

文章编号: 1006-9941(2015)02-0113-07

HTPB 基粘结体系中 ϵ -CL-20 的晶型转变规律

徐金江¹, 蒲柳^{1,2}, 刘渝¹, 孙杰¹, 焦清介³, 郭学永³, 刘晓锋¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621002; 3. 北京理工大学机电学院, 北京 100081)

摘要: 采用原位 X-射线粉末衍射(原位 XRD)技术对端羟基聚丁二烯(HTPB)基粘结体系中 ϵ -六硝基六氮杂异伍兹烷(ϵ -CL-20)的晶型转变行为进行了研究,探讨了 HTPB、甲苯二异氰酸酯(TDI)、癸二酸二辛酯(DOS)、二月桂酸二丁基锡(T-12)、高氯酸铵(AP)、Al 等添加剂对 CL-20 晶型转变的影响。结果表明,添加剂能够引起 ϵ -CL-20 在热刺激作用下的晶型转变的起始温度发生变化,HTPB 和 TDI 能在一定程度上包覆 CL-20 晶体,T-12 作为胶黏的催化剂与 HTPB 及 TDI 联用时能加速包覆,都对 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶型转变有抑制作用。而 DOS 与 CL-20 混合后却促使 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 的晶型转变。AP、Al 与 CL-20 属于固固混合,对 ϵ -CL-20 晶体的晶型转变影响不明显。另外,将粘结体系 ϵ -CL-20 在 70℃下持续加热 60 h 后,发现 ϵ -CL-20 晶型未发生转变。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 晶型转变; 添加剂; 原位 XRD

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.002

1 引言

多晶型现象是炸药研究的重要内容^[1],六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)作为典型的多晶型炸药,现已发现有六种晶型,常温常压下稳定存在 α 、 β 、 γ 和 ϵ 四种晶型,部分性能如表 1 所示^[2-4],其中 ϵ -CL-20 的密度最大、热稳定性好、最具有潜在的应用价值。但研究表明,在实际使用过程中,受外界刺激和能量诱导,CL-20 可发生晶型转变^[5-8]。温度是影响 CL-20 微观结构变化和晶变行为最为重要的因素,Russell 等^[9]利用 DSC 研究了温度和压力对 CL-20 晶变的影响,认为升温过程中 α 、 β 、 ϵ -CL-20 均会向 γ -CL-20 转变。Turcotte 等^[10]利用 DSC 研究了 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 固固相变的温度,并得出相变温度区间在 164 ~ 170 °C,这与 CL-20 的晶体品质有关。由于不同晶型 CL-20 晶体具有不同的密度、感度、热稳定性、爆轰性能等,对以 CL-20 为基的武器弹药安全性和可靠性起决定性作用^[11]。此外,在晶型转变过程中,由于晶体结构变化导致晶体体积发生膨胀或收缩,

会在晶体内部形成内应力和损伤缺陷,成为潜在的热点和剪切带,影响炸药的安定性,导致武器形变、破坏和失效^[12-14]。因此有效控制 CL-20 的晶型转变行为,抑制其不利影响是 CL-20 使用过程中的关注点。

针对大型武器战斗部装填新型高能炸药的需求,为获得 CL-20 基高能不敏感炸药^[15],除选用降感 CL-20 外,还需要添加粘结剂、固化剂、降感剂等,以浇注、熔铸和压装方式装填于战斗部中,达到高能毁伤的效果。然而在实际应用(造粒、浇注成型、抗温过载等)的高温环境中添加剂对 CL-20 的溶解、包覆等作用会加速 CL-20 的晶变,导致 ϵ -CL-20 向低密度高感度 γ 晶型转化。掺杂有其它晶型,会造成 ϵ -CL-20 安全性能显著下降。Thiboutot 等^[16]利用拉曼光谱研究了以 TNT/ETPE 为基的 CL-20 在熔铸时的晶型转变行为,发现熔融 TNT 会溶解部分 ϵ -CL-20 并加速晶变得到 β 晶型,导致 CL-20 的装药密度降低、感度提高。Mathieu 等^[17]在研究 CL-20 配方炸药安定性及相容性时发现 CL-20/HTPB 体系在 120 °C 下加热 11 d 后约 10% 转化为 γ 晶型,而 CL-20/Estane、CL-20/Gap 体系相同条件下加热后全部转化为 γ 晶型。Foltz 等^[18]利用 FTIR 研究了以 Estane 为基的不同晶型 CL-20 配方炸药的热稳定性,得出 β -CL-20 加热到 60 °C 开始转变为 γ 晶型, α 和 ϵ -CL-20 在 100 ~ 105 °C 加热数小时后均转变为 γ 晶型,并且晶变导致炸药变色、密度降低。Torry 等^[19]利用 NMR 及 FTIR

收稿日期: 2013-10-29; 修回日期: 2014-04-30

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所青年人才培养基金(QNRC-201205); 国家自然科学基金(11372290,11472252)

作者简介: 徐金江(1986-),男,研究生实习员,硕士,主要从事含能材料晶体制备与性能研究。e-mail: xjxujinjiang@126.com

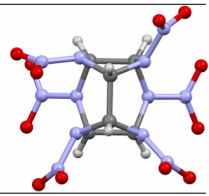
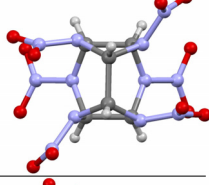
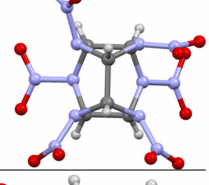
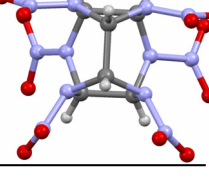
通信联系人: 孙杰(1972-),男,博士,主要从事晶体特性与性能关系研究。e-mail: zhoushisun@sohu.com

研究了 CL-20 在粘结剂中的溶解度及晶变行为, 认为粘结剂对 CL-20 的溶解性是导致 CL-20 晶变的关键

因素, 在粘结剂中 ε 晶型转化为 γ 晶型的临界温度是 $(56 \pm 1.5) ^\circ\text{C}$, 并且晶变行为遵循 Ostwald 规则^[20]。

表 1 四种晶型 CL-20 的部分性能

Table 1 Some properties of the four polymorphs of CL-20

polymorph	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	DSC maximum endotherm / $^\circ\text{C}$	DSC exotherm onset / $^\circ\text{C}$	vacuum thermal stability / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (22 h, 120 $^\circ\text{C}$)	detonation velocity / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	detonation pressure /GPa	impact sensitivity /cm	molecular structure
α	1.981	182	233	0.10 ~0.16	—	—	20.7	
β	1.985	149	232	0.10 ~0.16	9380	42.8	24.2	
γ	1.916	—	233	—	—	—	24.9	
ε	2.044	167	229	—	9660	45.6	26.8	

通过以上研究可以看出, 添加剂对 CL-20 的晶型转变行为影响很大, 不同介质体系中 CL-20 的晶变行为有较大差异, 然而目前对粘结体系中 CL-20 在热刺激作用下的晶变规律研究还不系统, 对 CL-20 的晶变机理还不清楚, 并且都是采用离线测试技术。而原位变温 X 射线衍射技术 (XRD) 的原位监测, 能够获得温度变化对晶体结构影响的实时信息, 对炸药的晶变动力学研究有重要的价值^[21]。因此, 本研究利用原位 XRD 技术对 HTPB 基粘结体系中 CL-20 的晶型转变行为进行了初步探索, 研究了热刺激作用下端羟基聚丁二烯 (HTPB)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、癸二酸二辛酯 (DOS)、二月桂酸二丁基锡 (T-12)、高氯酸铵 (AP) 及铝粉 (Al) 添加剂 (部分结构如图 1 所示) 对 CL-20 晶型转变的影响并初步分析了晶变的机理, 为 CL-20 基配方炸药研制、加工成型工艺、性能测试和弹药贮存方式的选择提供了基础。

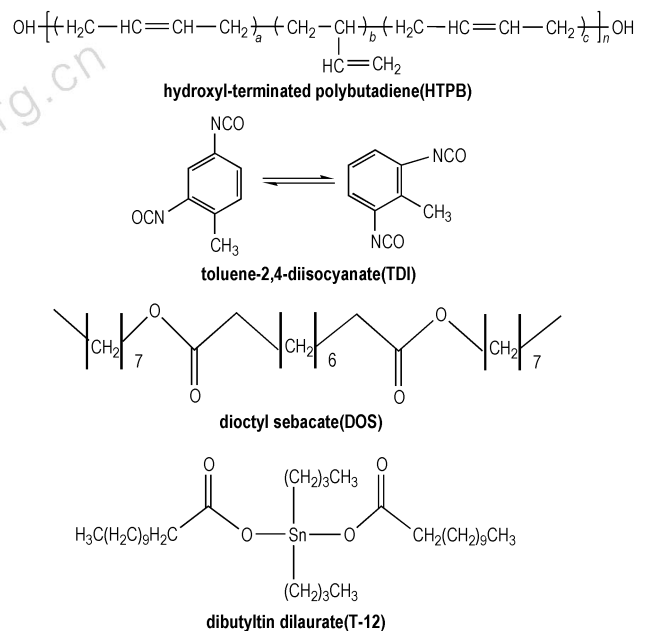


图 1 部分添加剂的分子结构式

Fig. 1 The molecule structures of some additives

2 实验部分

2.1 试剂与材料

CL-20 原料为北京理工大学提供,通过乙酸乙酯蒸发结晶制得纺锤形的 ϵ -CL-20 晶体,形貌如图 2 所示。HTPB、TDI、DOS、T-12、AP、Al,均为分析纯。HTPB 基粘结体系中每种添加剂的质量分数为 10%,除了体系 ϵ -CL-20/HTPB/TDI/DOS/T-12/AP/Al 中各种添加剂质量分数为 5%。

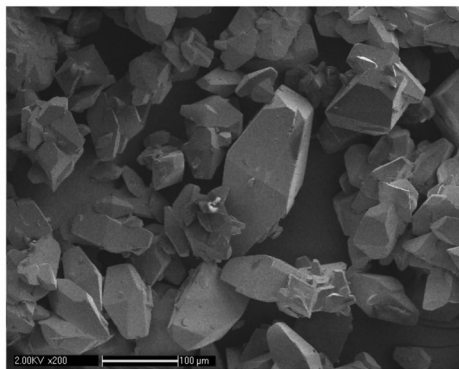


图 2 ϵ -CL-20 晶体形貌

Fig.2 Morphology of ϵ -CL-20

2.2 转晶实验及表征

利用德国的 Bruker D8 Advanced 粉末衍射仪原位加热 CL-20 晶体在线扫描样品的 XRD 谱图, $\text{Cu K}\alpha$ 射线为衍射源 ($\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$),不加单色器,采用万特探测器,光管条件为 40 kV/40 mA,扫描范围 $5^\circ \sim 50^\circ$,步长 $0.02^\circ/0.1 \text{ s}$ 。

原位控温程序:以 $0.1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率从 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $150 \text{ }^\circ\text{C}$,在 $30 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 每 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 扫描一次,在 $120 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 为每 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 扫描一次,每次扫描前保温 2 min;再以 $0.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率降到 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,分别在 140 、 130 、 90 、 50 、 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时各扫描一次,扫描前保温 10 min。将样品的 XRD 谱图与 CL-20 的标准谱图对比,判断样品的晶型。根据 Rietveld 原理^[22]通过 Topas 软件^[23]定量计算 CL-20 中不同晶型的含量。

2.3 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 60 h 实验

在 CL-20 混合炸药的制备、固化、装药过程中需要将炸药加热到一定的温度,炸药的浇注温度一般不超过 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[15],为确保 CL-20 在装药后的晶型纯度,有必要研究粘结体系中 CL-20 在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、长工时(60 h)下的晶变规律。为此,将 HTPB 基粘结体系 ϵ -CL-20 在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中恒温处理 60 h 后进行 XRD 表征,分析加热前后 CL-20 的晶型变化。

3 结果与讨论

3.1 原料 ϵ -CL-20 的晶型转变行为

不同晶体品质 CL-20 的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶变起始温度及晶变速率不同^[24],为确保实验的可比性,需要采用相同的 CL-20 原料进行转晶实验。本研究使用的 ϵ -CL-20 晶体的纯度为 99.8%、平均粒径为 $162 \text{ } \mu\text{m}$ 、密度梯度法测得的晶体平均密度为 $2.036 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。图 3 所示是根据英国剑桥大学晶体结构数据库(CCDC)获得的 CL-20 标准谱图^[25],CCDC 编号分别为 α : PUBMII (117776)、 β : PUBMUU01 (117777)、 γ : PUBMUU (117778)、 ϵ : PUBMUU02 (117779)。不同晶型 CL-20 的标准谱图有很大的差异,在 $2\theta = 13^\circ$ 位置 γ -CL-20 有明显的 (1 1 0) 晶面强衍射峰,据此可判断样品的晶型。

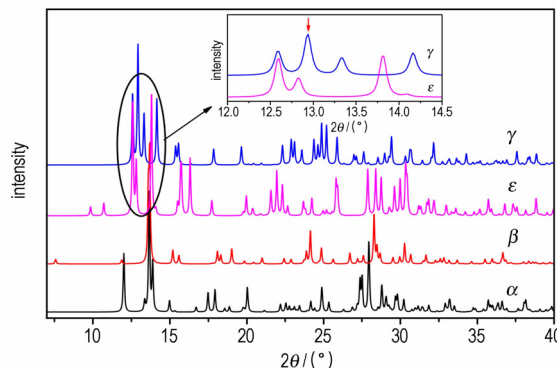


图 3 不同晶型 CL-20 的 XRD 标准谱图^[22]

Fig.3 XRD standard patterns of the different polymorphs of CL-20^[22]

图 4 所示是 CL-20 原料在 $0.1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 升温速率条件下 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶变时的部分原位 XRD 谱图。由图 4 可以看出,在加热到 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 之前 XRD 谱图中未出现新的衍射峰,说明此时的 ϵ -CL-20 未发生晶型转变,只是由于受热膨胀的影响样品池中 CL-20 晶体的表面略微升高,使得衍射峰位置向左偏移。从 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始样品出现新的衍射峰,特别是在 13.07° 处 XRD 谱图出现明显的新峰,与标准谱图对比该衍射峰归属于 γ -CL-20,相对应的晶面是 (1 1 0),可以认为 ϵ -CL-20 在此温度点开始转变为 γ 晶型。随着温度的升高, γ 晶型的比例越来越大,原因是 CL-20 晶体在热刺激作用下从 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始突破转晶能量壁垒使得晶体结构重排形成新的晶型,并且温度越高提供的能量越大,晶型转变也越快。基于 Rietveld 原理利用 Topas 软件计

算得到 150 °C 时的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 的晶型转变率为 71%, 到 170 °C 时已完全转变 γ 晶型。在 140 ~ 170 °C 温度区间内, ϵ 与 γ 晶型共存, 说明发生晶型转变时不需要完全破坏 ϵ 晶型就可以形成新的 γ 晶型。当样品温度逐渐降到室温时, 所得的 XRD 谱图基本不变, 表明形成的 γ 晶型能够在室温环境下稳定存在不会再重新转变为 ϵ 晶型。

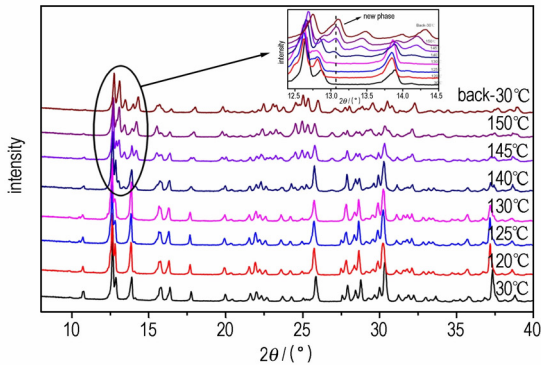
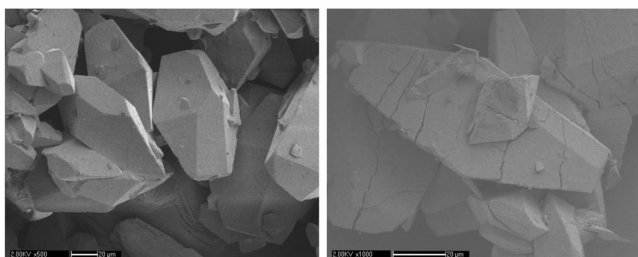


图 4 ϵ -CL-20 原料受热时的晶型转变原位 XRD 谱图

Fig. 4 The in situ-XRD patterns of ϵ -CL-20 with heating

对比 ϵ -CL-20 原料在 XRD 测试前后的形貌变化(见图 5), 可以看出发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶变后 CL-20 晶体的表面上出现了明显的裂纹。虽然 ϵ -和 γ -CL-20 均属于单斜晶系并具有相同的空间群结构($P21/n$), 但分子笼形结构上硝基取向和晶胞参数不同, γ 晶型的晶胞体积(1.519 nm^3)比 ϵ 晶型大(1.424 nm^3), 在热诱导下发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶变时晶体体积有一定程度的膨胀, 宏观上表现为 γ -CL-20 的密度($1.916 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)比 ϵ -CL-20 小($2.044 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 从而导致晶体表面出现较多的裂纹。根据热点形成机理^[26], 该缺陷会导致炸药感度提高、安全性降低, 这是武器应用要求所不允许的。



a. before phase transition b. after phase transition

图 5 ϵ -CL-20 原料在 XRD 测试时晶变前后的形貌变化对比

Fig. 5 Morphology of ϵ -CL-20 before and after phase transition with in-situ XRD measurement

3.2 粘结体系中 ϵ -CL-20 的晶型转变行为

将不同种类的添加剂与原料 ϵ -CL-20 混匀, 通过原位 XRD 表征其在受热时的晶型转变行为。通过与 CL-20 标准谱图对比, 并用 Topas 软件定量分析, 得到了不同粘结体系 1 ~ 12 中 CL-20 的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶型转变起始温度和升温至 150 °C 时的晶型转变程度, 结果列于表 2 中。

表 2 不同粘结体系 ϵ -CL-20 的晶型转变情况

Table 2 The polymorphic transformation of ϵ -CL-20 in different composite systems

No.	composite system	onset temperature of $\epsilon \rightarrow \gamma$ phase transition/°C	γ -CL-20 content of $\epsilon \rightarrow \gamma$ phase transition at 150 °C/%
0	ϵ -CL-20	140	71
1	ϵ -CL-20/HTPB	140	54
2	ϵ -CL-20/TDI	135	53
3	ϵ -CL-20/DOS	125	100 at 140 °C
4	ϵ -CL-20/AP	140	69
5	ϵ -CL-20/Al	140	79
6	ϵ -CL-20/T-12	140	74
7	ϵ -CL-20/DOS/T-12	130	82
8	ϵ -CL-20/HTPB/TDI	140	57
9	ϵ -CL-20/HTPB/TDI/DOS	135	51
10	ϵ -CL-20/HTPB/TDI/DOS/T-12	130	89
11	ϵ -CL-20/HTPB/TDI/T-12	140	45
12	ϵ -CL-20/HTPB/TDI/DOS/T-12/AP/Al	125	99

从表 2 可以看出, 粘结体系 1 和 8 中 ϵ -CL-20 的晶型转变起始温度与原料 ϵ -CL-20 一样为 140 °C, 但最终得到的 γ 晶体含量略有减少, 从 71% 降到 53% ~ 57%, 可初步判断 HTPB 和 TDI 的加入在一定程度上抑制了 ϵ 晶体的晶型转变。

从粘结体系 4、5、6 中 ϵ -CL-20 的晶型转变行为可以看出, AP、AP 和 T-12 单一组分对 ϵ -CL-20 的晶型转变影响较小, 其中 AP 和 Al 与 CL-20 属于固-固混合, 从分子极性和溶解度角度看, 不会对 CL-20 的晶型转变有明显的影 响。而表 2 中其它粘结体系 ϵ -CL-20 的晶型转变起始温度相比于 ϵ -CL-20 原料均有不同程度的降低, 在 125 ~ 135 °C 之间就有新的晶型出现。其中粘结体系 3 和 12 中 CL-20 的晶变起始温度最低, 在 125 °C 时就有 γ 晶型形成, 并且体系 3 (添加剂为 DOS) 在升高到 140 °C 时就已经完全转变为 γ 晶体。从实验结果看, 加入 DOS 可明显促进 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 转变, 并降低 CL-20 的晶型转变温度。

3.3 粘结体系中 ϵ -CL-20 在高温长工时下的晶型转变行为

图 6 所示是粘结体系中 ϵ -CL-20 在 70 °C、60 h 处理前后的 XRD 谱图,可以看出,处理前后 CL-20 的谱图与 ϵ -CL-20 标准谱图一致,说明在 70 °C 的温度下粘结体系 ϵ -CL-20 放置 60 h 后未发生晶型转变。通过此研究,表明 ϵ -CL-20 在持续高温环境下(70 °C、60 h)能够保证晶型不发生转变,可为 CL-20 浇注工艺、加工成型方式、弹药贮存条件等的选择提供参考。

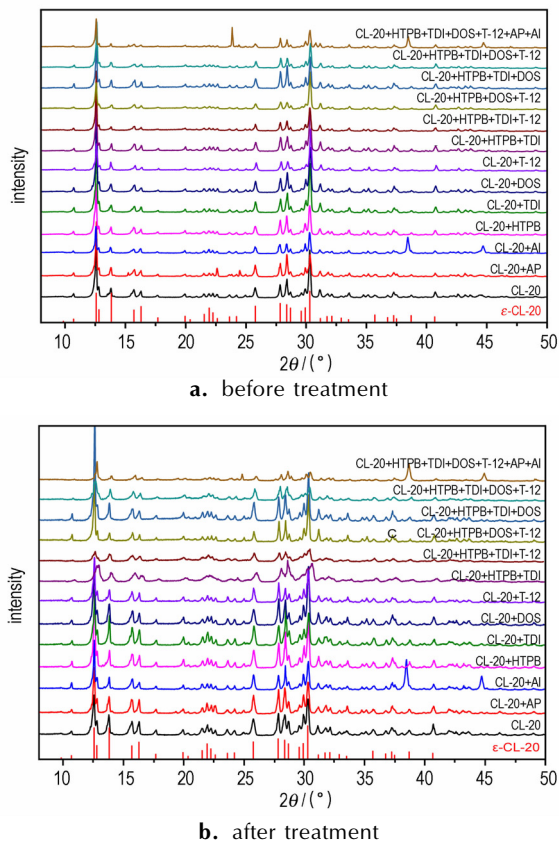


图 6 粘结体系中 ϵ -CL-20 在 70 °C、60 h 处理前后的晶型转变对比

Fig.6 Polymorphic transformation of of ϵ -CL-20 in different composite systems at 70 °C for 60 h

3.4 粘结体系中 ϵ -CL-20 的晶型转变机理

晶体的固-固相变机理较为复杂,对于宏观尺度材料,一般认为固-固相变经历了三个过程^[27-28]:分子结构重排、有序-无序(晶格原子排列)转变、位移,第一步为一级相变,后两步为二级相变。固-固相变与溶液结晶时的晶型转变有很大的不同,没有溶剂作为媒介,只能在固态母相中进行成核和晶体生长,需要克服更高的晶型转变活化能垒,因此固-固晶型转变一般需要在较高温度或压力下进行。

图 7 所示是粘结体系中 ϵ -CL-20 的形貌。添加剂与 CL-20 混合后,部分粘结体系会进行胶粘固化,覆盖在 CL-20 晶体的表面上。从图 7b 中可以看出,加入 DOS 后 CL-20 表面已被明显的溶解,并被 DOS 包覆。DOS 属于长链型的脂类,分子中含有羰基官能团,根据 CL-20 的溶解特性可知,DOS 对 CL-20 有一定的溶解性,本研究采用称重法获得室温下的溶解度约为 2 g。DOS 对 ϵ -CL-20 晶变的促进作用可从溶解度角度初步解释。由于 CL-20 在溶液中的成核速率比在固体中快,部分溶解的 CL-20 在热刺激作用下首先成核生长得到少量的 γ -CL-20,并作为晶种继续诱导其余 ϵ -CL-20 完全转变为 γ 晶型。该晶变过程属于固→液→固转变,在发生 ϵ → γ 晶变时所需克服的能垒比固→固晶变低。因此,粘结体系 ϵ -CL-20/DOS 具有更低的晶变起始温度,并且由于晶种的诱导作用加速了 CL-20 的晶变,在 140 °C 时就已转变完全。

其它添加剂对 CL-20 晶型转变行为的影响,可从动力学和热力学角度给予初步解释。固-固晶型转变的本质是多晶型晶体向更低自由能晶型晶体转变的过程。在热力学上,不同晶型 CL-20 的热力学稳定性顺序与温度有关,越稳定的晶型其自由能越低。 γ 与 ϵ 晶体存在晶型互变温度(T_c),高于该温度时 γ 为稳定晶型,因此当 ϵ -CL-20 加热到 T_c 时就会有向 γ 晶型转变的趋势。在此转变过程中,热量的传输会对晶型转变造成影响。

不同添加剂的导热系数是不一样的,当加入的添加剂对 CL-20 晶体形成包覆时,将影响晶体的热量传输,使得晶型转变受到一定程度的抑制。如本研究中的 HTPB 是一种液体预聚物,通过固化反应可形成三维网络结构的弹性体,TDI 是属于多异氰酸酯固化剂,常用作 HTPB 的配合剂,在 ϵ -CL-20 中加入少量 HTPB 和 TDI 添加剂时就能对 CL-20 晶体起到包覆作用,从而抑制了 ϵ → γ 的晶型转变。T-12 是具有强凝胶性质的催化剂,可用于聚氨酯弹性体、胶黏剂等,在 HTPB 和 TDI 中加入 T-12 能催化加速胶黏,促使对 CL-20 的包覆,在与这两种添加剂共用时能起到抑制晶型转变的作用。而 AP 和 Al 为粉末状固体,在与 ϵ -CL-20 混合后,不能像高聚物胶黏剂一样包覆晶体,因此 AP 和 Al 对 ϵ -晶体的晶型转变影响不明显,如图 7c 所示。

在动力学上,从晶体的成核和生长机理分析,由于晶体缺陷处的晶格和分子不是按周期有序排列的,存在部分无序的状态,会使此处晶体的能量偏高,有较大的表面能,在外界刺激下(如受热时)就能首先发生分子结构重排,并重新进行位置排列,进而聚集形成新的

晶核,随着热量不断传输, ϵ -CL-20 不断转变为 γ 晶型。而添加剂与 CL-20 晶体混合作用时,会影响缺陷处的表面能,降低或升高晶型转变活化能垒,从而影响晶型转变。从实验结果看,加入 DOS 时能较明显的

促使 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶型转变,推断可能是 DOS 分子中的羰基与晶体缺陷处的 CL-20 分子作用,降低了晶型转变的活化能垒,使得该晶型转变更容易发生。具体的影响机制将在后续研究中继续探索。

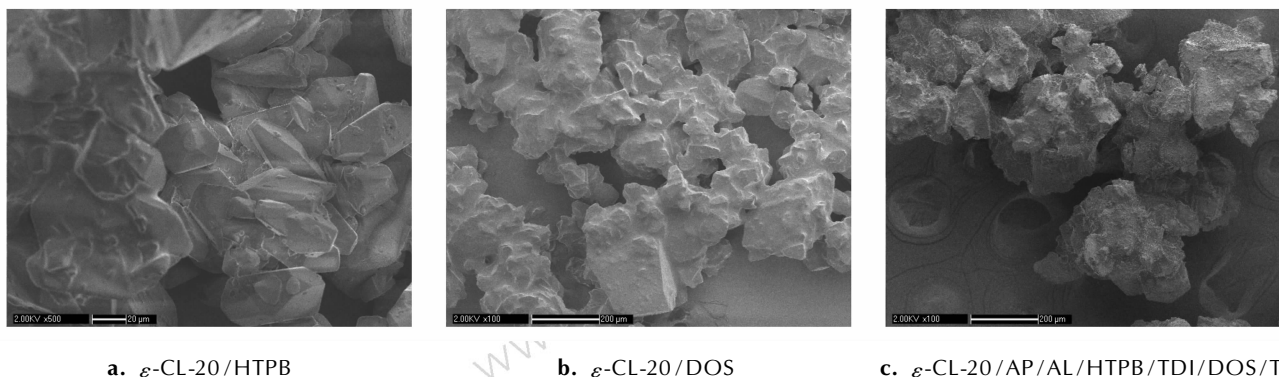


图 7 三种复合体系 ϵ -CL-20 热处理前的 SEM 图

Fig.7 SEM photos of ϵ -CL-20 in different composite systems before and after heating treatment

4 结论

采用原位 X-射线粉末衍射(原位 XRD)方法研究了不同添加剂 HTPB、TDI、DOS、T-12、AP 和 Al 对 ϵ -CL-20 晶型转变的影响,得到了在热刺激作用下不同粘结体系 ϵ -CL-20 的晶型转变行为,发现不同添加剂对 ϵ -CL-20 晶型转变的影响程度不同。同时研究了复合体系 ϵ -CL-20 在高温长工时(70 $^{\circ}\text{C}$ 、60 h)下的晶型转变行为。

(1) HTPB 和 TDI 能在一定程度上包覆 CL-20 晶体,T-12 作为胶黏的催化剂,在与 HTPB 和 TDI 联用时能加速包覆,因此都对 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶型转变其抑制作用。DOS 对 CL-20 有一定的溶解性,与 CL-20 混合后使 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 的晶型转变。AP 及 Al 与 CL-20 属于固-固混合,对 ϵ -CL-20 的晶型转变影响不明显。

(2) 从热力学和动力学角度,根据不同添加剂对 CL-20 的包覆作用以及 CL-20 的固-固晶型转变成核及生长机制,初步探索了不同添加剂对 ϵ -CL-20 晶型转变的影响机理。

(3) 粘结体系中 ϵ -CL-20 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下持续加热 60 h 后,晶型未发生转变。

参考文献:

- [1] Bernstein J. Polymorphism in molecular crystals[M]. Oxford: Oxford University Press, 2002: 275-296.
- [2] Nair U, Sivabalan R, Gore G, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) and CL-20-based formulations (review) [J].

Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2005, 41(2): 121-132.

- [3] 欧育湘,刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 157-176.
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. High energy density compounds [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005, 157-176.
- [4] 徐金江,孙杰,周克恩,等. CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 248-255.
XU Jin-jiang, SUN Jie, ZHOU Ke-en, et al. Review on polymorphic transformation in CL-20 recrystallization[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 248-255.
- [5] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitan, Part I [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(1): 19-25.
- [6] Li J, Brill T B. Kinetics of solid polymorphic phase transitions of CL-20 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(4): 326-330.
- [7] Xu J, Tian Y, Liu Y, et al. Polymorphism in hexanitrohexaazaisowurtzitan crystallized from solution [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 354: 13-19.
- [8] Chukanov N, Dubovitskii V, Zakharov V, et al. Phase transformations of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitan: the role played by water, dislocations, and density [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B, Focus on Physics*, 2009, 3(3): 486-493.
- [9] Russell T, Miller P, Piermarini G, et al. High-pressure phase transition in gamma-hexanitrohexaazaisowurtzitan [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(13): 5509-5512.
- [10] Turcotte R, Vachno M, Kwok Q, et al. Thermal study of HNIW (CL-20) [J]. *Thermochemica Acta*, 2005, 433: 105-115.
- [11] Bouma R H, Duvalois W, van der Heijden A E, et al. Characterization of a commercial grade CL-20- Morphology, crystal shape, sensitivity and shock initiation testing by flyer impact [J]. *Energetic materials- Analysis, diagnostics and testing*, 2000: 105-113.

- [12] Wardle R B, Braithwaite P C, Halaand A C, et al. High energy oxidant/HNIW gun propellant[C]// Proceedings of the 27th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 1996, 52: 1-7.
- [13] Eiselle S, Menke K. About the burning behavior and other properties of smoke reduced composite propellants based on AP/CL-20/GAP[C]// Proceedings of the 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2001, 149: 1-18.
- [14] Yang R, An H, Tan H, Combustion and thermal decomposition of HNIW and HTPB/HNIW propellants with additives[J]. *Combustion and Flame*, 2003, 135(4): 463-473.
- [15] Wang J, An C, Li G, et al. Preparation and performance of castable HTPB/CL-20 booster explosive[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36: 34-41.
- [16] Thiboutot S, Brousseau P, Ampleman G, et al. Potential use of CL-20 in TNT/ETPE-based melt cast formulation [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(2): 103-108.
- [17] Mathieu J, Mader P, Berger B, et al. CL-20 based formulations for shaped charge application[C]// IM/EM Technology Symposium, NDIA, San Diego. 1999: 141-150.
- [18] Foltz M. Thermal stability of ε -hexanitrohexaazaisowurtzitane in an estane formulation [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19: 63-69.
- [19] Torry S, Cunliffe A. Polymorphism and solubility of CL-20 in plasticizers and polymers[C]// 31st International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2000: 101-112.
- [20] Threlfall T. Structural and thermodynamic explanations of Ostwald's rule[J]. *Organic process research & development*, 2003, 7(6): 1017-1027
- [21] 薛超, 孙杰, 宋功保, 等. 基于 Rietveld 无标样定量研究 HMX 的等温相变动力学[J]. *爆炸与冲击*, 2010, 30(2): 113-118.
- XUE Chao, SUN Jie, SONG Gong-bao, et al. Kinetic of $\beta \rightarrow \delta$ isothermal phase transition of HMX based on quantitative phase analysis using the Rietveld method [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2010, 30(2): 113-118.
- [22] Bish D L, Howard S A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1988, 21(2): 86-91.
- [23] TOPAS V3.0: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data[OB]; Bruker AXS GmbH; Karlsruhe G, 2000.
- [24] Liu Y, Wang Z S, Sun J, et al. Experimental study on the $\varepsilon \rightarrow \gamma$ phase transition of HNIW induced by heat stimulation[C]// 43th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2012, pp. P96: 1-9.
- [25] Battle G M, Allen F H, Ferrence G M. Teaching three-dimensional structural chemistry using crystal structure databases. 3. The cambridge structural database system: information content and access software in educational applications [J]. *Journal of Chemical Education*, 2011, 88(7): 886-890.
- [26] 张振宇, 浣石, 卢芳云, 等. 多孔 TNT 炸药中热点形成的粘塑性塌缩机理[J]. *含能材料*, 1994, 2(2): 36-48.
- ZHANG Zhen-yu, HUAN Shi, LU Fang-yun, et al. Viscoplastic collapse mechanism of hot-spot formation in porous TNT explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1994, 2(2): 36-48.
- [27] Dunitz J D. Phase transitions in molecular crystals from a chemical viewpoint[J]. *Pure Apply Chemistry*, 1991, 63: 177-185.
- [28] Shalaev E, Zograf G. Interrelationships between phase transformations and organic chemical reactivity in the solid state [J]. *Journal of Physical and Organic Chemical*, 1996, 9: 729-738.

Polymorphic Transformation of ε -CL-20 in Different HTPB-based Composite Systems

XU Jin-jiang¹, PU Liu^{1,3}, LIU Yu¹, SUN Jie¹, JIAO Qing-jie², GUO Xue-yong², LIU Xiao-feng¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China; 3. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The method of in situ X-ray powder diffraction (in-situ XRD) was used to investigate the effect of additives such as HTPB (hydroxyl-terminated polybutadiene), TDI (toluene-2,4-diisocyanate), DOS (dioctyl sebacate), T-12 (dibutyltin dilaurate), AP (ammonium perchlorate) and Al (Aluminum powder) on the polymorphic transformation of hexanitro-hexaazatetracyclo-dodecane (ε -CL-20). Results show that, under heating condition, the preliminary polymorphic transformation temperature of ε -CL-20 changes by adding the additives. The crystal of CL-20 is coated to some degree by HTPB and TDI. As an adhesive catalyst, T-12 accelerates coating combined with HTPB and TDI. But in above two cases the transformation of $\varepsilon \rightarrow \gamma$ is inhibited. DOS enhances the transformation of $\varepsilon \rightarrow \gamma$ mixed with CL-20. In addition, AP/CL-20 and Al/CL-20 are both solid-solid mixing, which has little effect on the polymorphic transformation of ε -CL-20. Moreover, while heated at 70 °C for 60 h, the polymorph of ε -CL-20 in all the composite systems is not changed.

Key words: hexanitro-hexaazatetracyclo-dodecane (CL-20); polymorphic transformation; additives; in-situ XRD

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.002