

文章编号: 1006-9941(2012)02-0248-08

## CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究进展

徐金江<sup>1,2</sup>, 孙杰<sup>1</sup>, 周克恩<sup>2</sup>, 李洪珍<sup>1</sup>, 舒远杰<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院研究生部, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 介绍了不同晶型六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20) (包括 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\varepsilon$ -及 $\zeta$ -)的结构、热稳定性及性能。综述了CL-20的重结晶方法(包括溶剂-非溶剂法和溶剂挥发法)以及在溶液中的晶型转变。认为: $\varepsilon$ -CL-20最有应用价值,不能直接合成,它需通过重结晶得到,但结晶时的晶型转变会降低 $\varepsilon$ -CL-20晶型的纯度,从而影响爆轰性能。讨论了溶剂和温度对CL-20晶型转变的影响。根据Ostwald规则,从热力学和动力学角度解释了CL-20的晶型转变过程。指出了现有研究的不足,提出了通过控制CL-20的晶型转变路径、优化重结晶条件,以获得晶型纯度高的 $\varepsilon$ -CL-20的新思路。

**关键词:** 物理化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 重结晶; 多晶型现象; Ostwald规则; 晶型转变

**中图分类号:** TJ55; TQ560.7; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.023

### 1 引言

多晶型现象<sup>[1]</sup>是炸药研究的一个重要方面,不同晶型炸药的性质各有差异(如感度、爆轰性能等),而这些性质对炸药的应用非常重要,因此研究多晶型炸药的性质及其重结晶具有重要意义。六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)作为现有能量最高的单质炸药已被广泛研究<sup>[2-4]</sup>,但高成本和高感度限制了其广泛应用。CL-20在常温常压下稳定存在 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -及 $\varepsilon$ -四种晶型,其中 $\varepsilon$ -CL-20的密度最大<sup>[5]</sup>,约为 $2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,热稳定性最好,感度也最低,在武器装备中应用的均为 $\varepsilon$ -CL-20。而通常硝解制得的是 $\alpha$ -CL-20或 $\gamma$ -CL-20或二者的混合物<sup>[6-7]</sup>,需通过转晶才能得到 $\varepsilon$ -CL-20,一般采用的是溶剂重结晶法<sup>[8]</sup>。但该法得到的 $\varepsilon$ -CL-20仍含有少量其它晶型(如 $\alpha$ -、 $\beta$ -或 $\gamma$ -),使CL-20的密度降低,感度增加,由此也会影响炸药的爆轰性能<sup>[9]</sup>。因此,需要优化重结晶条件,以提高 $\varepsilon$ -CL-20的晶型纯度。此外,当CL-20炸药与溶剂接触或环境条件(温度或压力)改变时,也可导致晶型转变而降低密度,使炸药体积膨胀并产生裂纹,该

缺陷裂纹可作为爆炸热点并敏化炸药,降低炸药的安全性及安定性<sup>[10-11]</sup>。

因此,考察CL-20的重结晶条件,控制晶型转变过程,不仅可以制得晶型纯度较高的 $\varepsilon$ -CL-20,提高炸药的密度;还有助于改善CL-20的晶体质量,获得近似球形晶体,以降低感度,使其具有更广泛的应用<sup>[12]</sup>。而目前,关于CL-20的研究大多集中在改进合成方法、获得所需晶体和探索热分解机理等方面,为了掌握CL-20的晶型转变机理并制备晶型纯度较高的 $\varepsilon$ -CL-20,本文主要对CL-20的各种晶型、重结晶方法及晶型转变研究进展进行了综述。

### 2 CL-20的多晶型现象

#### 2.1 CL-20各种晶型及结构

CL-20是一种具有笼形结构的高能硝胺化合物,六个桥氮原子上各有一个硝基,不同的硝基取向、晶格堆积方式使其具有多种晶型,主要为 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\varepsilon$ -及 $\zeta$ -,晶体学数据及分子构型如表1所示<sup>[7,13,16]</sup>。从分子构型来看, $\alpha$ -和 $\gamma$ -晶型属于非对称结构,而 $\beta$ -、 $\varepsilon$ -和 $\zeta$ -晶型为对称结构。CL-20分子内原子位置对称与否,会影响分子电荷密度分布,造成表现的晶体偶极矩不同。 $\alpha$ -和 $\gamma$ -CL-20具有相同的分子构型,只是晶胞的堆积方式不同而已,通常制得的 $\alpha$ -CL-20为含 $\text{H}_2\text{O}$ 加合物,其中 $\text{H}_2\text{O}$ 能稳定 $\alpha$ -CL-20且在晶胞空腔的占据率为17%~50%。将 $\alpha$ -CL-20加热到100℃数小时即可脱水得到无水 $\alpha$ -CL-20,但该无水 $\alpha$ -晶体不能

收稿日期: 2011-06-20; 修回日期: 2011-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助(10979037)

作者简介: 徐金江(1986-),男,硕士研究生,从事含能材料晶体研究。e-mail: xjxujinjiang@126.com

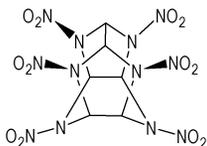
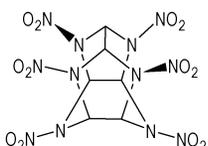
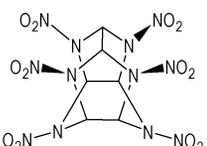
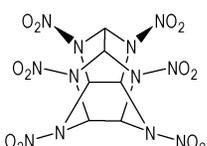
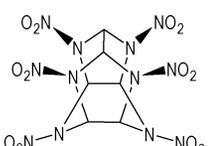
通讯联系人: 舒远杰(1969-),男,博士,研究员,主要从事含能材料制备与性能的实验和理论研究。e-mail: syjfree@sina.com

直接合成。用 DSC 研究  $\alpha$ -CL-20 的热稳定性时发现<sup>[14]</sup>, 在接近其分解温度时有  $\delta$ -CL-20 存在, 但该晶体极不稳定, 还未成功分离和鉴定结构。 $\gamma$ -CL-20 在高于 0.7 MPa 压力下缓慢转变为  $\zeta$ -CL-20<sup>[15]</sup>, 该  $\zeta$ -晶

体在常温常压下不稳定, 但已成功测定其在高压下的结构<sup>[16]</sup>。根据不同晶型 CL-20 结构的差异性, 可用 X 射线衍射 (XRD) 或红外光谱 (FTIR) 鉴定 CL-20 的晶型, 并且通过特征峰的拟合计算进行相的定量分析。

表 1 CL-20 五种晶型的一些性质<sup>[7,13,16]</sup>

Table 1 Some properties of the five polymorphs of CL-20

compound	$\alpha$ -CL-20 · 1/2H <sub>2</sub> O	$\beta$ -CL-20	$\gamma$ -CL-20	$\varepsilon$ -CL-20	$\zeta$ -CL-20
space group	Pbca	Pb2 <sub>1</sub> a	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
cell parameters	orthorhombic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
	$a = 0.94852$	$a = 0.96762$	$a = 1.32313$	$a = 0.88522$	$a = 1.25890$
	$b = 1.32253$	$b = 1.30064$	$b = 0.81702$	$b = 1.25563$	$b = 0.77220$
	$c = 2.36733$	$c = 1.16494$	$c = 1.48763$	$c = 1.33863$	$c = 1.41260$
volume/nm <sup>3</sup>	2.96952	1.46598	1.51888	1.42414	1.27910
Z	8	4	4	4	4
molecular structure					

Note: The experiment conditions of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\varepsilon$ -CL-20 is at room temperature and room pressure, of  $\zeta$ -CL-20 is at room temperature and high pressure ( $p = 3.305$  GPa). Z is number of molecular in a unit cell.

## 2.2 CL-20 各种晶型的稳定性

CL-20 重结晶时的晶型转变过程与不同晶型 CL-20 的热稳定性有密切关联, 热稳定性越高的晶型在重结晶时越容易形成。通常 Gibbs 自由能越大的晶型, 其热稳定性越低。若两种晶型在某温度下具有相同的 Gibbs 自由能, 则其热稳定性相同, 该温度称为晶型转变的临界点<sup>[17]</sup>。

Kholod 等<sup>[18]</sup> 用密度泛函理论研究不同构型 CL-20 分子的稳定性及转变机理发现, 不同构型间转变的活化能很低且较接近, 为  $5.0 \sim 16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, CL-20 分子发生构型转变所需的能量较少, 而由此形成的不同晶型 CL-20 的转变能垒也较低, 导致 CL-20 在重结晶时易发生晶型转变。

Foltz 等<sup>[13]</sup> 根据溶解速率、Russell 等<sup>[15]</sup> 基于 DSC 方法以及 Sorescu 等<sup>[19]</sup> 从晶格能角度分别考察了不同晶型 CL-20 的稳定性, 不同的研究方法得到的稳定性顺序不一致, 分别为  $\varepsilon \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ -(有水)  $> \beta$ -,  $\alpha$ -(有水)  $> \varepsilon \rightarrow \alpha$ -(无水)  $> \beta \rightarrow \gamma$ -和  $\varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ -。其原因是 Foltz 等考察的是 CL-20 在溶剂中溶解的热力学稳定性, 而 Russell 等研究的是固相 CL-20 在加热条件下的热稳定性, 即这两种测试方法研究的稳定性的概念不一样, 也说明了 CL-20 晶型转变及稳定性的复杂

性。在上述不同的稳定性顺序中, 无水时  $\varepsilon$ -晶型都是最稳定的。但在常压下将 CL-20 固体不断加热时,  $\alpha$ -、 $\beta$ -和  $\varepsilon$ -CL-20 均可转变为  $\gamma$ -CL-20<sup>[15]</sup>, 即高温时  $\gamma$ -CL-20 变为稳定晶型, 说明不同晶型 CL-20 的稳定性顺序与温度有关。

## 2.3 CL-20 各种晶型的物化性能

CL-20 与很多常用的炸药和粘结剂 (如黑索今 (RDX)、奥克托今 (HMX)、太安 (PETN)、硝酸酯、异氰酸酯及聚叠氮缩水甘油醚 (GAP)) 相容, 与碱、胺及碱金属氰化物 (如 NaCN) 不相容。CL-20 的笼形结构使其具有一些优异的性能, 这些性能 (如燃烧热、爆速、爆压、氧平衡) 在很多方面优于 HMX, 具体见表 2<sup>[20-23]</sup>。其中,  $\varepsilon$ -CL-20 的性能最为优异, 以圆筒试验及钽板实验测得的能量输出,  $\varepsilon$ -CL-20 比 HMX 高约 14%。预计 CL-20 在固体推进剂、混合炸药及发射药等技术领域具有广阔的应用前景, 它的应用将会提升传统武器的性能。表 2 显示, 不同晶型 CL-20 的特性落高值大小顺序为  $\varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha \cdot \text{H}_2\text{O}$ -, 尽管  $\alpha$ -CL-20 的特性落高值较低, 但不能肯定它的撞击感度就比其它晶型高, 因为 CL-20 的撞击感度还与其粒度、粒度分布及晶体形貌 (圆角还是棱角) 有关。

表 2 CL-20 与 HMX 的性能对比<sup>[20-23]</sup>

Table 2 Performance of CL-20 and HMX

explosive	$\epsilon$ -CL-20	$\beta$ -CL-20	$\alpha$ -CL-20	$\gamma$ -CL-20	$\beta$ -HMX
density/g · cm <sup>-3</sup>	2.044	1.985	1.981	1.916	1.903
heat of burning/MJ · mol <sup>-1</sup>	-3.596	-3.649	-	-	-2.767
heat of formation/kJ · mol <sup>-1</sup>	+377.4	+431.0	-	-	+74.05
detonation velocity/m · s <sup>-1</sup>	9660	9380	-	-	9100
detonation pressure/GPa	45.6	42.8	-	-	39.50
impact sensitivity/cm	26.8	24.2	20.7	24.9	29
oxygen balance/%	-10.95	-10.95	-10.95	-10.95	-21.61

CL-20 是 HMX 的理想替代物,但它的机械感度略高于 HMX,经过降感处理后方可满足安全使用的要求。影响 CL-20 感度的因素主要有化学纯度、所含杂质的性质、晶型纯度以及结晶质量,因此重结晶是降低 CL-20 感度、提高性能的有效方法。

### 3 CL-20 的重结晶及晶型转变研究现状

#### 3.1 CL-20 重结晶的方法

CL-20 易溶解于含羰基的溶剂如丙酮、乙酸乙酯、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 等; 在不含羰基的醇、醚、硝基烷烃中溶解度较小; 不溶于烃、卤代烃及水<sup>[24-25]</sup>。因此,可用于重结晶 CL-20 的方法有溶剂-非溶剂法、溶剂蒸发法; 但不适宜用降温法,因为 CL-20 在酯、酮等溶剂中的溶解度随温度变化不明显。

##### 3.1.1 溶剂-非溶剂法

溶剂-非溶剂法重结晶 CL-20 时,通常对 CL-20 的溶解度大于 20% 的溶剂可作为良溶剂,而小于 5% 的可作为非溶剂,并要求良溶剂与非溶剂易于混合、有较好的相容性。

常用的方法<sup>[6]</sup>是将 CL-20 溶于乙酸乙酯中,缓慢滴加非溶剂氯仿形成过饱和溶液,结晶得到  $\epsilon$ -CL-20。该方法的重复性好,易得到目标晶型; 但制得的晶体缺陷多如孔隙、孪晶等,并且氯仿对环境的污染大,在与乙酸乙酯混合后难以分离,回收困难。

Johnston 等<sup>[26]</sup>以乙酸乙酯为溶剂,选择无氯的非溶剂如烷烃、芳香烃等进行重结晶,考察了非溶剂加入量对 CL-20 晶体析出量的影响,结果如图 1 所示。溶剂与非溶剂体积比一般为 1:3~1:5,并且加入的非溶剂量越大,析出的  $\epsilon$ -晶型晶体越多。选用己烷、氯仿等非溶剂得到的 CL-20 晶体量明显比用甲苯、二甲苯的多,这可能是由溶剂与非溶剂的互溶程度不同引起的。

使用重结晶提高  $\epsilon$ -CL-20 晶型纯度,可同时加入

少量添加剂,以改善 CL-20 晶体质量。陈华雄等<sup>[27]</sup>使用溶剂-非溶剂法通过加入晶体生长控制剂(分子具有羟基或羧基或氨基,如马来酸、季戊四醇、氨基乙酸等)制得球形化(多面体形) $\epsilon$ -CL-20 晶体,该晶体的撞击感度略有降低(特性落高值  $H_{50}$  为 26~52 cm),高效液相色谱测定化学纯度为 98%~99%。

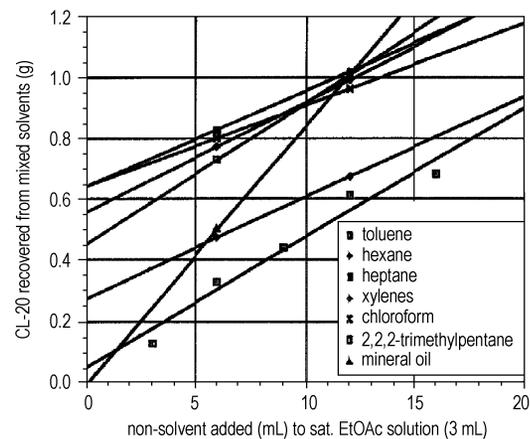
图 1 非溶剂加入量与 CL-20 晶体析出量的关系<sup>[26]</sup>

Fig. 1 Relationship of non-solvent addition (mL) and the amount of CL-20 recovered

将超声与溶剂-非溶剂法结合,可制得细颗粒的 CL-20 晶体,以满足某些推进剂的高燃速要求<sup>[28]</sup>。但超声在改变 CL-20 晶体尺寸的同时,也影响了 CL-20 的晶型。Sivabalan 等<sup>[29]</sup>在乙酸乙酯/正庚烷体系中,超声作用下重结晶 CL-20。与无超声的方法对比,该方法制得的 CL-20 晶体具有钝感、颗粒小( $(5 \pm 1) \mu\text{m}$ )、尺寸分布窄的特点。但该研究人员并没有给出所制得的 CL-20 晶体的晶型,其晶体的形貌是类似菱形的薄片晶体。而据文献报道<sup>[30-33]</sup>, $\epsilon$ -CL-20 是纺锤形或多面体形的密实晶体, $\beta$ -CL-20 是针状或枫叶形的类片状晶体。因此单从晶体形貌判断,Sivabalan 等制得的 CL-20 晶体很可能不是  $\epsilon$ -晶型,而是  $\beta$ -晶型。

溶剂-非溶剂法重结晶 CL-20 安全可靠,已得到广泛应用,但混合溶剂的处理提高了成本。在溶剂体系中严格要求不能含水,否则将有  $\alpha$ -CL-20 形成,会降低 CL-20 的晶型纯度。

### 3.1.2 溶剂蒸发法

溶剂蒸发法要求所使用的溶剂具有较高的蒸气压、容易挥发,用该方法重结晶 CL-20 时,一般以酯或酮为溶剂。但通常 CL-20 在这类溶剂中有很大的溶解度,如果再蒸发部分溶剂,CL-20 溶液将变得粘稠,有可能导致晶体缺陷增多并发生团聚。为解决此问题,通常是再加入适量非溶剂或增塑剂等。

Lee 等<sup>[34]</sup>以乙酸乙酯为溶剂研究了 CL-20 在 25 ~ 70 °C 下蒸发结晶时晶体密度的变化情况发现,蒸发速率或 CL-20 起始浓度越大,晶体生长越快,形成的晶体孔隙也越多,导致  $\varepsilon$ -CL-20 晶体密度降低;而温度升高时,则阻碍了 CL-20 分子堆积,延缓了晶体生长,从而有利于提高晶体密度。在高蒸发速率和较高温度下重结晶 CL-20 时,趋向于得到  $\beta$ -晶型。说明通过控制动力学条件,可得到亚稳晶型晶体。

Bescond 等<sup>[35]</sup>以酯或酮为溶剂溶解 CL-20,加入芳香烃等非溶剂形成饱和溶液,再加入  $\varepsilon$ -CL-20 晶种并将溶剂缓慢蒸发(要求溶剂的挥发性比非溶剂大)后,可获得 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  的晶体。该方法晶体析出率高,但蒸发的溶剂易对环境造成污染。Snderson 等<sup>[36]</sup>也采用了相同的方法,只是将非溶剂换成了硝酸酯(如硝化甘油、硝化三乙二醇,硝化丁三醇等),蒸发结晶后再用非溶剂冲洗,得到了形貌单一的  $\varepsilon$ -CL-20。

溶剂蒸发法工艺简单、易与其它重结晶方法联用;但结晶点难以确定,晶体的尺寸也较难控制,因此较少采用该方法对 CL-20 进行重结晶,相关的文献报道也不多。此外,蒸发溶剂需要较高的温度,CL-20 在重结晶时分解会加剧,导致晶体纯度不高。

### 3.2 CL-20 晶型转变的理论解释

使用上述方法重结晶 CL-20 时发现,通常最先形成的是亚稳晶型,而后再逐渐转变为稳定晶型,该现象与 Ostwald 规则相符合。1897 年 Wilhelm Ostwald 发现处于热力学不稳定状态的体系,在向其稳定态过渡时,有时不是直接过渡到最稳定的状态(即自由能最低的状态),而是过渡到其自由能降低较小的中间状态,这一现象称为 Ostwald 规则<sup>[37]</sup>(Ostwald's rule of stages)。根据该规则,从热力学与动力学相结合角度,可解释 CL-20 的晶型转变过程<sup>[38]</sup>。

CL-20 的重结晶过程包括一个溶液转晶过程。在

热力学上,倾向于形成自由能最低、最稳定的  $\varepsilon$ -晶型;但在动力学上,起始时亚稳晶核(如  $\beta$ -晶型)的形成及生长速率比  $\varepsilon$ -稳定晶型快得多,使得溶液中首先析出亚稳晶型并降到该晶型的饱和浓度。随着结晶的进行, $\varepsilon$ -晶核开始长大导致溶液的浓度降低,使得亚稳态晶体逐渐溶解,而稳定态晶体不断生长,最终得到热力学上最稳定的  $\varepsilon$ -晶型。该过程称为溶剂介导相变<sup>[39-40]</sup>(solvent-mediated phase transition, SMPT),可用图 2 来表示。在不同的溶剂体系中,若稳定晶型的生长速率大于亚稳晶型的溶解速率,则为亚稳态溶解控制;反之,则为稳定态生长控制。

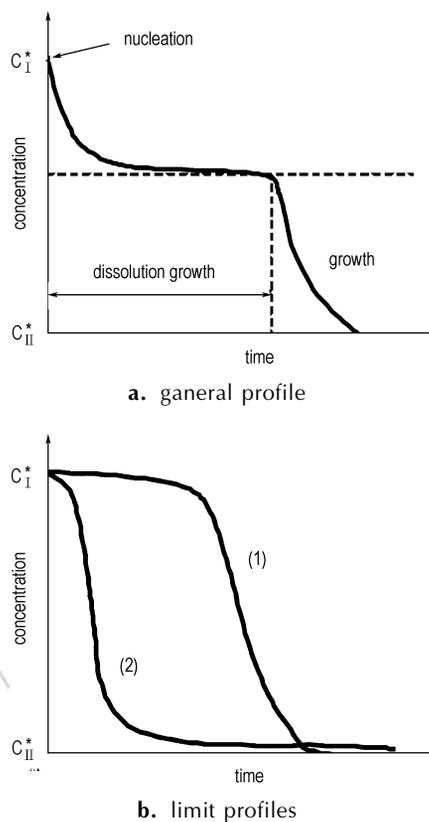


图 2 溶液中晶型转变时浓度随时间变化情况<sup>[39]</sup>

Fig. 2 Concentration vs time during a polymorphic transition in solution

$C_I^*$  and  $C_{II}^*$  are the solubilities of the two phases, (a) general profile and (b) limit profiles; curve (1) transformation is controlled by growth of the stable form (II) and curve (2) transformation is controlled by dissolution of the metastable form (I)

Kim 等<sup>[41]</sup>将溶解了 CL-20 的乙酸乙酯快速倾入氯仿中,立即析出晶体,用 FTIR 表征确定为  $\beta$ -晶型,将该溶液继续搅拌结晶,而后得到  $\varepsilon$ -晶型。测得  $\beta$ -、 $\varepsilon$ -CL-20 室温下在该溶剂体系中的溶解度为:

$C_{\beta} > C_{\varepsilon}$ , 确认  $\varepsilon$ -为稳定晶型而  $\beta$ -为亚稳晶型, 该结果与 Ostwald 规则一致。若将  $\beta$ -晶型从溶液中滤出并置于室温空气中, 则不会发生晶型转变。说明此晶型转变的机理是溶剂介导相变 (SMPT) 机理, 晶型转变的驱动力是由  $\beta$ -和  $\varepsilon$ -晶型在溶剂中的溶解度差产生的, 该差值越小时,  $\beta$ -晶型向  $\varepsilon$ -晶型转变的速率越慢。

用 Ostwald 规则和 SMPT 机理能较好地解释 CL-20 在重结晶时的晶型转变行为, 但这只是定性描述。若能在动力学上定量确定 CL-20 的晶型转变速率, 在热力学上准确测定 CL-20 晶型转变的吸热或放热量, 则有助于研究 CL-20 晶型转变过程的机理和控制。

### 3.3 CL-20 晶型转变的影响因素

#### 3.3.1 溶剂

溶剂是晶体生长的介质, 溶剂与 CL-20 的相互作用决定了 CL-20 在溶液中的存在状态, 并对 CL-20 晶体生长行为和晶型转变具有重要影响<sup>[42-43]</sup>。溶剂的极性、介电常数、质子化作用等是影响 CL-20 重结晶过程中晶型转变的内在因素。

金韶华等<sup>[44-45]</sup>认为溶剂的偶极矩对 CL-20 的晶型转变有重要影响, 特别是对 CL-20 晶核形成有重要作用。常温下不加晶种时, 以乙酸乙酯或丙酮为溶剂, 采用偶极矩小的非溶剂如环己烷、甲苯等重结晶, 均可使 CL-20 以  $\varepsilon$ -晶型析出; 反之, 采用偶极矩大的非溶剂如水、乙醇、丙三醇、氯仿等重结晶, 则以其它晶型析出。溶剂的偶极矩可归因于溶剂效应, 较大偶极矩的溶剂, 诱导 CL-20 晶核向非对称结构的  $\alpha$ -或  $\gamma$ -晶型结晶; 而较小偶极矩的溶剂, 则趋向于得到结构对称性较大的  $\varepsilon$ -晶型晶体。刘进全等<sup>[46-47]</sup>研究了  $\varepsilon$ -CL-20 在不同偶极矩溶剂中, 于 70 °C、80 °C、90 °C 下的晶型稳定性, 得出了相同的结论, 小偶极矩溶剂有利于  $\varepsilon$ -晶型的稳定。

宋振伟等<sup>[48]</sup>将  $\varepsilon$ -CL-20 置于不同溶剂中溶解, 室温下自然挥发结晶, 发现在丙酮、丙酮/乙醇 (体积比 1:1)、丙酮/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (体积比 2:1) 中转变为  $\alpha$ -晶型, 而在乙酸乙酯中转变为  $\beta$ -晶型。该研究人员认为溶解度小的溶剂对  $\varepsilon$ -晶型有稳定作用, 混合溶剂体系中晶型转变与溶剂体积比有关, 并且偶极矩小的溶剂有利于  $\varepsilon$ -晶型的形成。但是该研究人员仅从溶剂性质角度考虑晶型的变化, 是不充分的。笔者认为得到的  $\alpha$ -CL-20 是由丙酮中含有杂质水导致的, 若将溶剂中的水分除尽, 则不会出现  $\alpha$ -晶型; 而  $\beta$ -CL-20 的出现可能与乙酸乙酯的挥发速率和结晶时间有关, 若挥发

越慢、结晶时间越长, 则起始析出的  $\beta$ -晶型就会逐渐转变为  $\varepsilon$ -晶型。

因此, 溶剂的性质在一定程度上影响了 CL-20 分子在溶液中的存在状态, 但并不能单独作为控制晶型转变的依据。如果在某重结晶体系中, 控制 CL-20 的浓度, 恰好使  $\varepsilon$ -晶型是过饱和, 而  $\beta$ -晶型是不饱和, 则溶剂对这两种晶型的相对成核速率没有影响, 溶液中只有  $\varepsilon$ -晶型析出, 也就不会发生晶型转变。

此外, 部分溶剂在重结晶时参与了 CL-20 晶体的形成, 析出溶剂加合物晶体<sup>[49-50]</sup>, 如水、二甲亚砜、DMF、二氧六环、环丁砜、 $\gamma$ -丁内酯、六甲基磷酰三胺。这种溶剂加合物晶体一旦析出, 在重结晶溶液中很难再发生晶型转变, 以至于不能得到  $\varepsilon$ -CL-20 晶体。故要得到晶型纯度较高的  $\varepsilon$ -CL-20 晶体, 应避免使用此类溶剂。

#### 3.3.2 温度

温度不仅影响 CL-20 在溶液中的过饱和度和晶体生长速率, 还影响 CL-20 的稳定性<sup>[51]</sup>。升高温度, 不同晶型 CL-20 晶体的 Gibbs 自由能变化程度不同, 有可能使得原来稳定的晶型, 在高于某温度点时变为亚稳晶型, 从而改变晶型转变的路径<sup>[52-53]</sup>。

Foltz 等<sup>[13-14]</sup>研究了  $\varepsilon$ -CL-20 在甲苯、二甲苯等溶剂中加热时的晶型转变行为发现, 温度越高, 越有利于  $\gamma$ -晶型的形成。该研究人员认为  $\varepsilon$ -与  $\gamma$ -晶型存在相互转变临界温度为 (64 ± 1) °C, 高于 64 °C 时,  $\gamma$ -CL-20 由亚稳晶型变为稳定晶型, 而  $\varepsilon$ -CL-20 反之。Holtz 等<sup>[24]</sup>在室温 ~ 74 °C 测定  $\varepsilon$ -CL-20 于酯、醚、烃等溶剂中的溶解度时也发现了  $\varepsilon$ -晶型向  $\gamma$ -晶型转变的现象, 说明  $\gamma$ -晶型的形成与温度有关。

然而, Hamilton 等<sup>[54-55]</sup>结合溶剂-非溶剂法与溶剂蒸发法, 将 CL-20 溶解于乙酸乙酯中, 加入溶解度较低的溶剂 (如甲酸苄酯、乙酸苄酯等) 并滴加少量辅助非溶剂如环烷烃油或石蜡油, 再将该饱和溶液加热到 60 °C 以上 (如 71 ~ 94 °C), 并加入  $\varepsilon$ -晶种, 缓慢蒸出乙酸乙酯, 使得  $\varepsilon$ -CL-20 晶体在非溶剂环境中析出。该法获得的  $\varepsilon$ -晶型的纯度较高, 晶体密度为 2.034 ~ 2.036 g · cm<sup>-3</sup>。

根据 Foltz 等的研究结果, Hamilton 等制得的晶体应是  $\gamma$ -晶型, 但却得到较好质量的  $\varepsilon$ -晶型。说明晶型转变临界温度还与 CL-20 所处的溶剂氛围有关。某些非溶剂与 CL-20 分子的作用, 使得  $\varepsilon$ -晶型向  $\gamma$ -晶型转变的能垒升高或降低, 导致  $\varepsilon$ -晶型的稳定温度范围发生改变。

不同晶型 CL-20 的形成与温度和溶剂性质有关,体现了 CL-20 晶型转变过程的复杂性。因此,对于不同的重结晶体系,晶型转变临界温度并不都是 64 °C,需将温度与溶剂等因素综合考虑,以准确控制 CL-20 的晶型转变路径。

### 3.3.3 其它因素

重结晶时为了控制 CL-20 的晶型转变过程,除了考察溶剂和温度的影响,还要研究溶剂/非溶剂比例、非溶剂滴加速率、晶种、搅拌方式等因素的作用<sup>[56-58]</sup>。非溶剂量越大,CL-20 在重结晶溶液中的溶解度越小,优先析出的亚稳晶型的再溶解以及稳定晶型的生长将变缓,从而影响晶型的转变速率。非溶剂滴加速率越快,CL-20 溶液的过饱和度增加速率也越快,在动力学上越有利于获得亚稳晶型。加入晶种,可诱导 CL-20 晶体以目标晶型析出。若 CL-20 原料未完全溶解就进行重结晶,极有可能直接得到该原料晶型,而不是稳定的  $\epsilon$ -CL-20。快速搅拌可加速溶质在溶液中的活动性,促使亚稳晶型的溶解,从而有利于稳定晶型的生长。因此,探索晶型转变与各因素的内在关系,寻求最佳的重结晶条件,可制得高晶型纯度、高结晶质量的  $\epsilon$ -CL-20。

## 4 结论与展望

CL-20 是现有能量最高的单质炸药,具有多种晶型,在重结晶时不易得到单一晶型晶体。 $\epsilon$ -CL-20 中混入的  $\alpha$ -、 $\beta$ -或  $\gamma$ -晶型,都会在一定程度上降低 CL-20 的密度、增加感度,限制 CL-20 的广泛使用。CL-20 主要的重结晶方法有溶剂-非溶剂法、溶剂蒸发法,通过优化结晶工艺,选择合适的重结晶条件,可提高  $\epsilon$ -CL-20 晶型纯度、改善晶体质量、从而降低感度并提高性能。但 CL-20 晶型转变的影响因素较多,且具复杂性,溶剂、温度、过饱和度等都会影响 CL-20 的晶型转变行为。现有的文献报道都未能准确充分地阐述各因素对晶型转变的影响,并且对重结晶过程中的晶型转变路径还未见详细的研究。此外,CL-20 重结晶时的晶型转变机理还不是很清楚。

因此,研究 CL-20 重结晶时的晶型转变行为,可从以下几个方面着手:(1) 使用不同的溶剂体系重结晶 CL-20,并结合温度等因素,考察晶型的转变过程;(2) 使用 Ostwald 规则和 SMPT 机理解释晶型转变行为,并从热力学和动力学角度,定量地测定晶型转变时的热量变化和晶体生长速率;(3) 从理论上模拟计算 CL-20 晶型转变的路径及能量变化,并与实验结果对

比;(4) 控制 CL-20 的晶型转变路径,制备晶型纯度较高的  $\epsilon$ -CL-20 晶体,并结合控制 CL-20 的形貌、改善晶体质量,从而降低 CL-20 感度并提高性能。

### 参考文献:

- [1] Bernstein J. Polymorphism in Molecular Crystals[M]. Oxford: Oxford University Press, 2002: 275-296.
- [2] 欧育湘,刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 157-176.  
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. High Energy Density Compounds [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005: 157-176.
- [3] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations (review) [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2005, 41(2): 121-132.
- [4] 曾贵玉,聂福德,刘晓东,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的研究进展[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 130-134.  
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Xiao-dong, et al. The development of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 130-134.
- [5] Hoffman D M. Voids and density distributions in 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) prepared under various conditions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 194-200.
- [6] Nielsen A T. Caged polynitramine compound: US 5693794 [P], 1997.
- [7] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.
- [8] 欧育湘,刘进全,孟征,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷转晶工艺最新研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 124-127.  
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, MENG Zheng, et al. Recent development on crystal transition technology of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 124-127.
- [9] Bellamy A J. A simple method for the purification of crude hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW or CL-20) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(3): 145-152.
- [10] Geetha M, Nair U R, Sarwade D B, et al. Studies on CL-20: The most powerful high energy material [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 73(3): 913-922.
- [11] Golovina N I, Utenyshev A N, Bozhenko K V, et al. The energy parameters of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane polymorphs and their phase transitions [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 83(7): 1153-1159.
- [12] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(1): 1-15.
- [13] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part I [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(1): 19-25.
- [14] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part II [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(3): 133-144.

- [15] Russell T P, Miller P J. High-pressure phase transition in  $\gamma$ -hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(13): 5509–5512.
- [16] Millar D I A, Maynard-Casely H E, Kleppe A K, et al. Putting the squeeze on energetic materials-structural characterisation of a high-pressure phase of CL-20[J]. *Crystal Engineering Common*, 2010, 12(9): 2524–2527.
- [17] Bernstein J, Davey R J, Henck J O. Concomitant polymorphs[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(23): 3440–3461.
- [18] Kholod Y, Okovytyy S, Kuramshina G, et al. An analysis of stable forms of CL-20: A DFT study of conformational transitions, infrared and raman spectra[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 843: 14–25.
- [19] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Molecular packing and NPT-molecular dynamics investigation of the transferability of the RDX intermolecular potential to 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(6): 948–952.
- [20] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(5): 249–255.
- [21] 陈鲁英, 杨培进, 张林军, 等. CL-20 炸药性能研究[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(3): 65–67.  
CHEN Lu-ying, YANG Jin-pei, ZHANG Lin-jun, et al. Study of the performance of explosive CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 65–67.
- [22] LI Ming, TAN Wu-jun, KANG Bin, et al. The elastic modulus of  $\beta$ -HMX crystals determined by nanoindentation[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 379–383.
- [23] 欧育湘, 王才, 潘则林, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的感度[J]. *含能材料*, 1999, 7(3): 100–102  
OU Yu-xiang, WANG Cai, PAN Ze-lin, et al. Sensitivity of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(3): 100–102.
- [24] Holtz E V, Donald O, Foltz M F, et al. The solubility of  $\epsilon$ -CL-20 in selected materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(4): 206–212.
- [25] Torry S, Cunliffi A. Polymorphism and solubility of CL-20 in plasticisers and polymers[C]//31st Int Annual Conf of ICT. Karlsruhe, 2000: 107/101–107/112.
- [26] Johnston H E, Dickson, Tennant, et al. Process of crystallising 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo[5. 5. 0. 0. 5, 903, 11]-dodecane: US 5874574[P], 1999.
- [27] 陈华雄, 陈树森, 刘进全, 等. 一种球形化的六硝基六氮杂异伍兹烷晶体及其制备方法: CN, 101624394A[P], 2009.  
CHEN Hua-xiong, CHEN Shu-sen, LIU Jin-quan, et al. Spheri-cized hexanitrohexaazaisowurtzitane crystal and preparation method: CN, 101624394A[P], 2009.
- [28] Patil M N, Gore G M, Pandit A B. Ultrasonically controlled particle size distribution of explosives: A safe method[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15(3): 177–187.
- [29] 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, 139: 199–203.
- [30] Thome V, Kemp B, Herrmann M. Solvent effects on the morphology of  $\epsilon$ -CL-20 crystals[C]//32<sup>nd</sup> Int Annual Conf of ICT. Karlsruhe, 2001: 157/1–157/7.
- [31] Benazet S, Jacob G. Crystal engineering of HNIW by molecular modeling using Genmol[C]//33<sup>th</sup> Int Annual Conf of ICT. Karlsruhe, 2002: 29/1–29/8.
- [32] Thome V, Herrmann M. Determination of the morphology of HNIW-phases by the attachment energy method[C]//34<sup>th</sup> Int Annual Conf of ICT. Karlsruhe, 2003: 102/1–102/12.
- [33] 孟征, 卫宏远. 晶形控制剂对  $\epsilon$ -HNIW 晶体形貌的影响[J]. *含能材料*, 2011, 19(2): 165–169.  
MENG Zheng, WEI Hong-yuan. Effect of crystal modifier on crystal morphology of  $\epsilon$ -HNIW[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 165–169.
- [34] Lee M H, Kim J H, Park Y C, et al. Control of crystal density of  $\epsilon$ -hexanitrohexaazaisowurtzitane in evaporation crystallization[J]. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(5): 1500–1504.
- [35] Bescond P. Process for producing the epsilon polymorphic form of hexanitrohexaazaisowurtzitane: US 5973149[P], 1999.
- [36] Sanderson A J, Hamilton R S, Warner K F. Crystallization of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo[5. 5. 0. 0. 5, 903, 11]-dodecane: US 6350871B1[P], 2002.
- [37] Ostwald W. Studien über die bildung und umwandlung fester körper[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1897, 22: 289–330.
- [38] Threlfall T. Structural and thermodynamic explanations of ostwald's rule[J]. *Organic Process Research & Development*, 2003, 7(6): 1017–1027.
- [39] Mangin D, Puel F, Veessler S. Polymorphism in processes of crystallization in solution: A practical review[J]. *Organic Process Research & Development*, 2009, 13(6): 1241–1253.
- [40] Croker D, Hodnett B K. Mechanistic features of polymorphic transformations: The role of surfaces[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(6): 2806–2816.
- [41] Kim J H, Park Y C, Yim Y J, et al. Crystallization behavior of hexanitrohexaazaisowurtzitane at 298 K and quantitative analysis of mixtures of its polymorphs by FTIR[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1998, 31(3): 478–481.
- [42] Khoshkho S, Anwar J. Crystallization of polymorphs: The effect of solvent[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, 26(8B): B90–B93.
- [43] Threlfall T. Crystallisation of Polymorphs: Thermodynamic insight into the role of solvent[J]. *Organic Process Research & Development*, 2000, 4(5): 384–390.
- [44] JIN Shao-hua, YU Zhang-xing, SONG Quan-cai, et al. The role of physical properties of solvents in the preparation of HNIW[C]//34<sup>th</sup> Int Annual Conf of ICT. Karlsruhe, 2003: 57/51–57/55.
- [45] 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.
- [46] 刘进全, 欧育湘, 金韶华, 等. 溶剂及温度对  $\epsilon$ -HNIW 晶型及热稳定性的影响[J]. *火炸药学报*. 2005, 28(2): 56–59.  
LIU Jin-quan, OU Yu-xiang, JIN Shao-hua, et al. The influences of solvents and temperature on polymorphs and thermal stability of  $\epsilon$ -HNIW[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 56–59.
- [47] 刘进全, 欧育湘, 孟征, 等.  $\epsilon$ -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 sta-

- bility of  $\varepsilon$ -HNIW in different solvents[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2006,14(2): 108–110.
- [48] 宋振伟,严启龙,李笑飞,等. 溶剂中  $\varepsilon$ -CL-20 的晶型变化[J]. 含能材料,2010,18(6): 648–653.  
SONG Zhen-wei, YAN Qi-long, LI Xiao-fei, et al. Crystal transition of  $\varepsilon$ -CL-20 in different solvent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2010,18(6): 648–653.
- [49] 赵信岐,刘娟. 六硝基六氮杂伍兹烷的分子络合物[J]. 北京理工大学学报,1996,16(5): 494–497.  
ZHAO Xin-qi, LIU Juan. Some molecular complexes of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*,1996,16(5): 494–497.
- [50] 金韶华,陈树森,雷向东. HNIW 与二甲基甲酰胺、二甲基亚砷分子加合物的研究[J]. 兵工学报,2008,29(1): 90–93.  
JIN Shao-hua, CHEN Shu-sen, LEI Xiang-dong. Investigation of adducts of HNIW with DMF and DMSO[J]. *Acta Armamentarii*,2008,29(1): 90–93.
- [51] Sato K. Polymorphic transformations in crystal growth[J]. *Journal Physics D: Applied physics*,1993,26: B77–B84.
- [52] Chukanov N V, Golovina N I, Nedelko V V, et al. Phase transformation hexanitrohexaazaisowurtzitane [C] // 32nd Int Annual Conf of ICT. Karlsruhe,2001: 107/101–107/109.
- [53] Chukanov N V, Korwounskii B L, Nedelko V V, et al. Kinetic of dehydration and phase transitions in hexanitrohexaazaisowurtzitane: Effect of particle sizes [C] // 37th Int Annual Conf of ICT. Karlsruhe,2006: 29/21–29/12.
- [54] Hamilton R S. Crystallization of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.5,903,11]-dodecane: US 0130503 [P],2003.
- [55] Hamilton R S. High temperature crystallization of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.5,903,11]-dodecane: US 7288648 [P],2007.
- [56] Lapina Y T, Savitskii A S, Motina E V, et al. Polymorphic transformations of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*,2009,82(10): 1821–1828.
- [57] Kitamura M. Controlling factor of polymorphism in crystallization process[J]. *Journal of Crystal Growth*,2002,237(239): 2205–2214.
- [58] Llinas A, Goodman J M. Polymorph control: Past, present and future[J]. *Drug Discovery Today*,2008,13(5): 198–210.

## Review on Polymorphic Transformation in CL-20 Recrystallization

XU Jin-jiang<sup>1,2</sup>, SUN Jie<sup>1</sup>, ZHOU Ke-en<sup>2</sup>, LI Hong-zhen<sup>1</sup>, SHU Yuan-jie<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. Graduate School of CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The crystal structure, thermal stability, and properties of all polymorphs (including  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\varepsilon$ - and  $\zeta$ -) of CL-20 were introduced. Recrystallization method of CL-20 including solvent-non-solvent method and solvent evaporation method, and the polymorphic transformation of CL-20 in solution were summarized. Considering that  $\varepsilon$ -CL-20 has the most application value and cannot be prepared directly. It is still necessary to be recrystallized but the polymorph of CL-20 would transform to others in this process which could cause the polymorph purity of  $\varepsilon$ -CL-20 decreasing, and then affecting the explosive performance of CL-20. The factors affecting the polymorphic transformation of CL-20, such as solvent and temperature were discussed. According to the Ostwald's rule, the polymorphic transformation of CL-20 in solvent could be explained from the aspects of kinetics and thermodynamics. The deficiency of current research was depicted and the preparation way of  $\varepsilon$ -CL-20 with high purity through controlling the polymorphic transformation path and optimizing the recrystallization conditions were proposed.

**Key words:** physical chemistry; CL-20; solvent recrystallization; polymorphism; Ostwald's rule of stage; polymorphic transformation

**CLC number:** TJ55; TQ560.7; O64 **Document code:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.023