文章编号: 1003-1480 (2022) 04-0055-05

# 双基推进剂组分和螺压工艺参数对CL-20晶型 的影响研究

郑 伟<sup>1</sup>,武宗凯<sup>1</sup>,陈智群<sup>1</sup>,陈俊波<sup>1</sup>,刘 永<sup>2</sup>,王江宁<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所,陕西西安,710065; 2. 宜宾北方川安化工有限公司,四川 宜宾,644219)

摘 要:为阐明推进剂螺压工艺过程中 CL-20 晶型是否发生变化的问题,通过采用傅里叶变换拉曼(FTR)光谱表 征 CL-20 晶型,试验研究了双基推进剂组分和螺压工艺参数对 CL-20 晶型的影响。结果表明:CL-20 与增塑剂二硝酸乙 酯硝基胺(DINA)、三乙酸甘油酯(TA)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的混合物在 60℃水中加热 1h 后,CL-20 没有 发生晶型转变;在 80℃水中加热 1h 后,CL-20 的ε晶型全部转变为α晶型。CL-20 与双基黏合剂、苯二酸铅或水杨酸铜 的混合物在 60℃或 80℃水中加热 1h 后,均未发生晶型转变;并且,螺压工艺(吸收、压延和压伸)过程中未观察到 CL-20 晶型转变。

关键词: CL-20; 晶型转变; 双基推进剂; 螺压工艺

中图分类号: TJ450.3; TQ564 文献标识码: A **DOI**: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.04.011

## Study on the Influence of Double-base Propellant Ingredients and Screw-extrusion Processing Parameters on CL-20 Crystal Phase

ZHENG Wei<sup>1</sup>, WU Zong-kai<sup>1</sup>, CHEN Zhi-qun<sup>1</sup>, CHENG Jun-bo<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>2</sup>, WANG Jiang-ning<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065; 2. Yibin North Chuan'an Chemical Co. Ltd., Yibin, 644219)

Abstract : In order to clarify whether CL-20 crystal phase transition may happen in screw-extrusion process of the propellant, Fourier transform Raman (FTR) spectroscopy was used to characterize CL-20 crystal phase, then the effects of double-base propellant ingredients and screw-extrusion process parameters on CL-20 crystal phase were experimentally studied. The results show that the  $\varepsilon$ -CL-20 crystal phase has not transformed after the mixtures of CL-20 and N-nitro-digydroxyethyl-amiedinitrate (DINA), diethylphthalate (DEP) or triacetin(TA) heated in 60°C water for 1h, but transformed into  $\alpha$ -CL-20 in 80°C water. The CL-20 crystal phase has not transformed after the mixtures of CL-20 and double-base binder, lead benzoate or copper salicylate heated whether in 60°C or 80°C water for 1h. Meanwhile, no crystal phase transition in CL-20 is observed during the screw-extrusion process (absorption, calendering and press stretching).

Key words: CL-20; Crystal phase transitions; Double-base propellant; Screw-extrusion process

CL-20 有 6 种晶型结构,其中 4 种可以稳定存在 <sup>[1-2]</sup>,但在一定条件下 CL-20 的各种晶型可以相互转 变,影响其晶型转变的主要因素是温度和溶剂<sup>[3-4]</sup>。如 ε晶型的 CL-20 在非极性或极性小的非溶剂中可以长 时间稳定存在,但温度对其晶型转变的影响明显<sup>[5-7]</sup>。 徐金江等<sup>[8]</sup>用原位 XRD 研究了黏合剂对 CL-20 转晶 的影响,结果表明 CL-20 在 HTPB、Estane、GAP 体 系中均存在不同程度的晶型转变,黏结剂体系对

**收稿日期:** 2022-03-12 **作者简介:** 郑伟(1981-),男,研究员,从事新型含能材料的应用研究。 CL-20 的溶解性是其是否会发生晶型转变的关键。 Thiboutot 等<sup>[9]</sup>利用拉曼光谱研究了 TNT/ETPE 基 CL-20 在熔铸时的晶型转变行为,发现熔融 TNT 会 融解部分 CL-20 并加速其转晶,导致装药密度降低、 感度提高。理论和试验研究表明采用 CL-20 替代改性 双基推进剂配方中的 RDX/HMX 可以提高推进剂的 能量<sup>[10-11]</sup>。推进剂制备采用螺压成型工艺,在工艺过 程中 CL-20 晶型是否发生变化是必须要阐明的问题, 其可能影响推进剂性能及工艺安全,但目前未见相关 研究。

基于傅里叶变换拉曼(Fourier transform Raman, FTR) 光谱不仅可以用于纯晶体材料的判定,而且 可以用于推进剂配方中晶体组分鉴别的特点<sup>[12-13]</sup>,本 文将双基推进剂组分与 CL-20 混合,采用 FTR 光谱 表征混合物中 CL-20 的晶型,试验研究了双基推进剂 组分和螺压工艺参数对 CL-20 晶型的影响。

## 1 试验

### 1.1 双基推进剂组分与 CL-20 混合物样品制备

双基推进剂组分包括黏合剂、增塑剂和燃烧催化剂。其中黏合剂为NC、NG和N,N-二甲基-N,N-二苯脲的混合物,其质量分数分别为54.0%、45.2%和0.8%,简写为NC+NG;增塑剂包括二硝酸乙酯硝基胺(DINA)、三乙酸甘油酯(TA)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP);燃烧催化剂包括苯二甲酸铅(Φ-Pb)和水杨酸铜(S-Cu)。分别将黏合剂、增塑剂、燃烧催化剂与CL-20按质量比10g:10g混合,并将黏合剂、DINA与CL-20按质量比10g:10g混合,分别加入到120g水中形成悬浮液,将悬浮液放入60°C或80°C水浴中搅拌1h,然后取出悬浮液,降温至20~25°C后滤出,得到各组分与CL-20的混合物样品。

# 1.2 FTR 光谱表征 CL-20 晶型

采用 RENISHAW 公司的 inVia 型激光共聚焦显 微拉曼光谱仪测试 CL-20 原料和混合物样品的 FTR 光谱,根据 FTR 光谱的特征峰判断混合物中 CL-20 的晶型。试验参数如下:激光波长 785nm,测试激光 能量 25mW,曝光时间 1s,分辨率 1cm<sup>-1</sup>,扫描次数

4次,测试光谱范围2000~150cm<sup>-1</sup>,测试区域1μm 左右。每个样品采集20个点,每个点间隔大于300μm。

对 CL-20 晶型发生转变的混合物样品,采用 SETARAM 公司的C-80型Calvet 微量热仪测试其微 热量曲线,判断其晶型转变温度。试验参数如下:样 品池容积 12.5mL,量热精度 0.1%,加热速率 0.2℃ /min。CL-20 原料样品量为 50mg,混合物样品量为 100 mg。

## 1.3 推进剂螺压工艺试验

筛选出对 CL-20 晶型无影响的推进剂组分,采用 螺压工艺制备含 CL-20 的改性双基推进剂药柱。螺压 工艺包括吸收、压延和压伸 3 个主要工艺单元<sup>[14]</sup>。吸 收工艺单元是各种原材料在水介质中按一定工艺条 件进行分散混合的过程。将各组分(总量为 50kg)加 入到 60~65℃热水中搅拌 1h,降温至 20~25℃后滤 出。压延工艺单元是将含水的硝化棉浆料经双辊反复 辗压制成塑化良好药粒的过程。将离心后的物料在辊 筒温度为 90~95℃、辊径为Φ360mm 的沟槽压延机 上进行塑化,塑化后的药粒约为 5mm×5mm×5mm。 压伸工艺单元是将塑化好的药粒经螺压机压制成推 进剂药柱的过程。采用Φ90mm 的单螺杆压伸机将温 度为 60~80℃的药粒挤出成外径 43mm、内径 8mm 的空心药柱。试验研究 3 个工艺单元过程中 CL-20 晶 型的变化情况。

# 2 结果与讨论

## 2.1 CL-20 原料的 FTR 光谱图

Patrick Goede 等<sup>[15]</sup>报道了 0~4 000cm<sup>-1</sup>范围内 CL-20 的 FTR 光谱图,明确了不同晶型对应的特征 峰,因此可通过 FTR 光谱特征峰位置来判断 CL-20 晶型。本研究用 CL-20 原料及其在 80°C水中加热 1h 后的 FTR 光谱如图 1 所示。由图 1 可知,二者的 FTR 光谱在 820cm<sup>-1</sup> 处均有归属于ε晶型的特征峰;而在 842cm<sup>-1</sup>、832cm<sup>-1</sup> 和 795cm<sup>-1</sup>处均未观察到归属于α、 β和γ晶型的特征峰。由此可知,本试验用 CL-20 为ε 晶型,不含其它晶型,且在 80°C水中加热 1h 后其晶 型未发生变化。但本试验未涉及加热时间对 CL-20 晶 型的影响,已有研究表明:水温越高,ε-CL-20 晶型 可稳定存在的时间越短,80℃水中加热 2h 时后可以 检测到γ晶型的存在<sup>[7]</sup>。



图 1 CL-20 原料及其在 80°C水中加热 1h 后的 FTR 光谱图 Fig.1 FTR spectra for original CL-20 and CL-20 heated at 80°C water for 1h

2.2 推进剂组分对 CL-20 晶型的影响

2.2.1 推进剂各组分混合物中 CL-20 的晶型

CL-20 与双基推进剂各组分混合物中 CL-20 的晶型检测结果如表 1 所示。

表 1 混合体系中 CL-20 在不同温度下的晶型检测结果 Tab.1 CL-20 polymorphs characterized at different

temperatures in the variety of mixtures					
样品	CL-20 晶型	<i>T</i> /°C			
CL-20/DINA	3	60			
CL-20/DEP	3	60			
CL-20/TA	3	60			
CL-20/DINA	α	80			
CL-20/DEP	α	80			
CL-20/TA	α	80			
CL-20/黏合剂	3	60			
CL-20/黏合剂	3	80			
CL-20/DINA/黏合剂	3	60			
CL-20/DINA/黏合剂	12ε, 8α	80			
CL-20/Ф-Рb	3	80			
CL-20/S-Cu	3	80			

由表 1 可知, CL-20 与黏合剂的混合物在 60℃和 80℃水中加热 1h 后, CL-20 均未发生晶型转变。CL-20 与Φ-Pb 或 S-Cu 的混合物在 80℃水中加热 1h 后, CL-20 均未发生晶型转变。CL-20 与 DINA、TA、DEP 的混合物在 60℃水中加热 1h 后, CL-20 未发生晶型 转变; 而在 80℃水中加热 1h 后, CL-20 称定晶型全部 转变为α晶型。由于 CL-20 原料在 80℃水中未发生晶 型转变,因此可以认为是 DINA、TA、DEP 等增塑剂 的存在使 CL-20 发生了晶型转变。这是因为当以 DINA、TA、DEP 等溶剂作为增塑剂时, CL-20 不同 晶型间转变的能垒较低<sup>[16]</sup>。溶液中的晶体生长过程包 括晶核生成和晶核生长 2 个过程, 溶剂为晶核生成提 供了条件, 而温度等其它条件决定了转晶的方向和过 程。已有研究表明在溶剂中ε-CL-20 发生晶型转变的 临界温度为(64±1)℃<sup>[3-4]</sup>。因此,在80℃且有溶剂存 在的条件下,CL-20 发生晶型转变是合理的。而 60℃ 试验均未观察到转晶现象,说明 60℃条件下ε晶型稳 定存在的时间至少为 1h。

2.2.2 DINA 作用下 CL-20 的晶型转变

以 DINA 作为典型增塑剂,研究其对 CL-20 转晶 的影响。CL-20/DINA 混合物分别在 60°C和 80°C水中 加热 1h 后的 FTR 光谱如图 2 所示。由图 2 可知,在 60°C水中加热 1h 后,CL-20/DINA 混合物 20 个试样 点的 FTR 光谱均在 820cm<sup>-1</sup> 位置处有归属于ε晶型的 特征峰;在 80°C水中加热 1h 后,20 个试样点的 FTR 光谱均在 842cm<sup>-1</sup>位置处有归属于α晶型的特征峰。



## 图 2 CL-20/DINA 混合物在不同温度下加热 1h 后的 FTR 光谱 Fig.2 FTR spectra for CL-20 in the mixture of CL-20/DINA heated at different temperatures for 1h

为准确获得 CL-20 在 DINA 作用下的晶型转变温 度,采用微量热仪分别测试了 CL-20 原料和 CL-20/ DINA 混合物的微量热曲线,如图 3~4 所示。由图 3 可知,随着温度升高,CL-20 原料在 166.1°C 发生晶 型转变,反应热为 17.217 J·g<sup>-1</sup>,与文献[17]的 DSC 测 试结果一致。由图 4 可知,CL-20/DINA 混合物的微 量热曲线在 52.4°C 处有 1 个强烈的吸热峰,代表 DINA 的熔化过程;在 74.9°C处有 1 个微弱的放热峰, 代表 CL-20 的晶型转变过程。通过 FTR 光谱判断 CL-20 原料转晶后为γ晶型, 而 CL-20/DINA 混合物转 晶后为α晶型,这是因为当溶剂中含有水时,优先生 成α晶型<sup>[7]</sup>。



图 3 CL-20 原料的微量热曲线 Fig.3 Calvet microcalorimeter curve of original CL-20



图 4 CL-20/DINA 混合物的微量热曲线 Fig.4 Calvet microcalorimeter curve of CL-20/DINA mixtures

2.2.3 CL-20/DINA/黏合剂混合物的 FTR 光谱

CL-20/DINA/黏合剂混合物在 60℃和 80℃水中 加热 1h 后的 FTR 光谱如图 5 所示。





由图 5 可知, CL-20/DINA/黏合剂混合物在 60℃ 水中加热 1h 后,20 个试样点的 FTR 光谱均在 820cm<sup>-1</sup> 位置处有归属于ε晶型的特征峰;在 80℃水中加热 1h 后,20 个试样点中有 8 个试样点在 842cm<sup>-1</sup>位置处有 归属于α晶型的特征峰,有 12 个试样点在 820cm<sup>-1</sup> 位 置处有归属于ε晶型的特征峰。仅有部分 CL-20 发生 晶变的原因可能是 NC 分子的阻隔作用减小了 DINA 和 CL-20 之间的接触几率。

## 2.3 工艺过程对 CL-20 晶型的影响

由于 DINA、DEP、TA 等增塑剂可能导致 CL-20 的晶型发生转变,因此在工艺试验中未添加上述组 分。按表 2 所示配方,采用螺压工艺制备了含 CL-20 改性双基推进剂的药柱,如图 6 所示。

表 2 工艺试验用推进剂配方

Tab.2 The selected formulations used for manufacturing the<br/>propellant grains

组分	NC	NG	CL-20	Φ-Pb 和 S-Cu	其它
w/%	$37.0\sim43.0$	26.5 ~ 32.5	$25.0 \sim 30.0$	$2.0 \sim 5.0$	$2.0 \sim 4.0$



图 6 含 CL-20 改性双基推进剂药柱 Fig.6 Grains of propellants containing CL-20

CL-20 在吸收过程、压延和压伸过程中的晶型表

征结果如表 3 所示。螺压的推进剂药柱中的 CL-20 晶

体在光学显微镜下的形貌如图 7 所示。 表 3 工艺过程中 CL-20 晶型的表征结果

Tab.3 Characterization results of CL-20 polymorphs in the

process							
工艺单元	工艺温度/ ℃	处理时间/h	CL-20 晶型				
吸收	60 ~ 65	1.5	З				
压延	90~95	1.0	3				
压伸	90~95	1.0	3				



图 7 推进剂药柱中的 CL-20 晶体形貌(放大倍数: 5 倍) Fig.7 Crystal morphology of CL-20 in grains of propellants (Magnification:5X)

由图 7 可见, 光学显微镜捕捉到的完整 CL-20 晶体为纺锤形, 与ε-CL-20 晶体的形貌相同。同时, 由表 3 可知, 螺压成型工艺的吸收、压延和压伸过程中均未观察到 CL-20 晶型的转变。

# 3 结论

采用 FTR 光谱对双基推进剂组分和螺压工艺参数对 CL-20 晶型的影响进行了试验研究,结论如下:

(1)CL-20与双基黏合剂、苯二酸铅或水杨酸 铜的混合物在 60℃或 80℃水中加热 1h 后,CL-20 均 未发生晶型转变。

(2) CL-20 与 DINA、TA、DEP 的混合物在 60℃ 水中加热 1h 后, CL-20 未发生晶型转变;在 80℃水 中加热 1h 后, CL-20 所有的ε晶型全部转变为α晶型。 因此,以 DINA、DEP 和 TA 溶剂作为增塑剂时,在 一定温度条件下会导致 CL-20 的晶型发生转变,在推 进剂配方设计时需要考虑。

(3) 螺压成型工艺(吸收、压延和压伸)过程 对 CL-20 的晶型没有影响。

#### 参考文献:

- [1] 牛诗尧,高红旭,曲文刚,等. CL-20 晶型转变行为及转晶机理 研究进度[J].火炸药学报, 2017, 40(5): 1-7.
- [2] Gump J. Phase stability of epsilon and gamma HNIW (CL-20) at high-pressure and temperature[J]. APS Shock Compression of Condensed Matter Meeting, 2007, 955(1): 127-132.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Urbelis J H, Swift J A. Solvent effects on the growth morphology and phase purity of CL-20 [J]. Crystal Growth & Design, 2014, 14(4): 1 642-1 649.

- [6] 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.
- [7] 刘进全,欧育湘,金韶华,等.溶剂及温度对ε-HNIW晶型及热 安定性的影响[J].火炸药学报, 2005, 28(2): 56-59.
- [8] 徐金江,蒲柳,刘渝,等.HTPB基粘结体系中ε-CL-20的晶型 转变规律[J].含能材料,2015,23(2):113-119.
- [9] Thiboutot S, Brousseau P, Berger B, et al. Potential use of CL-20 in TNT/ETPE-based melt cast formulation [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2008, 33(2): 103-108.
- [10] Golfier M, Graindorge H, Longevialle Y, et al. New energetic molecules and their applications in energetic materials[C]//Proceedings of 31th International Conference of ICT.Karlsruhe:ICT,2000.
- U.R.Nair, G.M.Gore, R.Sivabalan, et al. Studies on advanced CL-20-based composite modified double-base propellants[J]. Journal Propulsion,2004,20(5): 950-955.
- [12] K. L.Mcnesby, J. E.Wolfe, J. B.Morris, R. A.Pesce-Rodriguez. Fourier transform Raman spectroscopy of some energetic materials and propellant formulations[J].Journal Raman Spectrosc, 1994, 25(1):75-87.
- [13] N. F. Fell, J. M. Widder, S. V. Medlin, etc. Fourier transform Raman spectroscopy of some energetic materials and propellant formulations II[J]. Journal Raman Spectrosc, 1996, 27(2): 97-104.
- [14] 任玉立,陈少镇.火药化学与工艺学[M].北京:国防工业出版社, 1981.
- [15] Patrick Goede, Nikolaj V. Latypov, Henric östmark. Fournier transform Raman spectroscopy of the four crystallographic phases of α, β, γ and ε 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12 -hexaazatetracyclo[5.5.0.05,9.03,11]dodecane(HNIW,CL-20)
  [J].Propellants, Explosives, Pyrotechnics,2004,29(4):205-208.
- [16] 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(1-3): 14-25.
- [17] Turcotte R, Vachon M, Kwok Q, Wang RP, Jones D. Thermal study of HNIW (CL-20)[J].Thermochim Acta,2005,433(1-2): 105-15.