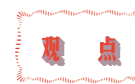


DOI: 10.11943/CJEM2021096

文章编号: 1006-9941(2021)04-0269-03



## CL-20 应用中抑制晶变和降低感度问题的思考

CL-20(六硝基六氮杂异伍兹烷)作为第三代含能材料的典型代表,是当前能量密度最高的单质炸药,可显著提高混合炸药和推进剂的能量。自1987年问世以来,国内外学者倾注了大量精力研究CL-20的晶体特征及应用性能,公布了多个以CL-20为基的混合炸药和推进剂配方,但CL-20自身存在的易晶变、感度高、晶体强度差等固有缺陷,也为解决CL-20应用中的安全性问题带来了挑战。我们围绕CL-20的上述缺陷,针对CL-20混合炸药应用中抑制 $\varepsilon$ -CL-20晶变、降低感度、增强颗粒力学性能等问题,提出了一些观点和建议。

### 一. 复合体系中 $\varepsilon$ -CL-20晶变机理及抑制方法

CL-20是一种多晶型( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\varepsilon$ )化合物,常温常压下 $\varepsilon$ 型密度最大、能量最高、感度最低。但在受热或周围介质诱导作用下, $\varepsilon$ 型易发生晶型转变,转化为密度较小、能量低、安全性差的 $\gamma$ 型。因此,必须找到 $\varepsilon$ -CL-20的晶变机理,并针对性地提出抑制方法。

#### 1. $\varepsilon$ -CL-20晶变规律与机理

$\varepsilon$ -CL-20的晶变受温度、压力、溶剂等诸多因素的影响,过程十分复杂。

首先是 $\varepsilon$ -CL-20在受热过程中的自晶变,本质上是向更高稳定性和更低Gibbs自由能晶型过渡的过程。CL-20的 $\varepsilon$ 与 $\gamma$ 晶型之间存在一个临界转变温度,低于该温度时 $\varepsilon$ 晶型较稳定,不足以克服活化能垒而转变为 $\gamma$ 晶型;而高于该温度时 $\gamma$ 则为稳定晶型。

其次是固液溶解体系的晶变,在 $\varepsilon$ -CL-20应用中所涉及的情况大部分都属于这种,工艺助剂对CL-20有一定溶解性,未完全溶解的 $\varepsilon$ -CL-20表面也存在微溶层,待驱溶或固化后,少量 $\beta$ -CL-20析出。 $\beta$ -CL-20在热刺激作用下迅速转变为 $\gamma$ -CL-20,作为晶种诱导其余 $\varepsilon$ -CL-20晶变。溶解后的 $\varepsilon$ -CL-20所析出的 $\beta$ -CL-20自晶变所需越过的能垒远远低于 $\varepsilon$ -CL-2自晶变,宏观表现为晶变温度降低(Guo X.Y., et al. *Cent. Eur. J. Energ. Mat.*, 2015, 12: 689-702.)。最新的研究表明晶变总是从CL-20表面的缺陷处开始,缺陷与溶解同时作用下,溶解依然起主导作用。该机理同样适用于其它对 $\varepsilon$ -CL-20溶解度更大的体系,诸如熔铸炸药载体、浇注炸药液态粘结剂。

最后,固固不溶体系的晶变没有溶剂作为媒介,只能在固态母相中进行成核和晶体生长,需要克服更高的晶变活化能垒,因此分子极性较小或无极性的不溶组分对CL-20的 $\varepsilon$ 到 $\gamma$ 晶变有一定的抑制作用,可以提高晶变的初始温度和晶变过程的活化能。

#### 2. “内外兼修”式的晶变抑制思路

明确了CL-20的晶变机理分为外部诱导与内部固固晶变两种机理,对CL-20的晶变抑制即可有针对性地进行,目前,主要的手段包括外部缺陷填充与内部“主-客晶体”炸药。

现有的外部缺陷填充技术可在不同程度对CL-20表面进行包覆,例如北京理工大学采用儿茶酚胺类生物活性材料的自聚合反应(Zhang H.L., et al. *Appl. Sci.-Basel* 2020, 10: 2663-3675.),将CL-20的晶变温度提高了约35 °C。此外,包覆层也隔绝了CL-20与外部环境的接触,营造出“绝缘体”效果,减少在炸药制备工艺过程中CL-20被水分、增塑剂、熔铸载体等的溶解,同时也缓冲了该过程的热冲击。事实上,采用不同的材料进行类似研究的工作层出不穷,从原理上均是通过防止CL-20的溶解以及提高晶变的活化能,实现抑制缺陷处晶变的发生以及晶变在CL-20表面的蔓延。

由于CL-20自身在热刺激下也极易发生晶变,消除晶体缺陷因素后,也必须解决晶体内部的稳定性。目前可行的策略是基于CL-20的分子间隙嵌入小分子组分,以稳定晶体结构。相关理论计算与实验均处于起步阶段,中国工程物理研究院和南京理工大学在此方面作出了努力(Xu J.J., et al. *Chem. Commun.*, 2019, 55, 909-912; Wang K. *CrystEngComm*, 2020, 22: 6228.)。以H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O等强氧化性小分子作为内嵌物,得到的“主-客体炸药”不仅晶变的起始温度有所提高,且晶变过程中除最后阶段外,晶变的速率也明显低于ε-CL-20。

经过“内外兼修”式的晶变抑制,CL-20可承受约180 °C左右的高温不发生晶变,该温度基本可满足我国将来需列装的高超声速武器平台的要求。此外,该技术对CL-20的热稳定性、机械感度等也具有一定的积极作用。

## 二. 高品质CL-20结晶及降感

自然结晶的CL-20存在晶体形貌差、表面缺陷多、粒度较小等问题,难以满足浇注、熔铸炸药的应用需求,而ε-CL-20存在晶体生长慢的特点,因此开发相应的晶体生长控制技术,获得高品质的大颗粒CL-20便显得重要。

### 1. 大颗粒高品质CL-20结晶工艺

美国持有大量关于CL-20结晶方法的专利,以获得性能理想的晶体形貌。北京理工大学建立了CL-20在大量溶剂-非溶剂体系中的溶解度模型与结晶动力学方程(Cui C., et al. *J. Chem. Eng. Data*, 2018, 63: 3097-3106.),掌握了400 L/批的稳定重结晶工艺(晶种诱导法、反溶剂快速稀释法、溶剂-反溶剂交替快加法等),并获得了100 μm、100~300 μm、300 μm以上几种规格的大颗粒高品质CL-20。产品圆度值高,形貌由纺锤形优化为近似椭圆形,机械感度低,撞击感度较原料降低64%,摩擦感度降低68%。

一般而言,对于工艺过程中不存在明显热冲击和溶剂作用的压装炸药,高品质CL-20或经过颗粒增强的CL-20即可胜任。然而,针对浇注、熔铸炸药工艺过程中的热冲击,机械剪切,液态酯类、硝基化合物的溶解等问题,CL-20还需经过一定的预处理方能安全使用。

### 2. CL-20降感方法

虽然包覆降感在含能材料领域似乎是“老生常谈”般的处理方法,但既要使炸药敏感性降低,又不能使性能大幅下降却并不容易实现。尤其是CL-20这类敏感性较高的单质炸药,包覆物的量小起不到理想的作用,量大则使能量干脆下探到HMX的水平。最新的研究采用了“核-壳-壳”双层结构,“外软内硬”的材料使

CL-20 在受机械冲击时具有较低的模量和较高的强度,起到“力缓冲作用”,以维持颗粒的完整性;同时,低熔点的内层材料在其受到热冲击时发生相变,起到“热缓冲作用”。经过包覆的颗粒机械感度下降至  $\epsilon$ -CL-20 的一半,热分解温度提高约 5 °C

### 三. CL-20 基复合含能材料配方设计原则

下图展示了 CL-20 的预处理流程,从原料的重结晶制备高品质 CL-20,再到“内外兼修”晶变抑制,最后获得“核-壳-壳”结构的 CL-20 复合粒子,有效地解决 CL-20 形貌差、易晶变、感度高等系列问题,为实现 CL-20 在混合炸药、固体推进剂等复合含能材料领域的应用奠定了坚实的理论与技术基础。



在此基础上提出了 CL-20 基复合含能材料配方设计原则

#### 1. 抑制晶变原则

- ①原料层面:改善晶体品质,提高自晶变温度;
- ②配方设计:不使用对 CL-20 有溶解性的粘结剂体系组分;
- ③工艺层面:使用对 CL-20 有溶解性的工艺助剂,应保证溶解比例不大于 1‰,若难以保证溶解比例不大于 1‰,则应对 CL-20 进行防溶解处理。

#### 2. 炸药不晶变检验原则

- ①100 °C/48 h 不晶变检验:在真空安定性试验的条件下,增加不晶变要求;
- ②71 °C/84 h 温度交变不晶变检验:在温度交变试验条件下增加不晶变要求;
- ③飞行环境耐热要求下不晶变检验:若飞行环境温度大于 100 °C,则应该在其耐热要求的条件下进行不晶变检验,以保证着靶安定性。

焦清介, 欧亚鹏

北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室

e-mail: jqj@bit.edu.cn e-mail: ouyapeng@126.com