

文章编号: 1006-9941(2012)02-0256-02

CL-20/TNT 共晶炸药的制备与理论性能

杨宗伟, 黄辉, 李洪珍, 周小清, 李金山, 聂福德
(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

共晶,作为一种新的改性技术,是将两种或两种以上不同种类的分子通过分子间非共价键(氢键、离子键、范德华力和 $\pi-\pi$ 键等)作用,微观结合在同一晶格中,形成具有特定结构和性能的多组分分子晶体^[1-2]。目前,共晶技术已广泛应用于药物方面,并开发出一系列新型共晶药物,有效改善了药物的溶解性,提高了药物的稳定性和生物利用度^[3-4]。但共晶技术在含能材料领域的应用国内外尚处于空白。基于共晶原理,若能将具有高能特性的炸药分子与具有低感特性的炸药分子在分子水平上实现相互间的非共价键作用,形成拥有独特结构同时具有高能低感特性的共晶炸药,将为解决现有单质含能材料能量和安全性矛盾,提高武器弹药高效毁伤能力和安全性,提供一条崭新途径。

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是目前能量最高的单质炸药之一,具有广阔应用前景。但是,由于CL-20感度高,不能很好满足现代战争和更多新型武器对安全性的更高要求;而2,4,6-三硝基甲苯(TNT)感度较低,安全性好,但其能量严重制约其在高能武器弹药中应用。基于共晶原理,若能将CL-20与TNT实现共晶,形成同时具有高能和低感特性的独特结构,将大大拓展CL-20和TNT的应用范围。

目前,国内尚未见关于CL-20/TNT共晶炸药的报道。因此,本文将共晶技术引入含能材料研究领域,采用重结晶技术,进行CL-20/TNT共晶炸药的制备研究,并对其性能进行测试与预测。

(1) CL-20/TNT 共晶炸药制备

本文CL-20/TNT共晶炸药的制备选用特殊的重结晶方法。由于CL-20、TNT在不同溶剂中的溶解度

差异非常大,结晶溶剂体系的选择和结晶条件的控制至关重要。而溶剂体系选择的最直接依据是CL-20、TNT和溶剂的三元等温相图。通过实验和模拟获得各炸药组分在溶剂中的溶解度,建立各组分与溶液的平衡分界线和确定相转变临界点,从而得到不同溶剂中的三元等温相图。根据三元相图尽量选择对CL-20与TNT具有一致性溶解度的良性溶剂——甲醇,通过特殊的溶液共结晶法,从而实现共晶体的制备。

分别将2 g CL-20和TNT室温搅拌溶解在特定溶剂体系中,配置形成炸药溶液备用;各取50 mL上述炸药溶液,相互混合,超声振荡混合均匀,形成略带黄色透明结晶液,然后采用溶液共结晶法进行制备,得到摩尔比为1:1的无色棱柱状CL-20/TNT共晶炸药,见图1c,原料TNT和CL-20晶体形貌分别如图1a和图1b所示。

从图1可以看出,CL-20/TNT共晶颗粒为棱柱状,表面光滑完整,大小均匀,平均粒径为270 μm 左右,其形貌明显不同于TNT和CL-20的晶体形貌,表明共晶技术能有效改变晶体的形貌,有望赋予共晶炸药新的性能。

(2) CL-20/TNT 共晶炸药性能测试与预测

采用密度梯度法和BUCHI-545型熔点测试仪,实测CL-20/TNT共晶的密度和熔点;运用MS软件中Polymorph模块和文献[5]中的计算方法,理论预测其密度、爆速和爆压,并与TNT和CL-20进行比较,其结果见表1。

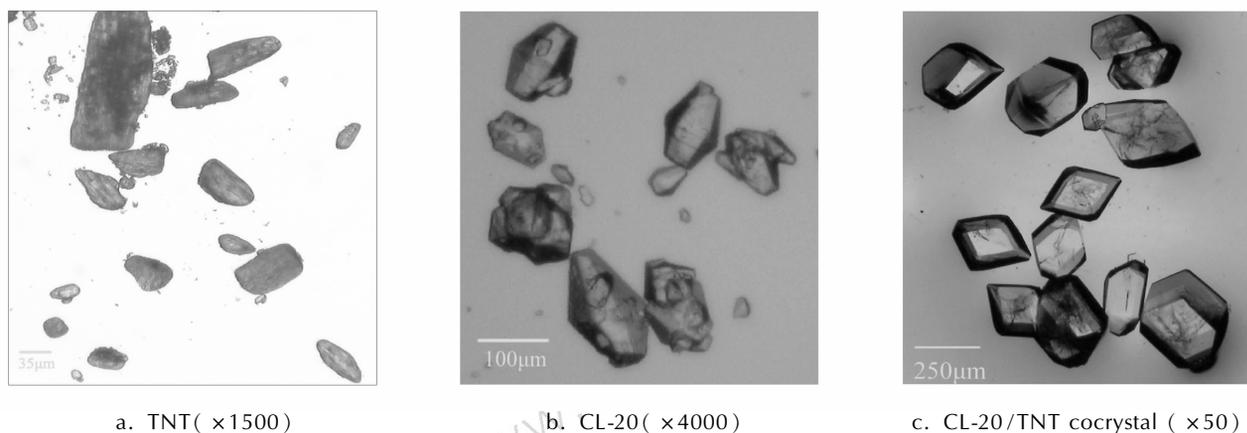
由表1可知,CL-20/TNT共晶的性能介于TNT和CL-20之间,其晶体密度实测达 $1.908 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,熔点 $133.8 \text{ }^\circ\text{C}$,较TNT提高 $52.9 \text{ }^\circ\text{C}$,爆速和爆压预测值分别比TNT高24.6%和66.7%,说明通过共晶技术可以有效改善炸药物理化学性质和爆轰性能等,据此推测CL-20/TNT共晶也能够降低CL-20感度,提高其安全性能,我们将进一步的研究。因此,将共晶技术应用于炸药改性研究,有望为炸药发展提供新的途径。

收稿日期: 2011-12-19; 修回日期: 2012-02-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No. 11072225)和中物院发展基金面上项目(No. 2010B0302040)

作者简介: 杨宗伟(1982-),男,博士后,主要从事含能材料制备及改性研究。e-mail: yzw_019@163.com

通讯联系人: 黄辉(1961-),男,研究员,主要从事高效毁伤弹药技术研究。e-mail: huangh0816@163.com



a. TNT (×1500)

b. CL-20 (×4000)

c. CL-20/TNT cocrystal (×50)

图1 炸药晶体 SEM 照片

Fig.1 SEM photographs of explosives

表1 CL-20/TNT 与 CL-20、TNT 的性能比较

Table 1 Comparison of performances between CL-20/TNT cocrystal and TNT, CL-20

samples	crystal density $\rho/g \cdot cm^{-3}$	melting point /°C	detonation velocity $D/m \cdot s^{-1}$	detonation pressure p/GPa
TNT/CL-20 cocrystal	1.92/1.908 ¹⁾	133.8 ¹⁾	8600	35
TNT ^[6]	1.63 ¹⁾	80.9 ¹⁾	6900 ¹⁾	21 ¹⁾
CL-20 ^[7]	2.04	210 ²⁾	9500	43

Note: 1) the experimental data. Others are calculated.

2) the initial temperature of the decomposition peak for CL-20.

关键词: 物理化学; TNT; CL-20; 共晶; 性能

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.024

参考文献:

- [1] Bond A D. What is a cocrystal? [J]. *Cryst Eng Comm*, 2007, 9: 833–834.
- [2] Thomas S J M. Crystal engineering: origins, early adventures and some current trends [J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13: 4304–4306.
- [3] Alshahateet S F. Synthesis and X-ray crystallographic analysis of pharmaceutical model Rac-Ibuprofen cocrystal [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2011, 41: 276–279.
- [4] Rager T, Hilfiker R. Cocrystal formation from solvent mixture [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10: 3237–3241.
- [5] 郭峰波, 刘玉存, 刘登程, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪爆炸参数的理论计算[J]. *火工品*, 2006 (2): 31–33. GUO Feng-bo, LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, et al. Theoretical calculation of the detonation parameters of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006 (2): 31–33.
- [6] 张杏芬. 国外火炸药原材料性能手册 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
- [7] 欧育湘. 炸药学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006. OU Yu-xiang. *Explosive Science* [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.