</sub> 将溶液中的乙酸乙酯反溶后能在极短的时间内使溶液形成极大的过饱和度, 促使 CL-20 析出, 且 CL-20 析出过程是一个放热过程, 当快速成核时, 需要迅速使结晶热从固体中散逸, 故易形成针状晶体, 同时由于超细化 CL-20 的比表面积较大, 会导致其团聚。



a. raw material

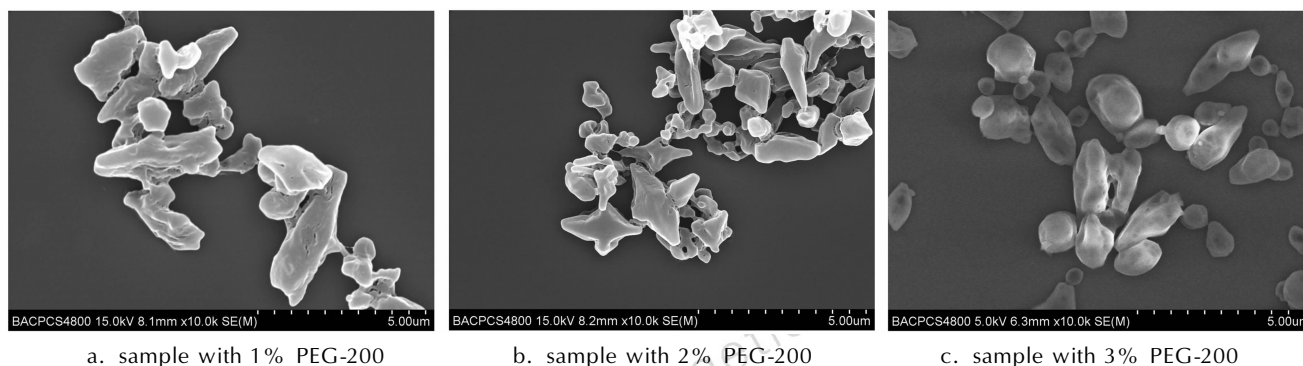


b. ultrafine CL-20 sample obtained without surfactant

图2 原料和未加表面活性剂样品的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM of raw material and ultrafine CL-20 samples obtained without surfactant

为了制备出颗粒均匀、无明显棱角的球形超细 CL-20, 在配制 CL-20 的乙酸乙酯溶液时分别加入 CL-20 质量的 1%、2% 和 3% 的 PEG-200, 以考察其对超细化 CL-20 的粒径和形貌的影响。用 SEM 对制备超细 CL-20 颗粒的形貌进行表征, 结果如图 3 所示, 结果表明, 加入 PEG-200 能改变 CL-20 的形貌。



a. sample with 1% PEG-200

b. sample with 2% PEG-200

c. sample with 3% PEG-200

图3 加表面活性剂后样品的扫描电镜照片

Fig.3 SEM of ultrafine CL-20 samples obtained with surfactant in different concentrate concentrations

由图3可看出,当加入PEG-200为1%时,微粒棱角明显的情况已经有所改善,但粒度不均,团聚严重;当加入PEG-200量为2%时,微粒大部分呈块状,已无针状结构,粒径分布均匀,团聚现象也有所减轻;当PEG-200加入量为3%时,晶体表面圆润,无明显棱角,粒径较小,粒度分布均匀,且无团聚。由此可以看出,PEG-200用量的微小改变就可以影响到CL-20微粒的形貌和粒径。这是由于加入PEG-200后,PEG-200吸附在CL-20分散相的表面上,可以降低微粒聚集的倾向,减少了微粒的团聚现象,并降低了两相的界面张力,使得CL-20微粒表面圆润,无明显棱角。

### 3.2 超细CL-20粒度分析

超细CL-20的粒度测试以蒸馏水为分散介质,采用Zetasizer Nano ZS90型激光粒度仪进行分析,PEG-200加入量为3%时所得样品的粒径与粒径分布曲线如图4所示。结果表明,超临界CO<sub>2</sub>反溶剂法得到的平均粒径为1.33 μm。

### 3.3 超细CL-20晶型分析

利用红外光谱仪对所得CL-20微粒进行晶型分析,红外光谱如图5所示。从图5可见,在3100~3000 cm<sup>-1</sup>吸收区域内,有一组双峰,且这一组双峰中高波数吸收弱;在1200~850 cm<sup>-1</sup>吸收区域内,有一个单峰和形状相似的一组双峰构成的特征吸收峰,这均是α晶型的特征吸收峰,且在指纹区也与α晶型的特征峰<sup>[10]</sup>逐一吻合,如表1所示,故判断所得样品为α晶型。普通α型CL-20分为无水型和半水合型两种,半水合α型CL-20红外光谱在3600 cm<sup>-1</sup>左右会出现—OH吸收峰<sup>[11]</sup>。在制备CL-20时,以H<sub>2</sub>O或者CO<sub>2</sub>、CO及其它小分子作为溶剂时,经常形成α晶型,这是因CL-20在溶液析出形成新相的过程中,小分子物质占据了CL-20的部分晶格,使其无法形成具有对称结构的ε晶型<sup>[11]</sup>。

由SAS过程所制备的CL-20微粒在2344.26 cm<sup>-1</sup>和2331.62 cm<sup>-1</sup>处有一组强烈吸收双峰,为CO<sub>2</sub>的特征吸收峰,因此采用SAS方法制备的CL-20是与CO<sub>2</sub>结合的α晶型,由于在CL-20析出过程中,作为反溶剂的CO<sub>2</sub>占据了其部分晶格,被锁在晶体结构之内,使其无法形成具有对称结构的晶型,而以α晶型析出,红外光谱上出现的CO<sub>2</sub>特征峰也证明了晶体中CO<sub>2</sub>的存在。

采用TG,DSC对普通α晶型CL-20和所制备样品进行测试,分别如图6和图7所示。

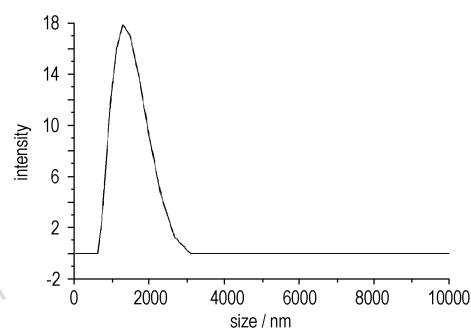


图4 样品的粒径与粒径分布曲线

Fig.4 Curve of particle size and particle size distribution

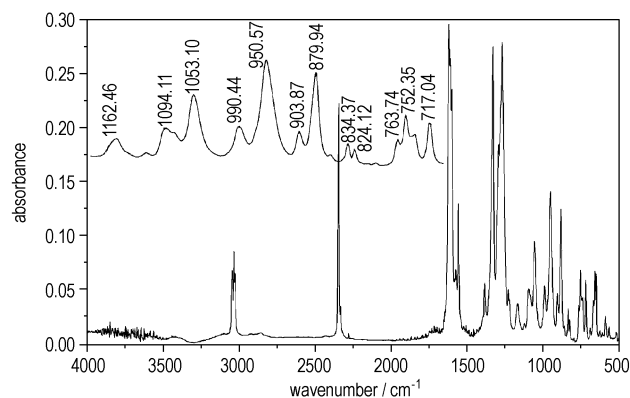
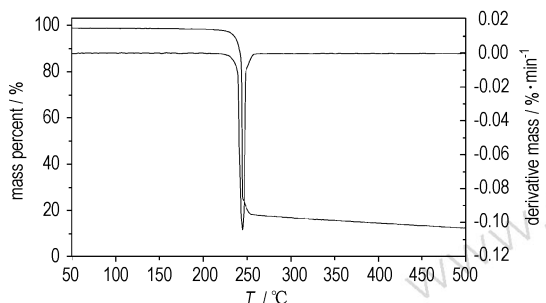
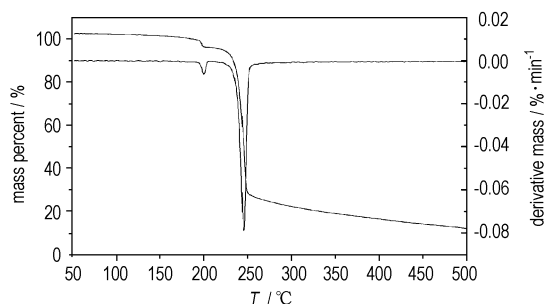


图5 超细CL-20颗粒的FT-IR谱

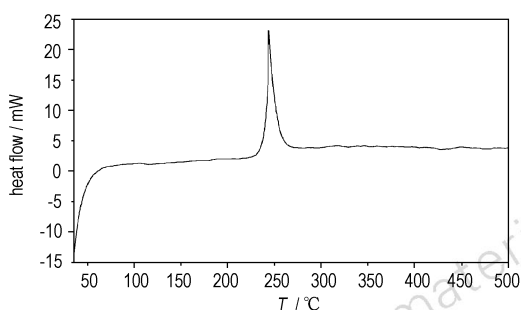
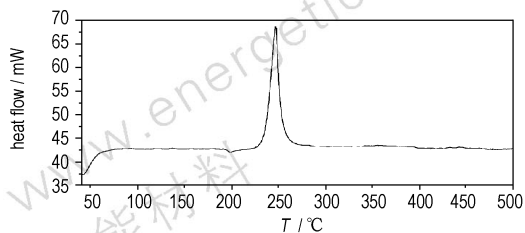
Fig.5 FT-IR of ultrafine CL-20

表 1  $\alpha$  晶型和样品指纹区特征峰对比Table 1 Comparison of peak between  $\alpha$  crystal and ultrafine CL-20 in fingerprint region

	peak											
$\alpha$ crystal	1168	1094	1052	989	951	904	880	834	824	864	850	817
ultrafine CL-20	1166	1094	1053	990	950	903	879	834	824	863	852	817

a. common CL-20 with  $\alpha$  crystal form

b. ultrafine CL-20

图 6 普通  $\alpha$  晶型 CL-20 及超细 CL-20 的 TG-DTG 曲线Fig. 6 TG-DTG curves of common  $\alpha$  crystal forms and ultrafine CL-20a. common CL-20 with  $\alpha$  crystal form

b. ultrafine CL-20

图 7 普通  $\alpha$  晶型及样品的 DSC 曲线Fig. 7 DSC curves of common CL-20 with  $\alpha$  crystal forms and ultrafine CL-20

从图 6a 和图 7a 可见,普通  $\alpha$  晶型 CL-20 只有一个热分解过程,所制备样品分为两段失重,第一段失重对应 DSC 曲线是一个吸热峰,可能是由超细 CL-20 由  $\alpha$  晶型向  $\gamma$  晶型转变所致;第二段失重为 CL-20 的热分解过程,对应 DSC 曲线强烈的放热峰。故将进行完第一段失重后的样品进行红外测试,来验证此过程是否发生晶型转变,红外测试结果如图 8 所示。由图 8 可见,与制备超细 CL-20 样品红外光谱(图 5)相比,此时样品在  $2344.26, 2331.62 \text{ cm}^{-1}$  处并未出现  $\text{CO}_2$  特征吸收峰,而在  $1200 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  内有四个单峰组成  $\gamma$  晶型的特征吸收峰,且在指纹区可与  $\gamma$  晶型的特征峰一一对应(如表 2 所示),表明此时样品为  $\gamma$  晶型,因此证实在此温度下超细 CL-20 的确是由  $\alpha$  晶型向  $\gamma$  晶型发生转变。超细 CL-20 的晶型转变过程对应  $T_g$  曲线一段失重曲线,这是因为晶型结构发生转变的同时,锁在晶体结构中的  $\text{CO}_2$  被释放出来,所以此时样品红外光谱上未出现  $\text{CO}_2$  特征吸收峰。由此可见,制备样品的晶格结构中含有  $\text{CO}_2$ ,但样品发生晶型转变时  $\text{CO}_2$  被释放出。这也证明 SAS 过程中形成  $\alpha$ -CL-20 晶型的原因是由于 CL-20 析出过程中  $\text{CO}_2$  占据了 CL-20 的部分晶格,致使其形成不了具有对称结构的晶型,而以  $\alpha$  晶型析出。

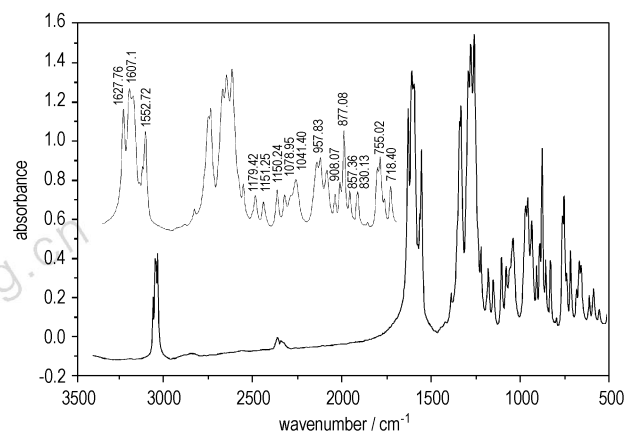


图 8 加热后 CL-20 微粒的 FT-IR 谱

Fig. 8 FT-IR of ultrafine CL-20 after heating

表 2  $\gamma$  晶型和加热后样品指纹区特征峰对比Table 2 Comparison of peaks between  $\gamma$  crystal and ultrafine CL-20 in fingerprint region

	peaks											
$\gamma$ crystal	1168	1094	1052	989	951	904	880	834	824	764	750	717
sample 1	1166	1094	1053	990	950	903	879	834	824	763	752	717

Note: The sample 1 is the product obtained after the first phase of weight loss of CL-20 ultrafine particles in TG test.

从图 6 和图 7 的 TG-DSC 曲线还可看出,无论是普通  $\alpha$ -CL-20 晶型还是超细 CL-20,当它开始分解时,失重随温度的升高明显增加,直到某一特定温度后,失重开始减缓,普通  $\alpha$  晶型放热峰顶温度为 243.78 °C,超细 CL-20 峰顶温度为 241.1 °C,超细 CL-20 的分解温度较普通  $\alpha$  晶型略低,失重迅速,约在 500 °C 分解已经完全,超细 CL-20 热敏感性更高。普通  $\alpha$  晶型分解热为 1192.74 kJ · kg<sup>-1</sup>,超细 CL-20 分解热 1271.09 kJ · kg<sup>-1</sup>,超细 CL-20 热分解热量更大,放热更集中。

### 3.4 超细 CL-20 撞击感度分析

撞击感度试验测得超细 CL-20 样品的特性落高  $H_{50}$  为 31 cm,普通  $\alpha$  晶型的特性落高  $H_{50}$  为 20.1 cm。因此与普通  $\alpha$  晶型 CL-20 相比,超细 CL-20 撞击感度有大幅度降低。炸药起爆过程的理论认为起爆是由于压缩情况下,在炸药内局部“热点”的形成导致的,随着炸药颗粒粒径变小,比表面积增大,远大于一般炸药颗粒,所以外力将会分散到更多的表面,单位面积上承受作用力将大大减小;且比表面积大,颗粒所具有的表面能高,小颗粒易团聚,在外力作用下,团聚颗粒的破散同样会消耗一部分能量;此外,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。

综合几个因素来看,超细 CL-20 内部不易形成活化中心(热点),从而导致撞击感度大幅度降低。

## 4 结论

(1) 采用超临界二氧化碳反溶剂法制备了 CL-20 超细微粒,平均粒径为 1.33  $\mu\text{m}$ ,粒径分布均匀,形貌圆润,无明显棱角。

(2) 采用超临界二氧化碳反溶剂法制备的超细 CL-20 属于  $\alpha$  晶型。

(3) 超细 CL-20 同普通  $\alpha$  晶型相比,撞击感度大幅度降低,失重更加迅速,热敏感性更高,分解热更高,更加利于实际应用。

### 参考文献:

- [1] Simpson R L, Urtiaw P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds HMX and its sensitivity is moderate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(5): 249-255.
- [2] 张小宁, 徐更光. 超细 HMX 和 RDX 的冲击感度研究[J]. *火炸药学报*, 1999, 22(1): 33-36. ZHANG Xiao-ning, XU Geng-guang. A Study about impact sensitivity of ultrafine HMX and RDX[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 1999, 22(1): 33-36.
- [3] 刘进全, 欧育湘, 孟征, 等.  $\epsilon$ -HNIW 在不同溶剂中的晶型稳定性[J]. *含能材料*, 2006, 14(2): 108-110. LIU Jin-quan, OU Yu-xiang, MENG Zheng, et al. Polymorph stability of  $\epsilon$ -HNIW in different solvents[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 108-110.
- [4] 于天义, 褚永贤. 珠磨法制备炸药微粉[J]. *火工品*, 1994(03): 11-14.
- [5] Ernesto Reverchon. Supercritical anti-solvent precipitation of micro and nano-particles[J]. *Supercrit. Fluids*, 1999, 15(1): 1-21.
- [6] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(3)-六硝基六氮杂异伍兹烷晶型研究[J]. *含能材料*, 1999, 7(2): 49-52. OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bor-en, et al. Research progress of hexanitrohexaazaisowurtzitan (3) studies on polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(2): 49-52.
- [7] Gallagher P M, Coffey M P, Krukoni V J, et al. Gas anti-solvent recrystallization of RDX: Formation of ultra-fine particles of a difficult-to-comminute explosive[J]. *Supercritical Fluids*, 1992, 5(2): 130-142.
- [8] Kim Chang-Ki, Lee Byung-Chul, Lee Youn-woo, et al. Solvent effect on particle morphology in recrystallization of HMX(cyclotetramethylenetetranitramine) using supercritical carbon dioxide as antisolvent[J]. *Korean J Chem Eng*, 2009, 26(4): 1125-1129.
- [9] 王保国, 陈亚芳, 张景林, 等. 亚微米级  $\epsilon$  型 CL-20 的制备、表征与性能[J]. *爆炸与冲击* 2009, 29(5): 550-554. WANG Bao-guo, CHEN Ya-fang, ZHANG Jing-lin, et al. Preparation, characterization and performances of submicron  $\epsilon$ -CL-20. *Explosion and Shock Waves*, 2009, 29(5): 550-554.
- [10] 欧育湘, 潘则林, 徐永江, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的结构鉴定[J]. *含能材料*, 1995, 3(3): 1-7. OU Yu-xiang, CHEN Bor-en, JIA Hui-ping. Structural identification of hexanitrohexaazaisowurtzitan. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(3): 1-7.
- [11] Jun Li, Thomas B Brill. Kinetics of Solid Polymorphic Phase Transitions of CL-20[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.*, 2007, 32(4): 326-330.

## Preparation of Ultrafine CL-20 by Supercritical CO<sub>2</sub> Anti-solvent Method

ZHU Kang, LI Guo-ping, LUO Yun-jun

(School of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The Supercritical CO<sub>2</sub> anti-solvent method (SAS) was used to prepare ultrafine CL-20 using Ethyl acetate as solvent and PEG-200 as surfactant. At 50 °C, 12 MPa and mass concentration of 5%, the ultrafine CL-20 was obtained. The sample was characterized by SEM, FIRT, TGA, DSC. Result shows the surface of particles is smooth and the average particle size is 1.33  $\mu\text{m}$  with good particle size distribution. And the process of CL-20 crystal formation in SAS was analyzed.

**Key words:** organic chemistry; supercritical carbon dioxide; anti-solvent; CL-20; ultrafine; crystal formation mechanism

**CLC number:** TJ55; TQ564.3; O62 **Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.014