

文章编号: 1006-9941(2016)11-1075-07

喷雾和超声辅助制备超细球形化 ϵ -CL-20

徐洋¹, 焦清介¹, 崔庆忠¹, 徐文峰², 张晓新³

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051;

3. 北京奥信化工科技发展有限公司, 北京 100040)

摘要: 采用喷雾和超声辅助重结晶装置制备了超细球形化六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 颗粒。用扫描电镜 (SEM)、X-射线衍射仪 (XRD) 测试表征了样品的形貌、粒径、晶型。用差示扫描量热法 (DSC) 分析了其热安定性, 采用 Kissinger 公式和 Zhang-Hu-Xie-Li 热爆炸临界温度计算式, 计算了热分解反应的表现活化能和热爆炸临界温度。按 GJB772-1997 方法测试了其机械感度。结果表明, 制备的超细 CL-20 为粒径 400 nm 左右的球形颗粒, 分散性良好, 其晶型为 ϵ 型。超细 CL-20 的热安定性较原料有所降低。原料 CL-20 和超细 CL-20 的热爆炸临界温度分别为 242.85 °C 和 241.64 °C, 表现活化能分别为 156.04 kJ·mol⁻¹ 和 165.11 kJ·mol⁻¹。与原料 CL-20 相比, 超细 CL-20 的撞击感度明显降低, 特性落高由 14.98 cm 提高到 31.95 cm, 摩擦感度也降低, 爆炸概率从 100% 降低到 40%。

关键词: 超细 ϵ -CL-20; 分散性; 热安定性; 机械感度

中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.007

1 引言

含能材料晶体粒度对其感度、燃烧性能和爆轰性能具有较大影响, 所以含能材料的超细化技术逐渐引起业内人士的重视。相对于微米级的含能材料, 亚微米级和纳米级的含能材料燃烧速率更高, 机械感度更低, 同时具有能量释放速率更快等优点^[1-4]。Y. Bayat 等^[5]通过超声辅助重结晶制备了平均粒径为 27 nm 的纳米级 HMX。Yingchun Lei 等^[6]采用溶剂/非溶剂法制得了粒径分布为 30~100 nm 的球形 TATB。刘杰等^[7]通过机械研磨法制得了粒径在 50 nm 以下的纳米级 RDX。相对于以上含能材料, 国内外关于制备亚微米级和纳米级 CL-20 的报道相对较少。Chongwei An 等^[8]通过喷射细化法制得了平均粒径为 300 nm 的超细 CL-20。Y. Bayat 等^[9]通过微乳液法制得了平均粒径为 25 nm 的 CL-20。尚菲菲等^[10]通过超临界流体增强溶液扩散技术制备了纳米级 CL-20。Xiaode Guo^[11]等使用球磨机制备了平均粒径为 200 nm 的亚微米级 CL-20。

机械研磨法、微乳液法及溶剂/非溶剂法都可以制

备纳米级的 CL-20, 其中溶剂/非溶剂法是目前最常用的细化方法, 这种方法成本低, 操作简单、安全。但是, 以上三种方法都存在缺陷: 机械研磨法会对 CL-20 固体颗粒的结构单元造成破坏; 微乳液法制备 CL-20 存在转晶问题, 后处理比较复杂, 至今国内还未有成功完成该后处理工作的报道; 溶剂/非溶剂法制得的超细 CL-20 具有极高的表面能, 热力学状态不稳定, 具有自发团聚的趋势, 极易凝聚成团。针对以上问题, 本文采用自制的喷雾和超声辅助重结晶装置对 CL-20 进行细化, 制备了分散性良好且粒径在 400 nm 左右的超细 CL-20, 并对其形貌、粒径和晶型进行了表征, 对其机械感度和热安定性能进行了测试。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

CL-20 原料, 工业级, 粒径为 20~80 μm , 辽宁庆阳化学工业公司; 乙酸乙酯, 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 异辛烷, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司。

Hitachi S-4800 冷场发射扫描电镜 (FE-SEM), 测试条件为: 加速电压 15 kV; 发射电流 10 μA 。DSC-131 型差示扫描量热仪, 测试条件为: 铝坩埚加盖打孔; 气氛为氮气; 流量为 30 mL·min⁻¹; 试样质量为

收稿日期: 2016-05-09; 修回日期: 2016-07-04

作者简介: 徐洋 (1988-), 男, 博士生, 主要从事高能钝感混合炸药研究。e-mail: 531520211@qq.com

(0.5 ± 0.1) mg; 参比物 Al_2O_3 粉; 升温速率 β 为 5, 10, $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。XRD 采用丹东浩元公司(中国)DX-2700型射线粉末衍射系统, 衍射条件为: Cu 靶 K_α 辐射; 光管电压为 30 kV; 电流为 50 mA; 入射狭缝 2.0 mm; 步长为 0.03° 。

2.2 实验原理及过程

采用自制的喷雾和超声辅助重结晶装置对 CL-20 进行细化, 如图 1 所示。重结晶过程中, 非溶剂分子将对新相晶核产生影响, 如果非溶剂分子具有极性, 则非溶剂分子会阻碍 CL-20 分子的自身稳定化过程, 迫使其形成非对称的 α 、 γ 型晶体; 反之, 当非溶剂分子为非极性时, 则 CL-20 和非溶剂分子之间作用只是力学碰撞, 不会阻碍 CL-20 的自身稳定化, 甚至力学碰撞还可能促进其释放自由能, 使得 CL-20 晶体容易形成结构对称的 β 、 ε 型晶体^[12]。所以选择非极性的异辛烷作为非溶剂。溶液经真空泵加压雾化后加入非溶剂当中, 由于过饱和度快速增大, 有利于亚稳相 β -型的形成, β -CL-20 为低温转晶的过渡相, 在溶液体系内会缓慢转为 ε -CL-20^[13]。

称取 5 g CL-20 溶于 15 mL 乙酸乙酯溶液中, 并将溶液倒入左侧容器当中。量取 105 mL 异辛烷倒入超声反应器中。打开超声反应器, 再将右侧阀门和真空泵打开, 控制气体流速为 $30 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 气体从喷嘴左右两小孔(图 2)中高速喷出。将左侧阀门和真空泵打开, 控制液体流速为 $0.002 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 溶液由喷嘴所示中间的小孔(图 2)中喷射出来。CL-20 溶液在左侧真空泵的作用下高速流向喷嘴处时被右侧真空泵作用产生的高压气体撞击形成小雾滴, 实现了雾滴的二次雾化, 然后进入非溶剂当中, 在高速搅拌和超声环境下迅速结晶析出 CL-20 颗粒。继续搅拌混合溶液 0.5 h, 将得到的白色悬浊液过滤, 冷冻干燥, 得到白色粉末状 CL-20。

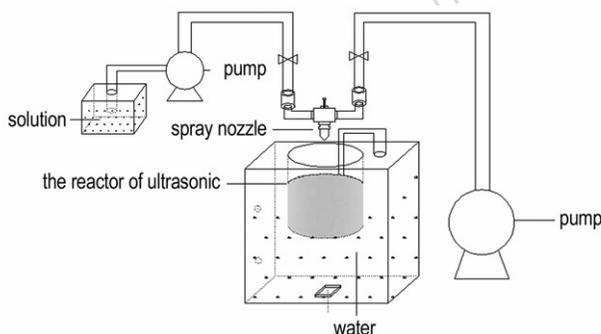


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up



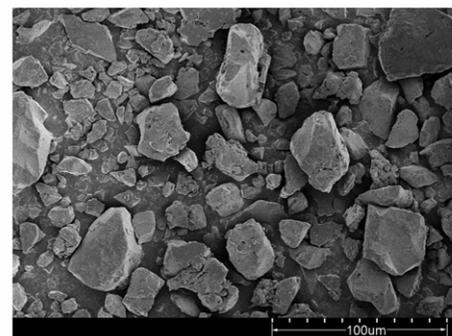
图 2 喷嘴实物图

Fig. 2 The physical map of nozzle

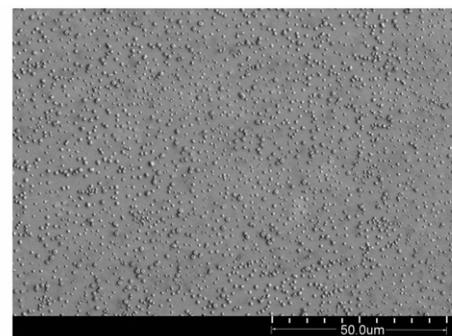
3 结果与讨论

3.1 形貌分析

原料 CL-20 和超细 CL-20 的 SEM 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 原料 CL-20(图 3a) 大多呈不规则多面体, 颗粒有明显的棱角, 粒径大约在 $20 \sim 80 \mu\text{m}$, 细化后的 CL-20 颗粒(图 3b) 大小大约在 400 nm , 颗粒呈较规则的球形晶体形状, 且分散性良好。



a. raw CL-20



b. ultrafine CL-20

图 3 原料 CL-20 和超细 CL-20 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of raw material CL-20 and ultrafine CL-20

3.2 XRD 图谱分析

图 4 为原料 CL-20、超细 CL-20 的 X 射线衍射图, 以及 ε -CL-20 的标准谱图。由图 4 可见, 原料 CL-20 和超细 CL-20 都符合标准谱图 PDF #00-050-2045, 晶型都为 ε 型。然而, 细化后的 CL-20 峰高明显降低, 峰

形也有所变宽。这是由于细化后颗粒粒径减小,衍射峰强度会随粒度的减小逐渐降低,甚至消失。

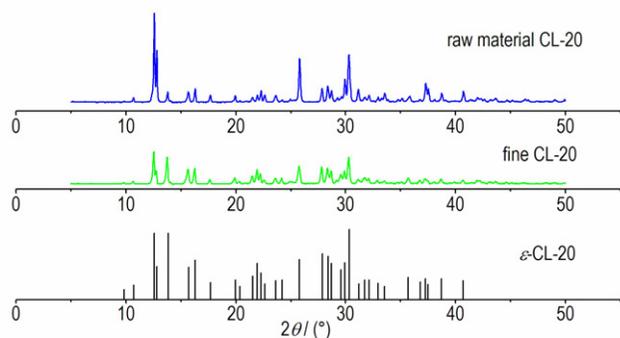


图4 原料 CL-20 和超细 CL-20 的 XRD 图谱
Fig.4 XRD spectra of raw material CL-20 and ultrafine CL-20

3.3 热分解性能分析

原料 CL-20 和超细 CL-20 样品在升温速率为 5, 10, 20 °C · min⁻¹ 下的 DSC 曲线如图 5 所示。

由图 5 可见,在相同升温速率下,超细 CL-20 的分解峰温都比原料 CL-20 的分解峰温有所前移,在升温速率为 5, 10, 20 °C · min⁻¹ 时,超细 CL-20 的分解峰温分别前移了 1.41, 1.96, 2.04 °C。对不同升温速率而言,原料 CL-20 和超细 CL-20 的分解峰温都随升温速率的增加而升高。

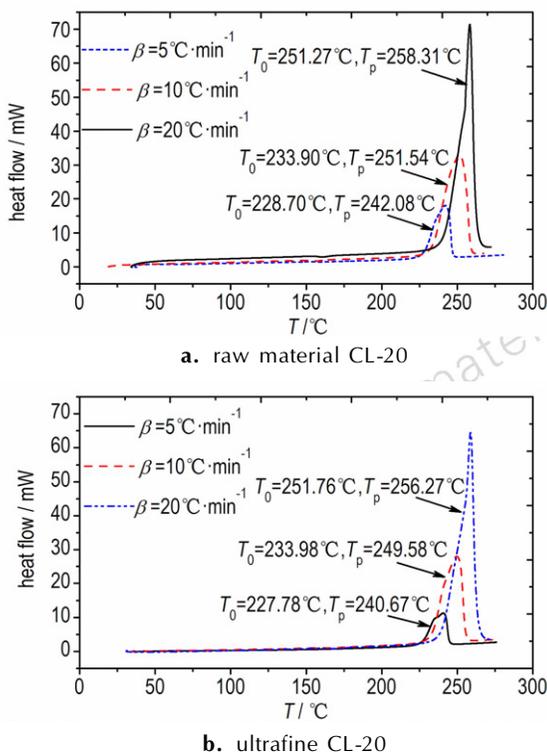


图5 原料 ϵ -CL-20 和超细 ϵ -CL-20 的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of raw material CL-20 and ultrafine CL-20

用 Kissinger 公式 (1)^[14]、Rogers 公式 (2)^[15] 和 Arrhenis 公式 (3)^[16] 计算热分解表观活化能 E_a 、指前因子 A 和分解速率常数 k , 结果见表 1。由表 1 可见,超细 CL-20 的表观活化能和指前因子略高于原料。对比分解速率常数 k 可以发现,超细 CL-20 在 25 °C 时低于原料 CL-20,但是在 250 °C 时高于原料 CL-20。这说明,超细 CL-20 在分解过程中比原料 CL-20 要吸收更多能量,但是当它开始反应以后其反应速率会更快。

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{pi}} \quad (1)$$

$$A = \frac{E_a \beta}{RT_p^2} \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (2)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, T_p 为在升温速率 β 下,炸药的分解温度峰温, K; R 为气体常数, 8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹; β 为升温速率, K · min⁻¹ 或 s⁻¹; A 为指前因子, min⁻¹ 或 s⁻¹; E_a 为表观活化能, J · mol⁻¹; k 为在温度为 T 时,分解速率常数, min⁻¹ 或 s⁻¹。

表 1 原料 CL-20 和超细 CL-20 的热分解动力学参数

Table 1 Thermal decomposition kinetic parameters of raw material CL-20 and ultrafine CL-20

sample	E_a / kJ · mol ⁻¹	log(A/s ⁻¹)	$k(25\text{ °C})$	$k(250\text{ °C})$
raw material CL-20	156.04	13.59	1.78×10^{-14}	0.01022
ultrafine CL-20	165.11	14.58	4.52×10^{-15}	0.01249

用表观活化能 (E_a) 和公式 (4) 可求升温速率趋近于 0 时的分解峰温 T_{p0} , 原料 CL-20 和超细 CL-20 的 T_{p0} 分别为 228.57 °C 和 228.05 °C, 说明超细 CL-20 的热安定性较原料有所降低。利用公式 (5)^[17] 计算出热爆炸临界温度 T_b , 原料 CL-20 和超细 CL-20 的热爆炸临界温度 T_b 分别为 242.85 °C 和 241.64 °C, 由此可见,超细 CL-20 的热敏感性比原料有所提高,这是因为颗粒越小其比表面积越大,使其具有更大的受热面积和反应活性。Xiaode Guo 等^[11] 采用机械研磨法制备的平均粒径为 200 nm 的 CL-20 其热爆炸临界温度为 224.53 °C, 与之相比,本实验制备的超细 CL-20 的热爆炸临界温度 T_b 提高了 17.11 °C。

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 \quad (4)$$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_a T_{p0}}}{2R} \quad (5)$$

3.4 机械感度测试

按 GJB772A-1997 方法 601.1、601.3^[18] 测试超细 CL-20 和原料 CL-20 撞击爆炸百分数和特性落高。爆炸百分数的测试条件: (2.500±0.002) kg 落锤, 药量(35±1) mg, 落高(250±1) mm, 试验温度 10~35 °C, 相对湿度≤80%; 测试 25 发, 出现发声、发光、分解、冒烟现象都视为发生爆炸。特性落高的测试条件: (2.500±0.002) kg 落锤, 药量(35±1) mg, 试验温度 10~35 °C, 相对湿度≤80%; 出现发声、发光、分解、冒烟现象都视为发生爆炸。摩擦感度试验按照 GJB772A-97 标准中 602.1 试验方法测定炸药试样的摩擦爆炸百分数。测试条件: 表压 2.45 MPa, 摆角(80±1)°, 药量(20±1) mg。测试结果如表 2 所示。

由表 2 可见, 超细 CL-20 的特性落高值 H_{50} 比原料 CL-20 提高了 16.97 cm, 撞击爆炸百分数由原料 CL-20 的 100% 降低为 0%, 撞击安全性比原料有了显著的提高。这是因为细化后的超细 CL-20 颗粒的表面变得光滑, 趋于球形化, 且分散均匀, 使其局部“热点”的生成概率降低, 同时, 随着粒度减小, 其比表面积增大, 外力将分散到更多的表面, 单位面积上承受的作用力减小, 从而使样品撞击感度降低。

摩擦感度测试结果表明, 爆炸概率由原料的 100% 降低为 40%。这是因为细化后样品的粒度减小, 摩擦过程中接触面半径增大, 在同等载荷条件下, 细颗粒炸药升温较慢, 而且其导热系数大, 在摩擦过程中不易形成热点, 因此不易达到爆炸条件。

表 2 机械感度测试结果

Table 2 Test results of mechanical sensitivity

sample	impact sensitivity			friction sensitivity
	H_{50} /cm	standard deviation	percentage of explosion%	explosion probability/%
raw material CL-20	14.98	0.056	100	100
ultrafine CL-20	31.95	0.123	0	40

4 结论

(1) 采用自行设计的喷雾和超声辅助重结晶装置制得平均粒径为 400 nm, 且分散性良好的超细球形化 CL-20, 其晶型为 ϵ 型。

(2) DSC 测试表明, 虽然超细 CL-20 的表观活化能比原料 CL-20 高 $9.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 但是由于其热爆炸临界温度比原料低 $1.18 \text{ }^\circ\text{C}$, 导致超细 CL-20 在热

刺激下更容易分解。

(3) 机械感度测试结果表明, 与原料 CL-20 相比, 超细 CL-20 的撞击感度明显降低, 特性落高值 H_{50} 比原料 CL-20 提高了 16.97 cm, 爆炸百分数比原料 CL-20 降低了 100%。超细 CL-20 的摩擦感度比原料降低了 60%。

参考文献:

- [1] Alla Pivkina, Polina Ulyanova, Yurii Frolov, et al. Nanomaterials for heterogeneous combustion[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(1): 39-48.
- [2] Tillotson T M, Hrubesh L W, Fox G L, et al. Sol-gel processing of energetic materials[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225(1): 358-363.
- [3] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285(1-3): 72-76.
- [4] Tappan B C, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 85: Cryogels of nanoscale hydrazinium diperchlorate in resorcinol-formaldehyde[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(2): 338-345.
- [5] Bayat Y, Shirazinia S R, Marandi R. Ultrasonic assisted preparation of nano HMX[J]. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 6(4): 210-215.
- [6] Lei Y C, Wang J Y, An C W. Nano 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitro-benzene particles prepared by "green" recrystallization[J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2014, 75(5-6): 174-178.
- [7] 刘杰, 王龙祥, 李青, 等. 钝感纳米 RDX 的制备与表征[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(6): 46-50.
LIU Jie, WANG Long-xiang, LI Qing, et al. Preparation and characterization of insensitive nano RDX[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2012, 35(6): 46-50.
- [8] An C W, Yu B S, Li H Q, et al. Preparation and characterization of ultrafine ϵ -hexanitrohexaazaisowurtzitane particles[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2015, 14(4): 295-306.
- [9] Bayat Y, Zarandi M, Zarei M A, et al. A novel approach for preparation of CL-20 nanoparticles by microemulsion method[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 193: 83-86.
- [10] 尚菲菲, 张景林, 张小连, 等. 超临界流体增强溶液扩散技术制备纳米 CL-20 及表征[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(6): 37-40.
SHANG Fei-fei, ZHANG Jing-lin, ZHANG Xiao-lian, et al. Preparation and characterization of nano-CL-20 with solution enhanced dispersion by supercritical fluids[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2012, 35(6): 37-40.
- [11] Guo X D, Ouyang G, Liu J, et al. Massive preparation of reduced-sensitivity nano CL-20 and its characterization[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33(1): 24-33.
- [12] 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, (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.
- [13] 姜夏冰. 高品质 ϵ -CL-20 结晶及其降感研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2013.

- [14] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [15] Zhang T L, Hu R Z, Xie Y, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC[J]. *Thermochim Acta*, 1994, 244: 171–176.
- [16] Li J J, Wang X G, Hu R Z, et al. The thermal behavior of powder emulsion explosives[J]. *Therm Anal*, 1995, 45(1–2): 61–268.
- [17] Sovizi M R, Hajimirsadeghi S S, Naderizadeh B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose [J]. *Hazard Mater*, 2009, 168(2–3): 1134–1139.
- [18] 国防科学技术工业委员会. GJB 772A–1997. 中华人民共和国国家军用标准炸药实验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版社, 1997.
- [19] 张宝钲, 张庆明, 黄风雷. 爆炸物理学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
- [20] 高寒, 刘杰, 郝嘎子, 等. 纳米 CL-20 的制备、表征和粉碎机理研究[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 46–49.
- GAO Han, LIU Jie, HAO Ga-zi, et al. Study on preparation, characterization and comminution mechanism of nano-sized CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2015, 38(2): 46–49.

Preparation of Ultrafine and Spherical ϵ -CL-20 by Spray and Ultrasound-Assisted Method

XU Yang¹, JIAO Qing-jie¹, CUI Qing-zhong¹, XU Wen-zheng², ZHANG Xiao-xin³

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. School of Chemical and Environment Engineering North University of China, Taiyuan 050051, China; 3. Beijing Auxin Chemical Technology Ltd, Beijing 100040, China)

Abstract: Ultrafine and spherical ϵ -CL-20 particles were prepared by the spray and ultrasound-assisted recrystallization device. The morphology, particle size and crystal type of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The thermal stability of the samples were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC). The apparent activation energy of thermal decomposition reaction and critical temperature of thermal explosion were calculated by Kissinger's method and Zhang-Hu-Xie-Li's formula. Their mechanical sensitivity were tested by GJB772–1997 method. Results show that prepared ultrafine CL-20 is spherical particle with size of about 400nm and have a good dispersibility. The crystal type of the ultrafine CL-20 is epsilon (ϵ). The thermal stability of ultrafine CL-20 is lower than raw material CL-20. The critical temperature of thermal explosion of raw material CL-20 and ultrafine CL-20 is 242.85 °C and 241.64 °C, respectively. The apparent activation energy of raw material CL-20 and ultrafine CL-20 is 156.04 kJ · mol⁻¹ and 165.11 kJ · mol⁻¹ respectively. Compared with raw material CL-20, the impact sensitivity of ultrafine CL-20 decreases significantly, the characteristic drop height (H_{50}) increases from 14.98 cm to 31.95 cm, the friction sensitivity of ultrafine CL-20 also decreases, the explosion probability decreases from 100% to 40%.

Key words: ultrafine- ϵ -CL-20; dispersion; thermal stability; mechanical sensitivity

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.007