

文章编号: 1006-9941(2017)03-0221-05

溶剂-反溶剂交替法制备大颗粒圆滑 ϵ -CL-20

黄阳飞, 焦清介, 郭学永, 魏 华

(北京理工大学机电学院, 北京 100081)

摘要: 将六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的滤液加入到反溶剂中,析出少量的晶体,起到类似“晶种”的作用,二次快加大量反溶剂使析出的晶体沿“晶种生长”以制备大颗粒圆滑 ϵ -CL-20。分析了反溶剂体积和搅拌速率对 ϵ -CL-20 形貌和粒度的影响。对结晶后的 ϵ -CL-20 性能进行了表征。结果表明,与原料相比,采用这种方法制备出的 ϵ -CL-20 的晶体颗粒,具有表面圆滑、无尖锐棱角、高致密、粒度分布窄的特点。 ϵ -CL-20 的特性落高 H_{50} 从 25 cm 提高到 40 cm,摩擦感度从 96% 降到 32%,密度从 $2.0367 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高到 $2.0384 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 晶种; 重结晶; 溶剂-反溶剂交替法

中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.03.008

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是第二代高性能炸药,作为目前威力最大的硝胺炸药,有望替代奥克托今(HMX)和黑索今(RDX),成为混合炸药配方设计的首选含能组分^[1]。现已确认 CL-20 有五种晶型,在常温常压下,可以获得四种常见晶型的 CL-20(α 、 β 、 ϵ 和 γ)^[2-6],第五种晶型 ζ ^[7] 只有在室温压力($p = 3.305 \text{ GPa}$)才能得到。通过对比能量性能、密度和感度等参数, ϵ -CL-20 具有最高的密度($2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),热稳定性最好,在推进剂和武器系统中最具应用前景,因此现阶段 ϵ -CL-20 研究最多^[8-10]。

关于 CL-20 结晶研究有蒸发结晶^[11]、喷射结晶^[12]、溶剂-反溶剂法^[13]、超临界流体法^[14]等,其中最多的是溶剂-反溶剂重结晶法制备 ϵ -CL-20,其操作简单,容易实现工业化。M. Ghosh^[15] 在乙酸乙酯/正庚烷体系下制备 ϵ -CL-20 晶体,经过多次实验,试验达到了 500 g 量级,但是制备的 ϵ -CL-20 是双椎体形,粒度分布较宽;徐容等^[16] 在专利 CN103539800A 中公开了一种大颗粒 CL-20 炸药的制备方法,利用在 CL-20

溶液过饱和区加入晶种的方法,制备出平均粒径大于 $350 \mu\text{m}$ 的颗粒,但是晶体棱角分明。

目前市售的 ϵ -CL-20 普遍存在着形貌差,带有尖锐棱角,机械感度高,粒度单一且偏小等问题,限制了其应用。本研究采用溶剂-反溶剂交替法制备大颗粒圆滑 ϵ -CL-20,并对其进行形貌、粒度、晶型纯度、感和密度表征。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

原料 ϵ -CL-20,中位粒径 $55.46 \mu\text{m}$,辽阳庆阳特种化工有限公司;乙酸乙酯,分析纯,天津恒兴化学试剂公司;正辛烷,分析纯,天津富宇化学试剂公司。

MASTER2000 型激光粒度仪,英国马尔文仪器有限公司;S-4800 型冷场发射扫描电镜(SEM),日本日立。

2.2 实验原理

现常采用加晶种诱导法制备大颗粒晶体,但其需要制备晶种,耗时较长。本研究从加晶种诱导法方向出发,通过将 CL-20 溶解在溶剂中,过滤待用,然后将少量反溶剂注入反应釜中,再将过滤待用的 CL-20 溶液加入反应釜中,析出微量的晶体颗粒,这些晶体颗粒类似于加入的“晶种”,然后将大量的反溶剂加入反应釜,使 CL-20 从溶液中解析出来,沿其“晶种”生长。

2.3 实验过程

室温下,将 40 g ϵ -CL-20 溶解在 120 mL 乙酸乙

收稿日期: 2016-08-30; 修回日期: 2016-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助(11172042)

作者简介: 黄阳飞(1992-),男,硕士在读,主要从事高能炸药重结晶研究。e-mail: yangfeih9@163.com

通信联系人: 焦清介(1958-),男,教授,主要从事军事化学与烟火技术研究。e-mail: jqj@bit.edu.cn

酯中, 过滤后待用, 然后将少量正辛烷注入结晶釜中, $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下保温至 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 然后提高搅拌至 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 以 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 滴加速率加入 CL-20 的滤液, 持续搅拌 $20 \sim 30 \text{ min}$, 然后以 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 滴加速率加入 250 mL 正辛烷, 持续搅拌 2 h , 然后过滤、洗涤、干燥, 实验装置图如图 1 所示。

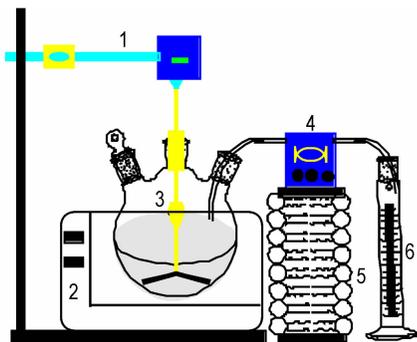


图 1 实验装置

1—搅拌器, 2—恒温水浴锅, 3—烧瓶, 4—恒流泵, 5—支架, 6—量筒

Fig.1 Experimental installation

1—stirrer, 2—water bath, 3—flask, 4—constant flow pump, 5—stent, 6—measuring cylinder

3 结果与讨论

3.1 工艺参数

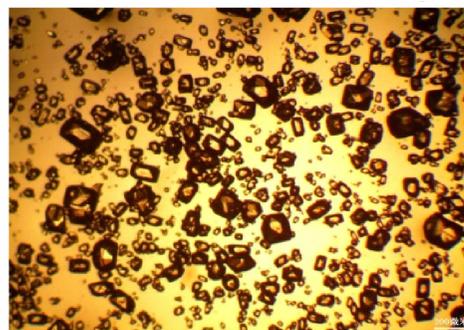
3.1.1 反溶剂体积的影响

对反溶剂体积进行单因素试验, 第一次注入反应釜的正辛烷体积依次为溶解 CL-20 所需乙酸乙酯体积的 0.3 倍、0.5 倍和 0.8 倍, 其它参数保持不变(包含二次快加 2 倍反溶剂)。结晶后的样品如图 2 所示。

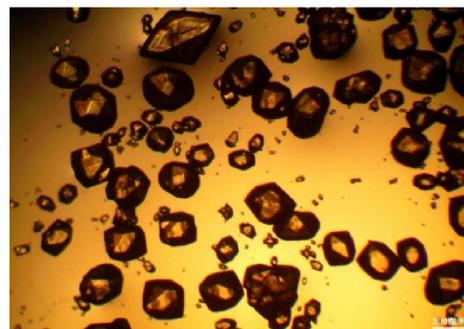
当反溶剂体积为溶解 CL-20 所需溶剂体积 0.3 倍(图 2a), CL-20 滤液加入反溶剂中, 晶体从溶液中快速析出, 随着 CL-20 滤液不断加入, 析出的晶体又开始溶解, 最终析出的晶体完全溶解; 在二次快加反溶剂前, 由于没有晶体析出, 当二次快加大量的反溶剂时, 析出的晶体粒度大小不一, 粒度分布较宽且偏小, 形貌较差。

当反溶剂体积为溶解 CL-20 所需溶剂体积 0.8 倍(图 2c), CL-20 滤液加入反溶剂中, 大量晶体从溶液中快速析出, 析出的晶体长短轴比较长; 二次快加大量反溶剂时, 首次析出的晶体起到类似“晶种”的作用, 随着反溶剂的加入, 晶体析出沿其“晶种”生长, 由于“晶种”的数量较多, 因此溶液中析出的晶体分

配到每个“晶种”上数量较少, 未起到改善晶体形貌的目的。



a. 0.3 times



b. 0.5 times



c. 0.8 times

图 2 第一次添加不同体积反溶剂所得 ϵ -CL-20 的偏光显微图
Fig.2 Polarized light microscopy images of ϵ -CL-20 obtained by the first adding different volume of anti-solvent

当反溶剂体积为溶解 CL-20 所需溶剂体积 0.5 倍(图 2b), CL-20 滤液加入反溶剂中, 晶体从溶液中析出, 析出的晶体形貌较好, 粒度大小均一, 数量适中; 二次向结晶釜中加入反溶剂, 晶体析出沿其“晶种”生长, 由于首次析出的晶体形貌较好和晶体生长的自范性, 最终的结晶产品形貌较好, 粒度分布较窄。

3.1.2 搅拌的影响

本实验分为析出“晶种”和“晶种”诱导生长两个阶段。在析出“晶种”过程中, 刚开始加入 CL-20 滤

液, 溶液中析出晶体会黏在反应釜的壁上, 再二次快加反溶剂会造成晶体析出沿壁生长, 最终在产品中出现团聚现象。针对这个问题, 对搅拌速率进行了调整。在析出“晶种”阶段, 搅拌速率为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 而在“晶种”诱导生长阶段搅拌速率为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 当第一阶段在析晶阶段, 晶体析出附着在反应釜壁上, 在二次快加反溶剂之前, 搅拌速率调整至 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 会使黏在壁上的 CL-20 固体部分溶解, 从而减少团聚现象。如图 3 所示。

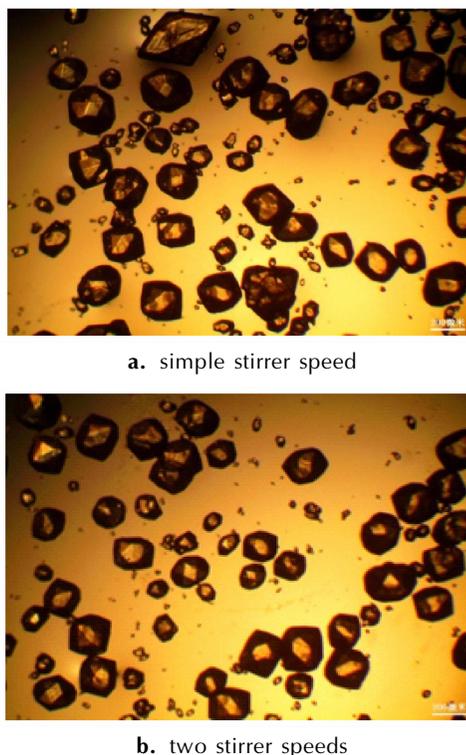


图 3 两种不同搅拌方式得到的 ϵ -CL-20 的偏光显微镜

Fig. 3 Polarized light microscopy images of ϵ -CL-20 obtained by two stirring methods

3.2 CL-20 样品表征

3.2.1 CL-20 的晶体形貌

原料与重结晶样品的 SEM 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 原料(图 4a)的形貌差, 为纺锤形, 粒度分布宽, 从而限制了 ϵ -CL-20 的应用; 重结晶后的 ϵ -CL-20(图 4b)。形貌较好, 为类球形, 且粒度分布较窄, 颗粒大小均一, 表面光滑。将重结晶后的圆滑 ϵ -CL-20 应用于混合炸药, 可以改善混合炸药的流变性能, 增加装填密度和装药固含量^[9]。

3.2.2 CL-20 的粒度

如图 5 所示, 原料 ϵ -CL-20 的中位粒径为 $55.46 \mu\text{m}$, 重结晶后, 中位粒径变为 $239.82 \mu\text{m}$, 晶

体颗粒的粒度明显变大。

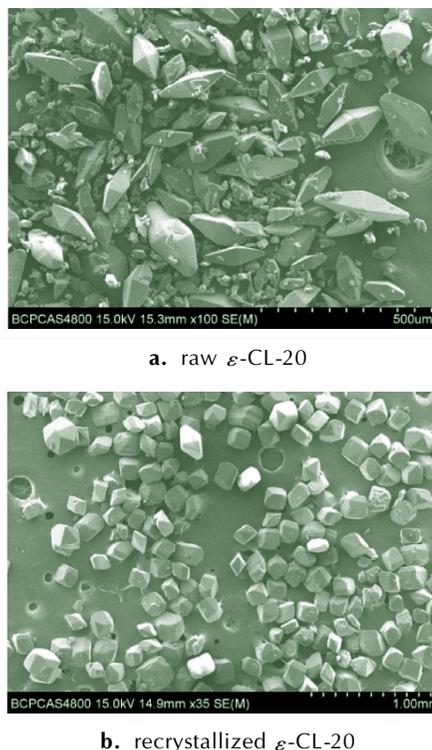


图 4 原料和重结晶后 ϵ -CL-20 的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of raw and recrystallized ϵ -CL-20

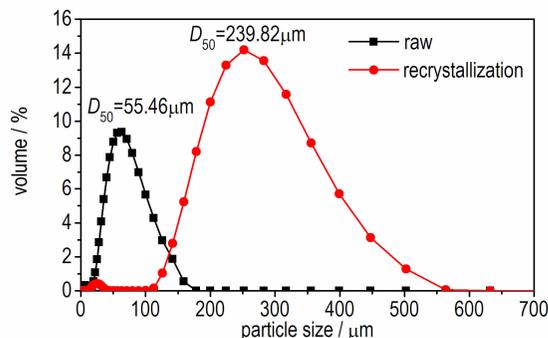


图 5 原料和重结晶后 ϵ -CL-20 的粒度分布图

Fig. 5 Particle size distribution curves of raw and recrystallized ϵ -CL-20

3.2.3 XRD 表征

原料和重结晶样品的 XRD 图谱及标准 ϵ -CL-20 与 β -CL-20 的峰位置, 如图 6 所示。从图 6 可以看出, β -CL-20 在 7.5° 左右有一个峰, 而原料和重结晶样品在 7.5° 左右都没有峰, 所以原料和重结晶样品中没有 β -CL-20, 且 α -CL-20 通常在含有水时才会生成, γ -CL-20 在温度达到 70°C 以上才会生成, 而原料和重结晶样品的 XRD 谱图基本一致, 原料为 ϵ -CL-20, 说明重结晶后样品依然为 ϵ -CL-20, 且含量很高。

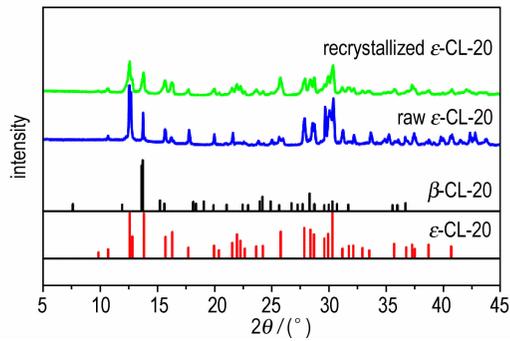


图6 原料和重结晶样品 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of raw and recrystallized CL-20

3.2.4 机械感度

按照 GJB772-1997 方法 601.2 测试撞击感度 (H_{50}), WL-1 型撞击感度仪, 落锤重量 2 kg, 药量 30 mg, 每组 25 法。

按照 GJB772-1997 方法 602.1 测试摩擦感度 (P), WM-1 型摩擦感度仪, 摆角 80° , 表压 2.45 MPa, 药量 30 mg, 每组 25 发, 结果见表 1。

表 1 原料和重结晶 ϵ -CL-20 的机械感度

Table 1 Mechanical sensitivity of raw and recrystallized CL-20

explosive	impact sensitivity H_{50} /cm	friction sensitivity P /%
raw CL-20	25	96
recrystallized CL-20	40	32

如表 1 所示, 原料撞击感度为 25 cm, 摩擦感度爆炸百分数为 96%, 重结晶后的 ϵ -CL-20 的特性落高提高到 40 cm, 摩擦感度爆炸百分数降低至 32%。经过重结晶后, 撞击感度和摩擦感度明显降低, 这是因为原料 ϵ -CL-20 不规则, 有尖锐棱角, 在受到撞击和摩擦作用时, 棱角处容易形成活性中心, 形成“热点”, 从而导致原料的撞击感度和摩擦感度较高。

3.2.5 密度

采用密度梯度法测试^[11] 原料和重结晶后 ϵ -CL-20 的晶体密度, 分别为 $2.0367 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $2.0384 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。重结晶后晶体形貌较好, 晶体缺陷较少, 因此重结晶可以改善晶体密度。

4 结论

(1) 通过溶剂-反溶剂交替法可以制备出表面圆滑、无尖锐棱角和粒度分布窄的大颗粒 ϵ -CL-20 晶体。

(2) 重结晶后 ϵ -CL-20 的特性落高 H_{50} 从 25 cm 提高到 40 cm, 摩擦感度爆炸百分数从 96% 降到 32%, 机械感度明显降低; ϵ -CL-20 的密度从 $2.0367 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高到 $2.0384 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 有一定改善。

参考文献:

- [1] Urbel J H, Swift J A. Solvent effects on the growth morphology and phase purity of CL-20[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(4): 1642-1649.
- [2] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.
- [3] Nielsen A T, Nissan R A, Vanderah D J, et al. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.05.9.03,11] dodecanes from glyoxal and benzylamines[J]. *J Org Chem*, 1990, 55(5): 2920-2924.
- [4] Russell T P, Miller P J, Piermarini G J, et al. Pressure/temperature phase diagram of hexanitrohexaazaisowurtzitanite[J]. *J Phys Chem*, 1993, 97(9): 1993-1997.
- [5] YAN Q L, Zeman S, Elbeih A, et al. The effect of crystal structure on the thermal reactivity of CL-20 and its C4 bonded explosives (I): thermodynamic properties and decomposition Kinetics[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 112(2): 823-836.
- [6] Bolotina N B, Hardie M J, Speer R L, et al. Energetic materials: variable-temperature crystal structures of γ - and ϵ -HNIW Polymorphs[J]. *J Appl Crystallogr*, 2004, 37(5): 808-814.
- [7] David 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]. *Cryst Eng Comm*, 2010, 12(9): 2524-2527.
- [8] Szczygielska J, Chlebna S. Friction sensitivity of the ϵ -CL-20 crystals obtained in precipitation process[J]. *Cent Eur J Energy Mater*, 2011, 8(2): 117-130.
- [9] Kim J H, Yim Y J. Effect of particle size on the thermal decomposition of ϵ -Hexanitrohexaazaisowurtzitanite[J]. *J Chem Eng Jpn*, 1999, 32(2): 237-241.
- [10] Holtz E, D. Ornellas, Foltz M F, et al. The solubility of ϵ -CL-20 in selected materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(4): 206-212.
- [11] Myung H L, Jun H K, Young C P. Control of crystal density of ϵ -hexanitrohexaazaisowurtzitanite in evaporation crystallization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(5): 1500-1504.
- [12] Bayat Y, Zeynali V. Preparation and characterization of nano-CL-20 explosive[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29(4): 281-291.
- [13] Joanna S, Sandra C, Pawel C, et al. Friction sensitivity of the epsilon-HNIW crystals obtained in precipitation process[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(2): 117-130.
- [14] 陈亚芳, 王保国, 张景林, 等. 超临界 GAS 的工艺条件对 HNIW 粒度和晶型的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 9-13. CHEN Ya-fang, WANG Bao-guo, ZHANG Jing-lin, et al. Influence of supercritical gas anti-solvent technological conditions on particle size and modes of crystallization of CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 9-13.
- [15] Ghosh M. Preparation and characterisation of ϵ -CL-20 by solvent evaporation and precipitation methods[J]. *Defence Science Journal*, 2012, 62(6): 390-398.
- [16] 徐容, 杨志剑, 李金山, 等. 大颗粒六硝基六氮杂异伍兹烷炸药

的制备方法. 中国: CN 103539800 A[P], 2014-01-29.
XU Rong, YANG Zhi-jian, LI Jin-shan, et al. Preparation meth-

od of large-particle hexanitrohexaazaisowurtzitan explosive.
China: CN10359800A[P], 2014-01-29.

Production of the Large Smooth ϵ -CL-20 Particle by an Alternative Method of Solvent and Anti-solvent

HUANG Yang-fei¹, JIAO Qing-jie¹, GUO Xue-yong¹, WEI Hua¹

(School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The large smooth ϵ -CL-20 particle was prepared by adding CL-20 filtrate to anti-solvent, precipitated a small amount of crystal of playing a similar role of seed crystal, and the secondary faster adding a lot of anti-solvents, made the crystal grow along the seed crystal. The effect of solvent volume and stirring rate on the morphology and size of ϵ -CL-20 was analyzed. The performances of ϵ -CL-20 after crystallization were characterized. Results show that compared with the raw material, the crystal particles of ϵ -CL-20 prepared by this method have the characteristics of smooth surface, no sharp edge angle, high density and narrow size distribution. The characteristic drop height H_{50} of ϵ -CL-20 increases from 25 cm to 40 cm, the friction sensitivity decreases from 96% to 32%, the density increases from 2.0367 g · cm⁻³ to 2.0384 g · cm⁻³.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitan(ϵ -CL-20); seed crystals; recrystallization; solvent and anti-solvent

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.03.008



中国兵工学会火工烟火专业委员会第十九届学术年会征文通知

各会员单位及相关单位:为促进我国火工烟火行业的创新发展,紧跟世界火工烟火前沿技术和新兴技术发展趋势,加强科技人员间的学术交流与信息沟通,提高研究水平,经研究,定于2017年三季度召开中国兵工学会火工烟火专业委员会第十九届学术年会。现将会议征文有关事项通知如下:

一、征文内容

1. 国内外火工品及相关药剂、烟火剂的基础理论和关键技术; 2. 国内外火工品、爆破器材、烟火器材的发展动态、现状及趋势; 3. 国内外火工品及相关药剂设计的新理论、新方法、新技术; 4. 国内外火工品及相关药剂制造的新工艺、新材料、新设备; 5. 火工品及相关药剂测试、分析、计量的新理论、新技术及新仪器; 6. 火工品安全性、可靠性评估新理论、新方法、新技术; 7. 火工烟火行业标准化的研究、标准探讨、经验交流、发展趋势; 8. 信息技术在火工品及相关药剂管理、设计、仿真、试验、工艺、评估、数据库建设中的应用。

二、征文要求

1. 研究成果具有较高的理论水平或应用价值; 2. 论文未在国内外正式出版物上发表过,文责自负; 3. 提交的论文为非密,须通过所在单位的保密审查; 4. 论文格式按照科技论文标准规范,要求用 Word 2003 以上版本软件排版; 5. 论文格式及排序:题目,作者名,单位名,所在地,邮编,中文摘要,中文关键词,正文,参考文献,作者简介。

三、征文时间

征文截至时间为2017年4月20日。优秀论文将推荐到《火工品》期刊发表。
学术年会召开的具体时间和地点另行通知。

四、联系方式

投稿邮箱: hgxx2005@163.com 联系地址: 西安市99号信箱兵工学会 邮编: 710061
联系人: 王建华 029-85333470 13152441200。

中国兵工学会火工烟火专业委员会

2017年2月20日