

文章编号: 1006-9941(2000)03-0130-05

# 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 的研究进展

曾贵玉, 聂福德, 刘晓东, 田野, 尹莉莎

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 概述了六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 的合成、物化性能、相行为、溶解性、热稳定性、安全性能及 CL-20 配方的研究进展, 对其应用前景作了展望。

**关键词:** 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20); 性能; 进展

**中图分类号:** TQ560.7

**文献标识码:** A

## 1 引言

CL-20 是多环硝胺化合物, 具有笼状结构, 其能量和密度比其它单环硝胺 (如 HMX、RDX) 高得多, 由 CL-20 与粘结剂组成的炸药或推进剂配方能显著提高武器的比冲、燃烧速度和起爆能, 有望成为推进剂及高能炸药配方的首选材料<sup>[1]</sup>。美国国防部已将 CL-20 技术列为关键技术, 并纳入研究计划, 其它国家的含能材料研究者也对 CL-20 合成、相转变行为、基本物理参数、热稳定性、配方进行了研究, 取得了一些成果。

## 2 CL-20 单质炸药的研究进展

### 2.1 合成及表征

CL-20 属笼状结构化合物, 一般先合成笼状胺或其衍生物, 再将胺转化为相应的硝胺。国内外已发表了多篇 CL-20 合成的文章<sup>[2-7]</sup>。目前美国的生产能力已达 200 kg/批 (按硝解工序计); 法国 SNPE 的生产能力达 100 kg/批, 合成的 CL-20 颗粒尺寸一般在 100 ~ 200  $\mu\text{m}$ , 典型的颗粒尺寸在 150  $\mu\text{m}$  左右。在重结晶过程中往溶液中加入晶种或采用湿法研磨等工艺, 可获得粒径分布较窄的 CL-20<sup>[8]</sup>。

CL-20 中的主要杂质可借助 HPLC、NMR、MS 以及拉曼光谱等手段进行分离、分析, 在良好的分离条件下, 采用核磁共振 ( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^2\text{DNMR}$ ) 检测出 CL-20 中的主要杂质是 4-氟-2,6,8,10,12-五硝基-2,4,6,8,10,

12-六氮杂异伍兹烷 (4FPNIW) 和 2-乙酰基-4,6,8,10,12-五硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷 (2APNIW)<sup>[9-11]</sup>。

### 2.2 基本物化性能

CL-20 的笼状结构使它具有一些优异性能。理论研究<sup>[12,13]</sup>表明: 与能量较高的  $\beta$ -HMX 相比,  $\varepsilon$ -CL-20 的晶体密度高 7%, 爆速高 3%, 爆压高 7%, 标准生成焓是  $\beta$ -HMX 的 4.2 倍。预计  $\varepsilon$ -CL-20 在 高能炸药及推进剂中有极大的应用前景, 特别是在某些以 HMX 为基的塑料粘结炸药 (PBX) 中, 用  $\varepsilon$ -CL-20 代替 HMX, 经圆筒试验和钼板加热试验测得的炸药输出能量可提高 14% 以上。

### 2.3 晶型相 (转变) 行为

目前观察到 CL-20 共有 6 种晶形 ( $\gamma$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\varepsilon$ 、 $\delta$ 、 $\rho$ ),  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\varepsilon$  四种晶形已经得到分离并进行了晶体结构鉴定 (借助 FTIR 图, 特别是图谱上 1200 ~ 600  $\text{cm}^{-1}$  之间特征光谱线), 这四种晶形在室温下均能稳定存在, 热力学稳定性依次为  $\varepsilon > \gamma > \alpha > \beta$ , 密度依次为  $\varepsilon > \beta > \alpha > \gamma$ , 因此以 CL-20 作含能组分的高能炸药或推进剂均采用  $\varepsilon$ -CL-20。

分析结果<sup>[14]</sup>表明, 常压、加热条件下  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\varepsilon$  三种晶形都可直接转化为  $\gamma$  型, 温度对 CL-20 的晶形转变影响较大。170  $^{\circ}\text{C}$  以上时, 几乎所有晶形均转变为  $\gamma$  型。热力学上最稳定的  $\varepsilon$  型在 74  $^{\circ}\text{C}$  以下、连续加热 6 周不发生晶形转变, 但当其加热到 164  $^{\circ}\text{C}$  以上时, 会发生固-固相转变反应, 变成  $\gamma$  型, 并且  $\varepsilon \rightarrow \gamma$  的相转变反应不可逆; 在 74 ~ 164  $^{\circ}\text{C}$ 、缓慢线性加热时可定量观察到  $\varepsilon \rightarrow \gamma$  的相转变行为, 如:  $\varepsilon$ -CL-20 在 140  $^{\circ}\text{C}$  下放

收稿日期: 1999-10-28; 修回日期: 2000-03-24

作者简介: 曾贵玉 (1969-), 男, 硕士, 助研, 主要从事吡啶氯化技术开发及亚微米 TATB 制备技术研究。

置 20 h, 就有 15% 的  $\varepsilon$ -CL-20 转变为  $\gamma$ -CL-20; 含  $\varepsilon$ -CL-20 的 PBX 配方在 100 ~ 105 °C 下连续加热 36 h, 即引起样品密度的变化, 在加热 96 h 后, 大量的  $\varepsilon$  型转变成了  $\gamma$  型。另外, 通过示温显微镜可以观察到: 加热速度越慢, 则转化为  $\gamma$  相越完全, 这可能与晶体体积膨胀和晶体的微裂纹有关。由于  $\varepsilon \rightarrow \gamma$  的固-固转变反应与分子密度降低、体积增大联系在一起, 因此 CL-20 的相行为, 对 CL-20 在配方中的应用具有重要意义。

溶剂是影响 CL-20 晶型转变的另一因素。四种晶型在溶剂中的相互转变比较复杂, 溶剂的种类、加热温度均会影响相转变的结果<sup>[15]</sup>。

#### 2.4 溶解性能

CL-20 易溶于含羰基 (C=O) 的溶剂 (如酮、酯、酰胺), 而难溶于非羰基溶剂 (如醇、醚、水等)。CL-20 在硝酸酯中有较高的溶解度, 将 CL-20 应用到双基推进剂时, 可能会导致晶析现象, 更严重的是在加工和贮藏 (-50 ~ 70 °C) 过程中可能发生晶形转变, 导致裂缝和药柱变形。

#### 2.5 热稳定性

CL-20 在加热条件下不仅有相转变, 还会发生热分解反应。国外研究者对 CL-20 的热稳定性作了大量的研究<sup>[15-17]</sup>, 指出, CL-20 加热到 210 °C 以上时就会放热分解, 在 243 °C 发生自燃; 固态 CL-20 的等温分解属于自加速反应; 在加热温度低于 210 °C 时发生缓慢的热分解反应; 加热速度对热失重影响很大; DSC 扫描速度对几种晶型的最大吸热、放热温度有一定影响。因此 CL-20 的热稳定性远低于 HMX。

研究还发现, 大颗粒 (如 150  $\mu\text{m}$ ) CL-20 的热分解过程包含两个互相叠加的反应, 而较小颗粒 (如 5  $\mu\text{m}$ 、16  $\mu\text{m}$ ) 的 CL-20 样品在加热速度大于 10 °C/min 时不发生两步分解反应。因此可以认为: CL-20 初始分解 (至少部分分解) 速度由颗粒尺寸动态控制。有研究者推导了 CL-20 在高温下热失重的动力学方程<sup>[18]</sup>, 指出在固体 CL-20 中, 指前因子很大, 自催化反应控制着单分子分解反应。

对 CL-20 的热分解产物也进行了研究, 发现多晶的  $\varepsilon$ -CL-20 在 300 °C 时产生了 9% ~ 14% 的固体残余物。经红外分析可知, 残余物可能是含 C=O、C=C、C=N、C-C、N=O 基的物质或吡嗪 (N=N) 聚合物、氰尿酸胺类聚合物; 气体产物主要是 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、HCN, 另外还有极少量的 NO 和

CO。

#### 2.6 安全性能

研究表明, 单质 CL-20 较 HMX 敏感, 但当 CL-20 被适宜的粘结剂 (如 GAP) 良好包覆后, 其撞击感度、摩擦感度、静电火花感度与 LX-14 相似<sup>[18]</sup>。国内学者也测试了 CL-20 的撞击感度、摩擦感度、热感度及静电火花感度<sup>[19]</sup>, 认为 CL-20 的摩擦感度及撞击感度与 HMX、RDX 相近, 其爆发点低于 HMX, 高于 RDX 及 PETN, CL-20 的静电火花感度与 HMX、PETN 接近。但 CL-20 的机械感度、静电火花感度与炸药的粒径范围有关。

#### 2.7 导热性能

CL-20 的导热率与 HNF、RDX、TNAZ 相近, 比 AP、HMX、AND 低得多, 文献<sup>[20]</sup>给出了 20 ~ 190 °C 下 CL-20 的热扩散系数和比热容。

### 3 CL-20 配方的研究进展

国外研究者对 CL-20 的应用研究十分感兴趣。法国 SNPE 采用不同的结晶或研磨工艺, 通过调整 CL-20 的质量参数 (如 CL-20 的化学纯度、晶型、颗粒尺寸及形状), 增加含能粘结剂 GAP 含量, 以改善其配方性能。美国、日本、法国、瑞士等国家均致力于将 CL-20 应用到火箭推进剂及高能炸药中。

#### 3.1 性能预估

SNPE 对以 CL-20 为基的推进剂及目前使用的 XLDB 推进剂性能进行了计算<sup>[6]</sup>。结果表明, 用 CL-20 代替 RDX 后, 推进剂的冲量增加了 11% 以上, 可与目前的低烟推进剂相媲美; 而且 CL-20/GAP 推进剂还具有低信号特征、低毒性的优点。

日本研制了几种 CL-20 含量较高的推进剂和炸药, 经比较得出结论: CL-20 基炸药 (如代号为 PATHX-1、2、3 的配方) 的密度、爆压、爆速及圆筒比动能等均比 HMX 基炸药高出许多<sup>[20]</sup>。

冯增国<sup>[21]</sup>采用最小自由能法计算了含 CL-20 的低特征信号 NEPE 推进剂配方性能, 结果表明, Al 含量  $\leq 5\%$  时, 用 CL-20 代替 HMX, 理论比冲可提高 58 N·s/kg 以上, 密度提高 2.3% 以上。

#### 3.2 热稳定性

用于制造 RDX、HMX 基炸药的典型工艺仍然适用于制备 CL-20 基炸药, 如混合铸装炸药、熔铸炸药和塑料粘结炸药。

DSC 测试表明, CL-20 配方中的  $\varepsilon$ -CL-20 在常压

下可直接转化为 $\gamma$ 型;当CL-20与粘结剂混合时,其最高相转变温度略有下降,含有粘结剂的CL-20配方的初始分解温度和最高分解温度较未加粘结剂的CL-20有较大幅度的降低<sup>[13]</sup>。

CL-20造型粉压制成型温度(30,60,90℃)和压力(137.8,241.2,344.5 kPa)对晶型转变没有影响。CL-20基的LX-19配方的DSC(230~240℃)远低于HMX基的LX-14配方(276℃),气体分解产物主要是氮氧化物(包括NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O),且气体量多于LX-14配方<sup>[22]</sup>。

### 3.3 机械性能

用GAP作粘结剂的CL-20基推进剂配方具有与RDX配方相似的机械性能。对于具有相同填充物含量(重量)的推进剂,由于CL-20的密度比RDX大,从而可使粘结剂的体积含量大一些,组分的微小改变可使推进剂的机械性能得到改善。

### 3.4 弹道性能

对采用PGA、GAP为粘结剂,以CL-20和HMX为填充物的几种推进剂的性能进行了比较<sup>[23]</sup>。结果说明,在推进剂中使用CL-20,可明显提高推进剂的燃烧速率,与HMX、RDX相比,CL-20在很宽的压力范围内可将推进剂的燃烧速率提高了1.5~2倍;对压力指数而言,推进剂的可使用范围加宽。以CL-20为基的固体推进剂可使吸气式巡航导弹的射程显著增大,以CL-20为基的火炮发射药可使坦克炮的射程增加约1.2 km。

### 3.5 炸药能量<sup>[6,13,14,20,22,24,25]</sup>

与HMX相比,CL-20基炸药的能源非常诱人。虽然两者的隔板试验(150~160℃)结果相似,但CL-20基炸药却具有更高的密度和爆速。对以HTPB为粘结剂、分别以CL-20和HMX为填充物的高能炸药的性进行比较,结果表明前者比后者的能源提高了12%以上。美国已开发出能源比HMX基炸药高17%的CL-20配方;以CL-20配方制成的锥形装药,其作用效应可提高20%,显著增加穿透深度或孔径。

与RDX、HMX相比,以CL-20为基的推进剂和高能炸药具有更高的能源与安全性能,CL-20可使火箭推进剂的冲量提高10%以上,使高能炸药的爆压提高10%以上。法国SNPE研制的GAP/CL-20推进剂已显

示出高的燃烧速率及其它优异性能。

### 3.6 安全性能<sup>[6,13,22,26~29]</sup>

新的高能源密度化合物能否在实际中得到应用,其安全性能是决定性要素之一,因此国内外研究者对CL-20配方的安全性能作了比较深入的研究。结果表明,造型粉的造粒工艺及CL-20含量均显著影响配方的感度(撞击感度、摩擦感度、冲击波感度、静电火花感度等)。造型粉包覆质量好、颗粒尺寸较大、颗粒较光滑,其感度会降低;配方中CL-20含量减少,配方感度也降低,含94%CL-20的造型粉感度与LX-14相似,CL-20含量再降低,其配方感度将优于LX-14。

由于炸药的燃烧速率与炸药在有限空间内达到最高允许压力的时间密切相关,因此有研究者用配方的燃烧速率来定性说明炸药在运输及贮存过程中的危险程度,认为配方中随着CL-20含量的降低,配方的燃烧速率会减小,但目前几乎所有的CL-20配方的燃烧速率均高于LX-14。另外,采用楔形试验和嵌入式锰铜压力计测试技术对CL-20基的LX-19配方的冲击起爆感度进行了研究,表明该配方冲击起爆感度稍高于LX-14。

## 4 CL-20研制展望

目前,CL-20的合成技术已日趋成熟,在性能及应用研究上也取得了较大进展,国外已具备了CL-20工业化生产能力。今后CL-20的研究将着重以下几方面:(1)进一步优化、完善合成工艺,较大幅度降低成本;(2)探索适宜的溶剂及重结晶方法,以获取所需纯度和质量,同时开展CL-20所含杂质的分离技术及表征技术研究;(3)继续深入研究CL-20性能,探讨CL-20中所含杂质种类及含量对CL-20性能的影响;(4)优化并确定评价CL-20造型粉“良好包覆”的表征技术;(5)优化造型粉包覆工艺条件,寻求良好的钝感技术,使CL-20配方感度降低,并致力于研制出钝感型的CL-20系列配方;(6)开展配方性能及应用研究,寻找改善配方性能的手段及途径。

致谢:刘晏、李常青、郝莹、李敬明等同志对本文的完成提供了莫大帮助,特此感谢!

## 参考文献:

- [1] Hakobu Bazaki, Shuichi Kawake, Hiroshi Miya. Synthesis and sensitivity of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23: 333 - 336.
- [2] Bunte G, Pontius H, Kaiser M. Characterization of impurities in new energetic materials [C]. *Proceedings of 29th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1998.
- [3] 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 [J]. *含能材料*, 1999, 7(2): 49 - 52.
- [4] 于永忠, 管晓培. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成研究 [J]. *含能材料*, 1999, 7(1): 1 - 4.
- [5] Cannizzo L F, Edwards W W, Wardle R B, et al. WO97/00873, 1997.
- [6] Golfier M, Graindorge H, Longevialle Y, et al. New energetic molecules and their applications in energetic materials [C]. *Proceedings of 29th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1998.
- [7] Tamotsu kodama. [P]. JP 06321962, 1993.
- [8] Gerbe P, Zilly B, Teipe U. Fine grinding of explosives [C]. *Proceedings of 29th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1998.
- [9] Kaiser M, B Ditz. Characterization of impurities in CL-20 by NMR spectroscopy [C]. *Proceedings of 30th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1999.
- [10] Kaiser M. Characterization of AND and CL-20 by NMR spectroscopy [C]. *Proceedings of 29th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1998.
- [11] Thomas M Klapotke, Burkhard Krumm. Synthesis, characterization and quantum chemical computations of hexanitrohexaazaisowurtzitane [C]. *Proceedings of 30th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1999.
- [12] Lobbecke S, Bohn M A, Pfeil A, et al. Thermal behavior and stability of HNIW (CL-20) [C]. *Proceedings of 29th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1998.
- [13] Pavel Vávra. Procedure for selection of molecular structures of explosives having high performance [C]. *Proceedings of 30th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1999.
- [14] Bircher H R, Müder P, Mathiecc J. Properties of CL-20 based high explosives [C]. *Proceedings of 29th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1998.
- [15] Foltz M F, Coon C L. The thermal stability of the polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane Part II [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19: 133 - 143.
- [16] Boris Korsounskii, Vadim Nedelko, Nikita Chukanov, et al. Kinetic of thermal decomposition of hexanitrohexaazaisowurtzitane [C]. *Proceedings of 30th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1999.
- [17] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87: 145 - 151.
- [18] Bohn M A. Systematische darstellung der alterung von rohrwaffentreibmitteln und raketenfesttreibstoffen [C]. *Proceedings of 28th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1997.
- [19] 欧育湘, 王才, 潘则林, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的感度 [J]. *含能材料*, 1999, 7(3): 100 - 102.
- [20] Braithwaite P C, Hatch R L, Lee K, et al. Development of high performance CL - 20 explosives [C]. *Proceedings of 29th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1998.
- [21] 冯增国. CL-20 的转晶现象及其在推进剂中应用问题 [J]. *兵工学报(火化工分册)*, 1996(1): 46 - 49.
- [22] Mark J Mezger, Steven M Nicolich, Donald A Jr Geiss, et al. Performance and hazard characterization of CL-20 formulations [C]. *Proceedings of 30th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1999.
- [23] Pavel Mareček, Pavel Vávra. Simple correlation of some parameters of CHNO(F) Explosives [C]. *Proceedings of 28th International Conference of ICT, Karlsruhe*, 1997.
- [24] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22: 249 - 255.
- [25] Steven M Nicolich, Donald A Jr Geiss, Mark J Mezger. Round robin CL-20 sensitivity testing [C]. *Proceedings of the National Defence Industrial Association (NDIA) Insensitive Munitions & Energetics Symposium, San Diego, November*, 1998.
- [26] Steven M Nicolich, Donald A Jr Geiss, Robert L Hatch. High energy PATHX (picatinny arsenal/thiokol) CL-20 formulations [C]. *Proceedings of the National Defence Industrial Association (NDIA) Insensitive Munitions & Energetics Symposium, Tampa, October 6 - 9*, 1997.
- [27] Donna M Hanson-Parr, T P Parr. Thermal properties measurements of solid rocket propellant oxidizers and binder materials as a function of temperature [J]. *J. Energetic Materials*, 1999, 17(1): 1 - 48.
- [28] Donald A Jr Geiss, Steven M Nicolich, Rao Surapaneni. Picatinny arsenal explosive (PAX) nomenclature [R]. ARDEC Technical Report ARWEC-TR-98010, August

1998. bonded explosives [J]. J. Energetic Materials, 2000, 18  
[29] Hoffman D Mark. Fatigue of LX-14 and LX-19 plastic (1): 1 ~ 27.

## The Developments of Hexanitrohexaazaisowurtzitane

ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Xiao-dong, TIAN Ye, YIN Li-sha

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The synthesis, properties, phase behavior, solubility, thermal stability, performance and safety of CL-20, and its formulation are reviewed. The future development is proposed.

**Key words:** hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); property; review

## 本刊加入万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,我刊现已入网“万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群”,所以,向本刊投稿并录用的文章,将一律由编辑部统一纳入万方数据资源系统 (ChinaInfo),进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投它刊。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群是国家“九五”重点科技攻关项目,截止 1999 年 7 月已有 600 种期刊全文上网 (网址: <http://www.chinainfo.gov.cn/periodical>),将在年内增至 1000 余种科技期刊。本刊全文内容按照统一格式制作编入万方数据资源系统 (ChinaInfo),读者可上因特网进入万方数据资源系统 (ChinaInfo) 免费 (一年后开始酌情收费) 查询浏览本刊内容,也欢迎各界朋友通过万方数据资源系统 (ChinaInfo) 向我刊提出宝贵意见、建议或征订本刊。