

文章编号: 1006-9941(2015)11-1103-04

# 超细 CL-20/TNT 共晶炸药的喷雾干燥制备与表征

王晶禹, 李鹤群, 安崇伟, 郭文建

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 采用喷雾干燥法制得超细 CL-20/TNT 共晶炸药。采用扫描电镜(SEM)对其大小和形貌进行表征,利用 X 射线衍射法(XRD)和差示扫描量热法(DSC)对其是否形成共晶进行判定,并对其进行撞击安全性能测试与分析。结果表明,所制得的样品不是 CL-20 与 TNT 简单的混合,而是形成了超细 CL-20/TNT 共晶炸药,粒径小于 1  $\mu\text{m}$  并团聚成 1~10  $\mu\text{m}$  的微球;超细 CL-20/TNT 共晶炸药的熔点为 132.32  $^{\circ}\text{C}$ ,热分解过程分两个阶段,第一阶段和第二阶段的分解放热峰温分别为 218.98  $^{\circ}\text{C}$  和 253.15  $^{\circ}\text{C}$ ,特性落高为 49.3 cm,比原料 CL-20 高 36.2 cm。

**关键词:** 六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20); 2,4,6-三硝基甲苯(TNT); 共晶炸药; 喷雾干燥; 热分解; 撞击感度

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.013

## 1 引言

在熔铸炸药领域,通常把 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)作为液相载体,黑索今(RDX),奥克托今(HMX),3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)等高能密度物质作为高能固相主体炸药<sup>[1-2]</sup>。六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)是迄今能量密度最大的单质炸药,由于其溶解于熔融态 TNT 中并存在转晶现象<sup>[3]</sup>,使其不能与 TNT 进行混合装药。有研究表明,共晶技术可以解决两种物质的装药矛盾。Yang 等<sup>[4]</sup>和 Bolton 等<sup>[5]</sup>将 CL-20 和 TNT 制备成粒径为几百微米的高能低感 CL-20/TNT 共晶炸药,将 CL-20 高能量和 TNT 低感度的特性结合起来,通过共晶解决两种物质的装药矛盾。炸药的粒度是影响其性能的关键因素之一,超细炸药的粒径在 10  $\mu\text{m}$  以下,其具有能量输出充分,机械感度低等特点<sup>[6-9]</sup>。喷雾干燥技术可使共溶液被雾化成为微小雾滴,增大其比表面积,与热气体接触时,溶剂挥发,其可瞬间获得高过饱和度,缩短晶体生长过程,有利于形成超细共晶颗粒。Qiu<sup>[10-11]</sup>采用喷雾干燥技术分别制备了 RDX 和 HMX 纳米复合炸药颗粒,Shi<sup>[12]</sup>采用喷雾干燥技术制备了 HMX/Estane 纳米复合粒子,An<sup>[13]</sup>采用喷雾干燥技术制备了 2,6-二氨基-

3,5-二硝基-1-氧-吡嗪(LLM-105)/Estane 纳米复合粒子,Alhalaweh<sup>[14-15]</sup>采用喷雾干燥技术制备了一些药物共晶。杨宗伟<sup>[16]</sup>采用溶液共结晶法制备了粒径为 270  $\mu\text{m}$  左右的 CL-20/TNT 共晶炸药,并给出了其晶体结构,充分证明了 CL-20 与 TNT 形成共晶炸药的可能性。然而,到目前为止,超细 CL-20/TNT 共晶炸药并未被制得。基于此,本研究采用喷雾干燥法制备出超细 CL-20/TNT 共晶炸药,对其大小、形貌、撞击感度等进行测试,并对其是否形成共晶进行表征。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料和仪器

原料 CL-20,辽宁庆阳化学工业公司;原料 TNT,西安近代化学研究所;丙酮,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。瑞士 BUCHI B-290 小型喷雾干燥仪;日本日立公司 S4800 扫描电镜(SEM);丹东浩元仪器有限公司 DX-2700X 射线衍射仪(XRD);法国 Setaram 131 差式扫描量热仪(DSC);自制 ERL-12 型落锤仪。

### 2.2 样品制备

(1)将 2.19 g 原料 CL-20 和 1.135 g 原料 TNT (CL-20 与 TNT 的摩尔比为 1:1)共同溶解于 200 mL 丙酮中配制成炸药共溶液;对此共溶液进行喷雾干燥制备炸药微粒。进料温度 65  $^{\circ}\text{C}$ ,出料温度 45  $^{\circ}\text{C}$ ,进料速率 4.9  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,抽气速率 36.5  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ;最后,通过旋涡分离器将喷雾干燥气体与炸药颗粒分离

收稿日期: 2015-03-10; 修回日期: 2015-06-20

作者简介: 王晶禹(1967-),男,教授,主要从事兵器科学与技术研究。  
e-mail: wjywjy@163.com

开,在玻璃收集器中收集 CL-20/TNT 共晶炸药颗粒。

(2)将 2.19 g 原料 CL-20 溶解于 200 mL 丙酮中配制成炸药溶液,然后重复上述过程,喷雾干燥制得 CL-20 作为对比样品。

(3)摩尔比为 1 : 1 的 CL-20 和 TNT 混合物。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 粒径和形貌分析

采用扫描电镜 SEM 表征原料 CL-20、原料 TNT、CL-20/TNT 共晶炸药和喷雾干燥制得 CL-20 的大小

和形貌。其结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,原料 CL-20 颗粒呈现不规整的纺锤形,棱角较多,粒径分布为 30 ~ 300  $\mu\text{m}$ ,且不均匀;原料 TNT 颗粒呈现不规则的棒状,表面粗糙,粒径分布为 50 ~ 400  $\mu\text{m}$ ,且不均匀;喷雾干燥制得 CL-20 粒径小于 10  $\mu\text{m}$ ,多为近球状,其中有些球形颗粒破裂明显;通过喷雾干燥法制得的 CL-20/TNT 共晶炸药颗粒粒径小于 1  $\mu\text{m}$ ,并团聚成粒径大小为 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  的聚晶微球,与原料相比,颗粒表面棱角大部分被消蚀,颗粒形状更加规整,且粒径分布均匀。

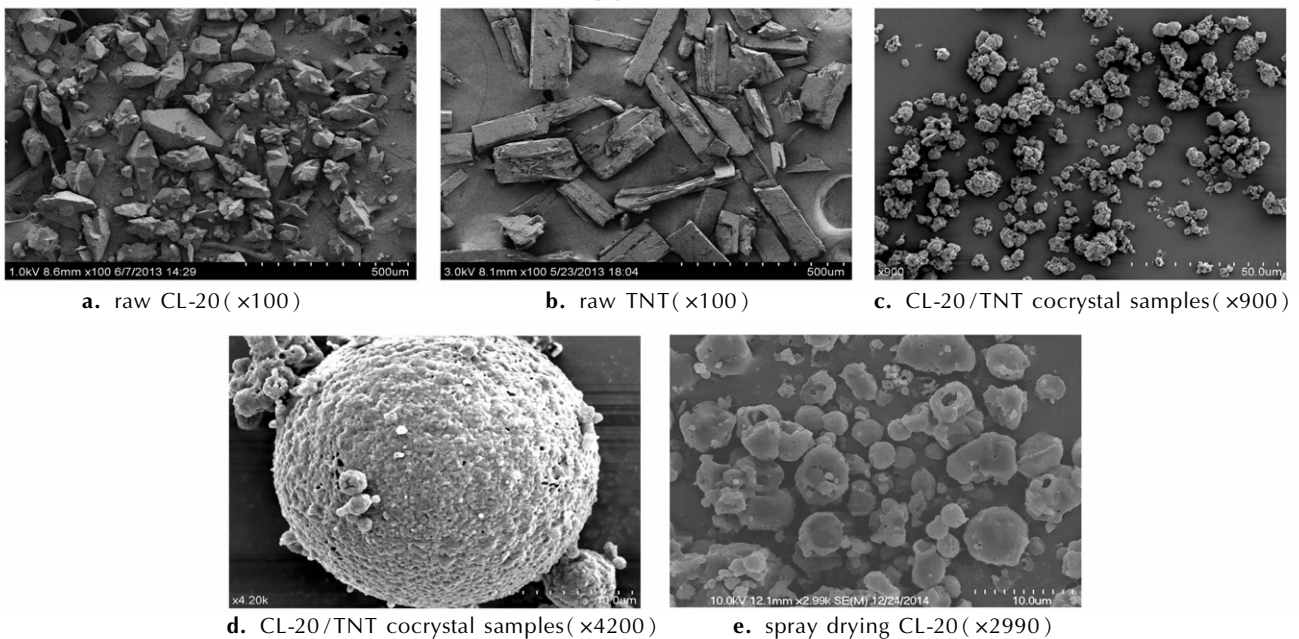


图 1 炸药样品的 SEM 图片

Fig.1 SEM photos of explosive samples

#### 3.2 XRD 测试结果与分析

采用 X 射线衍射对原料 CL-20、原料 TNT、CL-20/TNT 共晶炸药和喷雾干燥制得 CL-20 进行表征。结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,原料 TNT 的主要特征峰的位置在 12.610°, 17.716°, 22.999°, 29.747°, 33.500° 处等;原料 CL-20 的主要特征峰的位置在 12.535°, 13.788°, 15.711°, 16.303°, 25.761°, 27.855°, 28.399°, 30.322° 处等,喷雾干燥制得 CL-20 的主要特征峰的位置在 13.612°, 18.080°, 19.010°, 24.136°, 24.855°, 28.281°, 30.263°, 36.647° 处等,通过 Jade 9 软件和 PDF-2009 数据库分析发现,原料 CL-20 为  $\epsilon$  晶型,喷雾干燥法所制得的 CL-20 为  $\beta$  晶型。说明直接对 CL-20 进行喷雾干燥, $\epsilon$ -CL-20 转晶为  $\beta$ -CL-20。原料 TNT 的特征峰在 CL-20/TNT 共晶

炸药的 XRD 图谱上都有所体现,但是  $\epsilon$ -CL-20 和  $\beta$ -CL-20 的特征峰在其上并未体现。其原因可能为:(1)CL-20/TNT 共晶炸药在共晶晶胞排列过程中由于苯环的稳定性使得 TNT 的结构并未发生改变,而是改变了 CL-20 的晶体结构;(2)仍有 TNT 存在于共晶样品中。

#### 3.3 DSC 测试结果与分析

通过差式扫描量热仪对 CL-20/TNT 共晶炸药和 CL-20/TNT 混合物进行测试,每个样品称取 0.7 mg 放置于铝制坩埚中,坩埚加带孔的铝盖。升温速率 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的情况下从室温升至 320  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  气氛,流速为 30  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。测试结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,CL-20/TNT 混合物与 CL-20/TNT 共晶炸药的 DSC 曲线完全不同,CL-20/TNT 混合物的 DSC 曲线存在两个吸热峰(76.54  $^{\circ}\text{C}$ (TNT 的

熔点)和 130.74 °C) 和一个放热峰 (253.30 °C), 而 CL-20/TNT 共晶炸药的 DSC 曲线存在两个放热峰和一个吸热峰, 吸热峰温为 132.32 °C, 这可能是 CL-20/TNT 共晶炸药的熔点, 比 TNT 的熔点高 55.78 °C, 否定了 XRD 中仍有 TNT 存在于共晶样品中的分析结

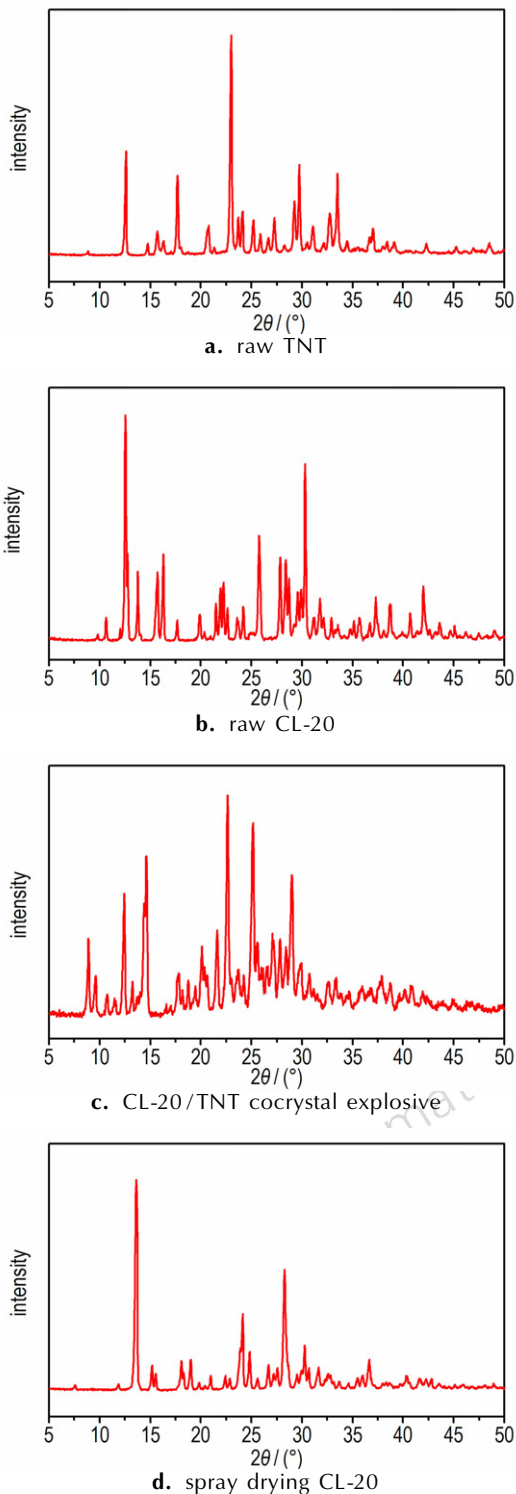


图 2 炸药样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of explosive samples

果, 其放热峰温为 218.98 °C 和 253.15 °C, 与 TNT 的最大分解峰温 320 °C<sup>[17]</sup> 和 CL-20 的最大分解峰温 249 °C<sup>[17]</sup> 完全不同。这进一步说明, 通过喷雾干燥, CL-20 与 TNT 不是简单的混合, 而是形成了 CL-20/TNT 共晶炸药。DSC 的测试结果与 Yang<sup>[4]</sup> 所论述的结果相似。

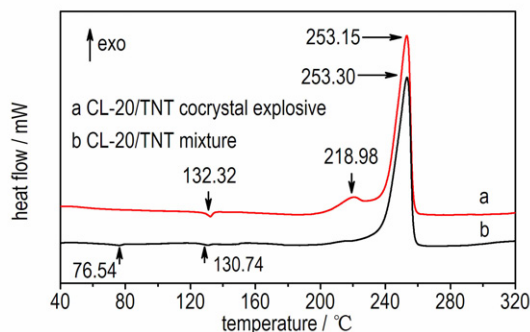


图 3 炸药样品的 DSC 测试曲线

Fig. 3 DSC curves of explosive samples

### 3.4 撞击感度测试结果与分析

按照 GJB-1997《炸药实验方法》方法 601.3<sup>[18]</sup> 的规定测试撞击感度, 药量 (35 ± 1) mg, 落锤质量 (2.500 ± 0.002) kg, 环境温度 10 ~ 35 °C, 相对湿度不大于 80%。

表 1 为原料 CL-20, 原料 TNT, CL-20 和 TNT 摩尔比为 1 : 1 的混合物和超细 CL-20/TNT 共晶炸药的撞击感度测试结果。从表 1 可以看出, CL-20/TNT 共晶炸药的特性落高比原料 CL-20 高出了 36.2 cm, 比 CL-20/TNT 混合物高出了 30.5 cm, 表明超细 CL-20/TNT 共晶炸药具有良好的撞击安全性。

表 1 炸药样品的撞击感度测试结果

Table 1 Impact sensitivity result of explosive samples

| sample                       | $H_{50}$ / cm |
|------------------------------|---------------|
| raw CL-20                    | 13.1          |
| raw TNT                      | 157.2         |
| CL-20/TNT mixture            | 18.8          |
| CL-20/TNT cocystal explosive | 49.3          |

## 4 结论

(1) 采用喷雾干燥法制得粒径小于 1 μm 的超细 CL-20/TNT 共晶炸药, 这些超细 CL-20/TNT 共晶炸药颗粒团聚而成粒径为 1 ~ 10 μm 的微球。

(2) XRD 和 DSC 测试结果分别表明通过对 CL-20

和 TNT 共溶液进行喷雾干燥制得样品不含 CL-20 和 TNT 物相, 从侧面证实了通过喷雾干燥技术可以成功制得 CL-20/TNT 共晶炸药, CL-20/TNT 共晶炸药的 DSC 曲线存在一个吸热峰(132.32 °C)和两个放热峰(218.98 °C 和 253.15 °C), 共晶赋予了 CL-20/TNT 共晶炸药新的热分解特性。

(3) 超细 CL-20/TNT 共晶炸药的特性落高为 49.3 cm, 比原料 CL-20 高 36.2 cm, 撞击安全性能更高。

#### 参考文献:

- [1] Ampleman G, Brousseau P, Thiboutot S, et al. Evaluation of GIM as a greener insensitive melt-cast explosive[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical*, 2012, 11(1): 59–87.
- [2] Ravi P, Badgular D M, Gore G M, et al. Review on melt cast explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393–403.
- [3] Thiboutot S, Brousseau P, Ampleman G, et al. Potential use of CL-20 in TNT/ETPE-based melt cast formulations [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(2): 103–108.
- [4] Yang Z W, Li H Z, Huang H, et al. Preparation and performance of a HNIW/TNT cocrystal explosive[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(4): 495–501.
- [5] 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.
- [6] 曾贵玉, 郁卫飞, 聂福德, 等. 超细炸药粉体性能及其应用研究进展[J]. *含能材料*, 2005, 13(5): 349–353.  
ZENG Gui-yu, YU Wei-fei, NIE Fu-de, et al. Review on properties of ultrafine explosives powder and its application[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 349–353.
- [7] Armstrong R W, Baschung B, Booth D W, et al. Enhanced propellant combustion with nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(2): 253–255.
- [8] Wang J Y, Huang H, Xu W Z, et al. Prefilming twin-fluid nozzle assisted precipitation method for preparing nanocrystalline HNS and its characterization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2–3): 842–847.
- [9] Sivabalan R, Gore G M, Nair U R, et al. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, A139: 199–203.
- [10] Qiu H W, Stepanov V, Di Stasio A R, et al. RDX-based nanocomposite microparticles for significantly reduced shock sensitivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 489–493.
- [11] Qiu H W, Stepanov V, Chou T, et al. Single-step production and formulation of HMX nanocrystals[J]. *Powder Technology*, 2012, 226: 235–238.
- [12] Shi X F, Wang J Y, Li X D, et al. Preparation and characterization of HMX/Estane nanocomposites[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11(3): 433–442.
- [13] An C W, Li H Q, Geng X H, et al. Preparation and properties of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide based nanocomposites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(2): 172–175.
- [14] Alhalaweh A, Velaga S P. Formation of cocrystals from stoichiometric solutions of incongruently saturating systems by spray drying[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(8): 3302–3305.
- [15] Alhalaweh A, Kaialy W, Buckton G, et al. Theophylline cocrystals prepared by spray drying: physicochemical properties and aerosolization performance[J]. *AAPS Pharm Sci Tech*, 2013, 14(1): 265–276.
- [16] 杨宗伟, 张艳丽, 李洪珍, 等. CL-20/TNT 共晶炸药的制备、结构与性能[J]. *含能材料*, 2012, 20(6): 674–679.  
YANG Zong-wei, ZHANG Yan-li, LI Hong-zhen, et al. Preparation, structure and properties of CL-20/TNT cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 674–679.
- [17] 欧育湘, 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 264–270.  
OU Yu-xiang. *Explosive Science* [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006: 264–270.
- [18] 国防科学技术工业委员会. GJB 772A-1997, 炸药试验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版社, 1997: 201–206.

## Preparation and Characterization of Ultrafine CL-20/TNT Cocrystal Explosive by Spray Drying Method

WANG Jing-yu, LI He-qun, AN Chong-wei, GUO Wen-jian

(School of Chemical and Environment Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Ultrafine CL-20/TNT cocrystal explosive was prepared by a spray drying method. Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the particle size and morphology. X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) were utilized to determine whether the cocrystal explosive was prepared. Furthermore, the impact sensitivity of cocrystal explosive was tested. Results show that the prepared samples are not the mix of CL-20 and TNT but rather ultrafine CL-20/TNT cocrystal explosives. The particle size of cocrystal explosives are under 1  $\mu\text{m}$  and they aggregate into many microparticles, which are spherical in shape and 1–10  $\mu\text{m}$  in size. The melting point of ultrafine CL-20/TNT cocrystal explosive is 132.32 °C. The thermal decomposition process can be divided into two stages. The peak temperatures of exothermic decomposition for first and second stage are 218.98 °C and 253.15 °C, respectively. The characteristic height of CL-20/TNT cocrystal explosives is 49.3 cm, which increases by 36.2 cm compared with raw CL-20.

**Key words:** hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); 2,4,6-trinitrotoluene (TNT); cocrystal explosive; spray drying; thermal decomposition; impact sensitivity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.013