

文章编号:1006-9941(2021)01-0062-08

基于溶剂/非溶剂法的微通道结晶制备 CL-20/HMX 共晶

李丽,尹婷,伍波,段晓惠,裴重华

(西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川绵阳 621010)

摘要: 为了发展易放大、可连续化的共晶制备方法,采用溶剂/非溶剂法的微通道结晶技术制备了六硝基六氮杂异伍兹烷/奥克托今(CL-20/HMX)共晶。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X射线粉末衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、热分析和感度测试,对样品的形貌、结构、热性能和感度进行了表征分析。结果表明,该方法成功制备了CL-20/HMX共晶,其表观形貌部分呈花簇状,直径为20~30 μm ,由厚度为200~600 nm的片状晶体组装而成,部分呈单独的片状结晶(厚度为200~600 nm);所制备的CL-20/HMX共晶在放热过程中仅有一个尖锐的放热分解峰,放热峰温位于243.4 $^{\circ}\text{C}$,低于原料CL-20(250.2 $^{\circ}\text{C}$)和HMX(284.7 $^{\circ}\text{C}$)。放热区间仅为242.7~246.0 $^{\circ}\text{C}$,比原料CL-20(230.0~254.6 $^{\circ}\text{C}$)和HMX(281.0~290.7 $^{\circ}\text{C}$)窄,具有较高的能量释放效率;表观活化能470.75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,介于CL-20(175.04 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和HMX(481.45 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)之间,比CL-20提高了295.71 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,具有较好的热稳定性;撞击感度为18 J,较原料CL-20(10 J)和HMX(14.4 J)分别提高8 J和3.6 J,摩擦感度比CL-20原料降低了20%,安全性有所提高。

关键词: CL-20/HMX共晶;溶剂/非溶剂法;微通道结晶技术;热性能;感度

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020214

1 引言

近十年来,共晶技术对含能材料物化性能,特别是在协调能量和感度的内在矛盾方面,表现出了显著的调控作用,因此含能共晶迅速成为含能材料领域的一大研究热点。目前报道的含能共晶主要包括HMX、CL-20、BTF、TATB等系列^[1-9],其中CL-20/HMX共晶由于其优异的综合性能(爆速、氧平衡、热稳定性和机械感度),而成为共晶炸药中的“明星”。该共晶于2012年由Bolton等^[9]首次报道,采用的制备方法为缓慢的溶剂蒸发法,但得到的CL-20/HMX共晶不纯,伴随有约15%的 β -HMX和 β/ϵ -CL-20。随后以CL-20/HMX共晶作为晶种,采用溶剂介导共结晶法,得到了

纯的共晶。这种方法的制备量少(毫克量级)、过程较复杂、不可控因素较多,因此在后续的工作中,研究者们又探索了其它制备方法。比如,Gao等^[10]采用超声喷雾辅助静电吸附法合成了纳米CL-20/HMX共晶;利用喷雾闪蒸技术,Spitzer等^[11]制备了微米级和纳米级的CL-20/HMX共晶;Qiu等^[12]通过对 ϵ -CL-20和 β -HMX(摩尔比2:1)的水悬浮液进行球磨,获得了CL-20/HMX的纳米共晶;采用喷雾干燥法,An等^[13]制备了直径在0.5~5 μm 的CL-20/HMX共晶微球。该微球由厚度小于100 nm的片状共晶聚集而成,具有微/纳多级结构特征;Ghosh等^[14]提出了一种CL-20/HMX共晶粗颗粒的制备方法,即在高沸点非溶剂存在下,蒸发CL-20和HMX(摩尔比2:1)饱和溶液中的溶剂,得到了厚度约为30 μm 的菱形片状共晶。可以发现,该方法实际上结合了蒸发结晶和溶剂/非溶剂结晶;任晓婷等^[15]在微量溶剂存在的条件下,通过超高效混合技术获得了粒径小于1 μm 的超细颗粒;Zhang等^[16]以CL-20和HMX的纳米颗粒为原料,采用溶剂热法制备得到了CL-20/HMX微米共晶。

由此可见,CL-20/HMX共晶的制备方法已经引起

收稿日期:2020-08-03;修回日期:2020-09-16

网络出版日期:2020-12-02

基金项目:国家自然科学基金资助(11572270和21905236)

作者简介:李丽(1995-),女,硕士研究生,主要从事纳米含能材料共晶的研究。e-mail:553163239@qq.com

通信联系人:段晓惠(1970-),女,教授,主要从事含能共晶、纳米含能材料及理论模拟等相关研究。e-mail:duanxiaohui@swust.edu.cn

引用本文:李丽,尹婷,伍波,等.基于溶剂/非溶剂法的微通道结晶制备CL-20/HMX共晶[J].含能材料,2021,29(1):62-69.

LI Li, YIN Ting, WU Bo, et al. Preparation of CL-20/HMX Co-crystal by Microchannel Crystallization Based on Solvent/non-solvent Method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(1):62-69.

了研究者的广泛关注,所提出的方法各有优缺点。考虑到含能材料潜在的危险性,如对摩擦,撞击,热和静电等比较敏感,我们认为溶剂/非溶剂法应更适于制备 CL-20/HMX 共晶,因为它具有简便、易用和安全的特性^[17-19]。然而,传统溶剂/非溶剂法存在的温度和浓度梯度以及工艺放大过程中过饱和度难以控制、快速的升降温困难以及传质传热的均一性较差等缺陷,由此带来的问题有:(1)溶质易于分别结晶,难以获得纯的共晶;(2)样品的粒径分布较宽;(3)实验的重现性较差。为了克服这些缺陷,本研究在传统的溶剂/非溶剂法中引入了微通道结晶技术。

微通道结晶技术常用于溶剂/非溶剂结晶过程,因为它可以实现溶液和非溶剂的高效混合,保证传热传质的均匀性,精确调控浓度和过饱和度,有效克服传统溶剂/非溶剂法及其放大工艺面临的主要技术难点,且制备流程易于连续化^[20-24]。因此,本研究采用基于溶剂/非溶剂法的微通道结晶技术来制备 CL-20/HMX 共晶,并对其形貌、结构、热性能和感度进行表征分析。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

CL-20(ϵ 晶型)和 HMX(β 晶型)原料为白色结晶粉末,由中国工程物理研究院化学材料研究所(CAEP)提供;二甲基亚砜(DMSO,AR级),成都科隆化学试剂厂;超纯水,实验室制备。

2.2 实验过程

2.2.1 实验装置

实验装置的示意图如图 1 所示。该实验使用内径 1.5 mm 的十字型微通道,由光学玻璃加工而成。两端的垂直通道(蓝色)为非溶剂(超纯水)输入通道,中间水平通道(红色)为 CL-20 和 HMX 的 DMSO 溶液输入通道,连接管为聚四氟乙烯软管,使用蠕动泵将不同流

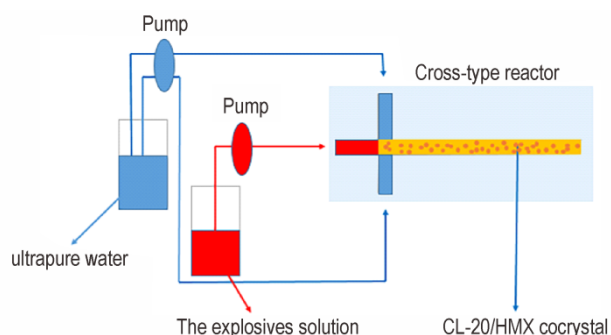


图 1 实验设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

量的 DMSO 溶液和超纯水分别泵入不同的微通道中。在右侧黄色通道中,非溶剂和炸药溶液在交叉口快速混合并发生成核和晶体生长,其长度为 9 cm。

2.2.2 CL-20/HMX 共晶的制备

在 25 °C 和超声搅拌的条件下,将 1.095 g 的 CL-20 和 0.37 g 的 HMX(摩尔比为 2:1)溶解在 20 mL DMSO 中以形成均匀溶液。然后,通过蠕动泵以 1 mL·min⁻¹ 的流速泵入十字型微通道的左侧水平通道;非溶剂超纯水也以 1 mL·min⁻¹ 的流速分别从上下两个垂直通道泵入。DMSO 溶液和超纯水在交叉口处快速混合,所得悬浮液经过右侧水平通道流入收集器中。整个过程只需 20 min。将所得混合溶液过滤,用超纯水洗涤产物 3~5 次以除去溶剂。最后,将样品真空冷冻干燥两天,得到白色粉末。

2.3 结构表征

采用德国 Carl Zeiss 公司的 Ultra-55 型 FE-SEM 对制备的 CL-20/HMX 共晶样品进行形貌分析,工作电压设置为 7 kV;采用荷兰 Panalytical 公司的 X'pert pro 型 X 射线衍射仪对样品的物相进行分析, CuK_α ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$),测试电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围 3°~80°。基于 Bolton 等^[9]报道的单晶结构(CCDC 875458),采用 Materials Studio 4.0 中的 Reflex 模块,模拟 CL-20/HMX 共晶的粉末衍射图谱;采用美国铂金埃尔默公司 Spectrum One Autoima 型傅里叶红外光谱仪进行红外光谱表征,KBr 压片,红外数据采集范围为 400~4000 cm⁻¹;采用英国雷尼绍公司 in Via 激光拉曼光谱仪进行拉曼光谱表征,使用 Ar 激光器($\lambda=514.5 \text{ nm}$)和半导体激光器($\lambda=785 \text{ nm}$)测量,光谱分辨率为 1 cm⁻¹。

2.4 性能测试

2.4.1 热性能

采用德国耐驰 STA449F5 型同步热分析仪,在 N₂ 气氛下,以氧化铝为参比物,在 30~350 °C 范围内,分别以 5, 10, 15 K·min⁻¹ 的升温速率,对样品(0.4~0.7 mg)进行差示扫描量热分析(DSC)和热重分析(TG)。

2.4.2 感度

根据 GJB 5891.22-2006 方法,采用 BFH-PEX 型轻型落锤撞击敏感度测试仪(落锤质量:2 kg)测试撞击感度,样品量(30±1) mg,每发样品测试 30 次。根据 GJB 5891.24-2006 方法,采用 FSKM 10L 轻摩擦感度测试仪测试摩擦感度,样品量(20±1) mg,每发样品测试 30 次。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

原料和 CL-20/HMX 共晶样品的 SEM 图如图 2 所示。从图 2 可知,共晶的形貌与原材料明显不同。CL-20 原料晶体为纺锤形,粒径在 30~300 μm 之间(图 2a)。HMX 原料为颗粒状晶体,粒径在 30~80 μm 之间(图 2b),而 CL-20/HMX 共晶表现出特殊的形貌(见图 2c~2d)。从图 2c~2d 可以看出,CL-20/HMX 共晶的形貌部分为花簇状,部分为片状(厚度为 200~600 nm)。为了进一步观察花簇状结晶的形貌特征,将图 c 圆圈部分放大得到图 d,可发现花簇状晶体(直径约 20~30 μm)实际上是由厚度为 200~600 nm 的片状晶体组装而成。CL-20/HMX 共晶在实验上的结晶形貌常为片状^[9,13-14]。此外,Zhang 等^[25]基于附着能模型也同样预测了 CL-20/HMX 共晶的片状形貌。可见,CL-20/HMX 共晶在结晶过程中易形成片状晶体,这可能与 CL-20 和 HMX 分子间氢键的强度和方向以及晶格堆垛方式有关。由于本研究成核和结晶都在微通道中完成,受限结晶特性导致了超薄片状晶体(数百纳米)的形成。同时为了降低表面能,超薄片状晶体有进一步自组装为花簇状晶体的趋势。

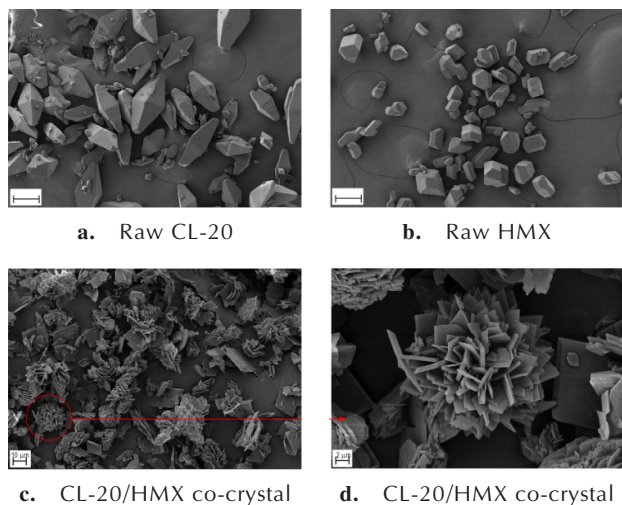


图 2 原料和共晶的 SEM 图

Fig.2 SEM images of raw materials and co-crystal

3.2 XRD 分析

图 3 显示了原料 CL-20 和 HMX 以及所制备的 CL-20/HMX 共晶样品的 XRD 图谱,以及基于 CL-20/HMX 共晶单晶结构(CCDC:875458)模拟的 XRD 图谱。从图 3 可以看出,原料 CL-20 的 2θ 为 12.639°,

13.862°, 15.838°, 25.880° 和 30.323°, 与标准图谱 PDF # 00-050-2045^[13]一致,表明原料 CL-20 为常温常压下最稳定的 ϵ 晶型。原料 HMX 的 2θ 为 14.561°, 15.899°, 20.418°, 29.517° 和 31.761°, 与标准图谱 PDF # 00-045-1539^[13]一致,表明原料 HMX 为常温常压下最稳定的 β 晶型。CL-20/HMX 共晶样品在 2θ 为 10.831°, 13.195°, 16.282°, 26.070° 和 29.681° 处出现了新峰,与 Bolton 等^[9]报道的新峰(10.9°, 13.2°, 16.3°, 26.1° 和 29.7°)非常吻合,同时 CL-20 和 HMX 的特征峰消失。此外,CL-20/HMX 共晶样品的 XRD 图谱与基于单晶结构模拟的粉末图谱相一致,进一步证实了 CL-20/HMX 共晶的形成,同时也说明所制备样品为纯度较高的共晶。

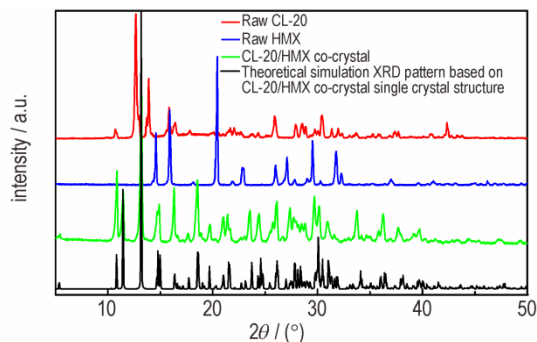


图 3 原料及共晶的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of the raw materials and co-crystal

3.3 拉曼和红外分析

通过 Raman 和 FT-IR 对原料 CL-20 和 HMX 以及 CL-20/HMX 共晶进行结构分析,其结果如图 4 所示。CL-20/HMX 共晶的振动光谱基本为两个单组分光谱的组合,但由于分子间相互作用的存在,通常在峰位和峰强上有差异。例如图 4a 的 Raman 光谱,原料 CL-20 中 $-\text{NO}_2$ 的对称伸缩振动峰在 1310.34 cm^{-1} ,而在 CL-20/HMX 共晶中红移到 1259.98 cm^{-1} 。HMX 中 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动对应于两个吸收峰,分别在 2995.08 cm^{-1} 和 2878.34 cm^{-1} 处,但是在 CL-20/HMX 共晶体中,只观察到一个位于 2878.38 cm^{-1} 处的吸收峰。这些变化可能是由于 CL-20 分子中的一 NO_2 与 HMX 分子中的一 CH_2- 之间形成了 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键。Bolton 等^[9]和 Zhang 等^[15]均指出,与纯的 HMX 和 CL-20 晶体相比,在共晶结构中观察到的氢键相互作用增强。FT-IR 光谱显示在图 4b 中,可以看出,CL-20 中 $-\text{NO}_2$ 的不对称伸缩振动和 HMX 中 C-H 的弯曲振动分别从 $1607.65\sim 1567.95\text{ cm}^{-1}$ 和 $1462.83\sim 1347.97\text{ cm}^{-1}$ 红移动到 $1606.65\sim 1526.32\text{ cm}^{-1}$ 和

1456.06~1335.42 cm^{-1} , 同样说明 CL-20 分子中的一 NO_2 和 HMX 分子中的一 CH_2 —形成了氢键。

此外,从图 4b 可知,原料 CL-20 在 3100~3000 cm^{-1} 有一组双峰,且高波数吸收峰的吸收强度更强,这是 ϵ -CL-20 的特征吸收峰^[26-28]。然而 CL-20/HMX 共晶在此波段仅观察到一个单峰,可推测共晶中 CL-20 分子的构象发生了改变。由于 β -和 γ -CL-20 在此波段均只有一个特征吸收峰^[26-28],因此共晶中 CL-20 分子的构象可能与 β -和/或 γ -CL-20 相同。这与 CL-20/HMX 共晶的单晶结构分析结果相一致,即共晶中 CL-20 分子存在 β -和 γ -两种构象,二者各占 50%^[9]。

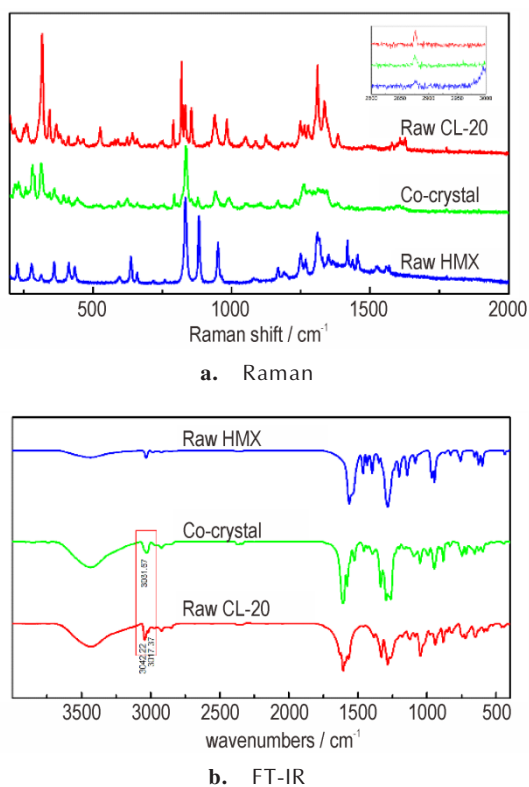


图 4 原料及共晶的 Raman 和 FT-IR 图谱
Fig.4 Raman and FT-IR spectra of raw materials and co-crystal

3.4 热分析

原料、共晶及物理混合物在 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下的 DSC 和 TG 曲线如图 5 所示,实验数据列于表 1。对原料 CL-20,低于 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ TG 曲线上没有观察到质量损失现象,但在 DSC 曲线上约 $167.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有一个小的吸热峰,对应 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 转晶峰。 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 以后 CL-20 的热分解加速,分解峰为迅速放热的尖峰,最大分解峰温 $250.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。TG 曲线表明,其质量损失为 80.84%。HMX 原料在 $198.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 处的吸热峰对应 $\beta \rightarrow \delta$ 的转晶峰,在 $281.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有一与熔点相对应的吸热峰,放热峰温

位于 $284.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 。DSC 和 TG 曲线表明 HMX 为一步放热,其质量损失为 87.07%。与原料 CL-20 和 HMX 相比,CL-20/HMX 共晶的热分解行为有明显差异,转晶峰和熔融峰消失,仅观察到一个非常尖锐的放热峰,放热峰温 $243.4 \text{ }^\circ\text{C}$,和文献报道的微纳米共晶放热峰温非常接近^[10,16]。和原料 CL-20 ($250.2 \text{ }^\circ\text{C}$) 相比,仅提前了 $6.8 \text{ }^\circ\text{C}$,而较原料 HMX ($284.7 \text{ }^\circ\text{C}$) 提前了 $41.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 。CL-20/HMX 共晶的分解放热在非常窄的温度范围之内 ($242.7 \sim 246.0 \text{ }^\circ\text{C}$) 完成,远低于原料 CL-20 ($230 \sim 254.6 \text{ }^\circ\text{C}$)、HMX ($281.0 \sim 290.7 \text{ }^\circ\text{C}$) 以及物理混合物 ($231 \sim 256 \text{ }^\circ\text{C}$, 第一个强峰),说明其能量释放效率大大提高,同时 TG 曲线上的一步失重也说明样品纯度高,这与 XRD 分析结果一致。同时,共晶的放热行为也显著区别于两种炸药的物理混合物。在物理混合物中可明显观察到两个放热分解峰, $243.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 对应 CL-20 的分解放热峰, $283.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 则对应 HMX 的分解放热峰。

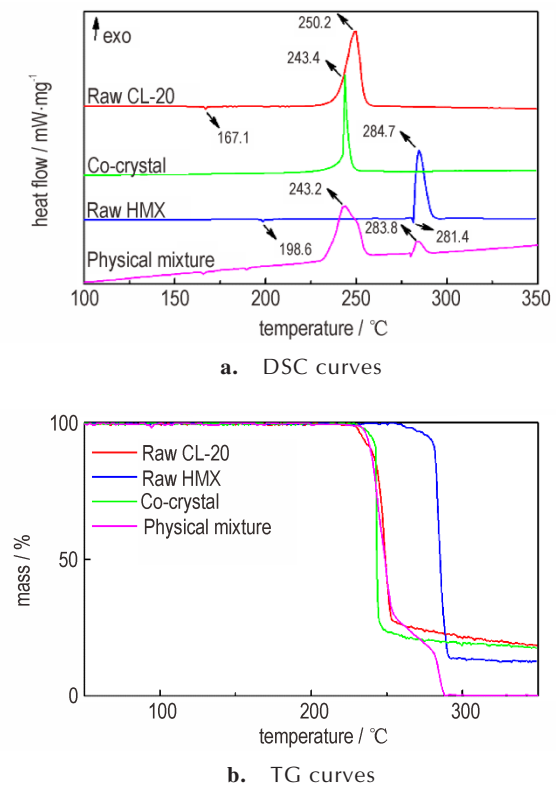


图 5 原料、共晶及物理混合物的 DSC 和 TG 曲线
Fig.5 DSC and TG curves of raw materials, co-crystal and physical mixture

通过分析同一样品不同升温速率下的 DSC 曲线,从动力学的角度进一步研究其热性能。采用 Kissinger 方程^[28](式(1))计算得到原料 CL-20、HMX 和 CL-20/

HMX共晶的表观活化能,结果列于表2。

表1 原料、共晶及物理混合物的热分解参数

Table 1 The kinetic parameters of thermal decomposition of raw CL-20, raw HMX, CL-20/HMX co-crystal and physical mixture

sample	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
raw CL-20	167.1	—	250.2
raw HMX	198.6	281.4	284.7
CL-20/HMX co-crystal	—	—	243.4
physical mixture	165.9	189.7	281.0, 243.2, 283.8

Note: T_p is phase transition temperature; T_m is melting point temperature; T_d is decomposition peak temperature.

表2 原料和共晶的表观活化能值

Table 2 The apparent activation energy values of the raw materials and co-crystal

explosive	$\beta / \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2
raw CL-20	5	242.1	175.04	0.9988
	10	250.2		
	15	255.7		
raw HMX	5	281.2	481.45	0.9992
	10	284.7		
	15	287.0		
CL-20/HMX co-crystal	5	240.5	470.75	0.9978
	10	243.4		
	15	245.5		

Note: β is heating rate, T_2 is decomposition peak temperature, E_a is apparent activation energy, and R^2 is judgment coefficient.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_2^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (1)$$

其中, A 为指前因子, s^{-1} ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; T_2 为分解峰温, K ; E_a 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由表2可见, CL-20/HMX共晶的表观活化能为 $470.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 介于 CL-20 ($175.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 HMX ($481.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 之间。目前对 CL-20/HMX共晶的表观活化能研究较少,

仅 Ghosh 等^[14]开展了这方面的工作。同样采用 Kissinger 方法, 其对原料 CL-20 ($144.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 HMX ($434.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的表观活化能计算值与本研究差异较小, 但共晶的活化能值 ($273.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 则远小于本研究的 $470.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。进一步表明在热刺激下, 具有花簇状和纳米片状的 CL-20/HMX共晶, 其热稳定性显著增强。

3.5 感度分析

感度的测试结果见表3。与原料 CL-20 和 HMX 相比, CL-20/HMX共晶的撞击感度为 18 J, 较原料 CL-20 (10 J) 和 HMX (14.4 J) 分别提高了 8 J 和 3.6 J, 而摩擦感度则介于两种原料之间。CL-20/HMX共晶感度降低的原因, 一方面与增强的 CL-20 和 HMX 分子间氢键、独特的晶格堆垛等微观结构相关, 另一方面又受到结晶形貌、粒径和晶体缺陷等因素的影响。由图2可知, 所制备的 CL-20/HMX共晶含有粒径在 200~600 nm 的纳米片及其花簇状组装体, 纳米片表面光滑无缺陷, 这些因素均有利于降低其感度。

现有研究关于 CL-20/HMX共晶的感度测试数据报道较多。为了对其有一个更清晰的认知, 表4中列出了该共晶的制备方法、粒径、形貌和感度测试结果。首先, Bolton 等^[9]进行了一个测试次数不低于 20 次的小量 (0.5 mg) 落锤撞击感度测试, 结果发现 CL-20/HMX共晶的撞击感度与 β -HMX 相当。Glosh 等^[14]的研究表明, CL-20/HMX共晶的撞击感度接近 β -HMX, 而摩擦感度则高于 β -HMX 和 ϵ -CL-20。他们所制备的共晶为透明度较高的菱形薄片, 厚度约为 $30 \mu\text{m}$, 与 Bolton 等人报道的共晶形貌很相似^[9]。Zhang 等^[16]采用溶剂热法制备的 CL-20/HMX共晶, 为粒径约 $20 \mu\text{m}$ 的块状颗粒。BAM方法测试结果显示, 其撞击感度介于 β -HMX 和 ϵ -CL-20 之间。降感效果最好的则为 An 等^[13]采用喷雾干燥法制备的 CL-20/HMX共晶微球, 其撞击感度和摩擦感度均低于 β -HMX。通过以上分析可知, 文献中报道的感度数据很大程度上依赖样品的粒径、形貌和测试条件。样品的粒径更小且表面光

表3 CL-20原料、HMX原料和CL-20/HMX共晶的撞击感度和摩擦感度

Table 3 Impact and friction sensitivities of raw CL-20, raw HMX and CL-20/HMX co-crystal

explosive	particle size	morphology	sensitivities	
			impact / J	friction / N
raw CL-20	30–300 μm	spindle	10	80
raw HMX	30–80 μm	particle	14.4	144
CL-20/HMX cocrystal	20–30 μm (diameter of flower clusters); 200–600 nm (thickness of platelets)	flower clusters and platelets	18	96

滑无明显尖锐棱角,则在撞击和摩擦时不易形成热点。此外,更大的样品量和测试次数会使测试结果的

准确度提高。因此,CL-20/HMX 共晶的感度性能评估还需进一步完善。

表 4 CL-20/HMX 共晶的制备方法 & 感度测试结果对比

Table 4 Comparison of preparation methods and sensitivity test results of CL-20/HMX co-crystal

preparation methods	particle size	morphology	impact sensitivity	friction sensitivity	ref.
slow solvent evaporation/solvent-mediated co-crystallization method	-	platelet	comparable to β -HMX	-	[9]
ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method	50 nm	spheroid	-	-	[10]
bead milling	-	-	higher than ε -CL-20	close to ε -CL-20	[12]
spray drying method	0.5-5 μm	microspheres (composed of <100 nm platelet)	lower than β -HMX	lower than β -HMX	[13]
combination of evaporation crystallization and solvent/non-solvent crystallization	thickness of about 30 μm	diamond shaped platelet	close to β -HMX	higher than ε -CL-20	[14]
ultra highly efficient mixing method	<1 μm	block particles	lower than β -HMX	between β -HMX and ε -CL-20	[15]
solvothermal	20 μm	block particles	between β -HMX and ε -CL-20	-	[16]
microchannel crystallization technology	20-30 μm (diameter of Flower clusters); 200-600 nm (thickness of platelets)	flower clusters and platelets	lower than β -HMX	between β -HMX and ε -CL-20	this work

4 结论

(1) 采用基于溶剂/非溶剂法的微通道结晶技术,制备出花簇状和纳米片状的 CL-20/HMX 共晶,花簇的直径为 20~30 μm ,由厚度为 200~600 nm 的片状晶体聚集而成。

(2) XRD 测试结果表明,所制备的 CL-20/HMX 共晶在 2θ 为 10.831° , 13.195° , 16.282° , 26.070° 和 29.681° 处出现新峰。此外,CL-20/HMX 共晶的 XRD 图谱与基于单晶结构的模拟图谱相一致。拉曼与红外测试结果表明,共晶中 CL-20 分子的 $-\text{NO}_2$ 和 HMX 分子中的 $-\text{CH}_2-$ 形成了分子间氢键,且 CL-20 的分子构象与 β -和/或 γ -CL-20 相同。

(3) CL-20/HMX 共晶的 DSC 放热曲线上仅有一个尖锐的放热峰,其放热峰温为 243.4°C ,接近于原料 CL-20 (250.2°C),较原料 HMX (248.5°C) 提前了 41.3°C 。共晶放热区间为 $242.7\sim 246.0^\circ\text{C}$,远低于原料 CL-20 ($230.0\sim 254.6^\circ\text{C}$) 和 HMX ($281.0\sim 290.7^\circ\text{C}$)。基于 Kissinger 方程计算得到共晶的表现活化能为 $470.75\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,介于 CL-20 ($175.04\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和

HMX ($481.45\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 之间,比 CL-20 提高了 $295.71\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。热分析结果表明,在热刺激下 CL-20/HMX 共晶热稳定性增强,热分解效率提高。

(4) 感度测试结果表明,CL-20/HMX 共晶的撞击感度为 18 J,比原料 CL-20 (10 J) 和 HMX (14.4 J) 分别提高了 8 J 和 3.6 J,摩擦感度比原料 CL-20 降低了 20%,说明所制备的花簇状和纳米片状 CL-20/HMX 共晶安全性能较原料有所提高。

(5) 在溶剂/非溶剂法中引入微通道结晶技术,实现了溶液和非溶剂的高效混合,保证了结晶过程中浓度和过饱和度的均匀性,且制备流程易于连续化,有望为共晶炸药的放大制备提供技术基础。

参考文献:

- [1] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2011, 50(38): 8960-8963.
- [2] Yang Z, Li H, Zhou X, et al. Characterization and properties of a novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155-5158.
- [3] Millar D I A, Maynard-Casely H E, Allan D R, et al. Crystal engineering of energetic materials: co-crystals of CL-20 [J].

- Crystengcomm*, 2012, 14(10): 3742–3749.
- [4] Yang Z, Li H, Huang H, et al. Preparation and performance of a HNIW/TNT cocrystal explosive[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2013, 38(4): 494–501.
- [5] 王玉平, 杨宗伟, 李洪珍, 等. CL-20/DNB 共晶炸药的制备与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(4): 554–555.
WANG Yu-ping, YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of CL-20/DNB co-crystal explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 554–555.
- [6] Zhang C Y. On the energy & safety contradiction of energetic materials and the strategy for developing low-sensitive high-energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2018, 26(1): 2–10.
- [7] Wu J T, Zhang J G, Li T, et al. A novel cocrystal explosive NTO/TZTN with good comprehensive properties [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(36): 28354–28359.
- [8] Liu N, Duan B, Lu X, et al. Preparation of CL-20/TFAZ cocrystals under aqueous condition: balancing high performance and low sensitivity[J]. *Crystengcomm*, 2019, 21(47): 7271–7279.
- [9] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: a 2:1 cocrystal of CL-20/HMX[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311–4314.
- [10] Gao, B, Wang, D J, et al. Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(47): 19969–19974.
- [11] Spitzer D, Risse B, Schnell F, et al. Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4:6575.
- [12] Qiu H, Patel R B, Damavarapu R S, et al. Nanoscale 2CL-20-HMX high Explosive cocrystal by bead milling [J]. *Crytengcomm*, 2015, 17(22): 4080–4083.
- [13] An C W, Li H Q, Ye B Y, et al. Nano-CL-20/HMX cocrystal explosive for significantly reduced mechanical sensitivity [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 2017: 1–7.
- [14] Ghosh M, Sikder A K, Banerjee S, et al. Studies an CL-20/HMX(2:1) co-crystal: a new preparation method, structural and thermokinetic analysis [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(7): 3781–3793.
- [15] 任晓婷, 卢艳华, 陆志猛, 等. 超细 CL-20/HMX 共晶的制备、表征及其与推进剂组分的相容性[J]. 含能材料, 2020, 28(2): 137–144.
REN Xiao-ting, LU Yan-hua, LU Zhi-meng, et al. Preparation, characterization of ultrafine CL-20/HMX cocrystal explosive and its compatibility with the components of propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(2): 137–144.
- [16] Zhang M H, Tan Y X, Zhao X, et al. Seeking a novel energetic co-crystal strategy through the interfacial self-assembly of CL-20 and HMX nanocrystals [J]. *Crystengcomm*, 2020, 22(1): 61–67.
- [17] Xu H F, Duan X H, Li H Z, et al. A novel high-energetic and good-sensitive cocrystal composed of CL-20 and TATB by a rapid solvent/non-solvent method [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(116): 95764–95770.
- [18] Li R, Wang J, Shen J P, et al. Preparation and characterization of insensitive HMX/grapheme oxide composites [J]. *Propellants Explosive Pyrotechnics*, 2013, 38(6): 798–804.
- [19] Xiao L, Guo S, Su H, et al. Preparation and characteristics of a novel PETN/TKX-50 co-crystal by a solvent/non-solvent method [J]. *Rsc Advances*, 2019, 9(16): 9204–9210.
- [20] Zhang X, Chen H, Qian F, et al. preparation of itraconazole nanoparticles by anti-solvent precipitation method using a cascaded microfluidic device and an ultrasonic spray drier [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2264–2272.
- [21] Thorat A A, Dalvi S V. Liquid antisolvent precipitation and stabilization of nanoparticles of poorly water soluble drugs in aqueous suspensions: recent development and future perspective [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181: 1–34.
- [22] Chen HN, Zhang X, Cheng Y, et al. Preparation of smectic itraconazole nanoparticles with tunable periodic order using microfluidics-based anti-solvent precipitation [J]. *Crytengcomm*, 2019, 21(14): 2362–2372.
- [23] Kucuk I, Ahmad A, Edirisinghe M, et al. Utilization of microfluidic V-junction device to prepare surface itraconazole adsorbed nanoshers [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, 472(1–2): 339–346.
- [24] Zhao S F, Wu J W, Zhu P, et al. A microfluidic platform for preparation and screening of narrow size-distributed nanoscale explosives and super-mixed composite explosives [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(39): 13191–13204.
- [25] Zhang C, Cao Y, Li H, et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal I evaluation of the power and the safety of observed energetic cocrystals [J]. *Crystengcomm*, 2013, 15(19): 4003–4014.
- [26] 欧育湘, 贾会平. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(3) [J]. 含能材料, 1999, 7(2): 49–52.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping. Research progress of hexanitrohexaazaisowurtzitan(3) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(2): 49–52.
- [27] 王建龙, 欧育湘, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷多晶型物的远红外及激光拉曼光谱 [J]. 含能材料, 2003, 11(003): 144–145.
WANG Jian-long, OU Yu-xiang, CHENG Bo-ren, et al. The FIR and LR spectra of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(003): 144–145.
- [28] Wang J, Ye B, An C, et al. Preparation and properties of surface-coated HMX with Viton and grapheme oxide [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(3): 235–245.

Preparation of CL-20/HMX Co-crystal by Microchannel Crystallization Based on Solvent/non-solvent Method

LI Li, YIN Ting, WU Bo, DUAN Xiao-hui, PEI Chong-hua

(State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to develop a scale-up and continuous preparation method, the microchannel crystallization technology based on solvent/non-solvent method has been used to prepare hexanitrohexaazaisowurtzitan/octogen (CL-20/HMX) co-crystal. The field emission scanning electron microanalyzer (FE-SEM), X-ray powder diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), thermal analysis and sensitivity test were applied to characterize and analyze the morphology, structure, thermal performance and sensitivity of samples. Results show that this method has successfully prepared CL-20/HMX co-crystal. Its apparent morphology is the flower clusters with a diameter of 20–30 μm , assembled by platelet crystals with thickness of 200–600 nm, accompanying individual flaky crystals (thickness of 200–600 nm). The CL-20/HMX co-crystal prepared by microchannel crystallization has only one sharp exothermic decomposition peak during the exothermic process. Its exothermic peak temperature is at 243.4 $^{\circ}\text{C}$, which is lower than that of the raw materials CL-20 (250.2 $^{\circ}\text{C}$) and HMX (284.7 $^{\circ}\text{C}$). Its temperature range of thermal decomposition is only from 242.7 to 246.0 $^{\circ}\text{C}$, much narrower than those of raw CL-20 (230.0–254.6 $^{\circ}\text{C}$) and HMX (281.0–290.7 $^{\circ}\text{C}$), which means a higher energy release efficiency. Its apparent active energy is 470.75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, falling between CL-20 (175.04 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and HMX (481.45 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), which is 297.29 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ higher than that of raw CL-20, indicating a good thermal stability. Its impact sensitivity is 18 J, which is 8 J and 3.6 J higher than those of raw CL-20 (10 J) and HMX (14.4 J) respectively, and the friction sensitivity is 20% lower than that of raw CL-20. The sensitivity results show the safety of the CL-20/HMX co-crystal has been improved compared with the raw materials.

Key words: CL-20/HMX co-crystal; solvent/non-solvent method; microchannel crystallization technology; thermal performance; sensitivity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020214

(责编: 高毅)