

分类号: TQ560

单位代码: 10110

学 号: S20110950



中北大学

North University Of China

硕士学位论文

CL-20 基低能起爆炸药技术研究

硕士研究生 荆 肖 凡

指导教师 徐 文 峥

学科专业 安全技术及工程

2014 年 4 月 8 日

图书分类号 TQ560 密级 非密

UDC ^{注 1}

硕 士 学 位 论 文

CL-20 基低能起爆炸药技术研究

指导教师（姓名、职称） 徐文峥 教授

申请学位级别 硕士学位

专业名称 安全技术及工程

论文提交日期 2014 年 4 月 8 日

论文答辩日期 2014 年 5 月 20 日

学位授予日期 2014 年 6 月 30 日

论文评阅人 刘光明、王晶禹

答辩委员会主席 赵耀江

2014 年 5 月 20 日

注 1：注明《国际十进分类法 UDC》的分类

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：荆肖凡 日期：2014.5.29

关于学位论文使用权的说明

本人完全了解中北大学有关保管、使用学位论文的规定，其中包括：①学校有权保管、并向有关部门送交学位论文的原件与复印件；②学校可以采用影印、缩印或其它复制手段复制并保存学位论文；③学校可允许学位论文被查阅或借阅；④学校可以学术交流为目的，复制赠送和交换学位论文；⑤学校可以公布学位论文的全部或部分内容（保密学位论文在解密后遵守此规定）。

签 名：荆肖凡 日期：2014.5.29

导师签名：张永军 日期：2014.5.29

CL-20 基低能起爆炸药技术研究

摘 要

爆炸箔起爆器的发展方向是低能微型化，所面临的主要问题是由于装药量的减少，导致装药输出能力不够，从而降低了起爆的可靠性。因此要求所装填炸药具有低发火能的同时必须具有高能量输出。由于爆炸箔起爆器的传统装药六硝基芪（HNS）需要较高的起爆能量并且输出能力不足，不能用于低能爆炸箔起爆器。六硝基六氮杂异伍兹烷（HNIW 或者 CL-20）作为现今最具威力的单质炸药，其输出能量高于 HNS-IV 将近 200%，可替代 HNS-IV。但由于 CL-20 具有较高的机械感度，不能直接用于低能爆炸箔起爆器，需要对其进行细化和表面包覆。主要工作如下：

首先，运用分子动力学模拟软件（MS）搭建并优化了 ϵ -CL-20 超晶胞、四种高聚物分子链及 PBX 模型；使用 DISCOVER 模块和 COMPASS 力场，在相同条件下分别计算了 ϵ -CL-20 与高聚物 PVDF、Estane5703、F2311 和 F2314 的结合能。结果表明，四种黏结剂与 ϵ -CL-20 结合能大小顺序为： ϵ -CL-20/Estane5703 > ϵ -CL-20/PVDF > ϵ -CL-20/F2311 > ϵ -CL-20/F2314。

其次，采用自制的超声喷雾辅助制备了高品质的超细 CL-20 颗粒。使用扫描电子显微镜(SEM)、激光粒度分析仪和 X 射线衍射仪(XRD)对制备样品的形貌和晶型进行了表征，并测试了样品的热分解性能和撞击感度。结果表明，细化的 CL-20 呈球形，颗粒分布均匀，中值粒径为 1.49 μ m，且 CL-20 晶型为 ϵ 型。和原料 CL-20 相比，结晶后 CL-20 的撞击感度明显降低，特性落高（H₅₀）由 21.98cm 升高到 46.67cm；结晶后 CL-20 的摩擦感度显著降低，其爆炸百分数从原料的 100%降低至 72%。经过该结晶工艺，CL-20 的活化能和热爆炸临界温度略有降低。

最后，使用溶液-水悬浮法成功制备了 CL-20/Estane5703 炸药。采用单因素实验探讨了该工艺的最佳条件为：搅拌速度为 500r/min，真空度为 0.04MPa，加料速度 5.3mL/min，溶液温度为 65℃。采用扫描电子显微镜（SEM）对包覆前后样品的粒度、形貌和包覆效果进行了表征，并对 CL-20 基 PBX 炸药的机械感度、冲击波感度和热分解特性（DSC）

进行了测试和分析。结果表明，该造型粉颗粒呈类球形，且造型粉中 CL-20 晶型为 ϵ 型。CL-20 基 PBX 炸药的热安定性比细化 CL-20 更加优良，并且通过了撞击感度安全性测试和小隔板安全性测试。

关键词：六硝基六氮杂异伍兹烷，低能起爆炸药，超声喷雾辅助重结晶，水悬浮法，冲击波感度

Technology of research CL-20-based explosives of low energy detonating

Abstract

Exploding foil initiator is going to be miniaturization of Low energy, while facing the main problem is due to the decrease in the amount of the charge, resulting in insufficient output capacity charge, which reduces the reliability of initiation. Thus requiring the loading of explosives with a low ignition energy and must have a high energy output, while the traditional exploding foil initiator of loading is generally HNS-IV explosives. Because HNS-IV requires high energy and lack of detonation output capability, can not be used low energy exploding foil initiator. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW or CL-20) as one of today's most powerful explosive substance, its energy output is higher than the HNS-IV nearly 200%, alternative HNS-IV. However, as CL-20 with high mechanical properties, can not be directly used for low-energy exploding foil detonator needs to be studied. The main work is as follows:

Firstly, the software Material Studio is used to construct and optimize ϵ -CL-20 super cell, four kinds of high polymer molecule chains and PBX model. Using the DISCOVER model in Material Studio, with COMPASS force field and the method of quantum chemistry, the binding energy of ϵ -HNIW with polymer PVDF、Estane5703、F2311 and F2314 are calculated under the same condition. The result indicated that the order of the binding energy between three kinds of high polymer and ϵ -HNIW was as follows: ϵ -CL-20/Estane5703 > ϵ -CL-20/PVDF > ϵ -CL-20/F2311 > ϵ -CL-20/F2314.

Secondly, the high-quality CL-20 was prepared using self-made ultrasonic spray assisted equipment. Scanning electron microscopy (SEM)、Laser particle size analyzer and X-ray diffraction (XRD) were employed to characterize the morphology and polymorph of the samples. The thermostability was analyzed by differential scanning calorimetry(DSC) and the impact sensitivity was measured by impact sensitivity analyzer. The results shown that,

compared to raw CL-20, recrystallized CL-20 samples were uniform in spherical shapes and had better dispersion,. The mean particle size of CL-20 was 1.49 μ m and the type of spherical CL-20 was ϵ phase. Impact sensitivity and friction sensitivity tests indicated that spherical CL-20 is less sensitive than raw CL-20. The drop height (H50) of CL-20 was increased from 21.98 of raw CL-20 to 46.67cm of spherical CL-20. Percentage of its explosion reduced from 100% to 72% of the raw CL-20. Through the recrystallization process, the activation energy and thermal explosion of CL-20 slightly reduced.

Finally, CL-20/Estane5703 explosives were successfully prepared using water slurry method. Using single factor experiment researches the optimal coating conditions: agitating rate is 500r/min; degree of vacuum is 0.04MPa; adding rate is 5.3mL/min; solution temperature is 65°C. Scanning Electron Microscope (SEM) were employed to characterize particle size, morphology of the raw and coated samples and the effect of the coating, and the mechanical sensitivities, shock sensitivity, thermal sensitivity and thermal decomposition characteristics (DSC) were also measured and analyzed. Estane5703 was successfully coated with on the CL-20,the shape of the powder particles were spherical. CL-20 based PBX explosives excellent thermal stability than the more refined CL-20, and by the impact sensitivity of security testing and security testing small partition.

Keywords: CL-20, Low energy detonating explosives, Ultrasonic and spray assisted recrystallization, water slurry method, Shock sensitivity

目 录

第一章 绪论

1.1 研究背景、目的及意义	1
1.2 国内外研究现状及发展趋势	3
1.2.1 CL-20 基低能起爆炸药国外研究状况	3
1.2.2 CL-20 基低能起爆炸药国内研究状况	5
1.3 本文的研究内容	6
1.4 本文的技术路线	7

第二章 计算方法与相关理论

2.1 计算方法	8
2.1.1 第一性原理	8
2.1.2 半经验分子轨道(MO)方法	10
2.1.3 经验性力场方法	10
2.2 结晶机理	11
2.2.1 CL-20 的溶解度	11
2.2.2 CL-20 晶体成核	12
2.2.3 CL-20 晶体生长	13
2.3 黏结剂的黏结机理	15
2.3.1 吸附理论	15
2.3.2 扩散理论	16
2.3.3 酸碱理论	17
2.3.4 炸药与黏结剂间的界面作用	17

第三章 CL-20 与高分子黏结剂的 MD 模拟

3.1 力场的选择	22
3.2 CL-20 分子和 ϵ -CL-20 晶体模型建立	22
3.3 建立高聚物黏结剂分子结构	25
3.4 ϵ -CL-20 基 PBX 模型构建	26
3.5 体系平衡判别	29
3.6 结合能计算	31
3.7 本章小结	31

第四章 超声喷雾辅助制备球形 ϵ -CL-20

4.1 实验部分	32
4.1.1 实验仪器与试剂	32
4.1.2 实验装置	33
4.1.3 实验步骤	34
4.1.4 样品表征和性能测试	34
4.2 实验结果与讨论	35
4.2.1 重结晶 CL-20 的形貌	35
4.2.2 重结晶 CL-20 的晶型	37
4.2.3 重结晶 CL-20 的热分解性能	37
4.2.4 原料和细化 CL-20 的撞击感度	41
4.2.5 原料和细化 CL-20 的摩擦感度	41
4.3 本章小结	42

第五章 CL-20 基 PBX 的水悬浮包覆技术研究

5.1 实验部分	44
5.1.1 实验原料、仪器与设备	44
5.1.2 PBX 制备方法及步骤	45

5.2 工艺条件对包覆效果的影响	45
5.2.1 真空度对包覆效果的影响	46
5.2.2 温度对包覆效果的影响	47
5.2.3 搅拌速度对包覆效果的影响	48
5.2.4 加料速度对包覆效果的影响	49
5.3 实验结果与讨论	49
5.3.1 造型粉中 CL-20 的形貌	49
5.3.2 造型粉中 CL-20 的晶型	51
5.3.3 造型粉中 CL-20 的热分解性能	52
5.3.4 撞击感度试验	54
5.3.5 冲击波感度试验	55
5.4 本章小结	58

第六章 结论与展望

6.1 结论	59
6.2 展望	60
参考文献	61

致谢

攻读硕士期间发表的学术论文

第一章 绪论

1.1 研究背景、目的及意义

武器战斗部钝感化的关键是其爆炸序列的钝感化。随着科学技术的发展及武器使用的环境越来越复杂化，对武器的适应性提出了更高的要求，尤其是初始爆炸元件（雷管），因为它是爆炸序列中影响最大的部件。先进的起爆技术是实现下一代武器更安全、更小以及更具杀伤力的手段之一。直列式安全引爆序列是武器系统爆炸序列钝感化的表现形式。二十世纪九十年代，美国研制出不敏感直列式安全引爆序列，其核心技术是装有六硝基芪炸药的爆炸箔起爆器（EFI），EFI 的核心部件是冲击片雷管，它只含有钝感炸药，不装有猛炸药和起爆药，换能部件和钝感炸药不进行直接接触，因此，爆炸箔起爆器具有良好的安全性^[1]。爆炸箔起爆系统主要是爆炸箔产生等离子体爆炸，驱动飞片高速运动，并以冲击波（短脉冲）的形式作用猛炸药，进而引发反应。比如飞片撞击试验，它是因为炸药由爆炸箔爆炸驱动飞片启动的。因此，冲击波感度是衡量炸药安全性和研究炸药冲击起爆的参数。

目前的 EFI 需要大体积复杂元件来产生和实现起爆的可靠性，所包含的高电压电容对于弹药设计时的有限使用空间来说是一个挑战。因此，各国通过采用先进微纳米材料以及集成技术来减小高压电容的体积，低能爆炸箔起爆器（LEEFI）应运而生。LEEFI 只需要较低的起爆电压就能将其激发（使用对短脉冲敏感的起爆炸药），且还具有足够的输出能量来起爆战斗部或不需要其他中间含能材料的情况下直接起爆主装战斗部。EFI 低能微型化是指随着爆炸箔能量的降低，其起爆单元的关键元器件（电容和开关等）可以相应的降低体积，进而达到最终集成化、一体化的目的。顺应该趋势，雷管也在不断的向微型化、多点阵列化方向发展。以美国为例，LEEFI 的电压电容已由 1991 年的 2500V 降低到 2002 年的 1250V。但带来的问题是雷管中装药量的减小，必然导致装药输出能力不够，从而降低了起爆的可靠性，因此要求所装填炸药具有低发火能的同时必须具有高能量输出。基于爆炸波起爆器的各种优点，世界上许多国家都对它做了许多研究。而爆炸箔起爆器向低能微型化发展，所面临的问题便是起爆器中起爆炸药需满足低

点火能量和高输出能量。

而传统的低能爆炸箔起爆器中装填的一般为 HNS-IV 炸药，虽然它具有高温耐热等优势，但是 HNS-IV 仍有以下缺陷：

（1）需要的起爆能量高 国内 HNS-IV 的起爆电压大约为 1500V~2000V，而国外 LEEFI 系统中，炸药所需的起爆电压低于 1250V。

（2）输出能力不高 HNS-IV 的输出威力在猛炸药中明显偏低，这极大的限制其在爆炸箔起爆器技术低能小型化的应用空间。

（3）力学性能差 采用的 HNS-IV 为单质炸药，对 HNS-IV 进行黏结剂包覆则会影响药剂感度，不进行造粒又影响力学性能，但药剂力学性能又关系到换能界面（加速膛与药柱接触处）的转换效率与可靠性。

（4）效费比高 HNS-IV 生产过程中损耗的原料高达 50%，工艺得率低，环境污染严重，每生产 1kgHNS-IV 便能产生 1 吨废水。

（5）起爆系统的要求高 采用 HNS-IV 爆炸箔起爆器起爆时要求反射镜面精细，粗糙及破裂的镜面可能使飞片侵入 HNS-IV 药柱中而不是起爆药柱而造成哑火，这严重影响了系统的可靠性。

（6）装药损失 HNS-IV 制备药柱过程中会引起高损失率。

近几年一种新的炸药——六硝基六氮杂异伍兹烷（HNIW 或者 CL-20）已确定用作 LEEFI 的起爆炸药，CL-20 是一种笼形结构的高能材料（HEM），被认为是现今最具威力的炸药。LEEFI 的起爆炸药用 CL-20 取代 HNS-IV 不仅提高了 LEEFI 的输出起爆能力，减少了体积且在环保和结构方面有优势。CL-20 可作为 HNS-IV 的替代材料，其能量高于 HNS-IV 将近 200%。高输出允许 EFI 降低尺寸同时减少了昂贵的界面并提高可靠度。研究表明 CL-20 需要黏结剂，如果没有黏结剂，CL-20 不适合于直列式爆炸序列（不能通过 8 项安全测试）；如果没有黏结剂，在经受标准弹药处理时 CL-20 易于碎裂（成型性不好）。

选用 CL-20 基炸药来研究低能爆炸箔起爆技术的方法国内目前还没开始研究，但是国外尤其是美国已经正式使用在武器当中了，当务之急是实现 EFI 的低能起爆，减小 EFI 的体积，提高输出能量，显著提高 LEEFI 的可靠性，减低 LEEFI 的生产成本，尽可能快的实现大批量生长，并且将其应用于我国的各种战略战术武器中，提升我军的装备

水平。

1.2 国内外研究现状及发展趋势

由于 CL-20 的机械感度较高,不能直接用于 LEEFI 中,在使用前必须对 CL-20 进行必要的处理来降低机械感度。研究表明^[2,3],细化后的炸药能够降低机械感度、增加装药密度和更好的成型性。而加入黏结剂制备 CL-20 基 PBX 炸药也可以降低 CL-20 的感度。

1.2.1 CL-20 基低能起爆炸药国外研究状况

(1) 细化 CL-20 研究

Sivabalan^[4]等采用超声辅助冷凝回流,往溶解 CL-20 的乙酸乙酯溶液中滴加正庚烷搅拌沉淀的方法,在超声作用下重结晶 CL-20,在与无超声的方法相比,该方法细化 CL-20 晶体的特点为钝感、颗粒小、尺寸分布窄,机械感度明显降低。

Chan M. L.^[5]采用 SWECO 研磨机,以 1:1 质量比的乙醇/蒸馏水为载体,研磨温度 25-29℃,研磨不同时间获得不同平均颗粒尺寸的 CL-20;湿研不涉及到晶型转变的问题,但是安全性问题值得考虑,且研究已表明:研磨时间达到 11h,即便时间增加,CL-20 粒度达到 4.8μm 后不会继续减小。

Bayat^[6]等人采用乙酸乙酯/异辛烷体系,通过喷射细化制备出纳米 CL-20,且撞击感和摩擦感度明显降低。

Harold Eugene Johnston^[7]等人采用溶剂-反溶剂法改善 CL-20 的晶体品质,可使 CL-20 的特性落高从 19.9 cm 提高到 36.6 cm,显著降低了撞击感度。

(2) 包覆 CL-20 研究

美国专利^[8]报道了使用水悬浮法研制 ε-CL-20 基 PBX 炸药,把 HTPB (端羟基聚丁二烯)/及 GAP (聚叠氮缩水甘油醚) 当作 PBX 炸药的黏结剂,然后将包覆的 ε-CL-20 基 PBX 炸药与 LX-19 (ε-CL-20/Estane 5703) 进行了对比,结果表明它的撞击感度提高了 22.5 cm,而 LX-19 的撞击感度才为 3.5 cm,摩擦感度也得到了较好的改善。

美国劳伦斯利物莫尔实验室^[9] (LLNL) 以 CL-20 基为原料,以 Estane (聚氨基甲

酸乙酯)和EVA(乙烯-醋酸乙烯聚合物)为黏结剂,制备了四种类型的PBX炸药,并测试了它们的能量水平和安全性能,其中一种的PBX炸药为LX-19,它的配方是95.8%的 ϵ -CL-20和4.2%的Estane5703的混合物。LX-19是根据LX-14(HMX/Estane)的配方制得的,只需将LX-14中的HMX换成CL-20。使用了圆筒实验测试了LX-19的爆炸性能和DSC法测试了LX-19和LX-14的相容性,结果表明LX-19的能量水平比LX-14高了14%,CL-20与Estane的相容性要比HMX要差。

Bricher^[10]等人以GAP及HTPB为黏结剂,制备了几种以CL-20为基的PBX炸药,测试了这些PBX炸药的爆炸性能和相容性,PBX所用CL-20为 ϵ 型,90%的颗粒小于134 μm ,50%小于35 μm ,10%小于6 μm 。这类PBX可采用一种新的加工工艺,可以利用常规的压机,所制备的PBX的固体含能组成的含量高,且力学性能优良。还测试了PBX炸药的摩擦感度,显示摩擦感度明显降低。

美国研发部门研制了一种用CL-20造型粉生产的不敏感压装压药PBXW-16,用Hytemp 4454/DOS(葵二酸二辛酯)作为黏结剂,有机硅化合物WS-280作增塑剂。小型感度试验表明,PBXW-16的感度和PBXN-9、PBXW-11相当,但小型烤燃试验比LX-14和LX-19反应弱^[11]。

美国的Biert等^[12]对CL-20等硝胺炸药不宜高速加工的缺点,成功制备了钝感CL-20炸药,并能直接操作,它的配方包含了CL-20、增塑剂BDNPA/F、黏结剂CAB和添加剂氟碳,并且所占比例分别为85%~90%、4%~8%、2%~6%和0.5%。

日本研制的低易损性炸药,其含有六硝基六氮杂异伍兹烷,用的黏结剂是硝酸纤维素羧甲基醚,该炸药具有高能、高热稳定性、耐冲击及低易损性等特点,日本还研制了含有CL-20、端羟基硝基增塑剂和聚合物黏结剂的炸药配方,黏结剂为3,3-二叠氮甲基氧丁环(BAMO)作黏结剂或3-硝酰氧甲基-氧杂环丁烷(NIMO)中,增塑剂为双二硝基丙基甲缩醛和乙缩醛的混合物^[13]。

美国在研究压装炸药方面取得了非常快的发展,如PAX-12(90%CL-20/10%CAB)在低易损性和钝感方面具有非常好的特性,可压制到最大理论密度的99%($P=7\text{MPa}$, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$),PAX-12比LX-14的摩擦感度、热老化性能、撞击感度和电火花感度更优秀^[14,15](LX-14组成为HMX/Estane=95.5/4.5; Estane是聚氨酯弹性体的一种牌号)。

1.2.2 CL-20 基低能起爆炸药国内研究状况

(1) 细化 CL-20 研究

金韶华^[16,17]等人研究 ϵ -CL-20 的结晶工艺条件,并寻求获得多晶转变的理论解释,研究表明,在室温下,使用的溶剂为乙酸乙酯和丙酮,使用的非溶剂为偶极矩值较小的,如甲苯、正庚烷、石油醚、异辛烷等都能够结晶出 ϵ -CL-20 晶体,当使用偶极矩值大的非溶剂,如三甘醇,则结晶出其它晶型的 CL-20,因此,偶极矩、分子极性等非溶剂的这些本质特性对重结晶 CL-20 的晶型有关。

陈华雄^[18]等研究重结晶 CL-20 时,采用溶剂/非溶剂法,加入晶体生长控制剂研制出球形化(多面体形) ϵ -CL-20 晶体,它的撞击感度明显降低(特性落高值 H_{50} 为 26-52cm),高效液相色谱测定的化学纯度在 98%-99%之间。

欧育湘^[19]等人详细介绍了 CL-20 转晶工艺的最新进展,如实验室的转晶方法、工厂内的转晶工艺,重点讲解了来实现转晶的操作过程和条件,给出了些溶剂、非溶剂和晶型改性剂,而这些溶剂能够使 CL-20 发生转晶,介绍了不同的结晶工艺条件对 ϵ -CL-20 结晶质量的影响。

王培勇^[20]等人采用的溶剂为乙酸乙酯,非溶剂为石油醚,溶剂与非溶剂的体积比为 1:5,将 50℃时的 CL-20 饱和溶液喷入到石油醚中,超声波震荡频率为 60kHz,所得 ϵ -CL-20 的粒度为 1 μ m。

(2) 包覆 CL-20 研究

陈鲁英^[21]等人用高聚物黏结剂 Estane 和石墨 G 组成“Estane-G”复合钝感剂,以 1,2-二氯乙烷为溶剂,使用水悬浮法对 CL-20 炸药进行造粒,制备出 CL-20 基 PBX 炸药并测试其性能,结果表明,对 CL-20 炸药包覆造粒后,CL-20 的机械感度降低了;通过测试 5 s 爆发点试验,结果显示造粒后,不影响 CL-20 的热感度。

金韶华^[22]等人研究了造粒的不同工艺,选择几种包覆材料,如氟橡胶和丁腈橡胶,利用这些包覆材料对 CL-20 进行造粒,将挤出造粒法研制 PBX 炸药与溶液/水悬浮法研制的 PBX 炸药作对比,可以看出前者的机械感度要比后者要高,在所选的黏结剂中,若使用氟橡胶 F-5 为黏结剂并且采用水悬浮法包覆,研制出的 CL-20 基 PBX 炸药的机械感度最低。金韶华^[23]等人还使用反溶剂的包覆方法,用黏结材料 F2311、P845 和 F2601 包覆 CL-20,黏结剂的种类对 CL-20 基 PBX 炸药的机械感度的影响。结果表明:制备

造型粉的工艺方法、是否含有表面活性剂和黏结剂的类别对包覆 CL-20 得到 PBX 炸药的撞击感度的影响。

孟征^[24]等人使用原位聚合，成功制备了脲醛树脂和蜜胺树脂作为黏结剂对 CL-20 基 PBX 微胶囊炸药，并利用扫描电镜 (SEM) 和拉曼对包覆的效果进行了表征，还发现蜜胺树脂比脲醛树脂的包覆密闭性和钝感性更好。微胶囊炸药有较好的包覆效果，成本低，颗粒流动性流散，适合批量和普通用途的炸药微胶囊包覆。经过包覆处理的炸药微胶囊的皮层厚度都在 $0.5\mu\text{m}$ 以下，利用卡斯特落锤冲击感度仪测 CL-20 的感度值从 19.53cm 提高到了 56.81cm 。

陆铭^[25]等人使用水性聚氨酯包覆钝感 CL-20，而水性聚氨酯 (WPU) 乳液是用 TDI、DL-400 和 DMPA 等原料合成的，并用扫描电镜分析包覆结果，使用 1% 和 2% 水性聚氨酯，包覆后的 CL-20 基 PBX 炸药的棱角消失，形成了圆滑的球形颗粒并且良好的流散性；使用 3% 和 4% 的水性聚氨酯包覆 CL-20 颗粒间有部分黏连，如果使用 4% 水性聚氨酯乳液，那它们的黏连现象最为明显。测试了撞击感度，结果表明，可以明显降低 CL-20 的感度。

李俊龙^[26]等人使用黏结剂 EPDM 包覆 CL-20 炸药，使用水悬浮包覆工艺制备了 CL-20 基 PBX 炸药，并使用扫描电镜和 X 射线衍射仪对样品进行了表征，结果表明，使用该包覆工艺，能够使 EPDM 包覆在 CL-20 炸药的表面，而且 CL-20 的晶型仍为 ϵ 型。与原料相比，包覆后的 CL-20 基 PBX 炸药明显钝感，它的撞击感度由 15.9cm 提高到了 40.7cm 。

1.3 本文的研究内容

(1) 为了更好的使用 CL-20，选用黏结剂对 CL-20 进行改性，使 CL-20 成为低能起爆炸药，并应用在爆炸箔起爆器中。为了降低研制成本，选用几种黏结剂，通过分子动力学模拟体系内分子间相互作用能来优选黏结剂，对 CL-20 进行配方的设计研究，确定结合能大的黏结剂。

(2) 采用自制的超声喷雾辅助法对 CL-20 进行重结晶研究，制备了超细 CL-20，然后将制备的超细 CL-20 进行表征，并测试其机械感度、热性能(DSC)等。

(3) 利用水悬浮工艺对超细 CL-20 进行造粒研究, 确定混合炸药配方, 选择适合于制备 CL-20 基 PBX 的工艺条件, 最后对 CL-20 基 PBX 炸药的相关性能进行表征和测试。

1.4 本文的技术路线

本文研究思路如图 1.1 所示。

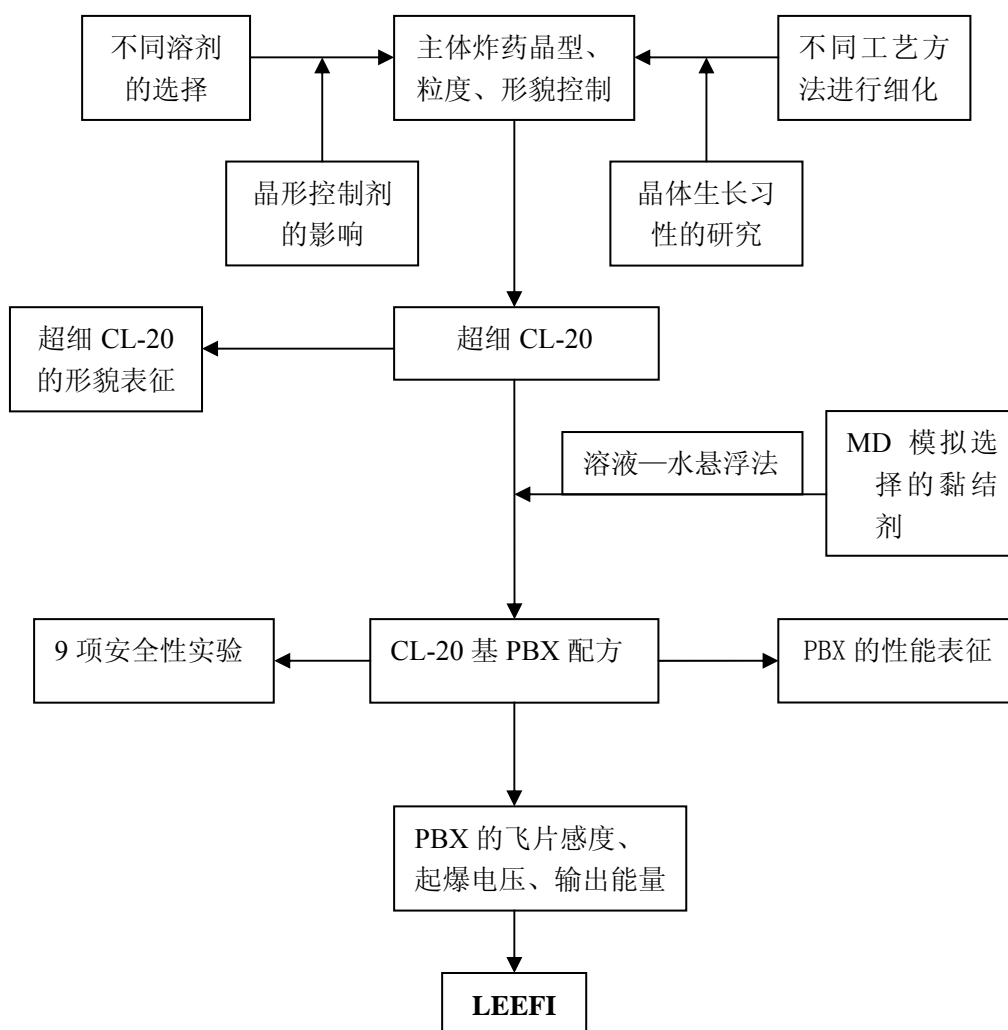


图 1.1 本文的研究思路

Fig. 1.1 The work of the research ideas

第二章 计算方法与相关理论

2.1 计算方法

理论化学的一个重要分支学科就是量子化学，它研究的问题是通过使用量子力学的基本原理和方法来研究化学的信息。二十世纪二十年代，海德和伦敦解释了一个氢分子是由两个氢原子结合而成的，然后使用近似的计算方法来算出结合能，这些都是他们使用量子力学的基本原理而得出的，所以人们意识到能够用量子力学的原理解释分子问题[27]。发展至今，计算机的出现使量子化学计算方法有了较大的突破，所计算的体系更大并且精度更高。一般情况下，从头计算方法主要是用来算小于 100 个原子的分子；计算条件许可的情况下，使用电子相关的密度泛函理论方法可对中等大小的基组进行较高精度的理论计算，半经验量子化学方法、分子力学或分子动力学方法主要是用来计算较大体系^[28]。

在当代理论化学中，有三种方法来计算物质的结构和性能，第一性原理，即从头计算、半经验分子轨道方法和经验性力场方法。理论研究大多是以量子化学为基础的，而要对物质结构和性能的规律关联性的本质上解释，必须是从微观上进行研究，而经验性力场方法主要是形容分子中原子的拓扑结构，体系的能量是通过通过使用原子尺度上的势能场（一套势函数和力常数构成）来得出^[29]。本文主要应用量子化学方法对 CL-20 基低能起爆炸药配方设计的计算研究。

2.1.1 第一性原理

第一性原理，即从头计算（abinitio）方法主要是建立在三大近似的基础上，即非相对论近似、Hartree 近似和 Bom-oppenheimer 近似，然后求解 sohrodinger 方程的全电子方法。将非相对论近似、Hartree 近似和 Bom-oppenheimer 近似代入 schrodinger 方程，这样我们就会得到方程 Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 然后通过使用普朗克常数，电子静止质量和电量来求解方程 HFR，就能够解出能量和波函数，通过利用这些结果，我们来研究体系的电子运动状况及其微观结构信息，并能解释电荷分布状况、物质的性质、预测原子间的键级化学反应的过程、以及有关实验的预测结果^[29]。

从头算方法具有在理论上的严格性和计算的结果准确性，因此在各种量子化学方法中占有举足轻重的地位。从头算在 HF 方法如微扰理论、组态相互作用 (CI) 可以对电子相关进行校正，进而使结果更为精确^[30]。

在 Hartree-Fock (HF) 理论中, 密度泛函理论^[31] (DFT) 利用变分法或数值方法对势能和电子动能的平均化处理, 然后能够求解 schrodinger 方程的近似解。密度泛函理论中, 电子密度是体系状态的基本表征。对密度泛函方程进行解, 就能够获得准确的体系能量或其它相应的性质。密度泛函理论与 Hartree-Fock (HF) 理论相比, 在进行较大的体系进行计算时, 从头算所需要的时间要少 1-2 个数量级。密度泛函理论应用广泛, 如无机、有机、金属和非金属体系, 即在周期表中大部分元素的化合物。Xa 作为 DFT 的一种方法, 它没有将电子考虑在内, 只是用一个正比于电子密度的 (1/3) 次幂的函数对 Hartree-Fock 方法中的交换势作近似处理。

二十世纪六十年代, Hohenberg、Kohn 和 Sham 发现电子密度唯一能够确定电子体系的基态能量, 因此人们认为 DFT 才成为系统的理论体系。DFT 方法的新起点就是单电子方程的出现, 因为原则上通过单电子方程能够得到精确的总能量和电子密度。

HF 理论的体系能量有如下形式:

$$E_{HF} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle \quad (2.1)$$

式 2.1 中 V 是核排斥能, P 是密度矩阵, $\langle hP \rangle$ 是单电子能量, $\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ 是电子的经典库仑排斥能, $-\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ 是电子的量子性质产生的交换能。

在密度泛函理论中, 把 HF 总能量 (E_{HF}) 中, 用普遍性的交换-相关泛函理论来代替准确交换项作为单一限制的表达式, 而交换-相关泛函理论包括交换能和 HF 理论中被省略的电子相关能。总能量具有如下表示形式:

$$E_{DFT} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle + E_x[P] + E_c[P] \quad (2.2)$$

式 2.2 中 $E_x[P]$ 是交换泛函, $E_c[P]$ 是相关泛函。

在 HF 理论中, $E_x[P] = -\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ 且 $E_c[P] = 0$, 故 HF 理论可认为是 DFT 的特例。最基本的不同是, 前者用波函数, 后者用电子密度来表征体系的状态, 求得体系的能量和其它性质。

2.1.2 半经验分子轨道(MO)方法

半经验分子轨道 MO 方法^[29]认为是对 HF 方程的近似, 即对从头算的近似。Pople 提出了 INDO、CNDO 和 NDDO 等近似的 SCF-MO 方法^[33], 而这些是以零微分重叠假设为基础的。Dewar^[34]将计算结果(如偶极矩、分子几何和生成热)作为标准, 然后改进了 Pople 的方法, 提出了 MNDO、MINDO 和 AM1 等参量化方法, Steward^[33]在 Pople 的 NDDO 近似方法的基础上, 又提出了参量化的 PM3 方法, 成为较为成功的半经验方法。使用半经验 MO 方法计算时, 可以节省时间和计算机的容量, 能够获得许多信息, 但是不够严格并且计算结果不是特别准确, 所以如果计算多系列化合物和较大体系时, 在寻求结构、性能递变规律方面非常方便的。但是最常用的方法是 PM3 方法, 比如在 Gaussian 系和 Mopac 系等程序中都含有这些方法, 所以可选作高聚物分子和 CL-20 超分子体系的模拟计算研究。

2.1.3 经验性力场方法

经验性力场方法主要包括了分子动力学(Molecular Dynamics, MD)方法和分子力学(Molecular Mechanics, MM)方法。

分子力学又称力场方法, 它是一种计算分子构象和能量的方法, 并且模型简单, 但只是分析了分子中化学键的伸缩、旋转和键角变化等, 它的公式中使用了很多的经验性参数, 这样计算过程就相当简单了, 这个公式主要是能够进行分子内部或分子间的相互作用^[35]。分子模拟方法的重要组成部分是分子力学方法的原因是分子力学能够计算分子的平衡构象以及能量, 分子力学计算大分子体系能够节省计算空间和时间, 并且和量子力学的从头计算相比, 分子几何构型参数与实验结果相互吻合。当前, 分子力学最大的特点是能快速得出很大体系的静态结构和性能, 而且被看作是材料科学运算很高分子模拟计算的核心技术^[36]。

分子动力学能够模拟分子运动的过程, 按照分子瞬时的运动状态, 求解每一个原子的牛顿运动方程和每一个原子的位置和速度^[32]。假如能够选取分子体系的力场函数形式及其参数, 那在所研究的模拟时间内, 解析分子运动性质的一种强大的工具就是分子动力学^[31, 33]。温度和时间是分子动力学模拟所关心的主要参数, 飞秒或皮秒一般作为步长

的单位，比如模拟一次分子动力学，就包含着计算上百万次势能，因此非常耗时。几十年前，美国科研工作者开发了一套 Materials Studio 软件，能够在电脑上直接安装运行，代替了 Cerius2 软件，而这个只能在大型主机或工作站上运行的大部分功能，方便了材料科学工作者的使用。

在 Materials Studio 软件中，通过使用 MM 和 MD 方法，Discover 模块能够进行结构分析和性能预测的功能，而 PCFF MM 力场比较先进适用。最近，改进的 PCFF 或最新的所谓 MM “从头算力场”-COMPASS 力场能够用于凝聚态（特别是固体）上。从头算力场即 COMPASS MM 力场，是因为力场参数的选择主要是基于从头算数据，通过实验事实为标准，对 COMPASS MM 力场进行优化，得出液态和晶体分子的热物理性质，对 MD 精修其非键参数。所使用的 MM 力场（参数）是 MM 计算结果的关键影响因素。目前，先进的材料科学 MM 力场是 PCFF 和 COMRASS 力场。加入牛顿运动方程决定原子的运动，那就是在经典分子动力学模拟中，原子的运动是与预定的轨道相关^[37-40]。

分子动力学是可以满足每一时刻电子均要处在相应原子结构的基态，它的前提条件是核运动的量子效应可以忽略，及绝热近似严格成立。在经典分子动力学中，在进行分子动力学模拟之前，必须要了解原子间的相互作用势，而原子间的相互作用势可用经验势能函数表示。由经验势能函数通过能量极小化得到坐标 r ，势能对坐标的一阶导数的负值就是力 $F = -\partial E_p / \partial r$ 。如果如果能够了解某时刻 t 的 r ， F 和 E_p ，就能够得出另一时刻 $t + \Delta t$ 的新力，然后这个新力可以得到新的速度，这样就能够用新的力和速度得出新的位置，因此位置随时间向前移动，称为模拟^[36]。

2.2 结晶机理

本文主要使用溶剂-非溶剂法对 CL-20 炸药进行重结晶，采用自制的超声喷雾辅助设备来制备超细 CL-20。溶剂/非溶剂法是基于结晶学原理的细化制备方法。它的原理是将溶质溶解到溶剂中，形成溶液，将非溶剂加入其中，此时溶液达到饱和状态，溶质在溶液中析出，在溶液中，CL-20 析出的过程为两个过程：CL-20 晶核的生成和 CL-20 晶体的生长，而 CL-20 析出的推动力都是溶液的过饱和度^[41]。

2.2.1 CL-20 的溶解度

CL-20 的溶解度是表示在一定的温度和压力下，CL-20 在一定量的溶剂中溶解的最大值。一般以 100g 溶剂可以溶解 CL-20 的克数来表示，CL-20 的溶解度与温度可用溶解度曲线表示它们之间的关系如图 2.1。

溶解度曲线可将 CL-20 溶液的状态分为三种，分别是不饱和的，饱和的和过饱和的状态。该 CL-20 的饱和溶液在饱和度状态下，CL-20 与溶剂的两相处于动态平衡。在 CL-20 溶液的不饱和状态下，与饱和溶液相比，前者所含的 CL-20 比后者所含的 CL-20 要少。不饱和区是指此区域内，CL-20 的溶解度要小于它饱和状态时的区域。过饱和区是指此区域内，CL-20 的溶解度要大于它饱和状态时的区域。根据 CL-20 溶液的饱和程度分类，CL-20 溶液的过饱和区为第一介稳区、第二介稳区以及不稳定区，这些区域具有的特征是：如图所示，在稳定区，CL-20 的结晶一定不会出现在此区域；第一介稳区，自发成核不会生成，但是加入 CL-20，则溶液中的 CL-20 开始在加入的 CL-20 晶核上开始生长，第二介稳区，自发的成核形成 CL-20 晶体，在此区域内 CL-20 晶体要从溶液中析出，必须得一段时间，不稳定区，此时 CL-20 会马上析出^[41]。

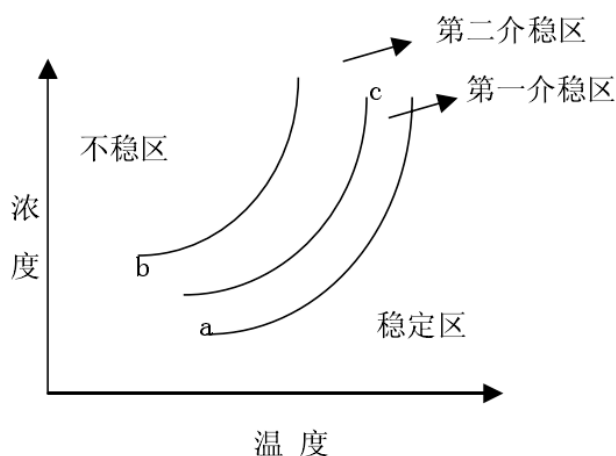


图 2.1 溶液状态示意图

Fig. 2.1 stateschematic diagram of solution

2.2.2 CL-20 晶体成核

CL-20 晶体成核，它的形式为初级均相成核、初级非均相成核及二次成核。但是初级成核包括初级均相成核、初级非均相成核，在 CL-20 溶液的饱和状态下，自发成核或初级均相成核是指如果不含杂质，而且还能自发地成核；初级非均相成核是指在杂质的

影响下,能够析出 CL-20 晶核;而二次成核是指在 CL-20 的饱和溶液中,已经具有了 CL-20 晶体的情况下出现的成核,二次成核的机理主要是在 CL-20 之间或 CL-20 与器壁碰撞时所产生的微小晶粒的诱导下发生的^[42]。而在一定时间内,溶液中生产一定体积的颗粒的数目称为晶核形成速率,因此成核速率是影响晶体粒度分布的主要因素^[43]。

根据阿累尼乌斯速率公式:

$$J = A * \exp \left[\frac{-16\pi\sigma^3 V^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.3)$$

式中, J —成核速率;

A —频率因子;

k —常数;

V —分子体积;

S —为过饱和度;

σ —为表面能;

T —结晶温度。

由公式 2.3 可以看出,表面能 σ 、频率因子 A 、分子体积 V 、溶液的过饱和度 S 及结晶的温度 T 是决定 CL-20 成核速率的关键。结晶温度和饱和度的变化,对成核速率有很大的影响,因此改善 CL-20 溶液的 T 和 S ,对 CL-20 晶核的形成有很大的影响,在重结晶过程中,添加表面活性剂到溶液中,且充分搅拌,能够降低溶液的表面张力,此时可以加快成核速率,容易析出更小的 CL-20 晶体。根据公式和实际情况,盛 CL-20 溶液的烧杯、以及杂质都能对成核产生影响,因此,根据这些影响因素,必须控制反应的工艺参数,这样才能够得到想要的颗粒。

2.2.3 CL-20 晶体生长

CL-20 晶体的生长是指在 CL-20 的过饱和溶液中,晶核 CL-20 形成或加入晶种 CL-20 后,以它的过饱和度为推动力,CL-20 晶核或晶种将长大。以下是晶体生长的理论模型:

在理想状况下, Kossel. W 解释晶体生长的模型是,先在一维空间上生长,等第一层晶体表面长满以后,才向第二层晶体表面上生长,而后逐层向外生长,实际黏附的不

是简单的质点，而是以线状形式的晶体或形成表面的晶体晶，黏附也不遵循上述规律^[44]。

晶体阶梯状生长理论是由 Mahgenee. 0 提出的，第一步是长出一个凸起边缘，而这个边缘是由很多分子层组成的，第二步是这些凸起边缘在整个晶面上生长，长成晶体。因为晶面上各异的凸起边缘，使晶面上就含有很多阶梯状的样式，但是很多研究者提出了螺旋晶体生长理论，晶体是以螺旋方式生长，这是因为晶体表面的热振动使下一层的晶体表面无法生长，只能在第一晶体表面层上长成的形状阶梯生长^[44]。

但扩散学说是当前晶体生长使用最广泛的理论之一，按照扩散学说，对于生长速率，晶粒长大过程分两步：首先的扩散传质过程是溶剂中的溶质向晶粒转移，然后是这些溶质分子固定在了晶粒表面，也就是表面沉淀反应过程，扩散学说可用图 2 来表示。

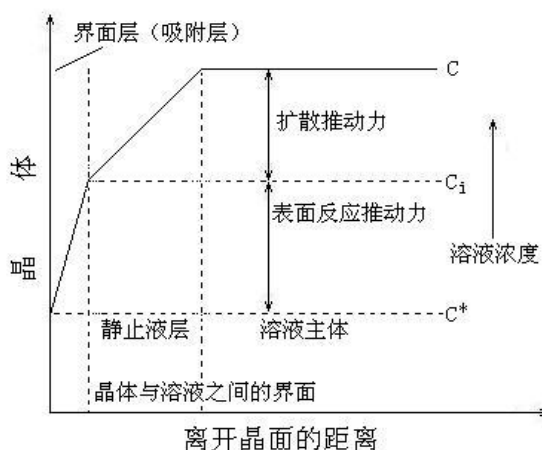


图 2.2 晶体生长的扩散学说示意图

Fig .2.2 The schematic diagram of diffusion theory of crystal growth

扩散可表示为：

$$dn / dt = 4\pi r(r + \delta)D(c - c') / \delta \quad (2.4)$$

其中，n——时间 t 内粒子摩尔数；

D——溶质扩散系数；

δ ——滞留层厚度；

r——离子特征半径；

c' ——界面浓度；

c ——液相主体浓度。

表面沉积可表示为：

$$\frac{dn}{dt} = k' 4\pi r^2 (c' - c^*) \quad (2.5)$$

其中， k' ——表面反应系数；

c^* ——粒子表面浓度(或饱和浓度)。

当表面反应远大于扩散，过程决定于扩散，受扩散过程控制，可推导粒子生长速率：

$$\frac{dr}{dt} = DV_m \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta} \right) (c - c') \quad (2.6)$$

此时，随着 r 不断变大，生长速率减小，导致粒子的粒径分布随着晶粒的生长而变窄。

当表面反应远小于扩散时，晶粒生长过程决定于表面反应，受反应过程控制，可推导粒子生长速率：

$$\frac{dr}{dt} = k k' 4\pi r^2 (c' - c^*) \quad (2.7)$$

此时，随着 r 不断变大，生长速率保持不变，大小粒子生长速率一致，从而导致较宽的粒径分布。

晶体生长过程由扩散控制或表面控制，主要决定的因素是实验，控制反应条件，通过改变晶体生长的控制过程，来改变晶粒的粒径分布^[41]。

分析可以看出，搅拌方式、温度 T 、过饱和度及晶核是影响晶体生长的主要因素。因此，在重结晶 CL-20 的过程中，结晶温度 T 、反应液的表面张力/溶液的过饱和度 S 和搅拌强度等是决定晶核形成和晶体生长的外在力量。

2.3 黏结剂的黏结机理

2.3.1 吸附理论

两种物质相互黏结必须使黏结剂和被黏结物达到紧密地接触，然后形成足够强度的

结合。也就是说，先要求两种物质能相互浸润，然后再结合成能量最低的稳定状态^[45]。影响界面黏附性质的主要因素是黏结剂和 CL-20 炸药两相界面分子间的物理作用，而固体 CL-20 炸药往往具有的能力是把能够把周围介质中的分子或原子吸附到它的表面上，因为固体 CL-20 炸药表面的原子能够吸附些物质来降低表面能^[46]。当 CL-20 炸药和分子黏结剂的溶液相接触时，被黏结材料是 CL-20 炸药，当 CL-20 炸药的表面被黏结剂溶液充分润湿后，黏结剂的溶剂挥发后，CL-20 炸药的表面被黏结剂包裹，这是 CL-20 炸药能被黏结剂黏结的关键机理，而这些包裹后的小颗粒 CL-20 炸药又互相黏成大的 CL-20 颗粒，能够互相黏结的黏结力其实就是范德华力^[47]。分子间的相互作用力（范德华力）的产生是因为黏结剂分子和 CL-20 炸药分子在两相界面上相互的吸引，而范德华力分为取向力、色散力、诱导力，这些力虽然特别小，但是当很多分子接触时，它们之间互相产生的吸附力还是很大的^[48]。CL-20 炸药也有该属性，黏结剂和 CL-20 炸药之间的分子间色散力是相互吸附的主要依据。当溶解在溶剂中的高聚物和 CL-20 炸药相接触时，高聚物分子慢慢地会被 CL-20 炸药会吸附到它的周围，当这两个分子之间的距离非常小时，它们中的分子间作用力发生作用，而分子间引力将高聚物吸附在 CL-20 炸药的表面，使它们之间有了黏结力^[49]。

根据吸附理论，两种物质相互黏结必须使黏结剂与被黏结物达到紧密地接触，然后形成足够强度的结合，也就是说首先要求两种物质能相互浸润，然后结合成能量最低的稳定状态^[50]。

2.3.2 扩散理论

扩散理论^[48]认为，能够溶解黏结剂的溶剂对 CL-20 也有溶解能力，如 1,2-二氯乙烷能溶解微量的 CL-20，如果把黏结剂溶液加入到 CL-20 炸药的水悬浮液中，由于溶剂的作用，会互相扩散，等到溶度相近时，就能够在黏结剂和 CL-20 炸药之间形成相似相容而产生黏结。黏结剂和 CL-20 炸药分子能够相互扩散，形成扩散作用层，这是它们能够黏结的关键。分子之间的热运动才是扩散作用的本质，而高分子黏结剂与 CL-20 炸药的分子通过热运动相互扩散，形成一个扩散层，这是扩散作用的本质；如果从热力学来看，扩散是个过程，而这个过程是一种材料溶解在另一种材料的动态趋势，两种材料要发生相互扩散，必须应有相近的溶解度参数或内聚能密度^[48]。

2.3.3 酸碱理论

高聚物黏结炸药(PBX)的本质实际上是 CL-20 炸药的表面与黏结剂含有化学物理作用。但是高聚物黏结炸药 (PBX) 造型粉的效果的关键理论是酸碱理论。酸碱相界面能够起黏结的主要因素是黏结剂包覆 CL-20 炸药后,当 CL-20 炸药与黏结剂含有酸碱作用,这个体系就会存在电荷转移,电子从碱性转移到酸性相中,而电荷的转移就能够引发静电^[49]。根据广义的路易斯酸碱理论,只要能够给与电子的物质叫做碱,而只要能够得到电子的物质叫做酸。黏结剂与 CL-20 炸药都能够认为是酸或碱,当黏结剂与炸药接触时,由于它们之间存在酸碱性不同,会引发起配位作用,这就叫做酸碱配位作用。因此,黏结剂和 CL-20 炸药间存在分子间色散力作用和酸碱配位作用。事实上,根据 CL-20 炸药与黏结剂的性质,黏结力常常是几种机理一起作用产生的。

对界面黏结性质的主要影响因素是黏结剂与 CL-20 炸药间的物理作用。可以用黏附功表示两界面间黏结作用的强弱,两界面间的黏附功通常由两部分组成:

$$W_{1,2} = W_{1,2}^d + W_{1,2}^{a,b} \quad (2.8)$$

式中, $W_{1,2}$ 指两相界面之间总黏附功, $W_{1,2}^d$ 指二者分子间色散力对黏附功的贡献, $W_{1,2}^{a,b}$ 指二者分子间酸碱配位作用对黏附功的贡献。

由上式看出:黏附功包括的作用有两种:一是分子间色散力的作用;二是相异分子间酸碱配位的作用。由于任何极性物质和非极性物质间都存在着色散力作用,所以,它是构成黏附功的普遍因素。如果黏结剂和炸药之间没有酸碱配位作用时,即 $W_{1,2}^{a,b} = 0$,说明它们之间的黏附功是分子间色散力;如果它们存在酸碱配位作用时,则黏附功由两种作用组成的。因此,在研究包覆工艺时,其中选择的黏结剂,应该要和 CL-20 炸药能够产生酸碱配位作用的黏结剂,因为黏附功越大,黏结剂在 CL-20 炸药表面的包覆效果越好。

2.3.4 炸药与黏结剂间的界面作用

通过运用分子动力学,使用 MD 软件模拟,得出与 CL-20 炸药黏度最大的黏结剂,这是研制高聚物黏结炸药(PBX)的关键要素。能否包覆 CL-20 基炸药取决于黏结剂能否

在炸药表面铺展开来，黏结剂与炸药形成较强的界面分子间相互作用。如果要在 CL-20 炸药表面形成包覆层，必须要黏结剂能够润湿 CL-20 炸药，而润湿的过程可分为三个过程：沾湿、浸湿和铺展。

沾湿是黏结剂溶液和 CL-20 炸药界面形成的过程，若设接触面积为单位值，那么形成界面的过程中，这个体系的自由能降低值 $-\Delta G$ 为：

$$-\Delta G = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} = W_a \quad (2.9)$$

式中， γ_{sg} 为气固界面自由能； γ_{lg} 为液体表面自由能； γ_{sl} 为液固界面自由能； W_a 为黏附功，它是对固液界面分开，而外界所必须要作的最小功，也是沾湿过程中体系对外所能作的最大功， W_a 值越大，那么固体与液体结合的就越牢。

因此， W_a 的值表示固-液界面结合能力以及两相分子间的相互作用力大小^[51]。

浸湿是固体浸入液体的过程。这个过程的本质的固-气界面被固-液界面所代替，但液体的表面在这过程中并没有变化。如果设浸湿面积为单位值，那体系的自由能的降低值是：

$$-\Delta G = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} = W_i \quad (2.10)$$

W_i 为浸润功，解释液体取代气固界面上的气体， $W_i > 0$ 为浸湿过程能否自动进行的判据。

铺展过程的本质为气-固界面被固-液界面代替，不过还扩展了气-液界面。若设铺展面积为单位值，这个过程的自由能降低为：

$$-\Delta G = \gamma_{sg} - \gamma_{lg} - \gamma_{sl} = S \quad (2.11)$$

S 为铺展系数。在定温定压下， $S > 0$ 是液体能在固体界面上自动铺展的判据，气体取代固体表面，而液体会自动铺满固体的整个表面。

设 $A = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$ ，三种润湿过程自发进行的条件都可以用黏附张力来表示：

$$W_a = A + \gamma_{sg} > 0 \quad (2.12)$$

$$W_i = A > 0 \quad (2.13)$$

$$S = A - \gamma_{lg} > 0 \quad (2.14)$$

液体的表面张力总是正的，对于相同的体系， $W_a > W_i > S$ ，若这个体系能够自由铺展，那这个润湿过程就能够自动进行。因此，体系的润湿性往往是以铺展系数作为指标。固体表面通过黏附张力 A 来对体系润湿特性产生影响，共同的规律是：如果固-气界面能越大、固-液界面能就越小，即黏附张力越大，越有利于润湿^[51]。

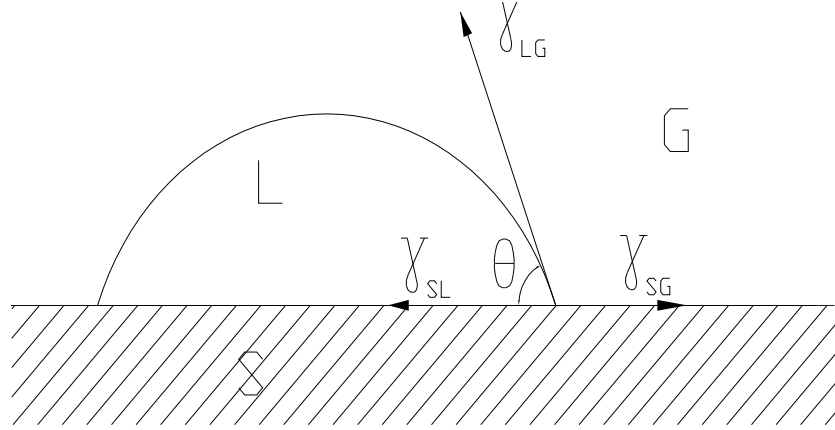


图 2.3 接触角示意图

Fig. 2.3 Schematic diagram of contact angle

T.Young 提出的杨氏方程可知：

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.15)$$

根据表面化学理论，固-液界面张力可由式（2.10）表示：

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_S^0 - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_{LV}^p} \quad (2.16)$$

式中， d 和 p 分别是表面能的色散分量和极性分量； γ_S^0 是固体在真空中的比表面能，对于炸药，这有机分子的低表面能为 $\gamma_S^0 = \gamma_{SV}$ 。

把式(2.10)代入式(2.9)可得：

$$\gamma_{LV} (\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_{LV}^p} \quad (2.17)$$

如果能找到两种已知 γ_{LV}^d 和 γ_{LV}^p 的液体，而且测出在固体表面上的接触角，就能够计算固体的比表面的自由能。

将润湿方程与公式（2.18）、（2.19）、（2.20）结合则得

黏附功：

$$W_a = \gamma_{gl}(\cos \theta + 1) \quad (2.18)$$

黏附张力:

$$A = W_i = \gamma_{gl} \cos \theta \quad (2.19)$$

铺展系数:

$$S = \gamma_{gl}(\cos \theta - 1) \quad (2.20)$$

通过公式可以看出，只要测试了液体表面的张力和接触角，就能够算出黏附功、黏附张力和铺展系数。如果接触角越大，那润湿性越差。一般情况下，将润湿与否的标准设为 $\theta=90^\circ$ ， $\theta<90^\circ$ 时为润湿， $\theta>90^\circ$ 为不润湿。铺展则为接触角等于 0 或不存在。很多测试的结果显示，接触的三相的组成、压力、温度及接触的方式都是决定接触角的关键因素。

如果固体的表面能低于 100mN/m 的，那固体就是低表面能固体，固体的表面是低能表面；如果固体的表面能高于 100mN/m 的，那固体就是高表面固体，固体的表面是高能表面。CL-20 炸药属于低表面能固体，研究发现低表面能固体具有的规律为，固体的润湿性与分子的极性相关。化合物中含有碳氢或碳氟元素的，极性化合物比非极性化合物的润湿性要好，黏结剂的润湿性质则和其元素相关，在碳氢链中增加其它原子，则能够改变黏结剂的润湿性能，能够增加固体润湿性的能力的原子为 $F<H<Cl<I<O<N$ ，如果同一元素的原子数目取代越多，则对固体的润湿性越强。进一步分析各种低能表面的化学结构与 γ_c 关系，发现一定的表面基团组成相应于一定的 γ_c 值^[52]。

表 2.1 不同基团组成的固体表面的 γ_c 值

Table 2.1 The value γ_c of solid surface composed of different groups

基团组成	γ_c mN/m	基团组成	γ_c mN/m	基团组成	γ_c mN/m
-CF ₃	6	-CH ₃ (晶体)	20~22	-CClH-CH ₂ -	39
-CF ₂ H	15	-CH ₃ (单层)	22~24	-CCl ₂ -CH ₂ -	40
-CF ₃ , -CF ₂ -	17	-CH ₂ -	31	= CCl ₂	43

-CF ₂ -	18	-CH ₂ ,=CH-	33	-CH ₂ ONO ₂ (结晶, 110 面)	40
HCF ₂ -CH ₂ -	22	-CH=(苯环中)	35	-CH ₂ ONO ₂ (结晶, 101 面)	45
-CF ₂ -CH ₂ -	25				
-CFH-CH ₂ -	28				

高能表面的润湿显示如下：非极性的液体能够在高能表面上铺展。但若是含有极性的有机液体，是否铺展与液体的 γ_{LG} 和固体表面形成的单分子层的 γ_s 有关。若 $\gamma_{LG} > \gamma_s$ ，则液体不铺展；若 $\gamma_{LG} < \gamma_s$ ，则铺展。研究发现，单分子层的 γ_s 固体的性质没有关系，只与表面基团的性质及在表面排列的紧密程度有关。

第三章 CL-20 与高分子黏结剂的 MD 模拟

3.1 力场的选择

能够计算分子的结构和能量的方法是力场方法，因为使用原子核的位置而能够计算体系的能量，对于分子动力学及分子力学方法而言，模拟CL-20分子与黏结剂的影响因素主要是力场的选择，分子力场要有良好的通用性和更好的精确度，这是发展的必然要求^[53]。如美国研发的COMPASS力场是“用于原子水平模拟研究的凝聚态优化的分子力场”（Condensed—phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies）。COMPASS力场可以模拟小分子和高分子，COMPASS力场是使用从头算的方法，然后计算分子内的键参数，使用些经验方法来优化范德华参数，而这些方法是以凝聚态分子动力学为基础的^[53]。对于材料科研工作者来说，COMPASS力场是经常使用的力场，而且有良好的通用性，但是在研究新体系的时候，我们必须要保证该体系能用COMPASS力场。对于CL-20基PBX而言，CL-20是体系的主体部分，因此研究COMPASS力场对CL-20晶体的适用性即可基本确定力场对PBX体系的适用程度。

首先选用Compass力场，是因为它的多数力场参数的调试确定都是从头计算开始的，然后基于实验事实优化，其次，Compass 力场对 ϵ -CL-20炸药分子的优化构型与理论相吻合，而且根据Compass力场预测的 ϵ -CL-20的晶胞结构正好与实验所测得的相符合^[54]，正是这两个原因，我们选用Compass力场对 ϵ -CL-20 炸药和 4种 ϵ -CL-20 基 PBX炸药进行结合能的模拟研究。

3.2 CL-20 分子和 ϵ -CL-20 晶体模型建立

六硝基六氮杂异伍兹烷（CL-20）的基本分子结构是一个刚性的异伍兹烷，6个桥氮原子在这个异伍兹烷上，而每个氮原子上都各连一个硝基。CL-20 可以看为由一个六元环（1，4—二硝基—1，4—二氮杂环己烷）及两个五元环（1，3—二硝基—1，3—二氮杂环戊烷）以单键相连稠合而成。对 CL-20 稳定构型的量化计算表明，CL-20 分子中各种原子形成的键（如 C—H、C—C、N—N、N—O）都处在对称的几何位置，这样有利于

分子处于稳定构型^[55]。CL-20 晶体有四种晶型，分别为 α 、 β 、 γ 和 ϵ 晶型，其中 ϵ - 晶型最有应用价值，利用 MS 中的 Sketch 画出了 ϵ - CL-20 的分子式，并用 Clean 进行了整理，建立起来的 ϵ - CL-20 分子模型，如图 3.1 所示。

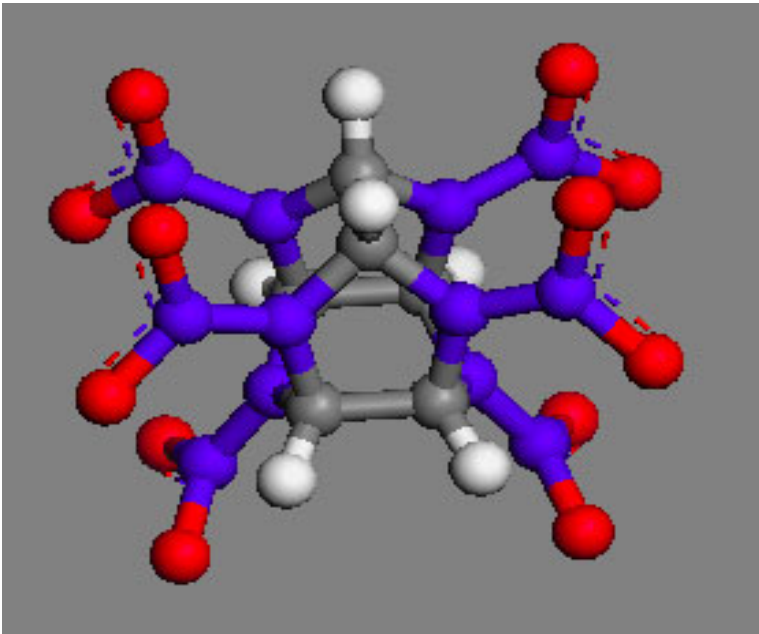


图 3.1 ϵ -CL-20 的分子结构

Fig.3.1 Molecular structure of ϵ -CL-20

通过 X 射线衍射获得了 ϵ - CL-20 的晶胞参数^[56]，如表 3.1。 ϵ - CL-20 属于单斜晶系，为 P21/A 群，该空间群的堆积方式具有最低能量，其晶胞参数为 $a=13.696\text{\AA}$ 、 $b=12.554\text{\AA}$ 、 $c=8.833\text{\AA}$ 、 $\beta=111.18^\circ$ ，晶胞中含 4 个分子。在 Materials studio 程序中，将表中的数据输入到程序中，进行优化，得到搭建的 ϵ - CL-20 晶胞模型，如图 3.2 所示。

表 3.1 ϵ -CL-20 的原子分数空间坐标

Table 3.1 Atomic fraction spatial coordinates of ϵ -CL-20

原子	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
C	0.3740	0.0619	0.7878
C	0.1835	0.1359	0.8671
C	0.3664	0.1368	0.9283
C	0.2218	0.1191	0.5640
C	0.2135	0.2347	0.7816
C	0.1925	0.0192	0.6467
N	0.3373	0.1134	0.6313

N	0.2972	-0.0226	0.7441
N	0.3046	-0.1034	0.8519
N	0.1791	0.2122	0.6118
N	0.2833	0.0965	0.9814
N	0.1336	0.0550	0.7467
N	0.3729	0.3310	0.9554
N	0.0393	0.0123	0.7267
N	0.3289	0.2405	0.8554
N	0.3018	0.1057	1.1492
N	0.3957	0.1974	0.6094
N	0.1473	0.2976	0.5014
O	0.4583	0.3191	1.0585
O	0.3884	-0.1121	0.9648
O	0.2286	-0.1606	0.8237
O	0.0104	-0.0626	0.6335
O	0.4873	0.1993	0.6994
O	0.3216	0.4115	0.9209
O	0.1191	0.2753	0.3577
O	0.3517	0.2601	0.5024
O	0.2259	0.1153	1.1870
O	0.1476	0.3847	0.5599
O	0.3918	0.0954	1.2392
O	-0.0082	0.0546	0.8011

注：(a、b 和 c)单位为 Å

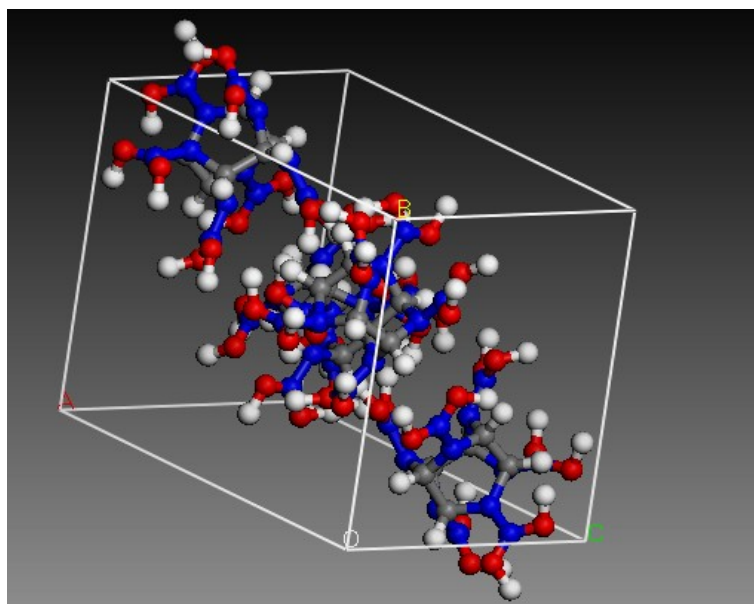
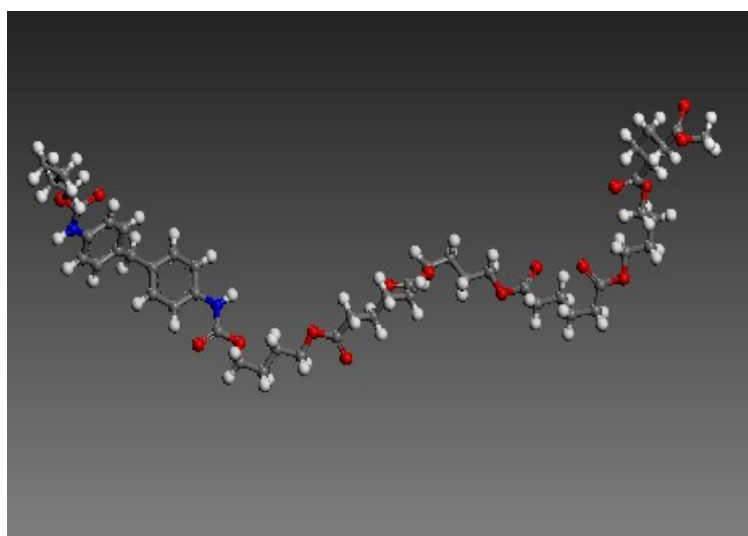


图 3.2 ϵ -CL-20 晶胞

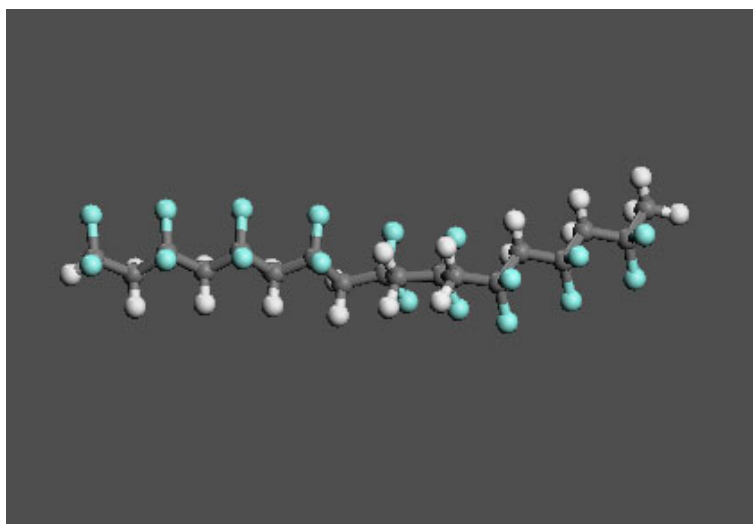
Fig.3.2 crystal cell of ϵ -CL-20

3.3 建立高聚物黏结剂分子结构

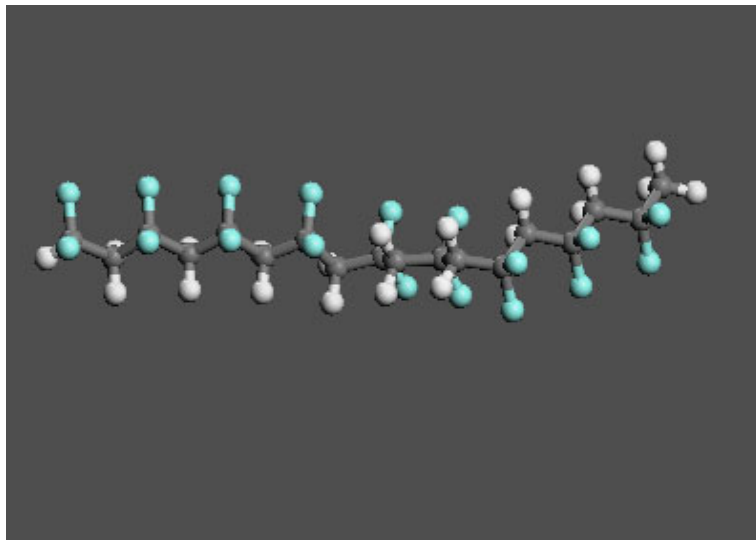
控制黏结剂在 PBX 中的质量分数约为5%，图3.3显示出4种高聚物黏结剂的分子结构。取Estane5703硬段链节数 $m=1$ ，软段链节数 $n=3$ ；PVDF（聚偏二氟乙烯）的链节数 $n=10$ ；取F2311的链节数 $n=10$ ；取F2314的链节数 $n=10$ ，端基视情况分别以-H、-CH₃ 或 -F加以饱和。将如上获得的高聚物模型，用Materials Studio (MS) 软件包Discover模块，以Compass力场进行MD模拟. 选取NVT系综，使用 Anderson 控温器，温度设为 298 K，时间步长是1fs，总模拟时间是3 ns，获得的最终结构视为高聚物链的平衡构象。



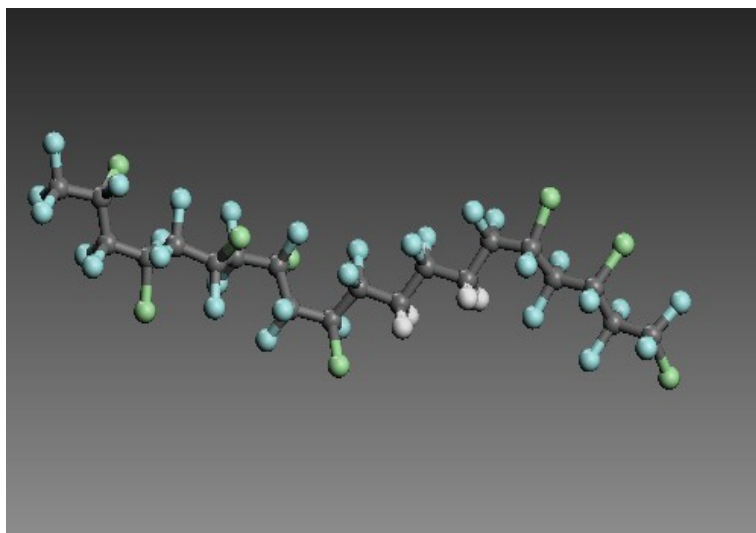
(a) Estane5703 分子结构图



(b) PVDF 分子结构图



(c) F2311 分子结构图



(d) F2314 分子结构图

图 3.3 高聚物黏结剂分子结构图

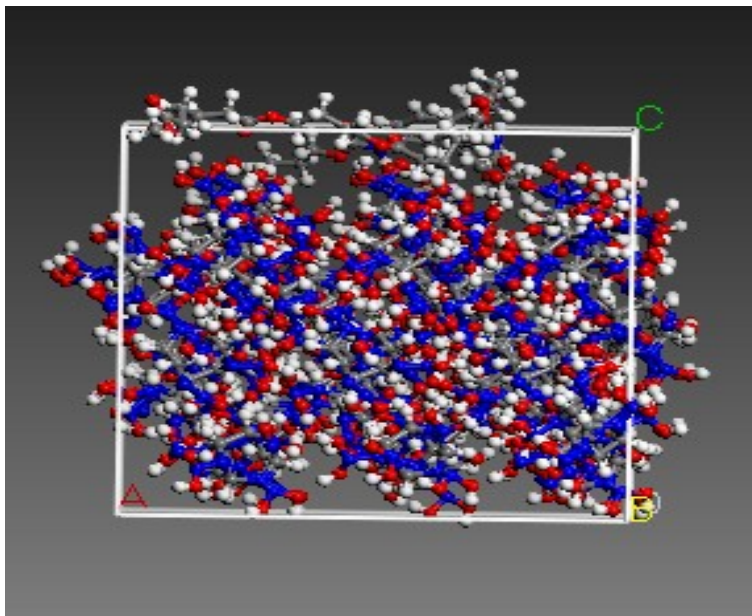
Fig. 3.3 Molecular structure of the polymer binder

3.4 ϵ -CL-20 基 PBX 模型构建

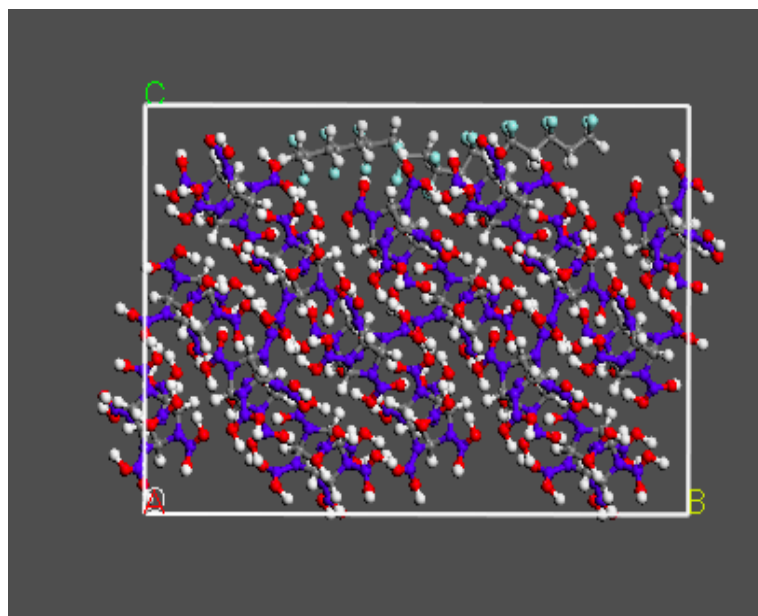
在晶体建立以后，我们需要建立一个超晶胞，在这里我们选为 $2 \times 2 \times 3$ 模型，建立完超晶胞以后，我们选取一个晶面，作为黏结剂黏结的位置。因为 ϵ -CL-20超晶胞的 $\{1\ 1\ 0\}$ 晶面的分子堆积较为紧密，且与各高分子黏结剂的作用较强^[57, 58]，所以本研究使用“切割分面”模型，沿 $\{1\ 1\ 0\}$ 的这个晶面方向切割，并将切割的 ϵ -CL-20放到具有周期箱中，而这个周期箱是有周期性边界条件的。周期箱在朝上留有 20\AA 的真空层，分别

将4种高聚物的平衡构象放到该真空层中，要尽量使黏结剂与 ϵ -CL-20超分子相接触，放置完成后就形成了四种PBX初始构型。分别对这四种PBX构型进行优化，目的是要降低体系的能量，使这四种模型的密度要与实验的密度值相差不大。

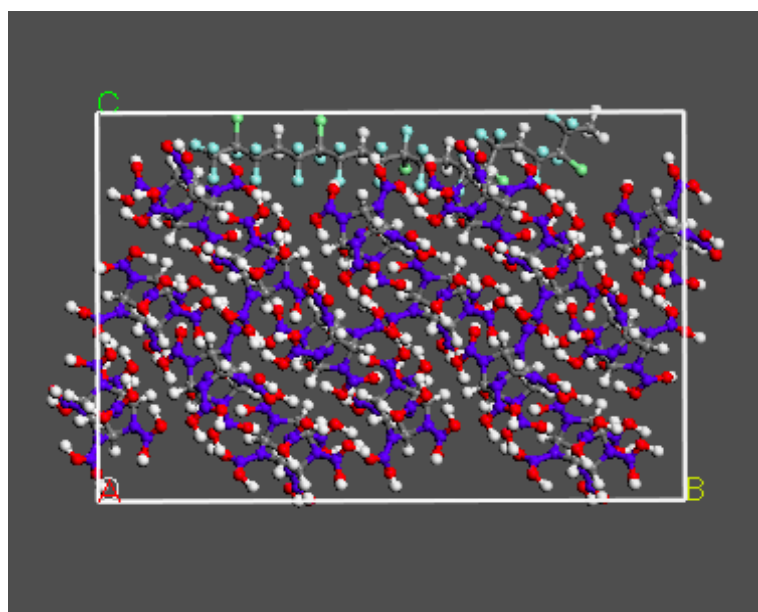
使用MS软件中的模块为Discover，在Compass力场下，分别对4种PBX体系进行NVT系综下进行分子动力学模拟。设置温度 $T=298\text{K}$ ，步长都为 1fs ，总模拟的步数为24万步，其中前14万步用于平衡，后10万步用于统计分析，使用Andersen控温方法。每50步保存一次，共保存 2000帧结构，其它的模拟参数都用MS软件里的默认值。图3.4显示出4种PBX经MD模拟的平衡结构。



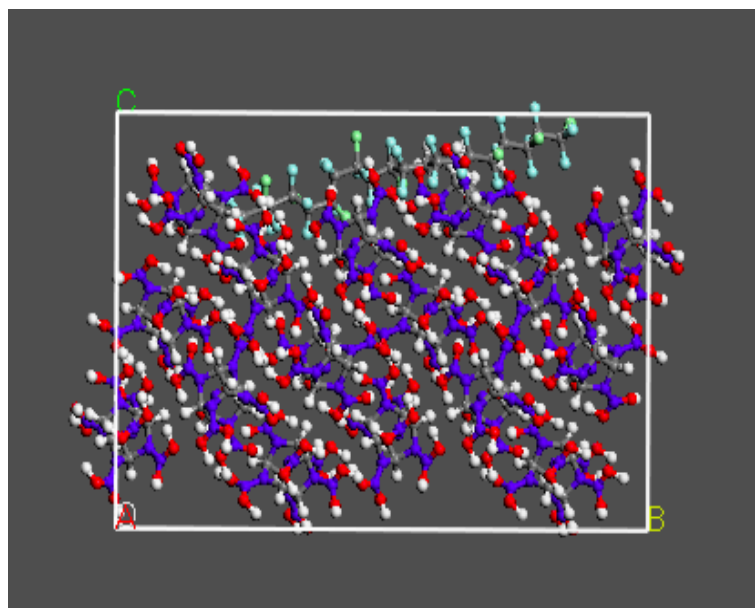
(a) ϵ -CL-20/Estane5703 平衡结构



(b) ϵ -CL-20/PVDF 平衡结构



(c) ϵ -CL-20/F2311 平衡结构



(d) ϵ -CL-20/ F2314 平衡结构

图 3.4 ϵ -CL-20/黏结剂的平衡结构

Fig.3.4 Equilibrium structure of ϵ -CL-20/binder

3.5 体系平衡判别

只有当体系达到平衡后，对其轨迹进行性能分析才有意义。判断模拟过程达到了平衡的标准为：温度达到平衡，即要求温度变化的标准偏差特别小；能量达到平衡，要求能量沿恒定值上下波动，且变化不大。一般情况下，如果温度和能量在 5%~10%范围内波动，纳米我们能够认为体系已经达到平衡。本研究算出的各PBX在MD模拟的平衡步中，而最后50ps的温度的波幅都在 ± 10 k左右，并且能量波动都小于0.7%，这说明各体系已经达到了能量平衡。以 ϵ -CL-20/Estane5703为例，势能、非键能及温度与时间的关系曲线，如图3.5所示。

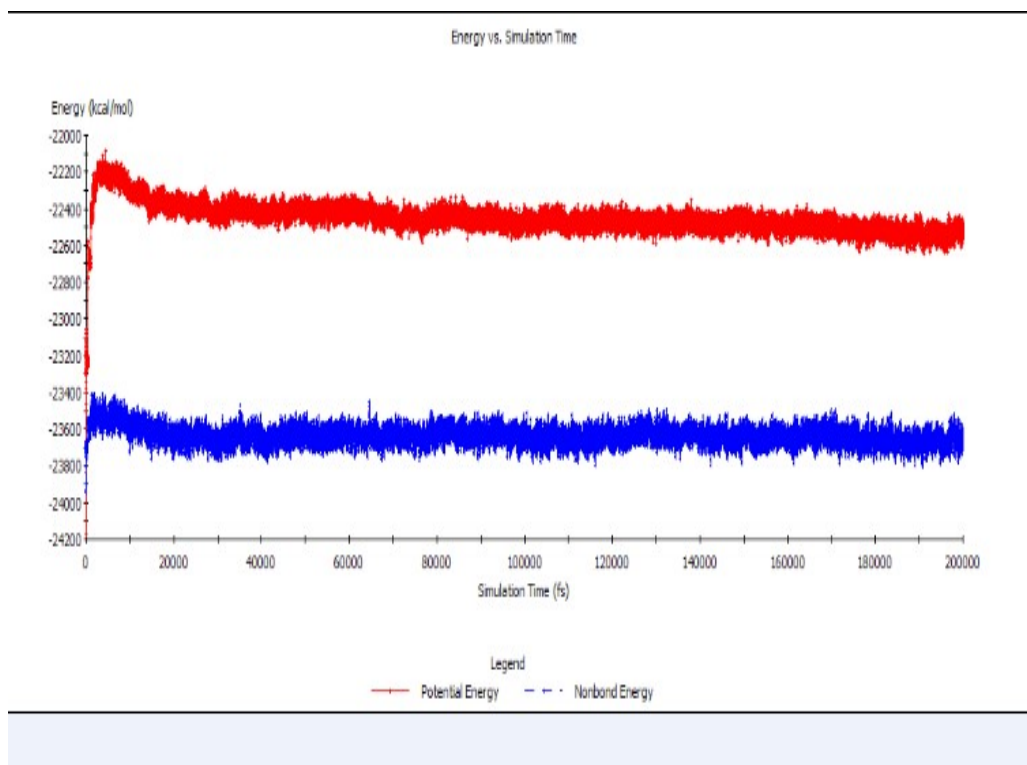


图 3.5 ϵ -CL-20/Estane5703 能量随模拟时间变化曲线

Fig. 3.5 Energy curve with the simulation time of ϵ -CL-20/Estane5703

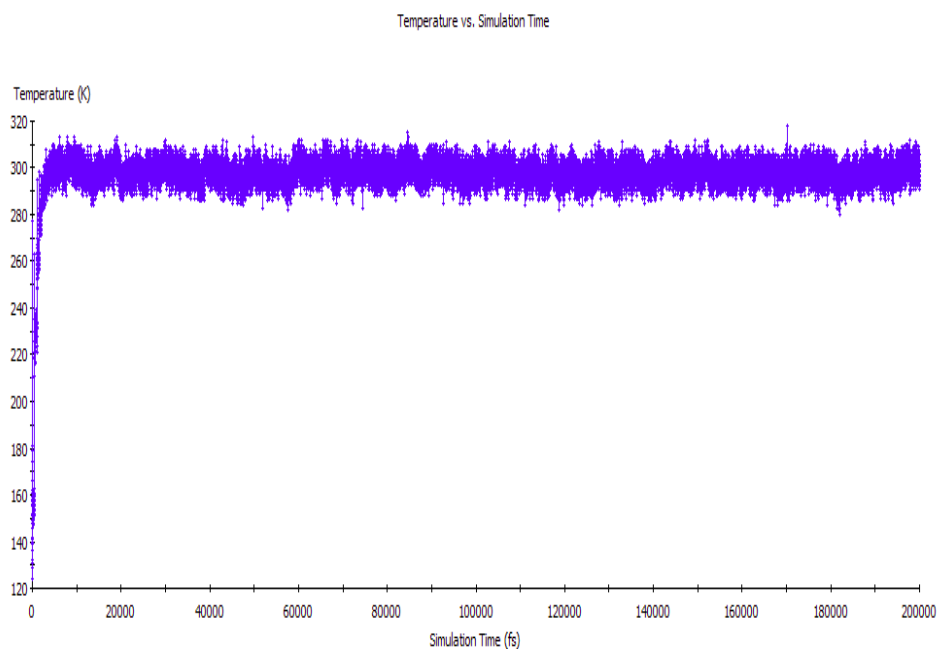


图3.6 ϵ -CL-20/Estane5703 温度随模拟时间变化曲线

Fig. 3.6 Temperature curve with the simulation time of ϵ -CL-20/Estane5703

3.6 结合能计算

本论文以 MS 软件包的 DISCOVER 模块中 COMPASS 力场计算 ϵ -CL-20 炸药与高聚物黏结剂之间的相互作用。当 ϵ -CL-20 体系初始模型经 MD 模拟达到充分平衡后，结合能的计算可取轨迹文件中最后 5 帧的平均值。用 MD 模拟所得平衡结构和轨迹文件，求得单点能 E_{total} 。在此平衡构型下，设定去掉黏结剂分子后，求得 ϵ -CL-20 的单点能 $E_{\epsilon\text{-CL-20}}$ ，去掉 ϵ -CL-20 分子后可求得聚合物黏结剂单点能 E_{poly} ，结合能数据见表 3.2。

表 3.2 ϵ -CL-20 和黏结剂的结合能 (kcal/mol)

Table 3.2 Binding energy of ϵ -CL-20/binder

Polymer	E_{total}	E_{poly}	$E_{\epsilon\text{-CL-20}}$	ΔE
Estane5703	-22668.74	-53.05	-22442.21	173.48
PVDF	-24874.91	-643.04	-24102.30	129.57
F2311	-23800.42	-258.65	-23460.03	81.74
F2314	-23531.49	-161.39	-23289.33	80.77

注： $\Delta E = -(E_{\text{total}} - E_{\text{poly}} - E_{\epsilon\text{-CL-20}})$

3.7 本章小结

ϵ -CL-20 对于所选的四种黏结剂都是吸引的；各黏结剂与 ϵ -CL-20 结合能排序为 Estane5703 > PVDF > F2311 > F2314；结合能越大表明形成的 PBX 体系越稳定，说明主体炸药与黏结剂之间的相容性越好。结合能可以作为 PBX 体系相容性的判据，从体系综合来看， ϵ -CL-20/Estane5703 体系的结合能是最大的，按照总结合能排序为可知 Estane5703 可作为该 ϵ -CL-20 体系优选黏结剂。

第四章 超声喷雾辅助制备球形 型 CL-20

对炸药进行细化处理能够降低炸药的感度，使其钝感可靠。而细化后，炸药的爆轰传播明显更快，而且还更稳定；炸药具有的特点是更快的释放能量，降低了爆轰临界直径。降低炸药机械感度的一种方法就是对炸药进行细化处理，尤其是制备出亚微米的含能材料，这将显著地改善炸药本身的机械特性。高能材料的物理特性，像晶体尺寸，形状，晶形，纯度，内部和外部缺陷和晶体空隙的微结构对高能密度材料的感度也起到非常重要的作用，降低炸药机械感度的另一种方法是提高炸药晶体的结晶品质（提高晶体纯度，减小晶体内含物，减小晶体缺陷等）和控制晶体形貌（晶体球形化，晶体表面光滑化，粒径分布均一化等），使晶体形状为立方形或球形。

超声结晶是利用超声波能量来控制结晶过程中，超声能产生空化在液体介质中，进而影响晶体的成核和生长。在结晶过程中，当溶液为不饱和度时，无法析出晶体，则超声能够代替晶种，促进高效成核。在结晶过程中，当过饱和度较低时，高强度超声可以有效代替晶种结晶，有效的促进成核。超声还能够减小结晶过程的亚稳区宽度，缩短结晶时间，并且超声还能有效防止亚微米、纳米晶体材料的团聚现象。Sivabalan. R^[59]研究了超声对 CL-20 结晶过程中晶体的形态、晶体的粒度、粒径分布及感度的影响；王平[57]研究了超声对炸药的细化和合成的影响。用超声辅助结晶不仅可以控制晶体尺寸、使粒径分布变窄、防止晶体的团聚，还可以提高晶体的结晶品质。喷雾过程不仅可以使含目标化合物的液体雾化，而且还可以增加雾化液体的传导（传质和传热）速率。当晶体从雾滴中析出来时，这不仅可以对结晶物进行细化，而且还有助于结晶物在晶体成核和晶体生长过程中球形化，即让晶体形貌趋于球形。

4.1 实验部分

4.1.1 实验仪器与试剂

实验仪器及试剂如表 4.1 和表 4.2 所示。

表 4.1 实验仪器

Table 4.1 Experimental Instrument

名称	规格或型号	生产厂家
托盘天平	HL-TP11	上海精密科学仪器有限公司
旋涡泵	Y112M—2	秦皇岛市电机厂
量筒、烧杯	100mL, 500mL, 3000mL	天津天玻玻璃仪器有限公司
超声喷雾细化装置	——	自制
真空冷冻干燥机	FD-1	北京博医康技术公司
恒温水油浴锅	GY-5	巩义市予华仪器有限责任公司
玻璃反应器	F-3L	巩义市予华仪器有限责任公司
差示扫描仪	204-F1 型	德国耐驰仪器制造有限公司
粒度分析仪	BI-90PLUS	美国布鲁克海文仪器公司
磁力加热搅拌器	——	江苏金坛晓阳电字仪器厂

表 4.2 实验药品及试剂

Table 4.2 Experimental drugs and reagents

名称	规格	生产厂家
CL-20	——	兵器工业总公司 375 厂
乙酸乙酯	分析纯	天津市恒兴化学试剂制造有限公司
纯水	——	太原市美佳源饮料有限公司
正庚烷	分析纯	天津市化学试剂三厂

4.1.2 实验装置

将重结晶物质溶于某种溶剂中，配制成饱和溶液，再置于容积中。溶液倒入雾化器中，雾化器将溶液雾化成细小的雾滴，雾滴低速落入非溶剂中，此时，雾滴在溶剂和非溶剂接触表面位置处形成局部过饱和状态，并在超声波和过饱和度的作用下，结晶物质快速发生重结晶，形成细小的颗粒。进行超声喷雾细化的实验装置如图 4.1 所示。

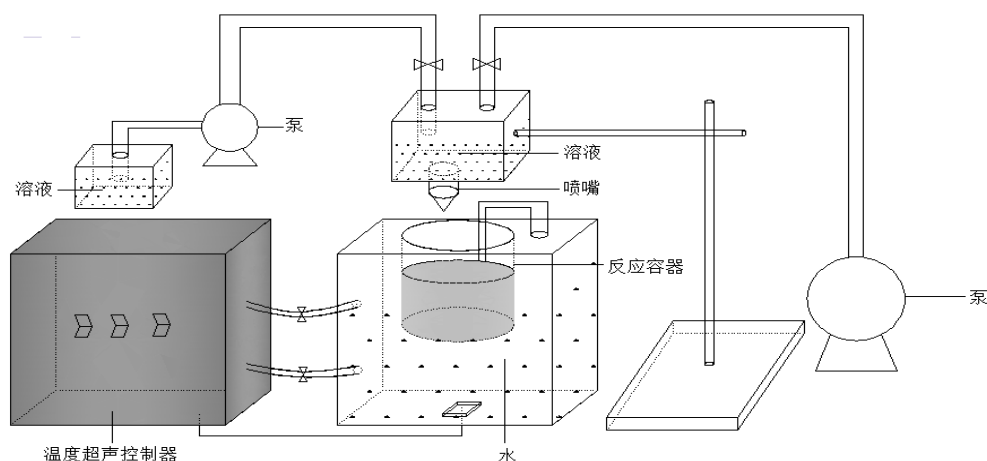


图 4.1 实验装置示意图

Fig.4.1 Schematic view of the experimental setup.

4.1.3 实验步骤

- (1) 将 10g 的 CL-20 溶于 30ml 的乙酸乙酯溶剂中，过滤不溶物质，将其置于容积釜中。
- (2) 在超声容积中加入 200ml 的正庚烷，将其加热至 30℃，开启超声装置。
- (3) 将溶液倒入雾化器中，开始雾化形成雾滴，雾滴落入正庚烷中，在超声波和非溶剂及搅拌的作用下，快速结晶出 CL-20 颗粒，得到白色悬浊液。
- (4) 真空冷冻干燥，得到球型的 CL-20。

4.1.4 样品表征和性能测试

使用 Hitachi S-4700 冷场发射扫描显微镜(FE-SEM) 对晶体的形貌进行表征。颗粒尺寸分布采用 Brokhaven BI-90PLUS 激光粒度分析仪 (USA)，工作条件为：采用超纯水作为分散介质。

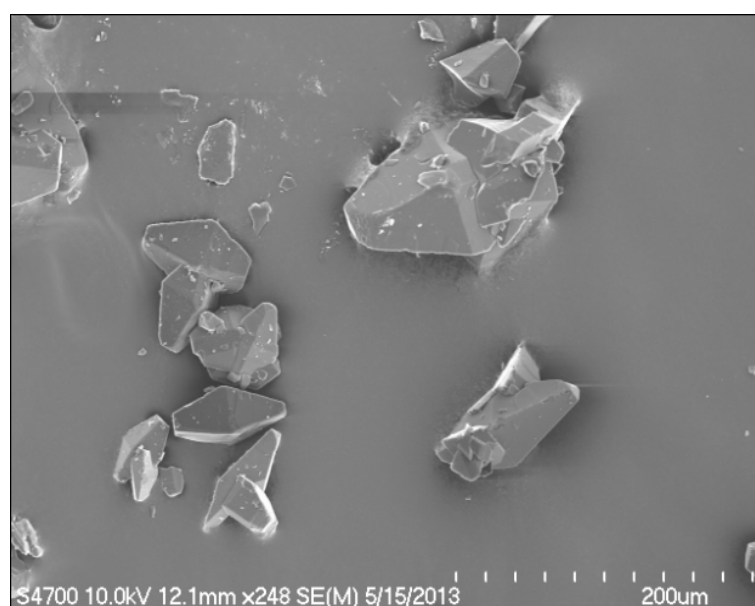
使用差示扫描量热法 (differential scanning calorimeter, DSC)，DSC-131 型差示扫描量热仪，测量 CL-20 基高能核壳复合材料的热分解特性。测试条件为，铝坩埚加盖打孔；气氛为氮气；流量为 30mL/min；试样质量为 0.5 ± 0.1 mg；参比物 Al_2O_3 粉；升温速率 β

为 5, 10, 20°C/min。

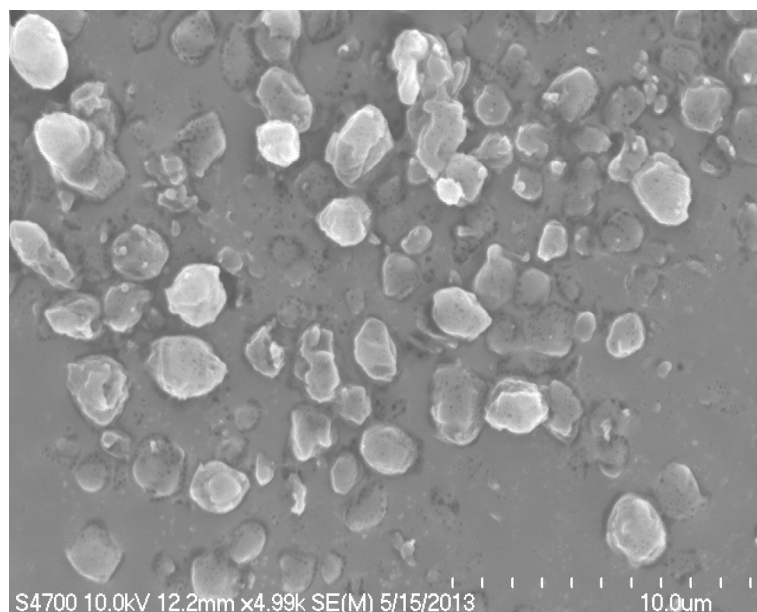
4.2 实验结果与讨论

4.2.1 重结晶 CL-20 的形貌

对 CL-20 原料和细化样品进行 SEM 测试，结果如图 4.2 所示。由图 4.2 可以看出，原料 CL-20 炸药的颗粒形状大多为多面体，大小不一，还有部分孪晶和碎晶，粒度从 20 μm ~100 μm ；而用超声喷雾法得到细化 CL-20 的颗粒形貌大多为球形，晶体表面较光滑，且颗粒间的分散性较好，通过激光粒度分析仪的粒度分布曲线图 4.3 可以看出，细化的 CL-20 颗粒大小约为 1-2 μm 。所以，通过该工艺能得到晶体外形较光滑的类球形 CL-20。



(a) CL-20 原料的扫描电镜图



(b) 超声喷雾法获得的细化 CL-20 扫描电镜图

图 4.2 原料和细化 CL-20 的扫描电镜图

Fig. 4.2 Scanning electron map of raw and refined CL-20

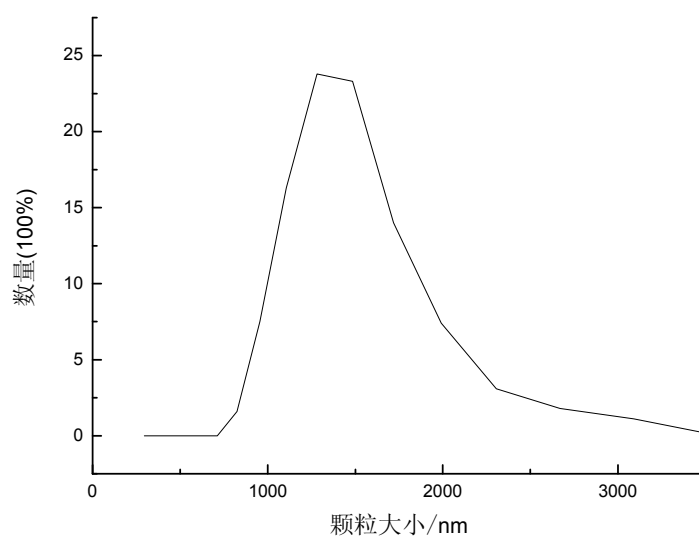


图 4.3 球形 CL-20 的粒度分布曲线

Fig.4.3 Particle size distribution curve of spherical CL-20

4.2.2 重结晶 CL-20 的晶型

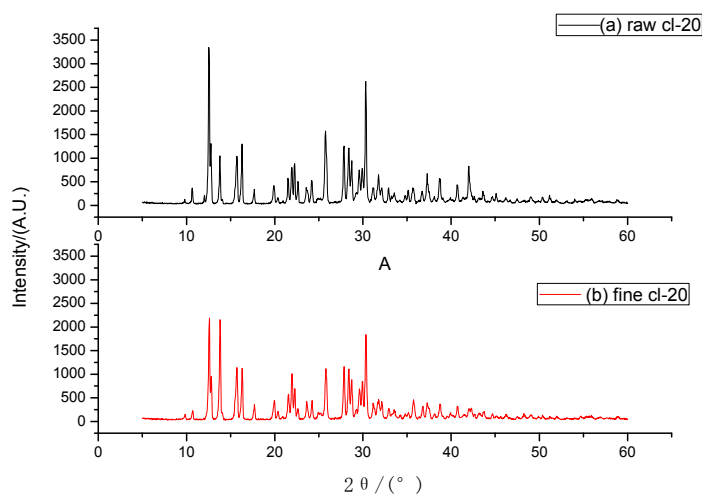


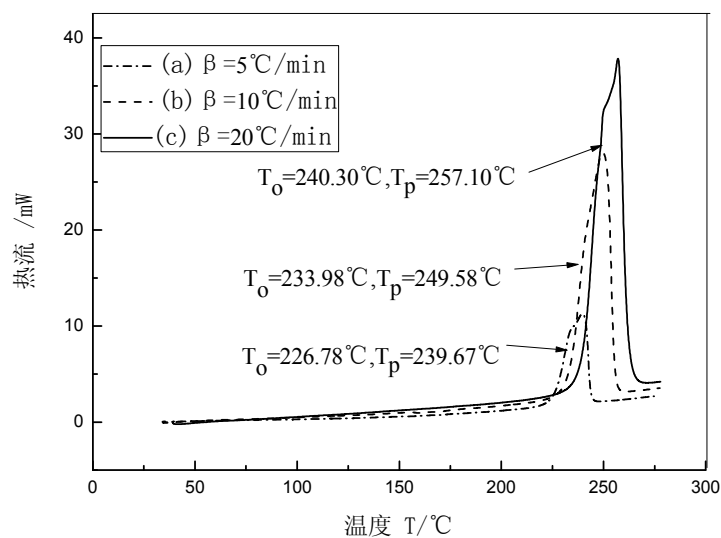
图 4.4 原料和细化 CL-20 的 X 射线衍射图

Fig. 4.4 X-ray diffraction pattern of raw and refined CL-20

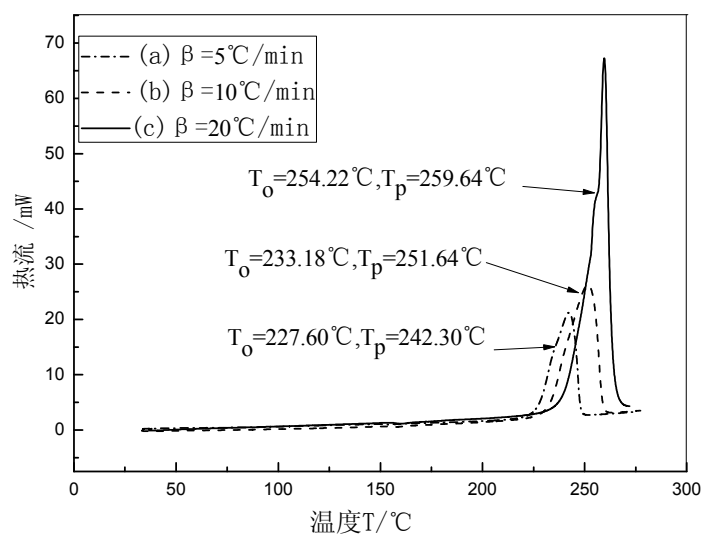
图 4.4 为 CL-20 原料、细化 CL-20 的 X 射线衍射图，比较 CL-20 原料的 XRD 图谱 (a) 和细化 CL-20 的 XRD 图谱 (b)，我们可以看出，CL-20 原料的晶型是混合晶型，而细化的 CL-20 是 ϵ 型（在 $2\theta = 19.9^\circ$ 时， ϵ -CL-20 表现出与其它晶型不同的非重叠衍射峰）。

4.2.3 重结晶 CL-20 的热分解性能

对细化前后 CL-20 样品的热分解特性进行测试，测试的 DSC 曲线如图 4.5 所示。



(a) CL-20 原料的 DSC 曲线



(b) 细化 CL-20 的 DSC 曲线

图 4.5 CL-20 原料和细化 CL-20 的 DSC 曲线

Fig. 4.5 DSC curve of raw and refined CL-20

从图 4.5 可以看出, 在相同升温速率下, 球形 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 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 球形 CL-20 的分解峰温分别前移了 2.63, 2.06, 2.54 $^{\circ}\text{C}$ 。比较原料 CL-20 和球形 CL-20 的放热峰形, 对不同升温速率

而言，原料 CL-20 和球形 CL-20 的分解峰温 T_p 都随升温速率 β 的增加而升高。这可以由分解峰温 T_p 对升温速率 β 的依赖关系进行解释，这也是由 Kissinger 法和 Ozawa 法获得不同物质的动力学参数的依据。

根据表 4.3 中的数据，用 Kissinger 公式、Rogers 公式和 Arrhenis 公式能够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 ，计算结果见下表。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (4.1)$$

$$A = \frac{E_a \beta}{RT_p^2} \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (4.2)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.3)$$

式中，

T_p ——在升温速率 β 下，炸药的分解温度峰温 (K)；

R ——气体常数 (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹)；

β ——升温速率 (K·min⁻¹ 或 s⁻¹)；

A ——指前因子 (min⁻¹ 或 s⁻¹)；

E_a ——表观活化能 (J·mol⁻¹)；

k ——在温度为 T 时，分解速率常数 (min⁻¹ 或 s⁻¹)。

表 4.3 原料 CL-20 和细化 CL20 的 DSC 测试结果

Table 4.3 DSC test results of raw and refined CL-20

样品名称	升温速率 β / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	分解放热起始温度 $T_0/^{\circ}\text{C}$	峰温 $T_p/^{\circ}\text{C}$
原料 CL-20	5	226.78	239.67
	10	233.98	249.58
	20	240.30	257.10
细化 CL-20	5	227.60	242.30
	10	233.18	251.64
	20	254.22	259.64

表 4.4 原料 CL-20 和细化 CL20 的热分解动力学参数

Table 4.4 Thermal decomposition kinetic parameters of raw CL-20 and refined CL-20.

样品名称	$E_a/(\text{kJ/mol})$	$\log(A/\text{s}^{-1})$
原料 CL-20	173.29	15.37
球形 CL-20	169.69	15.08

综上所述，从表 4.4 可以看出，球形 CL-20 的表观活化能 E_a 和指前因子 A 比原料 CL-20 都略有降低，这表明重结晶后的球形 CL-20 热安定性降低。

利用所求得的表现活化能(E_a)和式(4.4)可求得在升温速率 $\beta \rightarrow 0$ 时的分解峰温 T_{p0} ，并利用 Zhang-Hu-Xie-Li 热爆炸临界温度计算公式 (4.5) 可算出热爆炸临界温度 T_b ，计算结果见下表。

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 \quad (4.4)$$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_aT_{p0}}}{2R} \quad (4.5)$$

表 4.5 原料 CL-20 和超细 CL20 的热爆炸临界温度数据

Table 4.5 The thermal explosionof data of critical temperature of raw and refined CL-20

样品名称	$T_{p0}/^{\circ}\text{C}$	$T_b/^{\circ}\text{C}$
原料 CL-20	228.65	243.04
细化 CL-20	228.05	241.38

从表 4.5 可以看出，细化 CL-20 的热爆炸临界温度比原料 CL-20 降低了 1.66℃，这表明细化 CL-20 比原料 CL-20 的热敏感性更高。

4.2.4 原料和细化 CL-20 的撞击感度

原料 CL-20 及球形 CL-20 的撞击感度是根据 GJB772A-1997 方法 601.312 型工具法进行测试。试验条件为：落锤质量为 2.500 ± 0.002 kg；药量为 35 ± 1 mg；温度为 10~35℃；相对湿度为 $\leq 80\%$ 。测试结果见表 4.6 所示。

表4.6 原料CL-20及球形CL-20的撞击感度实验结果

Table 4.6 Impact sensitivity of raw CL-20 and spherical CL-20.

试样	特性落高 H_{50} (cm)	标准偏差 σ
原料 CL-20	21.98	0.047
球形 CL-20	46.67	0.487

表 4.6 中可以看出，球形化后 CL-20 的特性落高值 H_{50} 提高了 24.69cm，比原料 CL-20 提高 112.3%。撞击安全性比原料有了显著的提高。撞击感度降低的原因为重结晶后 CL-20 晶体的粒度减少，无明显尖锐棱角，且分散均匀。

4.2.5 原料和细化 CL-20 的摩擦感度

按照 GJB772A-97《炸药试验方法》602.1 的规定，用 WJ-1 型摆式摩擦感度仪测定其爆炸百分数。测试条件为：药量 20mg，摆锤质量 1.5kg，压强 2.5MPa，摆角 66°，环境温度为 25℃，相对湿度 58%。

表4.7 原料CL-20及球形CL-20的摩擦感度实验结果
Table 4.7 Friction sensitivity of raw CL-20 and spherical CL-20.

试样	发火率/%
原料 CL-20	100
细化 CL-20	72

从表 4.7 可以看出,球形 CL-20 的摩擦感度显著降低,其爆炸百分数从原料的 100% 降低至 72%。炸药晶体的粒度和表面形貌对摩擦感度均有影响,经结晶细化后,CL-20 呈球形,粒度变小且分布均匀,这些都是降低 CL-20 摩擦感度的内在原因。

4.3 本章小结

- (1) 通过自制的喷雾辅助装置对 CL-20 重结晶,得到了球形的 CL-20。
- (2) 通过 SEM 测试,可以得到细化的 CL-20 晶体为类球形颗粒,晶体表面较光滑,且颗粒间的分散性较好,通过激光粒度分析仪,可以看出细化的 CL-20 颗粒大小约为 1-2 μm 。
- (3) 通过 X 射线衍射图可以看出,细化的 CL-20 是 ϵ -CL-20。
- (4) 对原料 CL-20 和细化 CL-20 的热分解特性进行测试,可以得到细化的 CL-20 比原料 CL-20 的热安定性降低,但它的热敏感性更高。
- (5) 球形化 CL-20 的撞击感度明显降低,特性落高 (H50) 从 21.98cm 升高到 46.67cm;球形 CL-20 的摩擦感度显著降低,其爆炸百分数从原料的 100%降低至 72%。

第五章 CL-20 基 PBX 的水悬浮包覆技术研究

二十世纪四十年代，因为高分子材料迅速发展和武器弹药经常发生自爆事件，迫使人们研究使用高分子材料作为炸药的黏结剂，来增加武器中炸药的钝感性和低易损性。使用高分子材料来包覆炸药，制备造型粉，且它比单质炸药更容易压装成型，这主要是使用了高分子材料的容易加工和成型的特点，但又能保持炸药的爆炸特性。因为这些高分子材料基本上都是塑料，所以制备出的造型粉叫作塑料黏结炸药(plastic bonded explosive)。经过二十多年的发展，能作为炸药黏结剂的还有橡胶类、聚氨酯等等，而这些都是高聚物，因此塑料黏结炸药又被叫作高聚物黏结炸药(polymer bonded explosive)，简称为 PBX 炸药。

美国的劳斯·阿拉莫斯科学实验室最早把高分子材料应用到了炸药领域，在实验室制备了塑料黏结炸药 PBX-9205，并且发展成熟，应用到武器当中。二十世纪六十年代，我国才开始研究这方面的内容，起步较晚，但也发展迅速。高聚物黏结炸药(PBX)发展如此迅速，是因为制备的造型粉能够有较高的能量，以及较高的爆轰性能，但机械感度却较低，能够满足在军事和航天上的应用。制备高聚物黏结炸药(PBX)的操作工艺简单，且安全性较高，最主要的是造型粉容易加工成型。如果使用的高聚物不一样，则制备出的 PBX 炸药的性能明显不一样，如耐热炸药、塑性炸药和挠性炸药能满足某些特殊条件下所需的炸药。各国都非常重视对高聚物黏结炸药(PBX)的研究工作，而造型粉的制备工艺最简单且使用的工艺是溶液/水悬浮法，它是以水或溶剂作为悬浮介质，搅拌炸药使其充分分散在介质中，然后改变工艺条件，加入含有高聚物的溶液，使这些高聚物包覆到炸药颗粒表面。我校重点实验室对造型粉的研究较早且已经发展成熟，如成功研制了新型传爆药聚奥-9 I 型(JO-9C I)。CL-20 作为一种新型炸药，性能优于 HMX 和 RDX 等其它炸药，完全有可能替代它们，美国对 CL-20 基 PBX 炸药的研制已经发展成熟，并已经装配到武器中，如 LX-19。但我国尚未直接应用，因此有必要使用水悬浮包覆工艺对 CL-20 进行研究，制备出 CL-20 基 PBX 炸药。

5.1 实验部分

5.1.1 实验原料、仪器与设备

原料：细化 CL-20，平均粒径为 $1-5\mu\text{m}$ ，自制；1,2-二氯乙烷，分析纯，天津化学试剂有限公司生产；Estane5703，分析纯，广东明聚塑胶公司生产；蒸馏水，自制。

仪器与设备：溶液-水悬浮法装置设备，自制；DT-100A 分析天平，北京光学设备有限责任公司生产；SHZ-CD 型循环水式多用真空泵，河南巩义市英峪予华仪器厂；GZX-9070MBE 型电热恒温鼓风干燥箱，上海博讯实业有限公司；量筒、过滤洗涤漏斗。

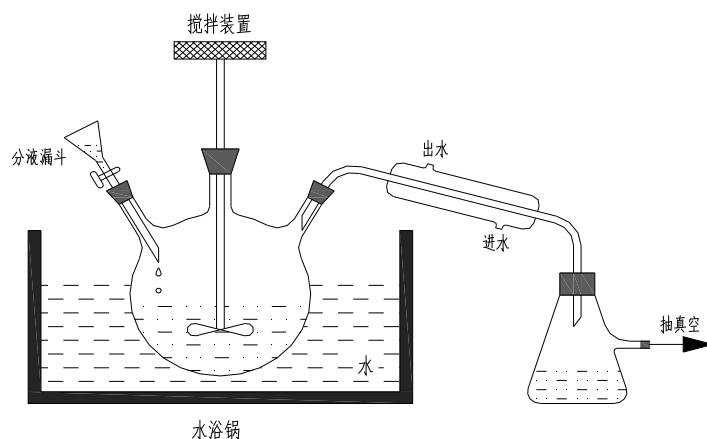


图5.1 溶液-水悬浮法包覆CL-20装置图

Fig.5.1 Installation of CL-20 coated by Solution-water suspension



图5.2 溶液-水悬浮法包覆CL-20实验设备照片

Fig.5.2 Experimental equipment of CL-20 coated by Solution-water suspension

5.1.2 PBX 制备方法及步骤

使用溶液-水悬浮法制备 CL-20 基 PBX 炸药，采用 95%CL-20 和 5% Estane5703 的配方制备 CL-20/ Estane5703 高聚物黏结炸药。

实验步骤如下：

- (1) 首先称取一定量的 Estane5703 溶于 1,2-二氯乙烷中，配制成 3%浓度的 1,2-二氯乙烷溶液。
- (2) 按质量比为 CL-20/ Estane5703=95/5 的比例，将称好的炸药加入到炸药与水的比例为 1: 7 的水中，在搅拌作用下，制成炸药-水悬浮溶液。
- (3) 待炸药与水搅拌均匀后将 Estane5703 溶液匀速滴加入 CL-20 与水的悬浮溶液中，边滴加溶液边抽真空，在一定的搅拌速度下恒温搅拌 1h。
- (4) 经过过滤、洗涤、干燥等工序，便可得到 CL-20/ Estane5703 的 PBX 炸药。

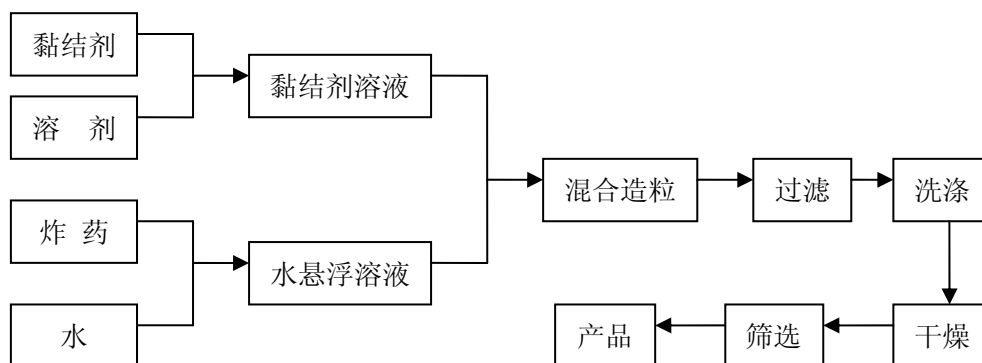


图 5.3 溶液-水悬浮法工艺流程图

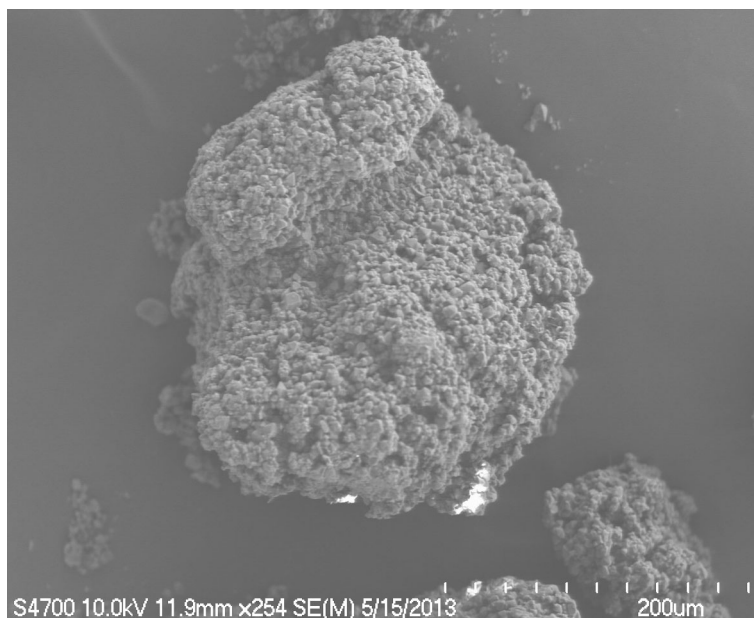
Fig. 5.3 Installation of CL-20 coated by Solution-water suspension

5.2 工艺条件对包覆效果的影响

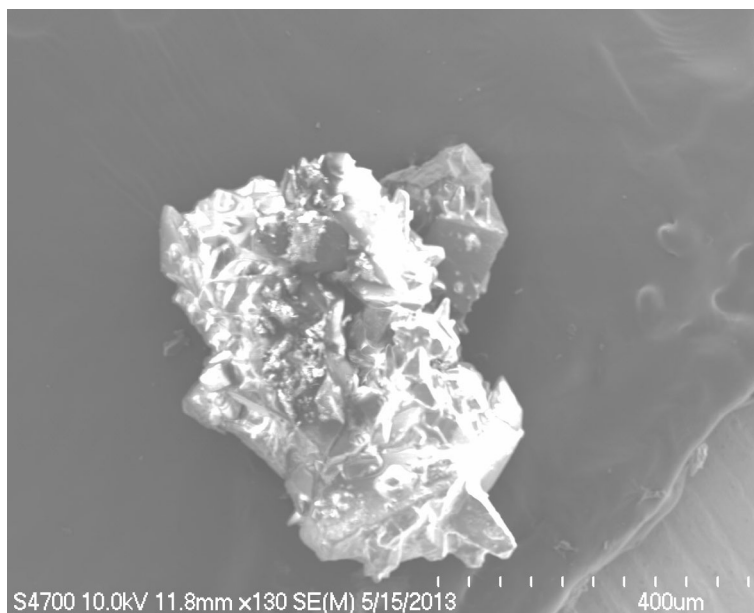
影响包覆效果的工艺条件有很多，其中最主要的因素是真空度、温度、搅拌速度和加料速度；其次还有溶剂用量、水用量、容器的大小和形状等。

5.2.1 真空度对包覆效果的影响

真空度对包覆炸药的粒度及密度影响较大。在为搅拌速度为 500r/min，加料速度为 5.3mL/min，温度为 65℃ 条件下，采用不同的真空度为 0.04MPa 和 0.05MPa 进行实验。



(a) 0.04MPa



(b) 0.05MPa

图 5.4 不同真空度下 CL-20/Estane5703 的 SEM 图

Fig. 5.4 SEM photographs of CL-20/Estane5703 molding powder
under different degrees of vacuum

由图 5.4 可知,当真空度为 0.04MPa 时,黏结剂成功包覆在炸药表面,且颗粒厚实,密度较大;当真空度为 0.05MPa 时,由于真空度过大,包覆的 PBX 炸药发生改变,不为球型,有的甚至有空穴形成,造型粉不密实。这是因为当真空度过大时,随着蒸馏过程的进行,驱赶溶剂 1,2-二氯乙烷过快,黏结剂的表面能增加,而溶剂蒸发的过程中,存在的较大的负压使溶剂 1,2-二氯乙烷在炸药表面马上被驱赶,由于接触的时间过短,黏结剂就不能完全包覆 CL-20 炸药^[61]。

5.2.2 温度对包覆效果的影响

在制备造型粉的过程中,温度是决定包覆效果好坏的关键因素之一,其中包括滴加温度、赶溶剂温度和出料温度。

经实验得知,滴加温度在 65℃为宜。当溶剂滴加完成时,应该再充分搅拌 5~8 分钟,升高溶液的温度和真空度,驱赶剩余的溶剂,而驱赶溶剂的温度应该小于溶剂的沸点 10℃左右,选择 68℃比较合适;真空度要稍大于滴加时的真空度,选择 0.04MP 为宜。待将溶剂驱赶所剩无几时,停止搅拌,由于在造粒过程中温度偏高,造型粉颗粒较软不结实所以出料时将包覆好的药倒入凉水中,这样会使颗粒变硬。

采用单因素实验,研究了温度对包覆效果的影响。在搅拌速度为 500 r/min,真空度为 0.04MPa,加料速度为 5.3ml/min 条件下,研究了温度对包覆效果影响。在温度为 50℃、65℃、70℃下进行了实验,结果见表 5.1。

表 5.1 温度对包覆效果影响

Table 5.1 Effect of temperature on the coating

序号	温度/℃	包覆效果
1	50	母液不清晰,颗粒成块状
2	65	母液清晰,颗粒均匀且圆实
3	70	母液较浑浊,无颗粒出现

由上表可知,温度是影响包覆效果的重要因素,黏结剂溶液滴加到介质中时,温度要合适,当温度为 50℃时,加入的黏结剂溶液在较低的温度下溶剂不易挥发出来,致使溶液中停留时间较长,在炸药-水悬浮溶液中的溶剂含量过多,就使得已经包覆在炸药

表面的黏结剂又重新溶解，难以包覆。当温度为 70℃ 时，温度过高，溶液加入后，溶剂立即挥发掉，黏结剂来不及包裹炸药马上析出来，就使得造型粉颗粒包覆不均匀，母液浑浊。温度为 65℃ 时较适宜，母液清晰，颗粒均匀且圆实。

5.2.3 搅拌速度对包覆效果的影响

在造粒过程中，搅拌速度是重要的影响因素之一，控制搅拌速度可以得到满意的颗粒度和良好的均匀性，并防止底部结块。搅拌速度影响着造型粉颗粒的大小和质量，在加料过程中搅拌速度应该快一些，约为 500r/min，使得加入的黏结剂溶液能很快地均匀地分部在反应釜中，随着溶剂的挥发，黏结剂能均匀的包覆炸药 CL-20。搅拌速度较大时，PBX 的粒度小，密度大，造成包覆不完全，反应釜中溶液浑浊，呈白色，CL-20 粉较多；搅拌速度较低时，大量的炸药 CL-20 附着于容器壁上，同样造成包覆不完全，同时造型粉的粒度较大，不圆润结实，形状成片状。加完料后抽空时搅拌速度降为约 300r/min，以防止打碎造型粉颗粒。此过程是制备的造型粉滚实阶段，以保障造型粉密实，搅拌速度不宜过大。

实验选择真空度为 0.04MPa，加料速度为 5.3L/min，温度为 65℃ 条件下，分别采用搅拌速度为 350 r/min、500r/min、700r/min 进行了实验。



图5.5 不同搅拌速度下所包覆的样品

Fig. 5.5 photographs of sample under different agitating rate

在搅拌速度为700 r/min实验条件下，剪切力过大，使造型粉的颗粒较小，表面粗糙，存在缺陷，不够密实，甚至炸药都没包覆上黏结剂；当搅拌速度为350 r/min时，颗粒过大，有团聚现象，无法打开这些样品，而且反应器和搅拌棒都黏上了许多炸药和黏结剂；而当搅拌速度为500 r/min时，制备出的造型粉颗粒均匀，表面密实，且剩余残液比较清晰。如图5.5所示。

5.2.4 加料速度对包覆效果的影响

实验选择真空度为0.04MPa，搅拌速度为500r/min，温度为60℃条件下，分别采用4.2mL/min、5.3mL/min、6.5mL/min研究加料速度对包覆效果的影响。

表 5.2 加料速度对包覆效果影响

Table 5.2 Effect of adding rates on the coating

序号	加料速度/ mL/min	包覆效果
1	4.2	母液不清晰，颗粒较小
2	5.3	母液清晰，颗粒适中
3	6.5	母液较清晰，颗粒较大

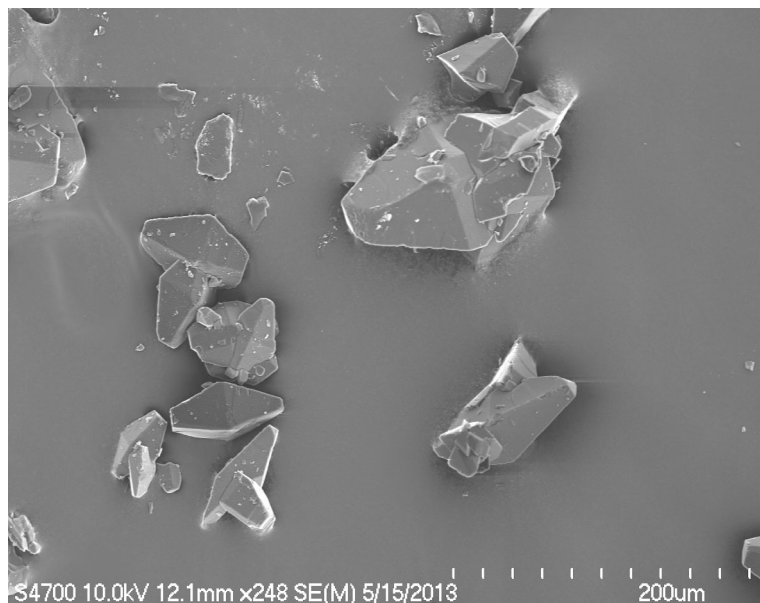
由表5.2可知，加料速度也是影响包覆效果的重要因素，加料速度为6.5mL/min时，出现黏结成团的现象，这是因为当加料速度过快时，黏结剂溶液不能够被驱散，存在水中时间过长且存在过多的黏结剂，本来包覆好的造型粉也被溶液溶解；，破坏已形成的包覆层，使得较大颗粒表面的高聚物具有相当大的黏性，在相互碰撞的情况下黏结成大颗粒；而当加料速度为4.2mL/min时，此时加料过慢，形成的颗粒较小，且母液不够清晰。所以，黏结剂溶液加料速度为5.3mL/min，加入速度稍大于馏出速度为宜。

5.3 实验结果与讨论

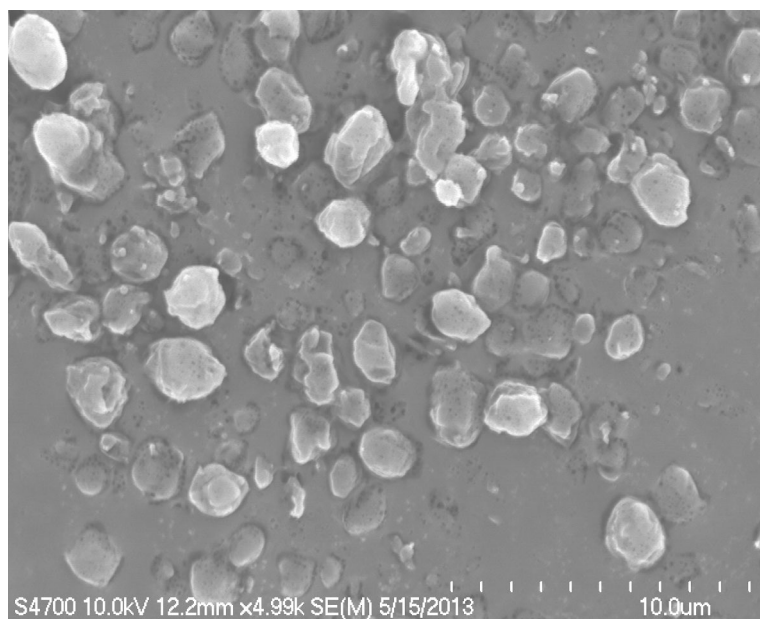
5.3.1 造型粉中 CL-20 的形貌

对 CL-20 原料、细化样品和包覆样品进行扫描电镜（SEM）测试，结果如图 5.6 所示。由（a）图可以看出，原料 CL-20 炸药的颗粒形状大多为多面体，大小不一，还有

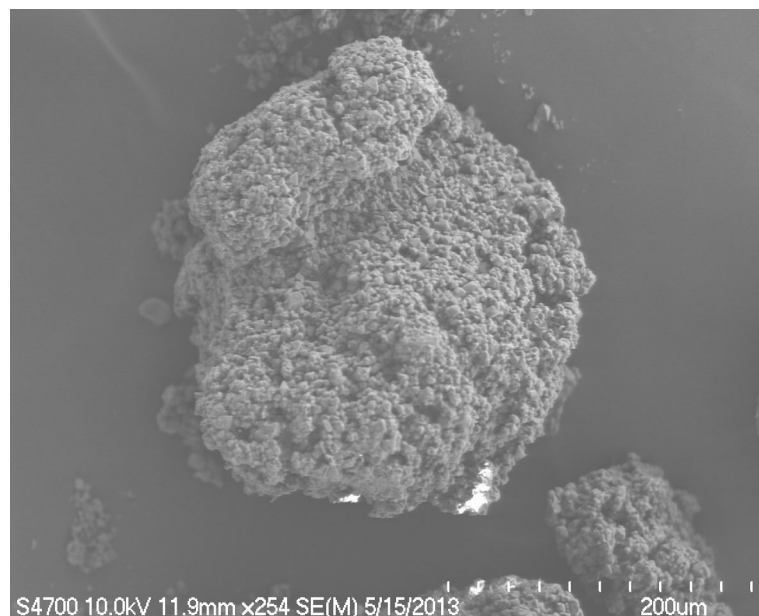
部分孪晶和碎晶，粒度从 $20\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 。由 (b) 图可以看出，经超声喷雾细化后，超细 CL-20 基本上都是类球形，没有发生团聚，颗粒比较均匀，大小约为 $2\mu\text{m}$ 。由 (c) 和 (d) 图可以看出，经过水悬浮包覆后，黏结剂将小颗粒粘成一个整体，且比较致密。



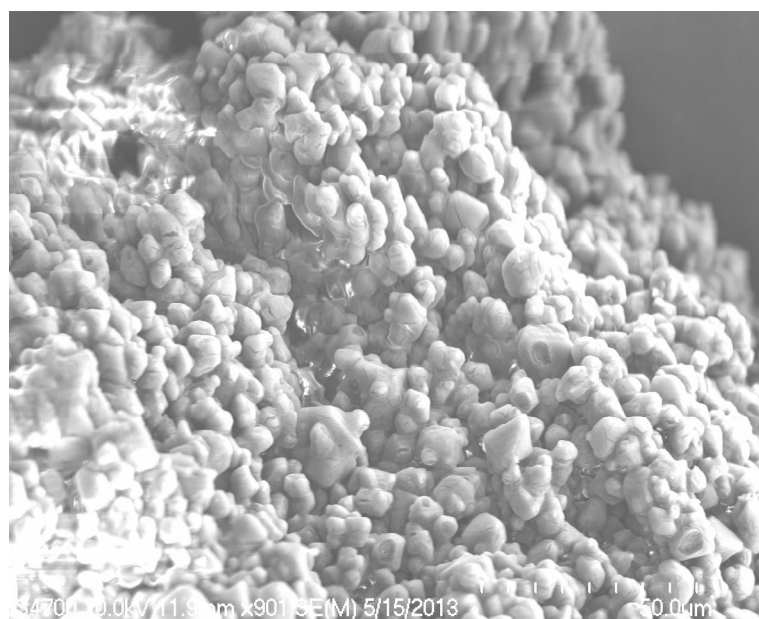
(a) 原料 CL-20



(b) 细化 CL-20



(c) 造型粉



(d) 造型粉放大图

图 5.6 CL-20 和造型粉的 SEM 照片

Fig. 5.6 SEM photographs of CL-20 and molding powder

5.3.2 造型粉中 CL-20 的晶型

原料 CL-20、细化 CL-20 和 CL-20/ Estane5703 的 XRD 测试结果见下图。

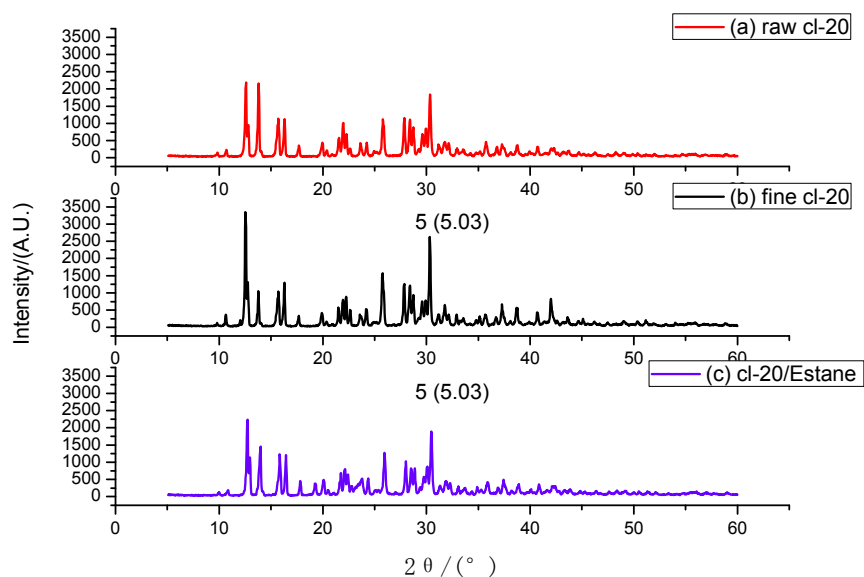


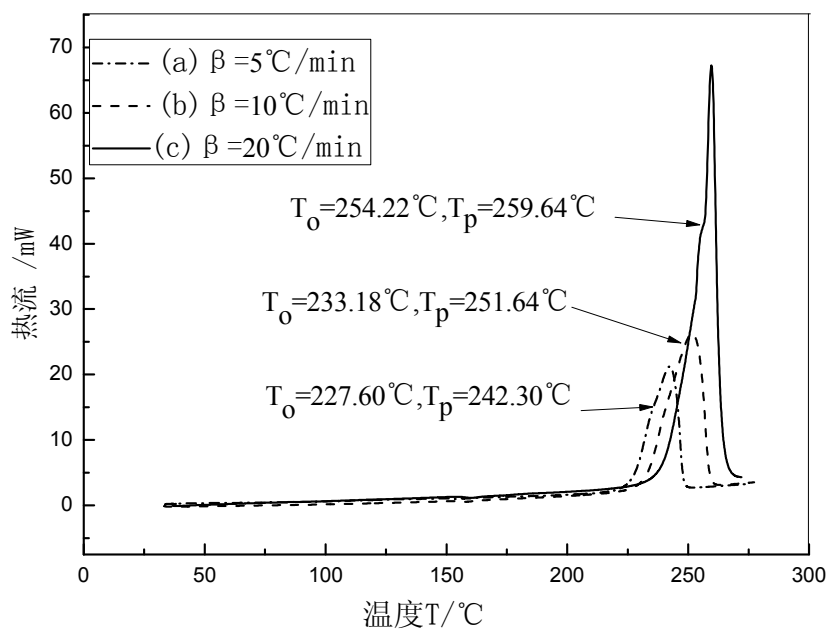
图 5.7 原料 CL-20、细化 CL-20 和 CL-20/ Estane5703 造型粉的 X 射线衍射图

Fig.5.7 X-ray diffraction pattern of raw CL-20、refined CL-20 and CL-20/ Estane5703

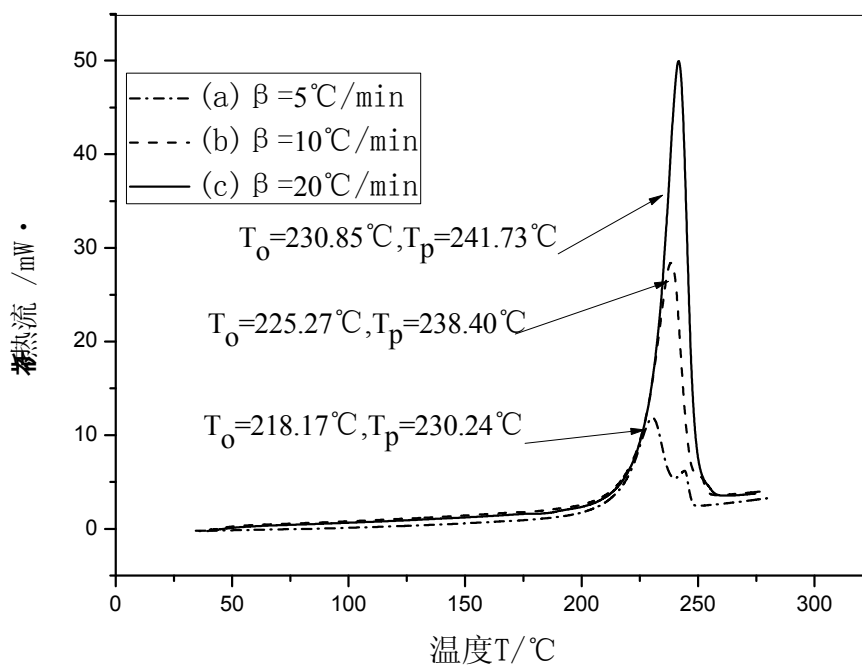
从图 5.7 可知，原料 CL-20 是混合晶型；而经过超声喷雾辅助细化后，超细 CL-20 的晶型为 ϵ 型；经过水悬浮包覆后，CL-20/ Estane5703 的衍射峰位置（衍射角）并未发生改变，表明造型粉中 CL-20 的晶型仍为 ϵ 型。使用 Estane5703 包覆 CL-20 后，衍射强度减弱。

5.3.3 造型粉中 CL-20 的热分解性能

采用 DSC 对包覆前后 CL-20 样品的热分解特性进行测试，结果如图 5.8 所示。



(a) 细化 CL-20 的 DSC 曲线



(b) CL-20/ Estane5703 的 DSC 曲线

图 5.8 细化 CL-20 和 CL-20/Estane5703 的 DSC 曲线

Fig.5.8 DSC curve of refined CL-20 and CL-20/Estane5703

从图 5.8 中可以看出,在对不同升温速率而言,细化 CL-20 和 CL-20/ Estane5703 的分解峰温 T_p 都随升温速率 β 的增加而升高。这可以由分解峰温 T_p 对升温速率 β 的依赖关系进行解释,这也是由 Kissinger 法和 Ozawa 法获得不同物质动力学参数的基础。根据 DSC 所测的数据,利用上节的 Kissinger 公式(4.1)、Rogers 公式(4.2)和 Arrhenis 公式(4.3)分别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 5.3。

利用所求得的表现活化能(E_a)和式(4.4)可求得在升温速率 β 趋于 0 时的分解峰温 T_{p0} , 并利用上节的 Zhang-Hu-Xie-Li 热爆炸临界温度计算公式(4.5)可算出热爆炸临界温度 T_b , 结果见表 5.3。

表 5.3 细化 CL-20 和 CL-20/ Estane5703 的热分解动力学参数

Table 5.3 Thermal decomposition kinetic parameters of refined CL-20 and CL-20/ Estane5703

样品名称	Ea/(kJ/mol)	log(A/s-1)	$T_{p0}/^{\circ}\text{C}$	$T_b/^{\circ}\text{C}$
细化 CL-20	169.69	15.08	228.05	241.38
CL-20/Estane	172.52	15.74	217.75	229.95

综上所述,从表 5.3 可以看出,用 Estane 包覆后的 CL-20 基 PBX 炸药的表现活化能 E_a 和指前因子 A 比细化 CL-20 都有所增加,这表明包覆后的 CL-20 基 PBX 炸药的热安定性增加。用 Estane 包覆后的 CL-20 基 PBX 炸药的热爆炸临界温度比细化 CL-20 降低了 11.43 $^{\circ}\text{C}$, 这表明 CL-20 基 PBX 炸药的热敏感性比细化 CL-20 的更低。

5.3.4 撞击感度试验

根据 GJB2178A-2005 方法中 12 型工具法对细化 CL-20 和 CL-20/ Estane5703 的撞击感度进行测试,在落球距离击柱上表面 120mm 的条件下,连续进行 20 发试验,全都不发火。表明 Estane5703 对 CL-20 具有降感作用。其原因可用热点理论来解释:一方面,在外界撞击力作用下,黏结剂具有缓冲和润滑作用,可降低炸药颗粒间的摩擦,减少“热点”的生成概率;另一方面,黏结剂还可以吸收“热点”的部分热量,从一定程度上阻止了炸药的自加热现象,降低了“热点”的传播概率。

5.3.5 冲击波感度试验

(1) 实验仪器与试剂：DT-100A 分析天平，北京光学设备有限责任公司生产；雷管座；隔板，三醋酸纤维酯片；鉴定块；精制 RDX。

(2) 施主制备：将精制 RDX 在 $60^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2h，在干燥器中冷却 2h 后备用。用定位法分七次将黑索今压入套筒，每次装药量为 $165\text{mg}\pm 1\text{mg}$ ，每次增加的定位高度为 $5.45\text{mm}\pm 0.05\text{mm}$ 。测量药面高度，药面凹入（套筒）量应控制在 $0.13\text{mm}\sim 0.26\text{mm}$ 。

(3) 施主输出标定：施主输出大小以钢凹值表示。每 100 发施主装药抽取五发作为输出标定，当钢块硬度均值为 HB 115 时，其钢凹值 (x) 应满足 $1.613 < x < 1.700\text{mm}$ ，标准差 (S) 应满足 $S < 0.22\text{mm}$ 。

(4) 试样制备：对粒状样品其压药方法及尺寸要求与施主装药相同。按样品理论密度的 90% 计算每次装药量，每次装药量偏差为 $\pm 1\text{mg}$ 。

(5) 实验步骤：

①按图 4.9 进行装配，其顺序为：鉴定块、试样装药、隔板、施主装药、雷管座、雷管；移入爆炸箱（或爆炸塔）内，确保施主装药、隔板和受主装药在轴向平稳紧密接触，并保障其同轴度在 0.127mm ，试样装药凹面朝向鉴定块。放置电点火头并使与雷管接触，关闭爆炸箱门，连接电点火头脚线。

②连接起爆器，并且起爆。

③起爆后打开爆炸箱门，取出鉴定块。

④测量鉴定块钢凹深度。按 GJB 5309.16 规定的方法进行。

⑤感度试验按 GJB/Z377A-1994 进行试验，预估隔板均值和标准差时，应不少于五法试验；试验步长为 0.2mm 。

试验爆与不爆的判定可分为两种情况：对于感度试验，取在施主装药和试样装药中间无隔板时，即零间隙所对应的钢凹值的 50% 作为判据，钢凹深不小于此值判为爆，小于此值判为不爆。

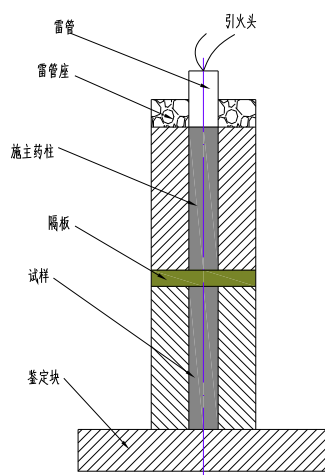


图 5.9 冲击波感度装置示意图

Fig. 5.9 Sketch diagram of shock sensitivity

冲击波感度指炸药在冲击波作用下发生爆炸的难易程度。冲击波起爆是炸药起爆的主要形式，所以冲击波感度对评价炸药的起爆和安全性两者都具有十分重要的意义，它反映炸药是否具有良好的战地生存能力和精确、可靠的起爆性能。采用隔板试验是系在主发炸药（用以产生冲击波）和被发炸药（被冲击波引爆）间放置惰性隔板（塑料片）用升降法测定使被发炸药发生 50% 爆炸的临界隔板厚度，作为评价冲击波感度的标准。

用隔板值的厚度表示冲击波感度，试验结果以钢凹值表示。连续进行 20 发试验，测试结果均小于零间隙钢凹值的 2%，所以此药冲击波安全性合格。实验过程的部分数码照片如图所示。



(a) CL-20 基 PBX 炸药装入套筒中



(b) 装配好的装置放入防爆箱中



(c) 起爆后防爆箱中的状况



(d) 爆炸后鉴定块与原鉴定块对比

图 5.10 小隔板试验过程中的部分数码照片

Fig.5.10 A small part of digital photos of bulkhead of testing process

5.4 本章小结

- (1) 经溶液-水悬浮包覆工艺, 通过 SEM 测试, 可以看出 Estane5703 可成功包覆在 CL-20 晶体, 得到 CL-20 基 PBX 炸药, 该造型粉颗粒呈类球形。
- (2) 采用单因素实验探讨了最佳包覆工艺条件为: 搅拌速度为 500r/min, 真空度为 0.04MPa, 加料速度为 5.3mL/min, 溶液温度为 65℃。
- (3) CL-20/ Estane5703 包覆样品的热安定性比细化 CL-20 更加优良。
- (4) CL-20/ Estane5703 包覆样品通过了传爆药的撞击安全性测试。
- (5) CL-20/ Estane5703 包覆样品通过了传爆药的小隔板安全性测试。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本文首先应用 MD 模拟优选适合包覆 CL-20 的最佳黏结剂, 然后采用溶剂/非溶剂的方法, 通过自制的超声喷雾装置对原料 CL-20 进行细化, 最后采用溶液-水悬浮法制备了 CL-20 基 PBX 炸药。使用 SEM 和 XRD 对原料 CL-20、细化 CL-20 及包覆的 CL-20 基 PBX 炸药的形貌和晶型进行了表征和分析, 并对其机械感度和冲击波感度进行了测试和分析。本文主要研究结论如下:

(1) ϵ -CL-20/PVDF、 ϵ -CL-20/Estane5703、 ϵ -CL-20/F2311 和 ϵ -CL-20/F2314 的 MD 模拟表明, ϵ -CL-20 对于上述四种黏结剂都是吸引的。

(2) 四种黏结剂与 ϵ -CL-20 结合能排序为 Estane5703 > PVDF > F2311 > F2314; 结合能越大, 表明形成的 PBX 体系越稳定, 说明主体炸药与黏结剂之间的相容性越好。结合能可以作为 PBX 体系相容性的判据, 从体系综合来看, ϵ -CL-20/Estane5703 体系的结合能是最大的, 按照总结合能排序为可知 Estane5703 可作为该 ϵ -CL-20 体系优选黏结剂。

(3) 通过自制的超声喷雾辅助装置对 CL-20 重结晶, 可以得到细化的 CL-20 晶体为类球形颗粒, 晶体表面较光滑, 且颗粒间的分散性较好, 且 CL-20 为 ϵ 晶型, 通过激光粒度分析仪, 可以看出细化的 CL-20 颗粒大小约为 1-2 μm 。

(4) 对原料 CL-20 和细化 CL-20 的热分解特性进行测试, 可以得到细化的 CL-20 比原料 CL-20 的热安定性降低, 但它的热敏感性更高。

(5) 重结晶后, CL-20 的撞击感度明显降低, 特性落高(H50)从 21.98cm 升高到 46.67cm。

(6) 经溶液-水悬浮包覆工艺, 通过 SEM 测试, 可以看出 Estane5703 可成功包覆在 CL-20 晶体, 得到 CL-20 基 PBX 炸药, 该造型粉颗粒呈类球形。

(7) 采用单因素实验探讨了最佳包覆工艺, 该水悬浮包覆的最佳条件为: 搅拌速度为 500r/min, 真空度为 0.04MPa, 加料速度为 5.3mL/min, 溶液温度为 65℃。

(8) CL-20 基 PBX 炸药的的热安定性比细化 CL-20 更加优良。

(9) CL-20 基 PBX 炸药作为传爆药, 根据 GJB2178A-2005, 通过了撞击安全性测试和小隔板安全性测试。

6.2 展望

(1) 本文应用 MD 软件来优选适合于 CL-20 的最佳黏结剂，应该通过计算和模拟分析温度、黏结剂含量、晶体缺陷和高聚物浓度等因素对 CL-20 基 PBX 炸药的力学性能和结合能的影响，运用模拟结果，应该分析 PBX 的力学性能、安全性能和能量特性。将理论计算和实验相结合，这将节省人力、物力和财力，对研究新一代传爆药具有非常重要的意义。

(2) 自制的超声喷雾辅助细化 CL-20，由于装置的缺陷，并未能实现溶剂与非溶剂的动态结合，应该改进工艺，使溶剂和非溶剂的混合方式采取雾状形式结合，进而得到的细化 CL-20 颗粒更加均匀。

(3) 对于水悬浮包覆工艺，还需进一步优化工艺条件；对 CL-20 基 PBX 炸药应该进行更多的测试，比如爆速和爆压试验。

参考文献

- [1] 叶迎华. 火工品技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2007:177-179.
- [2] 徐瑞娟, 康彬, 黄辉等. 球形化 HMX 颗粒的晶体品质与性能[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 149-155.
- [3] 赵雪, 芮久后, 冯顺山. 重结晶法制备球形化 RDX[J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(1): 5-7.
- [4] Sivabalan R, Gore G, Nair U, et al. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity[J]. Journal of hazardous materials, 2007, 139(2): 199-203.
- [5] May L. Chan, Alan D. Turner. Preparation of fine particulate CL-20: US Patent 5712511[P]. 1998.
- [6] Bayat Y, Zeynali V. Preparation and characterization of nano-CL-20 explosive[J]. Journal of Energetic Materials. 2011, 29: 281-291.
- [7] Harold Eugene Johnston, Dickson Tenn, Robert B Wordle. Process of crystallizing 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.5,9.0.3,11]-dodecane : US Patent 5874574[P]. 1999.
- [8] Kenneth E L, Robert L H, Paul B. Method of making high performance explosive formulations containing CL-20: US, 6217799[P]. 2001, 04-17.
- [9] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L et al. CL-20 Performance Exceeds that of HMX and its Sensitivity is Moderate. Pro. Exp. Pyr. 1997(22):249-255.
- [10] Bircher H R, Mader P, Mathieu J. Properties of CL-20 based High Explosive. 29th Int. Annu. Conf. ICT. Karlsruhe, Germany, 1998, 94-1~94-14.
- [11] Kneisl P. PBXW-16, An insensitive pressed explosive[C]. In: Proceedings of 30th international annual conference of ICT, 1999: 264-267.
- [12] Biert K V, Geiss D A. Insensitive explosives for high speed loading applications: US, 6783615B1[P]. 2004, 08-31.
- [13] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 11.
- [14] Nicolich S M. Performance and hazard characterization of CL-20 formulations[C]. In:

Proceedings of 29th international annual conference of ICT, 1998: 1-10.

- [15] Donald A, Geiss J. Additional characterization of high performance CL-20 formulations[C]. In: Proceedings of 30th international annual conference of ICT, 1999: 167-180.
- [16] 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.
- [17] Jin Shaohua, Shu Qinghai, Chen Shusen, and Shi Yanshan. Preparation of ϵ -HN IW by a one-pot method in concentrated nitric acid from tetraacetyldiformylhexaazaisowurtzitane[J]. Propellants, Explosive, Pyrotechnics. 2007,32(6):468-471.
- [18] 陈华雄, 阵树森, 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. 中国, 101624394[P]. 2010-1-13.
- [19] 欧育湘, 刘全进, 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, (2): 124-127.
- [20] 王培勇, 王晶禹, 郑成阳. 等. 超细 ϵ -HNIW 的制备工艺[J]. 火炸药学报. 2008, 31(1): 38-41.
- [21] 陈鲁英, 赵省向, 杨培进, 等. CL-20 炸药的包覆钝感研究[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 171-173.
- [22] 金韶华, 于昭兴, 欧育湘, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷包覆钝感的探索[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 147-150.
- [23] 金韶华, 吴秀梅, 王伟, 等. 高分子包覆 ϵ -HNIW 方法对样品机械撞击感度的影响[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(5): 6-8.
- [24] 孟征, 欧育湘, 刘进全, 等. 蜜胺甲醛树脂原位聚合法包覆六硝基六氮杂异伍兹烷[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 333-335.
- [25] 陆铭, 孙杰, 罗运军, 等. 水性聚氨酯钝感包覆 CL-20[J]. 含能材料, 2004, 12: 33-36.
- [26] 李俊龙, 王晶禹, 安崇伟, 等. EPDM 对 CL-20 的包覆及表征[J]. 火炸药学报, 2012, 35(1): 23-26.
- [27] 唐敖庆, 杨忠志, 李前树. 量子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1982.

- [28] 徐光宪, 黎乐民. 量子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [29] 孙小巧. 高能氧化剂与黏结剂的分子间相互作用[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [30] 江元生. 结构化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [31] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [32] PopleJA 等著, 江元生译. 分子轨道近似方法理论[M]. 北京: 科学出版社, 1978.
- [33] 周素芹. 四唑化合物及四唑与水二聚体分子间相互作用的理论研究[D]. 南京: 南京理工大学: 2005.
- [34] 黄玉成. HMX、TATB 基 PBX 沿不同晶面力学性能和结合能的理论研究[D]. 南京: 南京理工大学: 2005.
- [35] 王芳平. 计算化学在化工与药物设计中的应用[D]. 兰州: 兰州大学: 2004.
- [36] 夏露. 高能材料结构和性能的分子动力学模拟[D]. 苏州: 苏州大学: 2008.
- [37] Pople, J. A.; Segal, G. A. Nitrosonium nitrate. Isolation at 79-205 K and infrared spectra of the polymorphic compound. J. Chem. Phys. 1965, 43: 136-139.
- [38] Pople, J. A.; Segal, G. A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. III. CNDO results for AB₂ and AB₃ systems. J. Chem. Phys. 1966, 44: 3289-3296.
- [39] Pople, J.A.; Beveridge, D.L.; Dobosh, P.A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap. J. Chem. Phys. 1967, 47: 2026-2033.
- [40] Pople, J. A.; Santry, D. P. Approximate self-consistent molecular orbital theory. I. Invariant procedures. J. Chem. Phys. 1965, 43: 129-135.
- [41] 商莉莉. 溶剂-非溶剂法重结晶细化级配 HNS 的实验研究[D]. 太原: 中北大学: 2007.
- [42] 王相元. 太安重结晶球形化工艺研究[D]. 太原: 中北大学: 2009.
- [43] 孔艳萍. 硫酸钙介稳区性质研究[D]. 武汉: 武汉科技大学: 2010.
- [44] 雷永鹏 3, 6-二氨基-S-四嗪-1, 4-二氧化物晶体的制备及其在混合炸药中的应用研究[D]. 北京: 国防科学技术大学: 2006.
- [45] 宋华杰, 董海山, 郝颖. TATB、HMX 与氟聚合物的表面能研究[J]. 含能材料. 2000, 9(3): 104-107.
- [46] 韩莉. 活性屏快速离子渗氮技术的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学: 2008.

- [47] 方国勇. HMX 基高聚物黏结炸药 (PBX) 配方设计的分子水平研究[D]. 南京: 南京理工大学:2004.
- [48] 王彦红, 张树海. 造型粉制备的黏结理论[J]. 山西化工. 2008. 28(2): 30-31+52.
- [49] 李凡. 用于 PBX 的偶联剂及聚氨酯黏结剂研究[D]. 成都: 四川大学 2007.
- [50] 潘慧铭, 黄素娟. 表面、界面的作用与黏结机理[J]. 黏结, 2003, 24(2): 40-45.
- [51] 毛雷. 预湿上浆机理及其应用的研究[D]. 青岛: 青岛大学: 2006.
- [52] 王玉磊. 硬盘磁头自组装单分子膜的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学: 2007.
- [53] 张航. HMX 及 HMX 基高聚物黏结炸药性能的模拟研究[D]. 南京: 南京理工大学: 2006.
- [54] 许晓娟, 肖继军, 黄辉, 等. ϵ -CL-20 基 PBX 结构和性能的分子动力学模拟——HEDM 理论配方设计初探[J]. 中国科学, 2007, 6: 556-563.
- [55] 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.
- [56] 赵信歧, 施倪承. ϵ -六硝基六氮杂异伍兹烷的晶体结构[J]. 科学通报, 1995, 40: 2158-2160.
- [57] R.F.P. Grimbergen, M.F. Reedijk, H. Meekes, and P. Bennema. Growth Behavior of Crystal Faces Containing Symmetry-Related Connected Nets: A Case Study of Naphthalene and Anthracene. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102:2646-2653.
- [58] Liam A. Hurley and Alan G. Jones. Molecular Packing, Morphological Modeling, and Image Analysis of Cyanazine Crystals Precipitated from Aqueous Ethanol Solutions. *Crystal Growth & Design*, 2004, 4, 711-715.
- [59] Sivabalan, R, Gore, G. M and Nair, U. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139:199-203.
- [60] 王平, 秦德新, 辛芳等. 超声波在超细炸药制备中的应用[J]. 含能材料, 2003, 11:107-109.
- [61] 陈健, 王晶禹, 王保国等. 水悬浮法制备 ϵ -HNIW 基传爆药的工艺研究[J]. 火炸药学报, 2009, 32(2):28-31.

攻读硕士期间发表的学术论文

- [1] 荆肖凡, 徐文峥, 王晶禹. 超声和喷雾辅助制备微米球形化 RDX. 火工品, 2013, 4, 46-48
- [2] 荆肖凡, 徐文峥, 王晶禹等. 球形 ϵ 型 CL-20 的制备与性能研究. 中北大学学报, 2014, 2, 173-176.
- [3] 石晓峰, 冀威, 荆肖凡等. 在重结晶过程中的 CL-20 晶型控制研究. 中北大学研究生科技基金。
- [4] Ultrasound- and Spray-Assisted Precipitation method for submicron HMX and its characterization (第二作者, 修改中, Central European Journal of Energetic Materials, SCI)

致谢

值此论文完成之际，我首先要感谢我的导师徐文峥教授在过去的三年里对我学业上的精心指导，以及在思想、生活上给我以无微不至的关怀。徐老师严于律己、宽以待人的处世之道，树立了我人生的态度，这一切将使我终身受用。在此，我向徐老师致以崇高的敬意和深深的感谢！

同时我还要特别感谢王晶禹老师，我一直视您为我人生的坐标，前进的方向，学习的榜样。您让我浅薄的知识慢慢丰富起来，您是那么的信任我，不管如何，都是用鼓励的目光激励着我，让我觉得我是一个可塑之才。回首想来，若是没有您的包容和给予，我不会有勇气和信心去接受一个个锤炼我的挑战。在您耐心、悉心的指导下，我明白了全力以赴。在学术上遇到瓶颈的时候，也是您的指点让我柳暗花明。所以我才能一次次超越自我，实现自我。得到您的肯定也是比任何奖励都更能让我铭记在心，我会在学术上尽我所能，更上一层楼，将您所授吸收、消化、转化成更多的知识。

感谢安崇伟老师给予我实验和论文上的帮助。在实验方面，安老师给我提供了许多的思路；在论文写作、修改和发表方面，安老师不仅给我提了很多宝贵建议，而且还耐心仔细的讲解和修改让我倍受感动！感谢课题组的李小东老师和侯聪花老师给予我莫大的帮助，没有他们的帮助，本实验很难顺利进行，在此，特别向他们表示由衷的感谢！

在此，我还要感谢在一起愉快的度过研究生生活的光电楼306室的各位同门，特别是李俊龙师兄、梁有林、雷英春师姐、卫彦菊师姐、徐洋师弟、李贺群师弟、孟凡维师弟等等，正是由于你们的帮助和支持，我才能克服一个一个的困难和疑惑，直至本文的顺利完成。

最后，我要特别感谢我的父母和燕子，没有你们的支持，就没有今天的我。

愿把我的幸福和快乐都送给关心和支持过我的人，也愿他们一切如意。

2014年4月

