

文章编号: 1006-9941(2001)01-0001-03

六硝基六氮杂异伍兹烷的吸湿性

刘翠玲, 史彦山, 冯泽旺, 赵信歧

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 测定了六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)四种晶型产品在 28 °C, RH 90% 条件下的吸湿性。结果表明, α -CL-20 的吸湿率最大, 五天内达到 0.5%, 并随着时间的延长吸湿不断增加。 β , γ 和 ε 三种晶型的吸湿率均不超过 0.025%。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 多晶型; 吸湿性

中图分类号: TQ560.7

文献标识码: A

1 引言

由于 CL-20 具有高能量密度、高生成焓和感度适中等优点, 将其用作炸药、固体推进剂和火工品药剂组分, 可大大提高传统武器的性能, 具有广阔的应用前景。近几年, 它的合成路线和生产工艺已日趋完善, 并将注意力转移到应用和安全性能研究上^[1]。

吸湿性是火炸药的一个重要物理性质, 优良的炸药和推进剂应具有较小的吸湿率^[2]。CL-20 在常温常压条件下存在 α , β , γ 和 ε 四种稳定晶型, 关于它们的吸湿率尚未见报道。最近作者测试了在 28 °C, RH 90% 条件下 CL-20 的吸湿率, 考察它的高湿条件下是否满足使用和长贮要求。

2 实验

2.1 样品

α , γ -CL-20 取自公斤级中试产品。 ε_1 -CL-20、 ε_2 -CL-20 由 γ -CL-20 转晶而来, 无尖角, 流散性好, 平均粒度分别为 74, 90 μm 。 ε_3 -CL-20 由 α -CL-20 转晶而来, 两头尖, 平均粒度为 117 μm 。 β -CL-20 由 α -CL-20 转晶而来。所有样品纯度均大于 99% (HPLC), 晶型由 FTIR 光谱鉴定^[3]。

2.2 仪器

晶体外貌用 Hitachi S-450 扫描电镜拍摄。

晶体平均粒度由 15J-970179 显微图象分析仪测定。

2.3 实验方法

吸湿性测定按美军标 (MIL-STD-1234 Method 201.3) 进行。将 β , γ , ε 三种 CL-20 在 80 °C 下干燥至恒重, α -CL-20 在 100 °C 真空干燥箱中长时间干燥至恒重。分别称取大约 5 g 样品 (精确到 0.1 mg), 放入事先洗净并干燥至恒重的 >60 带盖称量瓶中。然后再放入盛有 10 L 18.6% H_2SO_4 水溶液的干燥器中。这样, 样品在 (28 \pm 1) °C, RH 90% 的条件下, 每隔 24 h 取出称重。

3 结果与讨论

实验所得结果见表 1。

吸湿性是物质分子和水分子之间亲和力的表现, 由水分子通过气-液界面扩散进入炸药内层所致, 吸湿性和物质本质、晶形外貌、颗粒大小、比表面等因素有关。从实验数据可以看出, 在 CL-20 的四种晶型中, β , γ 和 ε 三种晶形的 CL-20 的吸湿性很小, 2~3 天即可达到吸湿平衡, 吸湿率在 0.025% 以内。这种吸湿性是一种简单的物理吸附, 因此这三种 CL-20 都更容易得到干燥样品。而 α -CL-20 的吸湿性随时间延长, 一直在缓慢增加, 12 天时达到 0.592%。这是因为水分子可以和 α -CL-20 形成络合物进入晶胞里^[4], 样品分子和水分子之间以化学力缔合, 所以它的吸湿性大得多。在生产中, α -CL-20 晶格内的水带有很强的酸性 (由硝酸带来), 外观呈浅黄色, 即使长时间用沸水煮洗也难洗至中性, 而且, 这种晶格内的水分用一般

收稿日期: 2000-08-16; 修回日期: 2000-11-03

基金来源: 国防科技预研项目

作者简介: 刘翠玲 (1970 -), 女, 博士在读, 现从事含能材料及精细有机化学品合成研究, 在国内外发表学术论文 4 篇。

干燥方法很难除掉。因此, α -CL-20 作为炸药的使用价值不大。

CL-20 结晶粒度的大小对其吸湿性也有影响, 粒度大的样品具有较小的比表面, 因此吸湿性也较小, 实验结果与推测一致。样品 ε_1 -CL-20, ε_2 -CL-20,

ε_3 -CL-20 具有相似的晶形外貌, 不同的粒度大小(见图 1~3)。其中 ε_3 -CL-20 粒度最大(117 μm), 吸湿率最小, 为 0.013%, 两天即可达到吸湿平衡。而 ε_1 -CL-20 粒度最小, 达到平衡时间较长, 它的吸湿率是三个样品中最大的, 为 0.019%。

表 1 α, β, γ 和 ε -CL-20 的吸湿性
Table 1 Hygroscopicity of α, β, γ and ε -CL-20

CL-20 晶形	质量/g	吸湿率/%						
		1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	12 d
α	5.105 80	0.321	0.379	0.422	0.470	0.492	0.519	0.592
β	5.171 06	0.013	0.015	0.016	—	—	—	—
γ	5.037 48	0.014	0.021	0.023	0.025	—	—	—
ε_1	5.088 44	0.006	0.010	0.014	0.019	0.019	—	—
ε_2	5.132 40	0.011	0.010	0.014	0.014	—	—	—
ε_3	5.084 62	0.009	0.013	0.013	—	—	—	—

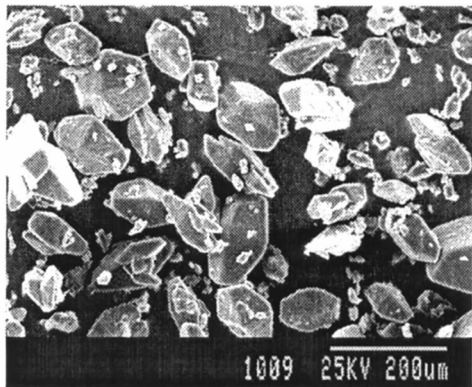


图 1 ε_1 晶形外貌(粒度 74 μm)

Fig. 1 Appearance of ε_1 crystals (particle size 74 μm)



图 3 ε_3 晶形外貌(粒度 117 μm)

Fig. 3 Appearance of ε_3 crystals (particle size 117 μm)

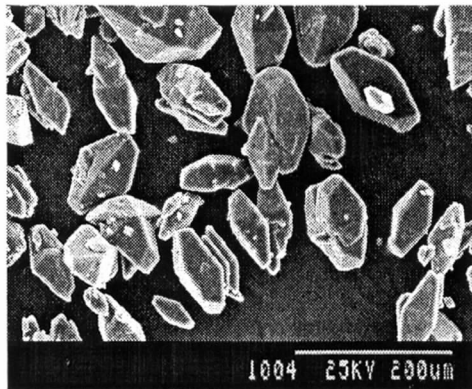


图 2 ε_2 晶形外貌(粒度 90 μm)

Fig. 2 Appearance of ε_2 crystals (particle size 90 μm)

4 结 论

(1) 在 28 $^{\circ}\text{C}$, RH 90% 条件下, CL-20 的四种晶型中, α 晶型吸湿率最大, 5 天达到 0.5%, 随时间延长而增加。因此, α -CL-20 作为炸药使用价值不大。

(2) 本实验表明, ε 晶型吸湿率很小, 三种不同粒度吸湿性均不超过 0.02%, 能够满足使用和长贮要求; 在 CL-20 四种晶型中, ε 晶型密度最大, 热安定性最好, 因此最具有使用价值。

参 考 文 献

- [1] Mezger M J. Performance and hazard characterization of CL-20 formulations [A]. 30th International Annual Conference of ICT[C], 1999.
- [2] Fedoroff B T. Encyclopedia of explosive and related items. Dover, New Jersey: Picatinny Arsenal. 1975, 7: 251.
- [3] 赵信岐. 六硝基六氮杂异伍兹烷四种晶形的 FTIR 变换红外光谱[J]. 兵工学报, 1995, 40(23): 21.
- [4] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of HNIW, Part I [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1994, (19): 19.

Hygroscopicity of Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)

LIU Cui-ling, SHI Yan-shan, FENG Ze-wang, ZHAO Xin-qi

(School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The hygroscopicity of CL-20 in four polymorphs at 28 °C and a relative humidity of 90% has been tested. α -CL-20 has the highest hygroscopicity being 0.5% in five days, whereas the hygroscopicity of β , γ and ε -CL-20 is all no more than 0.025%.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); polymorph; hygroscopicity