

文章编号: 1006-9941(2008)03-0254-04

超细 CL-20 晶形控制技术研究

杨 利, 王绍宗, 赵鹏娟, 张同来

(北京理工大学爆炸与科学国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 采用溶剂-非溶剂的方法, 通过加入不同的晶形控制剂制备超细 CL-20, 并对晶形控制剂的种类和用量、加料方式等因素进行了分析。结果表明, 晶形控制剂的种类、用量及样品溶剂加料方式严重地影响着超细 CL-20 的晶形。对于 2.0 g CL-20 原料, 采用 3.5 mL 质量浓度 2% 聚乙烯醇类化合物(PV)晶形控制剂, 所得到的超细粉末晶形大多为块状, 晶体粒径最小可达到 1 μm ; 采用 6.5 mL 质量浓度 5% 聚氧乙烯醚类化合物(PT)晶形控制剂, 所得到的超细粉末晶形也大多为块状, 晶体粒径最小可达到 2 μm 。采用喷壶方式加料, 使用 6.5 mL 质量浓度 5% PT 晶形控制剂可使晶形呈椭圆形, 晶体粒径最小可达到 1 μm , 细化后的 CL-20 热敏感性更高, 晶型仍为 ϵ 型。

关键词: 材料科学; 溶剂-非溶剂法; 晶形控制剂; 亚微米; CL-20

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

1 引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是近年出现的一种高能化合物, 属于笼型多硝胺, 是当今世界高能量水平的炸药之一, 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含能领域^[1-2]。在 CL-20 的四种常温常压晶型中, ϵ 晶型具有实际应用价值^[3], 其粒径大约为 30 μm , 多数颗粒棱角尖锐^[4-8], 应用上受到一定的限制。20 世纪 90 年代以来, 人们开始关注超细颗粒的制备, 原因在于超细颗粒比表面积大、表面张力大、熔点低、热导性好, 可以把物质潜在性能发挥出来。因此, 超细颗粒在含能材料中的应用越来越受到人们的重视^[9-10]。

本实验采用溶剂-非溶剂^[11]的方法, 通过加入不同的晶形控制剂制备 CL-20, 使其晶形趋向于超细化、小型化、球形化, 并对晶形控制剂的品种和用量、加料方式等因素进行了分析与研究。

2 实验部分

2.1 试 剂

CL-20, 实验室自制; 晶形控制剂, 工业纯, 天津市河东区红岩试剂厂; 丙酮, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 乙酸乙酯, 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂。

2.2 样品的制备

采用可溶性溶剂(如丙酮)将 2.0 g CL-20 溶解, 配制成溶液, 备用。将一定量的晶形控制剂聚乙烯醇

类化合物(PV)或聚氧乙烯醚类化合物(PT)配制成溶液装于三口烧瓶中, 加入适量的 CL-20 的非溶剂, 冰浴、高速搅拌, 然后用滴入或喷入的形式加入已配制好的 CL-20 溶液, 再高速搅拌 10 min, 静置一定时间或滴入磷酸三丁酯, 澄清烧瓶内的泡沫, 再移入烧杯内, 取 2~3 滴在显微镜下初步观察其晶形。在样品静置约 24 h 后, 过滤, 水洗, 真空烘箱内烘干 4 h。

2.3 分析仪器与测试条件

用美国 Perkin-Elmer 公司 Pyris-1 型差示扫描量热仪, 对合成不同晶形的样品进行 DSC 分析。实验条件为流动氮气气氛, 流速 20 mL \cdot min⁻¹, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min⁻¹, 试样量 0.1 mg 左右, 置于密封铝坩埚测量。

用美国 Perkin-Elmer 公司 Pyris-1 型热重分析仪, 对合成不同晶形的样品进行热重分析。实验条件为流动氮气气氛, 流速 20 mL \cdot min⁻¹, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min⁻¹, 试样量 0.1 mg 左右, 置于铂金敞口坩埚中测定。

扫描电镜图片用 HITACHI S4800 型扫描电镜进行采集。电压为 15 kV。

红外光谱图用 Bruker Equinox 55 型傅立叶变换红外光谱仪, 采用 KBr 压片法, 在 4000~400 cm^{-1} 波数范围内分析得到, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

3 结果与讨论

3.1 CL-20 的晶形控制分析

3.1.1 采用 PV 作晶形控制剂, 滴管滴加

分别采用 3.3, 3.5, 3.7 mL 一定质量浓度(2%) PV 晶形控制剂制备超细 CL-20, 用扫描电镜测试, 结果如图 1 所示。通过图 1a 看出, 晶体大多为不规则的

收稿日期: 2007-11-14; 修回日期: 2008-01-04

作者简介: 杨利(1972-), 女, 副教授, 博士后, 研究方向为含能材料制备及应用。e-mail: yanglibit@163.com

块状,棱角分明,粒径在 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 之间;图 1b 中晶体大多为规则的块状,部分呈椭圆状,颗粒较小,分布均匀,粒径在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间;图 1c 中晶体虽粒径很小,但出现严重的团聚现象。由此可以看出,对于 PV 晶形控制剂来说,其用量的微小改变就直接影响着 CL-20 的晶形与团聚问题。通过实验研究确定,对于 2.0 g CL-20 的原料,PV 晶形控制剂的用量为 3.5 mL 质量浓度为 2%,CL-20 颗粒大多为椭圆形或块状,流散性好,颗粒均匀一致,粒径分布范围较窄,CL-20 平均粒径为 $2 \mu\text{m}$ 左右,最小粒径可达到 $1 \mu\text{m}$,且无团聚。

3.1.2 PT 作晶形控制剂,滴管滴加

分别用 5, 6.3, 6.5 mL 一定质量浓度(5%)的 PT 晶形控制剂制备超细 CL-20,用扫描电镜测试,结果如图 2 所示。从图 2a 看出,颗粒粒径虽较小,但出现严重的团聚现象;图 2b 中颗粒大多呈块状,粒径较小,直径在 $5 \mu\text{m}$ 左右,但均匀性较差些;图 2c 中颗粒大多呈块状,边缘光滑无毛刺,直径在 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间。由此可见,PT 晶形控制剂的用量对于 CL-20 的细化的晶形与团聚问题有着非常大的影响,在 2.0 g 原料 CL-20 细化过程中,用 6.5 mL 质量浓度为 5% 的 PT 晶形控制剂时,颗粒的粒径分布更均匀些。

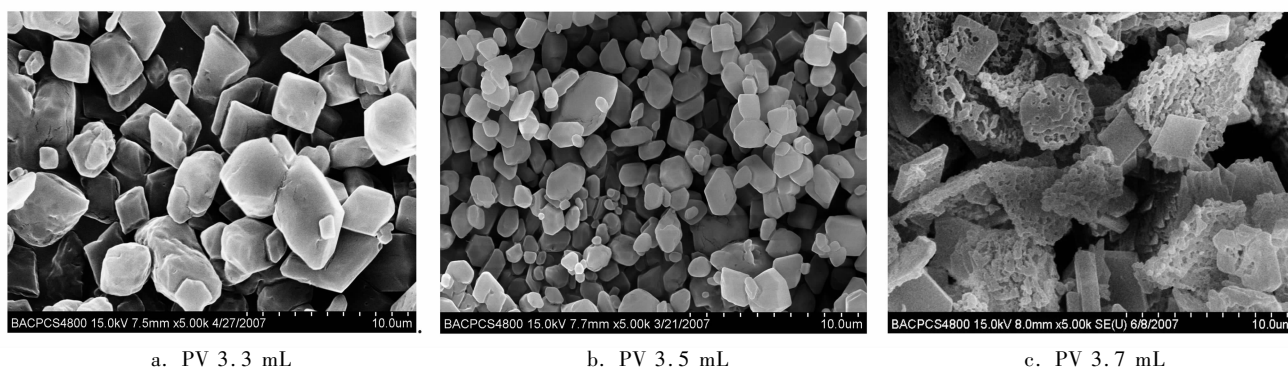


图 1 2% PV 晶形控制剂下的超细 CL-20 扫描电镜图

Fig. 1 SEM photographs of submicron CL-20 obtained with 2% PV

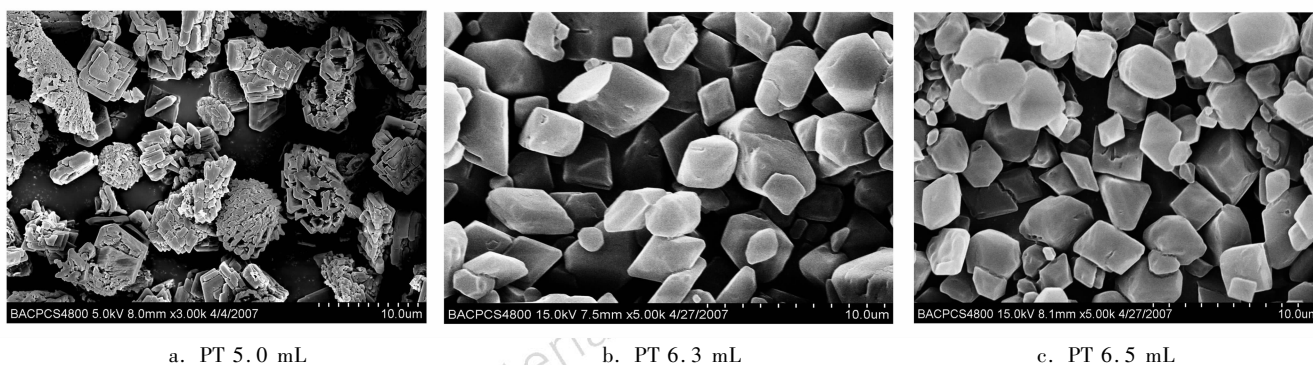


图 2 5% PT 晶形控制剂下的超细 CL-20 扫描电镜图

Fig. 2 SEM photographs of submicron CL-20 obtained with 5% PT

3.1.3 喷壶滴加方式

为了得到颗粒更加均匀、细小、无明显棱角的超细 CL-20,在细化过程中对溶剂样品的加料方式进行了改进,选用喷壶滴加方式。2.0 g 原料 CL-20,采用 6.5 mL 质量浓度为 5% 的 PT 作晶形控制剂制备超细 CL-20,所得到的颗粒用电镜扫描测试,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出改用喷壶滴加方式后,晶体的直径变小,形状规则,呈椭圆状,分布范围窄,粒径均匀,无棒状或针状等棱角尖锐晶形。晶体直径大约为 $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 。这是由于在细化过程中改用喷壶滴

加,可以使样品溶剂均匀地分散到非溶剂与晶形控制剂的混合液中,进行充分地接触,并有效地控制了样品溶剂的加入量,使所得到的产品颗粒的粒径更小,形状更好,且无任何团聚现象。

3.2 细化前后的热化学性质的分析

为了进一步确定采用 6.5 mL 质量浓度为 5% 的 PT 作晶形控制剂、喷壶加料所得到的超细 CL-20 的热化学性质,采用 DSC、TG-DTG 对其进行了测试,并与原料的热化学性质进行了比较。CL-20 细化前后的 DSC 曲线和 TG-DTG 曲线分别如图 4 ~ 5 所示。

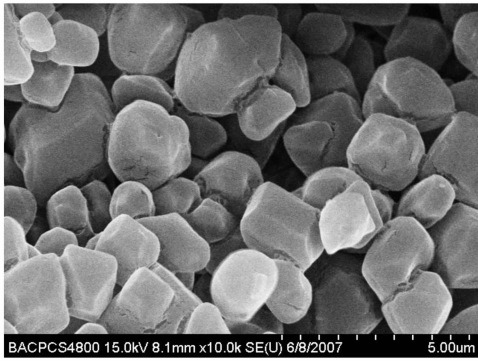


图3 采用喷壶滴加方式制得超细 CL-20 的扫描电镜图
Fig.3 SEM photograph of submicron CL-20 obtained with 6.5 mL 5% PT by watering pot injecting method

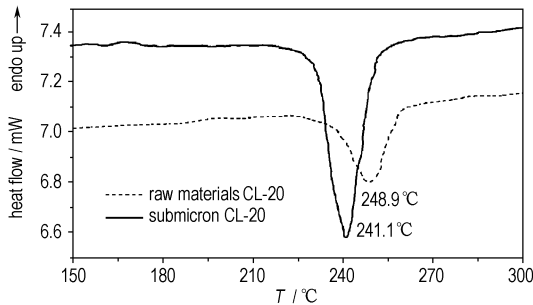
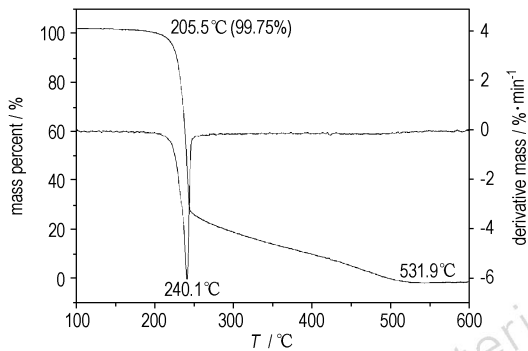
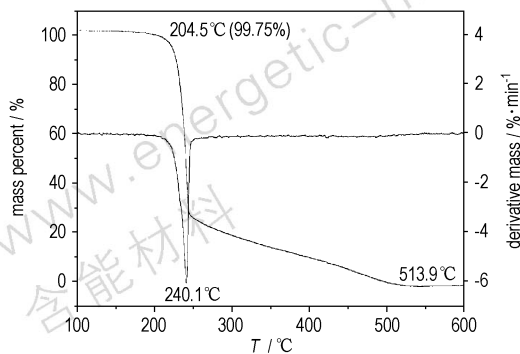


图4 细化前后 CL-20 的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves for CL-20 before and after fine



a. raw materials CL-20



b. submicron CL-20

图5 细化前后 CL-20 的 TG-DTG 曲线对比
Fig.5 TG and DTG curves for CL-20 before and after fine

由图4可以看出,原料和细化的 CL-20 都只有一个放热分解过程,原料的峰顶温度为 248.9 °C,细化后的峰顶温度为 241.1 °C。细化的 CL-20 的分解温度较细化前略低,也就是说细化后的 CL-20 热敏感性更高。

从图5可以看出,无论是粗颗粒还是细化后的 CL-20 超细颗粒,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,这一过程将持续到其分解完全为止。细化后的 CL-20,分解温度略低,其失重迅速,约在 513.9 °C 时分解已经完全。

3.3 细化 CL-20 的红外分析

为了对细化后的 CL-20 的晶型进行确定与表征,对采用 6.5 mL 质量浓度为 5% 的 PT 作为晶形控制剂,喷壶加料所得到的 CL-20 晶体进行红外分析测试。细化后的 CL-20 的红外光谱如图6所示。

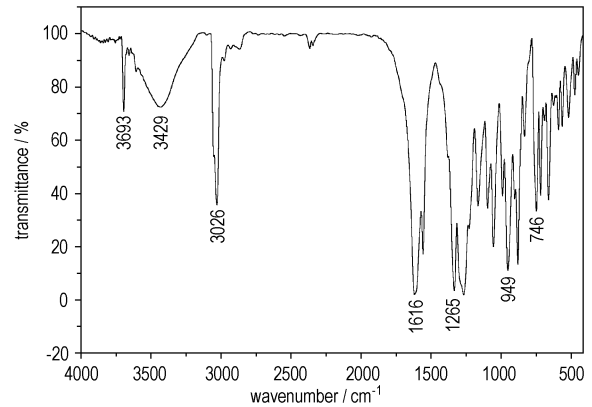


图6 细化后的 CL-20 的红外谱图

Fig.6 FT-IR spectrum of submicron CL-20

由 CL-20 的红外图谱可以看出,3693,3429 cm^{-1} 为 N—NO₂ 非对称伸缩振动及对称伸缩振动峰。3026 cm^{-1} 附近的一组双重峰、1616 cm^{-1} 处的单峰、1265 cm^{-1} 处的一组双峰,以及 746 cm^{-1} 附近的一组明显的中等强度的四重峰都是典型的 ϵ 晶型。由此,可以得出采用本晶形控制剂进行超细后的 CL-20 的晶形为 ϵ 晶型^[12-13]。

4 结论

(1) 采用溶剂-非溶剂法制备超细 CL-20 时,晶形控制剂的种类与用量明显影响着超细 CL-20 的粒径与团聚。加料的方式改为喷壶滴加,更有利于 CL-20 的细化。

(2) 对于 2.0 g 的 CL-20 原料,采用 3.5 mL 质量浓度为 2% 的 PV 晶形控制剂,所得到的超细粉末晶形大

多为块状,晶体粒径最小可达到 $1\ \mu\text{m}$;采用 $6.5\ \text{mL}$ 质量浓度为5%的PT晶形控制剂,喷壶滴加,所得到的超细粉末晶形大多为椭圆形,晶体粒径最小可达到 $1\ \mu\text{m}$ 。

(3) 通过DSC、TG-DTG、红外光谱分析可知,细化后的CL-20热敏感性更高,其晶型仍为 ε 型。

(4) 本文所涉及的细化CL-20的制备方法简单,操作条件可控性强,有望进一步应用到实际生产中。

参考文献:

- [1] 孟征, 欧育湘, 刘进全, 等. 水性聚氨酯乳液破乳法包覆钝感 ε -HNIW的影响因素[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 387-390.
MENG Zheng, OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, et al. Desensitizing efficiency of ε -HNIW coated by demulsification of aqueous polurethane emulsion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 387-390.
- [2] 潘碧峰, 罗运军, 谭惠民. CL-20与树形分子键合剂的粘附性能研究[J]. 含能材料, 2004, 12(4): 199-202.
PAN Bi-feng, LUO Yun-jun, TAN Hui-min. Study on interaction between CL-20 and dendritic bonding agent [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(4): 199-202.
- [3] 刘进全, 欧育湘, 孟征, 等. ε -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 ε -HNIW in different solvents [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 108-110.
- [4] 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.
- [5] Dietmer Mueller. New high energetic gun propellant with CL-20 [C]// Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, San Diego, 1998.
- [6] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的四种晶型结构[J]. 火炸药学报, 1998, 21(4): 41-44.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren. Crystal structure of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(4): 41-44.
- [7] 贺芳, 方涛, 赵信岐. CL-20在浓硫酸中的稳定性研究[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 155-157.
HE Fang, FANG Tao, ZHAO Xin-qi. Stability of CL-20 in concentrated sulfuric acid. [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 155-157.
- [8] 吕子剑, 胡庆贤. CL-20及其混合炸药机械感度研究[J]. 四川兵工学报, 2002, 23(3): 14-17.
Lü Zi-jian, HU Qing-xian. mechanism sensitivity of CL-20 and its mix detonator [J]. *Sichuan Ordnance Journal*, 2002, 23(3): 14-17.
- [9] 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.
- [10] 金韶华, 翟密橙, 刘进全, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的制备工艺及性能研究[J]. 含能材料, 2006, 12(3): 165-167.
JIN Shao-hua, ZHAI Mi-cheng, LIU Jin-quan, et al. Synthesis and properties of HNIW [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 12(3): 165-167.
- [11] 易乃绒, 侯毓梯, 史春红, 等. 溶剂-非溶剂法制备混合点火药[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 179-181.
YI Nai-rong, HOU Yu-ti, SHI Chun-hong, et al. Preparation of igniter mixture by solvent-nonsolvent method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 179-181.
- [12] 欧育湘, 陈博仁, 贾会平, 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 Bo-ren, JIA Hui-ping, et al. Structural identification of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(3): 1-7.
- [13] 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 Bo-ren, et al. Research progress of hexanitrohexaazaisowurtzitane(3): Studies on polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(2): 49-52.

Morphology Controlling Technique for Submicron CL-20

YANG Li, WANG Shao-zong, ZHAO Peng-juan, ZHANG Tong-lai

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The submicron CL-20 was prepared by solvent-nonsolvent method with different surfactants, and the influence factors about various kinds, quality and injecting styles of surfactants were analyzed. Results show that the uniform and block-like CL-20 with $1\ \mu\text{m}$, $2\ \mu\text{m}$ are obtained using $2\ \text{g}$ raw materials CL-20 with $3.5\ \text{mL}$ 2% polyvinyl alcohol (PV), and with $6.5\ \text{mL}$ 5% polyoxyethylene ether (PT) respectively. The particle with $1\ \mu\text{m}$ and elliptoid uniform and narrow particle-size distribution are obtained by watering pot injecting method with $6.5\ \text{mL}$ 5% PT. CL-20 has higher heat sensitivity and is still ε polymorph after fine.

Key words: materials science; solvent-nonsolvent method; surfactant; submicron; CL-20