

文章编号:1006-9941(2021)04-0352-17

CL-20 制备及晶体研究进展

费 腾,来 祺,张文瑾,孙成辉,庞思平

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘 要: CL-20是迄今为止能量水平最高并可工程化生产的单质含能化合物,是第三代含能材料的典型代表,在新型武器装备的装药中具有极大的应用前景。CL-20的最优化合成生产以及CL-20基高能低感含能材料的制备是当前含能材料发展的重要方向。全文分析和总结了两次氢解路线制备CL-20过程各中间产物的相关研究发展状况,结合各反应中间体制造过程中所面临的问题给出了解决建议和展望分析。此外,讨论了CL-20结晶产物的研究进展,结构特征和主要性能。通过对CL-20的制备及晶体进行相关梳理,总结出低成本,高产率,高纯度,环境友好化是CL-20未来合成工艺的发展方向。

关键词: 含能材料;六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);合成;晶体;性能;综述

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020302

1 引言

含能化合物作为构建含能材料的最基本能量单元,其性能的优劣,直接影响武器装备战斗力的强弱。因此,要满足武器装备打狠打远的国家重大战略需求,其关键的科学原理是合理优化含能化合物的分子设计,综合提高其物化和爆轰等相关性能,制备性能优越的含能化合物,推进武器装备的更新换代^[1-2]。六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种笼型结构含能化合物,其分子式为 $C_6H_6N_{12}O_{12}$,密度 $2.04\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速 $9580\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压 45.2 GPa 。作为第三代含能材料中典型代表,根据实测,与已广泛应用的第二代含能材料1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)相比,CL-20的密度比HMX提升8%,爆速提升6%,爆压提升8%,能量密度提升10%以上。CL-20因其高能

的特点,是迄今为止已经研制成功并可用于工业化生产的综合性能最好的单质含能材料^[3-6]。

基于晶体学研究发现,CL-20是一种多晶型含能化合物,现已发现在常温常压下存在 α 、 β 、 γ 及 ε 四种晶型。由于CL-20的特殊结构,具有合成生产过程冗长复杂,工业化难度大等难点。另外,CL-20自身存在高能量与高感度之间的固有矛盾,在很大程度上限制了其广泛应用与推广,因此,针对其进行降感的研究也是CL-20研究中不可缺失的一个环节。

此外,近些年来针对CL-20的合成以及后期的转晶,降感等方面取得了较多的研究进展^[7-9]。在合成工艺方面,研究了不同溶剂、催化剂对CL-20的合成产率的影响等;在结晶技术研究方面,实现了CL-20的晶型、形貌、粒度、品质、聚集结构的调控和改造以及CL-20共晶等新型含能材料的制备。就此,本文对两次氢解路线制备CL-20过程中各中间产物的研究进展,以及后期性能修饰研究中所制备的的结晶产物状况进行分析、归纳和总结,结合作者近年在CL-20相关研究中的经验,对今后CL-20相关工作进行了展望。

2 CL-20的合成

2.1 两次氢解路线合成CL-20

经过多年发展,CL-20的合成具有多条路线,包括不

收稿日期:2020-11-24;修回日期:2021-01-05

网络出版日期:2021-01-21

基金项目:中国博士后科学基金(2020M670168,2020M680390),国家自然科学基金(21975023)

作者简介:费腾(1990-),男,博士后,主要从事含能材料的设计合成研究。e-mail:feiteng@bit.edu.cn

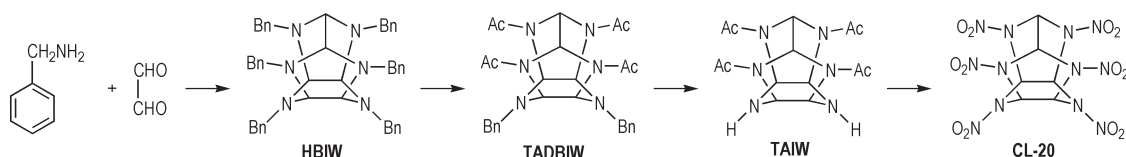
通信联系人:孙成辉(1973-),男,教授,主要从事含能材料的设计合成研究。e-mail:sunch@bit.edu.cn

庞思平(1973-),男,教授,主要从事含能材料的设计合成研究。e-mail:pangsp@bit.edu.cn

引用本文:费腾,来祺,张文瑾,等. CL-20制备及晶体研究进展[J]. 含能材料,2021,29(4):352-368.

FEI Teng, LAI Qi, ZHANG Wen-jin, et al. Research Progress of Synthesis and Processing of CL-20[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(4):352-368.

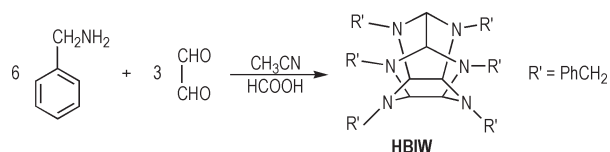
使用贵金属催化剂的新方法,但综合比较发现,两次氢解路线(Scheme 1)仍然是目前及今后相当长时间内合成CL-20的最佳工程化工艺路线,具有反应过程安全、产品纯度高的优点^[10]。具体包括以下三个步骤:(1)苄胺与乙二醛进行缩合反应得到六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW), (2)HBIW进行氢解脱苄反应合成中间体四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)、TADBIW



Scheme 1 The synthetic route of CL-20 by HBIW→TADBIW→TAIW method^[10]

2.1.1 HBIW 的合成

1990年, Nielsen等^[1]发表了 HBIW 合成方法 (Scheme 2), 反应采用乙腈作为溶剂, 甲酸为催化剂, 于室温条件下加入苄胺和乙二醛, 即可得到目标产物。在后续的制备工艺深入研究中, 反应溶剂可选择为乙腈/水及甲醇、乙醇、丙醇的水溶液, 但是, 其中以乙腈/水为反应溶剂时的产品得率最高。



Scheme 2 Synthesis of HBIW^[11]

庞思平等^[12]梳理了 HBIW 合成的相关进展,指出 HBIW 的合成是 CL-20 合成工艺中收率最低的一步。如何提高缩合收率,降低 HBIW 的合成成本,是降低 CL-20 生产成本的瓶颈技术之一。为了解决此问题,系统地研究了 HBIW 的缩合工艺^[13-14],并通过理论计算,阐述了苕胺和乙二醛通过缩合反应制备 HBIW 的反应机理,修正了 Nielsen 所描述的反应过程,完善了合成 HBIW 的反应细节^[15]。理论计算结果表明,在没

继续进行氢解脱苄反应生成TAIW(四乙酰基六氮杂异伍兹烷),(3)对TAIW硝化生成CL-20。当前,CL-20已经从实验室基础研究阶段进入到工业化生产阶段。经过数十年的发展,CL-20生产成本居高不下的主要原因是反应步骤多及氢解过程中贵金属催化剂的使用。因此,以绿色低碳化为发展目标,针对现阶段的制造工艺进行优化研究是CL-20的研究重点。

有酸催化剂的条件下,乙二醛与苄胺反应可以生成中间体1,2-二(苄氨基)-1,2-乙二醇,但是后续反应能垒过高,无法进行;在酸的催化作用下,乙二醛与苄胺反应同样生成1,2-二(苄氨基)-1,2-乙二醇,它只能脱去一分子水生成1-(苄氨基)-2-(苄基亚氨基)乙醇,此过程是反应的速控步骤。此外,通过反应机理阐明了合成HBIW的影响因素。酸催化剂的参与可以降低整个反应过程的反应能垒;增大反应溶剂极性可以促进HBIW中环状结构的形成;反应放热有利于克服速控步骤较高能垒过渡态,同时控制好反应热对提高HBIW的产率具有重要作用;过量的苄胺有利于所有的质子脱除过程。随后,中外学者对HBIW的合成进行了大量的研究工作(表1)。

如表 1 所示,在 HBIW 的合成过程中,使用 CH_3CN 作为溶剂,利用超声辐射可加速缩合反应的进行。研究结果显示,通过在反应过程中加入不同的催化剂(SiO_2 纳米粒子^[16],柠檬酸^[17], CuFe_2O_4 纳米粒子^[19], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PCA}$ ^[20], $\text{Ni-Cu-Zn-Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子^[21]和 $\text{Ni-Cu-Mg-Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子^[22]),辅助超声辐射加速反应,HBIW 的产率普遍可以达到 90% 以上,且催化剂可以高效回收并可循环多次使用。因此,利用超声

表1 HBIW的合成的优化

Table 1 The optimization of HBIW synthesis

year	solvent	time / min	HBIW yield / %	catalyst	reaction condition	contributor
2014	CH ₃ CN	5	89	SiO ₂ nanoparticles	ultrasound irradiation	Arabian ^[16]
2016	CH ₃ CN	15	91	Citric acid	ultrasound irradiation	Ramazani ^[17]
2016	CH ₃ CN/H ₂ O	600	81	[C ₃ SO ₃ HDoim]HSO ₄	60 °C	Lu ^[18]
2017	CH ₃ CN	960	89	CuFe ₂ O ₄ MNPs	r.t.	Ramazani ^[19]
2017	CH ₃ CN	5	92	Fe ₃ O ₄ /PCA	ultrasound irradiation	Ramazani ^[20]
2018	CH ₃ CN	5	95	Ni-Cu-Zn-Fe ₂ O ₄ MNPs	ultrasound irradiation	Ramazani ^[21]
2019	CH ₃ CN	5	91	Ni-Cu-Mg-Fe ₂ O ₄ MNPs	ultrasound irradiation	Ramazani ^[22]

辐射辅助催化剂制备 HBIW 具有实验过程简单、操作简单、反应时间短、产率高、避免使用有毒催化剂等显著优点。另外,酸性离子也被证明具有催化合成 HBIW 的能力^[18]。通过在 HBIW 合成过程中加入酸性离子液体 1-十二烷基-3-丙磺酸基咪唑硫酸氢盐 ($[\text{C}_{12}\text{SO}_3\text{HDoim}]\text{HSO}_4$) 作为催化剂,在 60 °C 条件下反应 10 h,可使 HBIW 的收率可达 81%。这种离子液体催化醛胺缩合反应制备 HBIW 有较好的催化活性,反应结束滤出产物,催化体系经减压蒸馏后无需进一步处理即可进行下次试验,且在循环使用 6 次之后催化效果依旧明显。

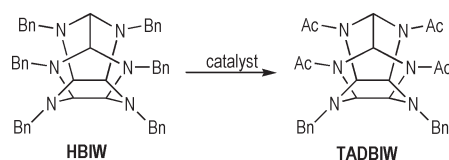
2.1.2 TADBIW 的合成

HBIW 在酸性条件下不稳定,且苄基有很强的硝化竞争力,因而 HBIW 不能直接用于硝化制备 CL-20。因此,先要对 HBIW 进行脱苄处理,即将苄基部分或全部转化为在硝化条件下能够保证笼型结构稳定且易被硝基取代的基团。可用于脱苄的反应很多,但成功用于 HBIW 且可以实现工程化的目前只有氢解反应。

在氢解反应中,由于 HBIW 上有六个苄基,其中两个五元环上的四个苄基与六元环上的两个苄基所处的化学环境不同,脱除的难易程度有异,五元环上四个苄基的脱除比六元环上两个苄基的脱除要容易得多。另外,延长反应时间并不能把笼体下面的两个苄基脱掉,要想将下面的两个苄基脱掉,只能改变反应体系,进行二次氢解。所以,HBIW 的氢解脱苄常分两步进行。第一步是将五元环上的四个苄基转变为乙酰基 (Scheme 3),生成四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷 (TADBIW),第二步是脱除六元环上的两个苄基,生成的产物则根据苄基所转换的基团决定。

目前合成 TADBIW 均使用 Pd 负载型催化剂,导致 TADBIW 生产成本较高^[24]。因此,新型 Pd 负载型催化剂的研究是降低合成成本的关键因素 (表 2)。邱文革等^[25]制备了 $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{AC-C-30}$ 催化剂氢解 HBIW 来制备 TADBIW, TADBIW 产率 93%; Zarandi 等^[26]研究了 Pd/SiO_2 纳米催化剂催化性能, TADBIW 产率 93%,催化剂的回收率可以达到 65%; Zhang 等^[27]研究了多种碳材料作为 Pd 催化剂载体对 HBIW 氢解反应的影响,在所制备的催化剂中, Pd/MC (MC, 无序介孔碳) 表现出了良好的催化性能, TADBIW 产率 80%; Yang 等^[28]研究了 PdM ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$) 双金属催化剂,并研究无孔碳材料 (XC-72), 多孔碳材料 (AC), SiO_2 , TiO_2 和 Al_2O_3 作为双金属催化剂载体催

化 HBIW 氢解制备 TADBIW, 研究发现催化剂 $\text{Pd-Fe}/\text{TiO}_2$ 表现出优异的催化性能, TADBIW 产率 88%; Men 等^[29]研究了介孔二氧化钛负载 Pd 催化剂 ($\text{Pd}/\text{ST-2}$) 催化 HBIW 氢解制备 TADBIW, TADBIW 产率 81%。



Scheme 3 Synthesis of TADBIW^[23]

表 2 不同 Pd 催化剂的催化性能

Table 2 Catalytic performance of different Pd-based catalysts

catalyst	TADBIW yield / %	contributor
$\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{AC-C-30}$	93	Qiu ^[25]
Pd/SiO_2	90	Bayat ^[26]
Pd/MC	80	Zhang ^[27]
$\text{Pd-Fe}/\text{TiO}_2$	88	Yang ^[28]
$\text{Pd}/\text{ST-2}$	81	Men ^[29]

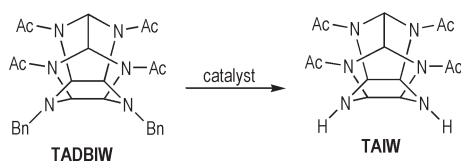
此外,为了使催化剂最大限度发挥催化能力,催化剂在氢解反应中的失活原因与再生条件同样值得被深入研究。Bashiri 等^[30]研究发现,催化剂中 Pd 的含量随着 TADBIW 产率的增加而降低,在氢解过程中催化剂载体上的 Pd 颗粒逐渐从载体上脱落至反应溶液中, Pd 粒子的团簇作用也是导致催化剂失活的重要原因。Maksimowski 等^[31]研究了 Pd 催化剂在 HBIW 氢解反应中的失活和再生。研究发现,将失活的催化剂在 350 °C 的氮气和蒸汽气流中加热,可以部分恢复催化剂的活性,从而可以进一步催化 HBIW 氢解反应。催化剂载体的比表面积从 124 增加到 325 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔隙的总体积从 0.143 增加到 0.172 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 用再生催化剂催化 HBIW 的氢解反应, TADBIW 收率约为 42%。Fotouhi-Far 等^[32]研究了 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 的浸渍沉积条件和活性炭载体的孔隙率对 $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ 催化剂在 HBIW 氢解反应中的活性的影响。研究发现, $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 的浸渍沉积最佳条件为 $\text{pH}=9$, 时间为 5 h。此外,活性炭载体的孔隙率对 $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ 催化剂的活性有较大影响,活性炭微孔表面积与 BET 比表面积之比越小,越有利于 TADBIW 产率的提高。

从上述 TADBIW 的合成进展可得出,少量高效的使用 Pd 催化剂高纯度高产率制备 TADBIW 是亟待解决的问题。为了提高 TADBIW 的合成产率及纯

度,可以有针对性地设计具有介孔结构、总孔体积较大且微孔体积所占比例较小的新型催化剂载体,加速 HBIW 分子在催化剂载体孔结构中的传递与反应,同时应充分利用催化剂孔结构中的 Pd 活性位点,减少无效的 Pd 负载。另外,应大力发展催化剂的失活与再生方法,在保证催化效率的前提下,增加催化剂循环次数,从而实现 TADBIW 的高效低成本合成。

2.1.3 TAIW 的合成

TADBIW 制备 TAIW 有氧化法和氢解法两种方法,其中氧化法近年取得了较大进展,采用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 和 KBrO_3 体系对 TADBIW 进行氧化发生脱苄可使 TAIW 的收率达到 80%^[33],但是此方法距离工程化尚有一定距离,因此,具有实用价值的依然是氢解法。氢解制备 TAIW 过程一般是在酸性溶剂中,使用 Pd/C 催化剂催化氢解 TADBIW 来完成的 (Scheme 4)^[23]。



Scheme 4 Synthesis of TAIW^[23]

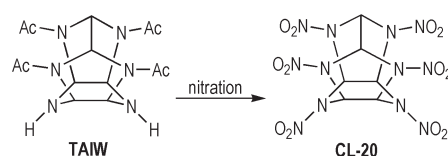
庞思平等^[34]研究了连续流动催化氢解反应制备 TAIW,这种新型工艺安全合理,绿色环保,产率高,稳定性好,具有潜在的应用价值。实验结果表明,连续流动比分批制备 TAIW 的产率更高。在优化条件下,收率为 99%,而分批反应的最佳收率为 92%,此外,催化剂稳定性较高,可以保证持续生产 TAIW 而不失活。研究结果为大规模连续流动催化氢解 TADBIW 制备 TAIW 提供了重要的指导意义。此外,庞思平等^[35]研究了 Pd/离子交换树脂 (DOWEX 50WX2-200) 催化剂催化氢解 TADBIW 来制备 TAIW,并提出可能的催化机理。在所制备的催化剂中, Pd 的含量为 0.4%,氢解反应在 25 °C 下进行 10 h,以 98 % 的收率获得 TAIW。相比于之前的研究 (45 °C, 18 h, 92%)^[36],反应温度更加温和,反应时间更短,产率更高。

由 TADBIW 制备 TAIW 的氢解反应过程可以发现 Pd 催化剂的使用依旧是不可或缺的,但是基于 TADBIW 可以在酸性溶剂中进行氢解脱苄反应的实验事实可以发现,酸性条件是合成 TAIW 的有效助催化剂。因此,在后续的研究中,可以探索酸性体系作为助催化剂在 TADBIW 制备 TAIW 的氢解反应中的应

用,发展合适的助催化剂促使 TADBIW 的催化氢解脱苄反应在更加温和的条件下高效进行,从而降低催化剂的使用量。

2.1.4 硝化 TAIW 制备 CL-20

HBIW 分子结构上的部分或全部苄基经转化后,六氮杂异伍兹烷骨架的稳定性大大增加,可以耐受较苛刻的反应条件,脱苄过程中的第一步氢解脱苄产物 TADBIW^[37]及第二步脱苄产物均可以通过硝化反应制备 CL-20,但硝化过程安全性及产率及纯度存在差别,对比发现 TAIW 是最佳硝化前体 (Scheme 5),并且硝化试剂廉价,反应过程平稳,纯度可达 99.5% 以上。



Scheme 5 Synthesis of CL-20^[23]

为了进一步发展绿色硝化以及高产率高纯度制备 CL-20,我国学者在硝化 TAIW 制备 CL-20 的工艺和催化剂的使用上做出了大量研究。钱华等^[38-40]采用 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 以及 $\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ 硝化体系硝化 TAIW 制备 CL-20,结果表明,使用 $\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ 作为硝化体系,离子液体 (BMIM) PF_6 作为催化剂,辅助以 60 kHz 超声波,于 60 °C 反应,CL-20 产率可达 90.2%。之后系统研究了 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝化 TAIW 制备 CL-20 的加料方式,温度,料比,反应时间,稀释用水量等因素对反应收率和纯度的影响^[41],其最佳反应条件为:反应温度 60~80 °C,反应时间 7 h, $m(\text{TAIW}):m(\text{N}_2\text{O}_5):V(\text{HNO}_3)$ 为 3 g:4 g:15 mL,稀释用水量 20 mL,此时 CL-20 收率为 82.34%,纯度为 98.29%。

不同类型的催化剂在硝化反应中的催化能力也被系统研究 (表 3)。使用 10% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /树脂酸性催化剂的加入可进一步提高 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 的硝化能力,CL-20 收率提高至 87.35%,纯度 98.23%,催化剂的回收率达到 99.15%。酸性离子液体作为催化剂在 HNO_3 硝化 TAIW 反应中起到的催化能力也被系统研究^[42],研究发现, $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{Ph-SO}_3]$ 离子液体具有最强的催化能力,CL-20 收率为 94.3%,纯度 98.1%。此外,该催化剂循环使用五次以上,CL-20 产率在 90% 以上。

此外,全氟磺酸 MCM-41 分子筛催化剂 (SA/MCM-41) 在 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ 体系硝化 TAIW 反应

中起到的较强催化能力^[43-44],研究发现,CL-20收率为93%,纯度为98%,且在催化剂循环使用5次的基础上,CL-20的产率大于89%,纯度大于94%。之后,在前期的基础上,研究了BSA/MCM-41催化剂的催化能力^[45],研究发现,BSA/MCM-41使硝化反应加速进行,CL-20收率为92.5%,纯度为98.3%。BSA/MCM-41催化剂循环使用5次的基础上,依旧可以使CL-20的收率>90%,纯度>95%。

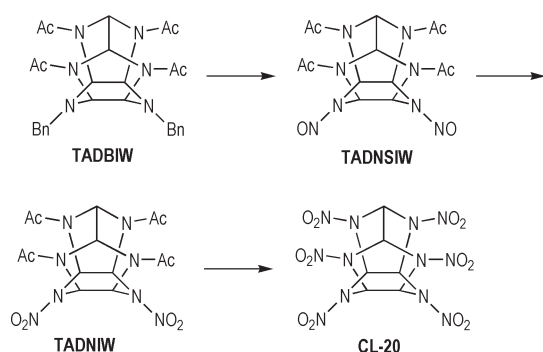
表3 不同硝化条件制备CL-20

Table 3 Preparation of CL-20 under different nitrification conditions

nitrification reagent	temperature / °C	CL-20 yield / %	subsidiary condition	contributor
N ₂ O ₄ /HNO ₃	60	90.2	(BMIM)PF ₆ Ultrasonic (60 kHz)	Ye ^[38]
N ₂ O ₅ /HNO ₃	0	62	—	Qian ^[39]
N ₂ O ₅ /HNO ₃	40	86.1	—	Ye ^[40]
N ₂ O ₅ /HNO ₃	60-80	87.35	10% CF ₃ SO ₃ H resin	Qian ^[41]
		94.3	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H][Ph-SO ₃]	
		89.1	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H][HSO ₄]	
		88.3	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H][BF ₄]	
N ₂ O ₅ /N ₂ O ₄ /HNO ₃	90	85.9	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H][CF ₃ CO ₂]	Qian ^[42]
		84.2	—	
		—	—	
N ₂ O ₅ /N ₂ O ₄ /HNO ₃	65-75	93	SA/MCM-41	Qian ^[43-44]
N ₂ O ₅ /N ₂ O ₄ /HNO ₃	70	92.5	BSA/MCM-41	Chen ^[45]

2.3 亚硝解路线合成CL-20

由于两次氢解路线制备CL-20需要经过两次氢解反应,在反应中均要使用金属Pd的催化剂,制备成本较高。采用HBIW的一次氢解产物TADBIW作为反应底物,进行亚硝解脱苄反应得到TADNSIW,可以避免用Pd使用量较大的第二次氢解反应,使整个反应成本显著降低(Scheme 6)。



Scheme 6 The synthetic route of CL-20 by TADBIW→TADNSIW→TADNIW method

以TADBIW为原料,采用NaNO₂/HNO₃^[46]或N₂O₄^[47]体系作为亚硝化试剂,室温下反应,经过有机溶剂的萃取,得到产物TADNSIW之后,在HNO₃/

通过比较发现,采用HNO₃/H₂SO₄硝化体系硝化TAIW制备CL-20是众多硝化方法中制得CL-20产率和纯度最高的,但不可避免的会产生废酸,对环境造成污染。现阶段,实验室研究中可采用N₂O₅配合催化剂作为绿色硝化试剂硝化TAIW制备CL-20,但是CL-20产品的产率和纯度大打折扣。因此,在后续研究中,在绿色硝化的基础上,高纯度高产率制备CL-20是未来的重要发展方向。

H₂SO₄体系下,经过硝化反应,最终得到CL-20^[48]。另一方面,以TADNSIW为原料,在N₂O₄/HNO₃/H₂SO₄体系下,可以经过一步反应直接获得CL-20^[49]。综合比较发现,虽然这条路线大幅度降低了催化剂的使用量,可使整个反应成本显著降低,但产品纯度不理想,且反应过程控制较难。若能解决上述问题本方法将是一条适合工程化的低成本路线。

3 CL-20的转晶

如前文所述,CL-20在常温常压下存在四种晶型,其中ε-晶型热力学最稳定,晶体密度最大,因而最具有实用价值^[50]。通过实验发现,TAIW通常硝化后得到的是α-CL-20,γ-CL-20,或者二者的混合物,因此,需通过转晶才能得到ε-CL-20。转晶过程一般是通用溶剂重结晶工艺诱导转晶来实现的。即将硝化所得的CL-20溶于一种溶剂(良溶剂,如乙酸乙酯),再向所得的溶液中加入一种对CL-20不溶、但与溶解CL-20的溶剂互溶的另一种溶剂(不良溶剂,如氯仿)及少量的ε-CL-20晶种,使CL-20重新结晶析出以完成转晶。在转晶过程中,良溶剂与不良溶剂的用量一般为体积比

1:3~1:5。此比例与转晶得率密切相关,比例越小,即不良溶剂用量越多,得率越高。此外,溶剂的偶极矩、温度、良溶剂/不良溶剂比例、不良溶剂加料速率、晶种、搅拌方式等因素都会影响 CL-20 不同晶型的形成^[51-58]。

溶剂偶极矩的影响:在乙酸乙酯作为良溶剂的条件下,向其中添加偶极矩较大的不良溶剂,溶液中首先析出的是 β -亚稳晶型,相反,向其中添加偶极矩较小的不良溶剂,则有利于 ε -晶型的获得。溶液中水的影响:在水存在的条件下,少量的水可使 α -晶型形成,之后再逐渐转化为 ε 晶型,相反,在水大量存在的情况下, α -晶型形成后不会再转变为 ε -晶型。结晶温度的影响,当结晶温度大于晶型转变临界温度时, γ -晶型变为最稳定晶型, ε -晶型为亚稳晶型。不同溶剂体系的晶型转变临界温度有所不同,随着温度的升高,晶型转变行为为 CL-20 溶液 $\rightarrow\beta$ -晶型 $\rightarrow\varepsilon$ -晶型 $\rightarrow\gamma$ -晶型过程变为 CL-20 溶液 $\rightarrow\beta$ -晶型 $\rightarrow\gamma$ -晶型过程,不出现 ε -晶型,而是介稳晶型(图 1)^[59]。

为了揭示 CL-20 在溶液中多晶型的转化的根本原因,Kholod 等^[60]用密度泛函理论研究得出 CL-20 分子不同构型间转变的活化能在 1.20~4.03 kcal·mol⁻¹之间,较低的转变能垒致使其易发生晶型转变。中外学者分别考察了同晶型 CL-20 的稳定性^[61-63],发现室温时各晶型转变的活化能垒大小次序为 $E_\beta < E_\varepsilon < E_\gamma$,可理解为在结晶溶液中, β 晶型在溶液中率先析出,这与实际情况相符。

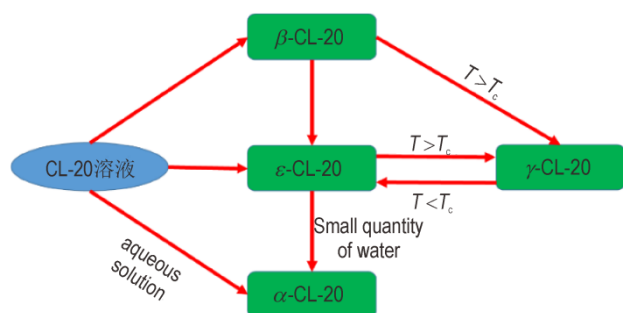


图 1 溶液中 CL-20 的晶型转变行为^[59]

Fig.1 Phase transformation of CL-20 in solution^[59]

4 CL-20 结晶改性

4.1 高品质 CL-20 晶体

晶体品质、颗粒形貌、粒度大小及分布是炸药产品的三大重要评价指标^[59]。普通 CL-20 产品因其内部缺陷较多、表面粗糙、外形尖刺、粒度分布较宽等因素导

致其感度偏高,从安全方面考虑,必须对其进行降感处理。因此,CL-20 的晶体形貌和粒度分布有必要进行人工干预控制,从而降低 CL-20 应对外界刺激达到能量积累响应阈值,最终使 CL-20 的感度被降低。

4.1.1 CL-20 晶体形貌控制

晶体形貌的改变可在一定程度上减少晶体缺陷,提高晶体质量,降低摩擦和撞击感度,规避使用过程中的不安全因素。实现晶体的形貌的控制主要方法是在重结晶过程中添加不同的晶型控制剂改变晶体的生长特性,例如通过加入晶体生长控制剂来改变晶体的生长特性,进而改变晶体的形貌。

Shim 等^[64]使用 Lovette-Doherty 模型^[65]准确预测了不同溶解度和多种溶液条件下 ε -CL-20 的晶体形貌。杨利等^[66]在 CL-20 结晶过程中添加浓度为 2% 的聚乙烯醇类化合物(PV)晶形控制剂,所得的超细粉末晶形大多为块状,晶体粒径最小可达到 1 μm ;添加浓度为 5% 的聚氧乙烯醚类化合物(PT)晶形控制剂,所得到的超细粉末晶形也大多为块状,晶体粒径最小可达到 2 μm 。李洪珍等^[67]采用重结晶方法,通过控制相关的工艺参数,对普通 CL-20 的晶体品质进行改善,所制备的 CL-20 颗粒形状较规则,平均尺寸较小,晶体呈宝石状,颗粒分散性好,撞击感度显著降低。Chen 等^[68]研究了乙二醇,乙酸和甘油乙酸酯作为晶型控制剂对 CL-20 晶体形貌的影响,研究发现,乙酸作为晶型控制剂可使 CL-20 结晶为平均粒径为 142 μm 的球型颗粒,特性落高值($H_{50\%}$)为 52.6 cm。Swift 等^[69]研究了不同/混合溶剂对 CL-20 结晶后晶体形貌和晶型的影响。通过对 CL-20 在单一溶剂或混合溶剂组合中缓慢蒸发的重结晶过程的分析可知,在单一溶剂中重结晶如乙酸乙酯、甲苯、2-丙醇、苯和二氯甲烷的重结晶可获得 ε -CL-20,而在混合溶剂中重结晶更倾向得到多晶型的 CL-20。另外,研究发现在低沸点的溶剂中重结晶更容易产生晶体尺寸较小 CL-20 颗粒,而在对 CL-20 具有较高溶解度的溶剂中重结晶,更容易得到形状不规则的晶体。Jiang 等^[70]研究了良溶剂-不良溶剂法对 CL-20 结晶过程中晶体形貌的影响,结果表明 CL-20 的晶体形态取决于不良溶剂的极性,不良溶剂与良溶剂的体积比以及结晶温度。增加不良溶剂与良溶剂的体积比会导致重结晶溶剂过饱和,进而使晶体结构中空腔的形成,形成低密度且形貌不规则的晶体颗粒,而降低不良溶剂的加入量,在重结晶过程更容易形成密度较高的规则晶体。

4.1.2 CL-20 粒径及其分布控制

CL-20 的晶体粒度对其感度、燃烧特性和爆轰性能具有较大的影响。相对微米级的 CL-20,亚微米级和纳米级的 CL-20 具有机械感度更低的优点。现阶段,主要通过机械研磨法、微乳液法及溶剂/非溶剂法三种方法制备亚微米级或纳米级的 CL-20 产品(表 4)。

郭学永等^[71]采用研磨法制备了球形微米级 CL-20 颗粒,球形微米级 CL-20 较原料机械感度显著降低,热稳定性提高,研磨前后同为 ϵ 型, $H_{50\%}$ 为 58 cm;郭效德等^[72]使用球磨机制备了公斤级的球型化 CL-20,平均粒径为 200 nm,与原料相比,纳米级 CL-20 的撞击感度和摩擦感度分别降低了 116.2% 和 22%;Niu 等^[73]采用湿法研磨法制备超细微米级 CL-20,所制备的超细微米级 CL-20 外观呈有弧度的椭球状颗粒,平

均粒径为 9.28 μm ,与原料相比,超细微米级 CL-20 的 H_{50} 比原料提高 24 cm,摩擦感度降低 38%;Kumar 等^[74]加压喷射溶剂/非溶剂法制备超细 ϵ -CL-20,结果表明,该工艺可获得平均粒径在 2~3 μm 之间内的 ϵ -CL-20 超细颗粒, $H_{50\%}$ 比原料提高 9.56 cm;王培勇等^[75]采用溶剂-非溶剂重结晶法研究了 CL-20 的超细化制备工艺,所得 ϵ -CL-20 的粒度约 1 μm ;郭效德等^[76]采用机械粉碎法制备了亚微米 CL-20,研究结果表明:亚微米 CL-20 颗粒呈类球形,其平均粒径为 210 nm, $H_{50\%}$ 为 29.4 cm;王保国等^[77]采用超临界气体抗溶剂技术制备了平均粒径为 721.9 nm 的亚微米级 CL-20,研究结果表明,细化后的亚微米级型 CL-20 的 $H_{50\%}$ 为 30.2 cm,平均粒径 721.9 nm,;Bayat 等^[78-79]分别采用溶剂/非溶剂法和油/水微乳液法制备超细 ϵ -CL-20,平均粒径 0.095 μm 和 25 nm, $H_{50\%}$ 分为 55 cm 和 44 cm。

表 4 不同方法制备细化 CL-20

Table 4 Different methods to prepare refined CL-20

method	average particle	experiment condition	$H_{50\%}$ ¹⁾ / cm	$H_{50\%}$ ²⁾ / cm	contributor
mechanical grinding	< 5 μm	low density ball grinding > 2-3 h	~35	58	Guo ^[71]
mechanical grinding	200 nm	ball milling	13.6	29.4	Guo ^[72]
wet grinding	9.28 μm	-	7.9	31.9	Niu ^[73]
solvent/anti-solvent	2-3 μm	pressurized nozzle	12.83	22.39	Kumar ^[74]
solvent/anti-solvent	1 μm	ultrasonic vibration	-	-	Wang ^[75]
mechanical pulverization	210 nm	pulverized machine	13.6	29.4	Guo ^[76]
gas anti-solvent, GAS	721.9 nm	high pressure gas	16.4	30.2	Wang ^[77]
solvent/anti-solvent	15/4/1/0.095 μm	-	-	25/32/40/55	Bayat ^[78]
microemulsion method	25 nm	<i>n</i> -butyl acetate, 2-propanol, SDS, water	-	-	Bayat ^[79]
ultrasound- and spray-assisted precipitation	470 nm	ultrasonic vibration	12.8	37.9	Wang ^[80]
solution enhanced dispersion by supercritical fluids	685.4 nm	CO ₂ gas	20.75	39.19	Shang ^[81]
spray and ultrasound-assisted recrystallization	400 nm	-	14.98	31.95	Xu ^[82]
ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption	0.26 μm	ultrasonic vibration	-	-	Huang ^[83]
ultrasound assisted	9/6/6/5 μm	ultrasonic bath	24	28/44/44/44	Sivabalan ^[84]

Note: 1) Raw material CL-20. 2) Refined CL-20. H_{50} is the drop height of 50% explosion probability.

通过比较发现,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 颗粒,其中溶剂/非溶剂法目前是最常用的细化方法,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;溶剂/非溶剂法制得到的纳米级 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。

由于机械研磨法、微乳液法及溶剂/非溶剂法具有不同程度的缺点。在后续的研究中,Wang 等^[80]等采用超声和喷雾辅助沉淀法制备了纳米级 CL-20,结果表明,所制备的 CL-20 的平均粒径为 470 nm,粒径分布在 400~700 nm,颗粒形态接近球形,表面光滑, $H_{50\%}$ 为 37.9 cm;尚菲菲等^[81]采用超临界流体增强溶液扩散技术制备了纳米级的 CL-20,其表面圆润,无

明显棱角且接近球形,平均粒径为 685.4 nm,粒度分布均匀且分散性良好(1~2 μm), $H_{50\%}$ 为 39.19 cm。徐洋等^[82]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 且分散性良好的球型化 CL-20,晶型为 ε 型,机械感度测试表明,与原料相比, $H_{50\%}$ 比原料提高 16.97 cm,摩擦感度降低了 60%。Huang 等^[83]利用超声波喷雾辅助静电吸附方法制备纳米 CL-20。研究结果表明,所制得的纳米 CL-20 为 β 晶型,粒径分布在 150~600 nm 范围,平均粒径为 270 nm。

基于以上实验结果可知,随着 CL-20 颗粒粒度的减小,颗粒边缘光滑度增加,分散性和球形度的增强,其比表面积会大幅增加,当受到外力刺激时,单位表面承受的作用力减小,内部受力不易集中在某一微小区域或某一点上,外力和所产生的热量快速分散至整个体系中,不易局部积热,因此热点不易形成,爆点不易达到,撞击和摩擦感度会明显下降。

4.2 CL-20 共晶

共结晶技术是分子层面解决 CL-20 高能高感矛盾问题的潜在有效途径^[85-87]。含能共晶的设计理念是将高能化合物与高安全含能化合物或非含能化合物按照特定的分子比例和排布方式融合成兼顾二者优点的晶体结构^[88]。含能化合物与其它分子通过分子间范德华力、氢键以及 π - π 堆积等非共价键相互作用的协同作用^[89],形成具有特定化学计量比、特殊结构和性能的多组分晶体。在所有的含能共晶的研究中,

CL-20 含能共晶所占的比例最大。这在很大程度上归因于两个原因:一是 CL-20 具有如上所述的能量优势,在保持一定能量水平的情况下可以采用更多的分子作为客体分子;另外 CL-20 分子呈刚性笼状,而其分子结构中的六个 $-\text{NO}_2$ 基团易于发生摇摆,使其具有一定的灵活性,容易形成共晶。

4.2.1 高密度 CL-20 共晶

密度是决定含能材料爆轰性能的重要参数。根据 K-J 方程可知^[90],爆速与密度成正比,爆压与密度的平方成正比。因此,设计合成具有高爆轰水平的含能材料,具有高密度是必备的因素。由于 CL-20 具有较高的密度,在 CL-20 共晶的研究中,设计并制备密度接近甚至超越 CL-20 的 CL-20 共晶是不变的追求目标。

表 5 总结了密度大于 $1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 CL-20 共晶。对表 5 分析可知,客体分子与 CL-20 形成高密度共晶主要有两方面因素:(1)化合物 CO_2 , N_2O (图 2a), H_2O_2 (图 2b,c)和 H_2O 分子均通过氢键作用和分子间相互作用嵌套于 CL-20 的分子间空腔之中,形成主-客体嵌套模式的 CL-20 共晶,与此同时,最大限度的提高了整个晶体的堆积效率,使整个共晶的密度处在一个较高的水平;(2)化合物 HMX(图 2d),BTF 等氮杂环结构化合物与 CL-20 形成共晶之后依然具有高密度的原因是这些杂环化合物本身就具有较高的密度,例如 HMX($1.91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),BTF($1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),在与 CL-20($2.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)形成共晶之后,共晶的密度处在两组分各自密度之间,符合共晶密度分布一般规律。

表 5 高密度 CL-20 共晶

Table 5 Summary of high density CL-20 based cocrystals

cocrystal	molar ratio	space group	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	ref.
CL-20/ H_2O	1:1	$Pbca$	1.981 (288K)	9240	40.0	[3]
CL-20/ CO_2	2:1	$Pbca$	1.987 (298 K)	9190	39.7	[91]
CL-20/ N_2O	2:1	$Pbca$	2.038 (293 K)	9785	45.3	[92]
CL-20/ H_2O_2 (I)	2:1	$Pbca$	2.071 (85 K)	9606	47.0	[93]
CL-20/ H_2O_2 (II)	2:1	$C2/c$	2.022 (85 K)	9354	43.1	[93]
CL-20/HMX	2:1	$P2_1/c$	1.945 (283 K)	9484	39.5	[94]
CL-20/BTF	1:1	$P2_12_12_1$	1.926 (283 K)	8969	38.0	[95]
CL-20/TFAZ	1:1	$P2_1$	1.932 (296 K)	9103	37.2	[96]
CL-20/AZ2	1:1	$P2_1$	1.939 (150 K)	—	—	[97]
CL-20/MTNP	1:1	$P2_1$	1.932 (293 K)	9347	40.5	[98]
CL-20/1,4-DNI	1:1	$P2_12_12_1$	1.922 (296 K)	9242	39.0	[99]
CL-20/MNO	2:1	$P2_1$	1.947 (150 K)	—	—	[100]
ε -CL-20	—	$P2_1/n$	2.044 (298 K)	9530	45.2	[101]

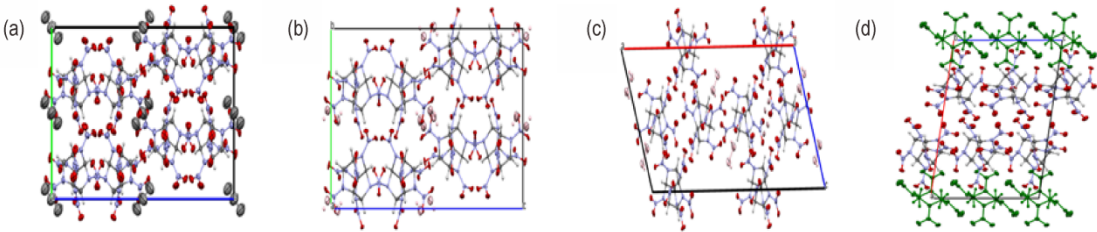


图2 一些高密度CL-20共晶晶体堆积图,(a) CL-20/N₂O共晶;(b, c) CL-20/H₂O₂共晶;(d) CL-20/HMX共晶
Fig.2 Some packing diagram of high density CL-20 based cococrystals (a)CL-20/N₂O^[92], (b,c)CL-20/H₂O₂^[93], (d)CL-20/HMX^[94]

上述共晶在室温下的密度都大于1.90 g·cm⁻³,通过计算,它们的爆速普遍在9000 m·s⁻¹之上,接近CL-20的爆速(9530 m·s⁻¹)。值得注意的是,CL-20/N₂O共晶和*Pbca*晶型的CL-20/H₂O₂共晶的计算爆速分别为9785 m·s⁻¹和9606 m·s⁻¹,超过了CL-20的爆速。基于以上的实验现象和计算数据可以得出,使用现有的小分子嵌套于CL-20晶体空腔中,形成主-客体嵌套型CL-20共晶,可有效提高整体的氧平衡,密度,进而提升爆轰性能。另外,使用高密度客体分子与CL-20进行共结晶也可实现高密度CL-20共晶的制备。

4.2.2 钝感化CL-20共晶

如上文所述,CL-20具有高能量和高感度的固有矛盾。因此,在不损失过多能量的前提下,使用相对钝感的含能客体分子与CL-20形成共晶是对CL-20进行性能调控的有效手段(表6)。Matzger等^[102]制备了CL-20/TNT共晶(图3a),根据计算,CL-20/TNT共晶

的爆速为8402 m·s⁻¹,爆压32.9 GPa, *H*_{50%}为99 cm。虽然在爆轰水平相较于CL-20有所下降,但是在感度方面,可有效降低CL-20的感度。Li等^[103]利用1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI)和1-甲基-4,5-二硝基咪唑(4,5-MDNI)与CL-20分别进行共结晶实验,并将其定义为CL-20的同分异构体共晶(图3b,c),阐明通过利用有机化合物的同分异构体现象也可有效构建不同性能的CL-20共晶。其密度分别为1.867 g·cm⁻³和1.882 g·cm⁻³,计算爆速分别为8839 m·s⁻¹和8918 m·s⁻¹,爆压分别为34.82 GPa和35.69 GPa。Shu等^[104]制备了一种基于CL-20和含能离子盐的共晶CL-20/1-AMTN(图3d)。尽管这种化合物的密度为1.71 g·cm⁻³,计算爆速为8863 m·s⁻¹,无论从密度还是爆轰性能等方面均不如纯组分CL-20。但是,这项研究打破了CL-20共晶制备的传统观念,提供了新思路,即可以使用含能离子盐与CL-20进行共结晶。

表6 钝感化CL-20共晶

Table 6 The summary of insensitive CL-20 based cococrystals

cocrystal	molar ratio	space group	ρ / g cm ⁻³	<i>D</i> / m·s ⁻¹	<i>p</i> / GPa	IS / J	<i>H</i> _{50%} / cm	ref.
CL-20/TNT	1:1	<i>Pbca</i>	1.840 (296 K)	8402	32.9	—	99	[102]
CL-20/DNB	1:1	<i>Pbca</i>	1.880 (283 K)	8434	34.1	—	55	[105]
CL-20/DNT	1:2	<i>P</i> $\bar{1}$	1.753 (283 K)	—	—	—	44	[106]
CL-20/MDNT	1:1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1.882 (95 K)	—	—	—	25.5	[107]
CL-20/2,4-MDNI	1:1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	1.867 (130 K)	8839	34.82	9	—	[103]
CL-20/4,5-MDNI	1:1	<i>Pbca</i>	1.882 (130 K)	8918	35.69	11	—	[103]
CL-20/1-AMTN	1:1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	1.710 (170 K)	8863	—	—	43	[104]
CL-20/MNI	1:2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	1.712 (153 K)	7949	27.4	>40	—	[108]
CL-20/4,5-MDNI	1:3	<i>P</i> $\bar{1}$	1.813 (130 K)	8604	34.45	16	—	[109]
CL-20/4,5-MDNI	1:1	<i>Pbca</i>	1.882 (130 K)	8972	38.59	11	—	[109]
CL-20/DNP	2:1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	1.871 (296 K)	8997	37.5	—	33	[110]
CL-20/DNG	1:1	<i>P</i> 2 ₁	1.750 (200 K)	—	—	—	—	[111]
ϵ -CL-20	—	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	2.044 (298 K)	9530	45.2	4	14	[101]

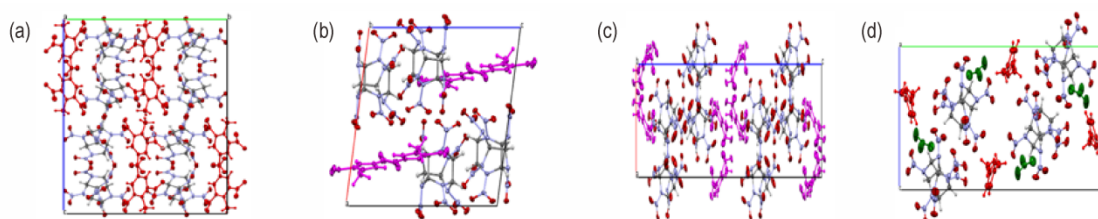


图3 一些钝感化CL-20共晶晶体堆积图,(a) CL-20/TNT共晶;(b) CL-20/2,4-MDNI共晶;(c) CL-20/2,4-MDNI共晶;(d) CL-20/1-AMTN共晶

Fig.3 Some packing diagram of insensitive CL-20 based cocrystals, (a) CL-20/TNT^[102], (b) CL-20/2,4-MDNI^[103], (c) CL-20/4,5-MDNI^[103], (d) CL-20/1-AMTN^[104]

4.2.3 CL-20/非含能组分共晶

为了探索CL-20与不同分子在形成共晶之后对CL-20性能的影响,CL-20与非含能组分进行共结晶也被大量研究(表7)。在所有的CL-20/非含能组分共晶中,共晶CL-20/BL具有最高的密度($1.856 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[112],共晶CL-20/DMDTP具有最高的爆速($8352 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)^[113]。其他共晶密度分布在 $1.340\sim 1.823 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 范围之间,爆速分布在 $7000\sim 8195 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 分布之间。造成这一现象的主要原因是客体分子本身具有相对较低的密度,在与CL-20形成共晶之后打破了CL-20原有的致

密堆积,使整体晶体堆积效率降低,进而造成密度的下降。与此同时,由于客体分子的非能量属性,与CL-20形成共晶之后爆轰性能被大幅削弱。然而,正是由于客体分子具有非能量属性,与CL-20形成共晶之后,感度有大幅改善。

为了探索CL-20共晶制备中CL-20与客体分子是否以恒定化学计量比稳定存在,作者团队利用客体分子与CL-20具有局部结构相似性的设计策略,制备了CL-20/pyrazine的同质异化学计量比共晶^[113]。揭示了含能共晶存在同质异化学计量比共晶的现象,改变

表7 CL-20/非含能组分共晶

Table 7 Summary of CL-20/ non-energetic molecule cocrystals

cocrystal	molar ratio	space group	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	$H_{50\%} / \text{cm}$	ref.
CL-20/GTA	1:1	C2/c	1.650 (283 K)	—	—	—	—	[115]
CL-20/DMF	1:2	$P\bar{1}$	1.654 (150 K)	—	—	—	—	[112]
CL-20/DO	1:4	$P\bar{1}$	1.603 (150 K)	—	—	—	—	[112]
CL-20/BL	1:1	Cc	1.856 (100 K)	—	—	—	—	[112]
CL-20/HMPA	1:3	$P2_1/c$	1.436 (100 K)	—	—	—	—	[112]
CL-20/BQ	1:1	$P\bar{1}$	1.737 (283 K)	7800	27.4	—	>112	[116]
CL-20/NAQ	1:1	$P2_1/n$	1.774 (283 K)	7000	22.4	—	>112	[116]
CL-20/CPL	1:6	$P\bar{1}$	1.340 (283 K)	—	—	—	—	[117]
CL-20/Xylene	1:1	Pbca	1.823 (153 K)	—	—	—	—	[118]
CL-20/NMP	1:2	$P2_1/c$	1.602 (283 K)	7098	21.2	—	112	[119]
CL-20/TPPO	1:2	$P\bar{1}$	1.527 (100 K)	—	—	—	—	[120]
CL-20/MAM	1:2	Pbca	1.721 (200 K)	—	—	—	—	[121]
CL-20/pyrazine	2:3	$P\bar{1}$	1.723 (173 K)	8195	28.0	20	—	[113]
CL-20/pyrazine	1:2	$P2_1/c$	1.732 (173 K)	8166	27.2	24	—	[113]
CL-20/DMDTP	1:2	C2/c	1.800 (173 K)	8352	30.8	18	—	[113]
CL-20/DMP	2:3	$P2_1/n$	1.632 (173 K)	7789	24.6	30	—	[113]
CL-20/MMI	1:2	$P\bar{1}$	1.677 (153 K)	7949	27.4	>40	—	[108]
CL-20/[bmim][PF ₆]	4:1	$P2_1/n$	1.833 (120 K)	—	—	—	—	[122]
CL-20/[bmim][BF ₄]	4:1	Pn	1.732 (120 K)	—	—	18	—	[122]
CL-20/benzaldehyde	1:2	$P\bar{1}$	1.651 (296 K)	7455	21.3	>40	—	[123]
ε -CL-20	—	$P2_1/n$	2.044 (298 K)	9530	45.2	4	14	[101]

了含能共晶不存在多晶型传统观点。两种共晶的存在8℃的分解温度差异。尽管这种差异很小,但是这种结果可以为共晶的分解温度改善提供一种思路,即在不改变共晶组成的前提下,通过改变共晶中两种分子的化学计量比来调节分解温度。

为了研究CL-20共晶的堆积结构,Zhang等^[114]对27种CL-20共晶进行了系统的整理。根据其晶体结构的堆积方式,对所有的CL-20共晶进行了4种类型的分类:(1)如果CL-20共晶中的客体分子是二维结构的,CL-20共晶则会形成波浪型或者三明治型堆积。(2)如果CL-20共晶中的客体分子是一维堆积的,移除这些分子将导致许多通道保留下来,CL-20共晶被视为孔道型堆积。(3)如果CL-20共晶中的客体分子是零维堆积的,CL-20共晶被视为笼型堆积。同时,对CL-20共晶中的氢键, π - π 堆积作用和 NO_2 - π 作用做出了相应的总结。

此外,为了探索不同结构的客体分子与CL-20形成共晶的可能性以及共结晶后对CL-20性能的影响,杂环化合物、稠环化合物、离子液体和链状烃类化合物等作为客体分子分别与CL-20进行了共结晶实验。尽管在爆轰性能上相比于CL-20有大幅降低,但是CL-20通过与非能量分子进行共结晶可大幅降低其感度。

目前,CL-20共晶虽有降低感度的潜力,但现有共晶的制备绝大多数以能量的损失为代价,所获得共晶的物化和爆轰性能处在CL-20和客体分子之间的水平,极少能够超过CL-20。另外,现阶段CL-20共晶的制备仍旧依靠试错法进行,客体分子是否一定能和CL-20形成共晶缺乏有力的理论指导。在后续的研究中,可充分考虑以下两个方面来指导新型CL-20共晶的制备:(1)借鉴主-客体嵌套型含能化合物构建策略,将分子尺寸与CL-20晶体中空隙尺寸相符合的含能化合物作为客体分子与CL-20进行自组装,形成嵌套型CL-20共晶,有效提高整体结构的氧平衡,密度,进而提升爆轰性能。(2)由于CL-20具有较高感度,CL-20共晶的设计需着重考虑CL-20与客体分子间的氢键和 NO_2 - π 等弱相互作用^[124],有效提升二者之间的弱相互作用的数量和强度,从而实现CL-20共晶稳定性和爆轰性能的双重提升。

5 结论与展望

CL-20因其高能的特点,自首次合成之日起,就

受到了广泛关注。因此,研究人员围绕CL-20的合成展开了大量研究工作,在基础及应用研究上取得了较大进展,从而大幅降低了CL-20的制造成本,提升了CL-20的产品品质,改善了CL-20的安全性,扩大了CL-20的研究方向,逐渐满足了CL-20的应用需求。然而,目前CL-20的合成工艺,制造成本等一些指标离既定目标仍有差距。当前CL-20制备工艺与共晶化改性研究依旧存在些许问题亟待解决,主要问题有:

(1)CL-20生产成本居高不下的主要原因是反应步骤多和氢解过程中贵金属催化剂的大量使用,同时,催化剂在催化氢解反应后容易失活,套用次数低也是导致生产成本较高的原因;

(2)TAIW硝化和CL-20转晶过程中会产生大量的废酸和废弃溶剂,并且废酸和废弃溶剂中含有一定量的CL-20,除了造成CL-20的损失,CL-20的毒性以及废酸会对周围环境造成严重危害;

(3)CL-20结晶过程具有多目标、非线性、强耦合的特点,涉及分子、晶体、粉体及过程与设备等多个复杂研究尺度,且各尺度间存在相互制约及协同作用,因此,CL-20产品晶型、形貌和粒度同步控制是工程化中所面临的棘手问题;

(4)CL-20共晶虽有平衡安全性和能量的潜力,但现有CL-20共晶物化和爆轰性能多处在CL-20和客体分子之间的水平,极少能够超过CL-20的水平,此外,CL-20共晶的制备依旧主要靠的是试错法来进行,客体分子是否一定能和CL-20形成共晶缺乏有力的理论指导;

基于CL-20的制备生产与共晶化改性研究中所面临的问题,建议CL-20制备工艺优化和共晶化改性研究从以下几个方面加快发展:

(1)全面总结CL-20制备各步骤的反应机理并总结各步骤反应的影响因素,借助在线监测手段实时监测反应进程,归纳并总结副反应发生的原因。同时,发展基于3R工艺的连续化数字化生产技术提高大批量制造水平。

(2)结合催化剂合成领域研究成果,针对性提高贵金属催化剂对笼型分子的催化活性,降低催化剂用量并提高反应产率。与此同时,发展并制备具有介孔结构的催化剂载体,为催化剂提供充足的活性位点,加强活性组分的分散。此外,全面探究催化剂的失活再生方法,最终降低整个氢解过程的反应成本。

(3)研究环境友好型清洁硝化新工艺是CL-20可

持续发展道路的必然趋势。筛选适用于CL-20制备的绿色硝化体系,探究耐酸催化剂的制备并研究其多次循环利用,最终指导高纯度、高产率制备CL-20。

(4)发展先进的结晶过程控制技术。结合含能化合物晶体工程的先进理论和方法,为CL-20晶体的理性设计和精准结晶提供指导。实时追踪监测CL-20结晶或转晶过程中的溶液的浓度、晶型转变、晶体生长、粒径和形状变化,实现CL-20产品晶型、形貌和粒度同步控制。

(5)从CL-20晶体结构的角度出发,结合CL-20的分子结构和物化性能特点,将人工智能与晶体数据库结合,在结晶热力学和动力学的基础上,辅助以计算机计算,建立一套客体分子与CL-20形成共晶的基本准则;利用统计学相关理论,借助主-客体含能材料的合成策略,着重考虑氢键和 $\text{NO}_2-\pi$ 等弱相互作用,发展嵌套型CL-20共晶,实现CL-20共晶在能量性能和安全性能对CL-20的双超越。

参考文献:

- [1] 张朝阳. 含能材料能量-安全性间矛盾及低感高能材料发展策略[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 2-10.
ZHANG Chao-yang. On the energy & safety contradiction of energetic materials and the strategy for developing low-sensitive high-energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 2-10.
- [2] 宋浦, 肖川. 常规毁伤的新发展——超强毁伤技术[J]. 含能材料, 2018, 26(6): 462-463.
SONG Pu, XIAO Chuan. The new development trend of conventional damage: ultrastrong damage technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6): 462-463.
- [3] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.
- [4] 贾会平, 欧育湘, 陈博仁. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(1)——六硝基六氮杂异伍兹烷的合成[J]. 含能材料, 1997, 5(4): 145-152.
JIA Hui-ping, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Research progress of hexanitrohexaazaisowurtzitane(1) The synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(4): 145-152.
- [5] 贾会平, 欧育湘, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(2)—— N,N -二取代苯胺的脱苯反应[J]. 含能材料, 1998, 6(4): 145-156.
JIA Hui-ping, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, et al. Research progress of hexanitrohexaazaisowurtzitane(2) Debenzylation of N,N -disubstituted benzylamines[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(4): 145-156.
- [6] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(3)——六硝基六氮杂异伍兹烷晶型研究[J]. 含能材料, 1999, 7(2): 49-52.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Research Progress of Hexanitrohexaazaisowurtzitane(3) Studies on Polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(2): 49-52.
- [7] Huang B, Xue Z, Chen S, et al. Stabilization of ϵ -CL-20 crystals by a minor interfacial doping of polydopamine-coated graphene oxide [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145454.
- [8] Zhang H, Jiao Q, Zhao W, et al. Enhanced crystal stabilities of ϵ -CL-20 via core-shell structured energetic composites [J]. *Applied Science*, 2020, 10(8): 2663.
- [9] Zheng X, Yu S, Wen W, et al. Sensitivity and phase transition of heated ϵ -CL-20 in drop-weight impact test [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(11): 1164-1170.
- [10] Mandal A K, Pant C S, Kasar S M, et al. Process optimization for synthesis of CL-20 [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2009, 27(4): 231-246.
- [11] 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 [5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecanes from glyoxal and benzylamines[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1990, 55(5): 1459-1466.
- [12] 庞思平, 申帆帆, 吕芑浩, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷合成工艺研究进展[J]. 兵工学报, 2014, 35(3): 725-732.
PANG Si-ping, SHEN Fan-fan, LV Peng-hao, et al. Research Progress in Synthesis of Hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(3): 725-732.
- [13] 王红平, 孙成辉, 宋建伟, 等. 一锅法合成六苄基六氮杂异伍兹烷[J]. 含能材料, 2007, (5): 560., 15(5).
WANG Hong-ping, SUN Cheng-hui, SONG Jian-wei, et al. One-pot synthesis of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(5): 560.
- [14] 赵信岐, 杨宗云, 李双立. 六苄基六氮杂异伍兹烷制备工艺改进[J]. 北京理工大学学报, 1996, 16(2): 72.
ZHAO Xin-qi, YANG Zong-yun, LI Shuang-li. Process for Preparing Hexabenzylhexaazaisowurtzitane [J]. *Transactions of Beijing Insitute Technology*, 1996, 16(2): 72.
- [15] Dong K, Sun C, Zhang S, et al. Condensation mechanism of cage hexabenzylhexaazaisowurtzitane from glyoxal and benzylamine: a computational study[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(21): 12694-12699.
- [16] Arabian R, Ramazani A, Mohtat B, et al. A convenient and efficient protocol for the synthesis of HBIW catalyzed by silica nanoparticles under ultrasound irradiation[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014, 32(4): 300-305.
- [17] Shokrollahi S, Ramazani A, Rezaei T S J, et al. Citric acid as an efficient and green catalyst for the synthesis of hexabenzyl hexaazaisowurtzitane (HBIW)[J]. *Iranian Journal of Catalysis*, 2016, 6(1): 65-68.
- [18] 周治雷, 王鹏程, 陆明. 酸性离子液体催化醛胺缩合反应制备多氮杂环化合物[J]. 含能材料, 2016, 24(6): 532-537.
ZHOU Zhi-lei, WANG Peng-cheng, LU Ming. Aldehydic-amine condensation reaction to synthesize multi-nitrogen heterocyclic compounds catalyzed by acidic ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016,

- 24(6): 532–537.
- [19] Azizkhani V, Montazeri F, Molashahi E, et al. Magnetically Recyclable CuFe₂O₄ Nanoparticles as an Efficient and Reusable Catalyst for the Green Synthesis of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane as CL-20 Explosive Precursor[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(3): 314–320.
- [20] Malekzadeh A M, Shokrollahi S, Ramazani A, et al. Synthesis of Hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW) under Ultrasound Irradiation with Fe₃O₄@PCA Nanoparticles as an Efficient and Reusable Nanomagnetic Catalyst[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(2): 336–350.
- [21] Taghavi Fardood S, Ramazani A, Golfar Z, et al. Green synthesis using tragacanth gum and characterization of Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles as a magnetically separable catalyst for the synthesis of hexabenzylhexaazaisowurtzitane under ultrasonic irradiation[J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2018, 59(7): 1730–1736.
- [22] Taghavi Fardood S, Ebadzadeh B, Ramazani A. Green synthesis and characterization of Ni-Cu-Mg ferrite nanoparticles in the presence of tragacanth gum and study of their catalytic activity in the synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2019, 38(6): 21–29.
- [23] Venkata Viswanath J, Venugopal K J, Srinivasa Rao N V, et al. An overview on importance, synthetic strategies and studies of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane(HNIW)[J]. *Defence Technology*, 2016, 12(5): 401–418.
- [24] Gong X, Sun C, Pang S, et al. Research progress in study of isowurtzitane derivatives[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 32(3): 486–496.
- [25] 邱文革, 刘虎冰, 董凯, 等. 六苄基六氮杂异伍兹烷氢解脱苄 Pd(OH)₂/C 催化剂的制备[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 441–446. QIU Wen-ge, LIU Hu-bing, DONG Kai, et al. Preparation of Pd(OH)₂/C catalyst for hydrogenolytic debenzylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 441–446.
- [26] Zarandi M, Bayat Y, Zebardasti A, et al. Statistical optimization of a novel approach for the reductive debenzylation of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane using Pd@SiO₂ nano catalyst[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(4): 984–995.
- [27] Zhang M, Liu S, Li L, et al. Effect of carbon supports on Pd catalyst for hydrogenation debenzylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW)[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(3): 251–264.
- [28] Lou D, Wang H, Liu S, et al. PdFe bimetallic catalysts for debenzylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW) and tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADBIW)[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 109: 28–32.
- [29] Liu S, Ji F, Li X, et al. Stick-like mesoporous titania loaded Pd as highly active and cost effective catalysts for hydrodebnylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW)[J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 477: 110556.
- [30] Fotouhi-Far F, Bashiri H, Hamadani M. Study of deactivation of Pd(OH)₂/C catalyst in reductive debenzylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(2): 213–219.
- [31] Maksimowski P, Gołofit T, Tomaszewski W, Palladium catalyst in the HBIW hydrodebnylation reaction deactivation and spent catalyst regeneration procedure[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(2): 333–348.
- [32] Fotouhi-Far F, Bashiri H, Hamadani M, et al. Increment of activity of Pd(OH)₂/C catalyst in order to improve the yield of high performance 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) [J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2017, 47(11): 1489–1494.
- [33] Bayat Y, Hajighasemali F, Zarandi M. Novel approach through TADB debenzylation by application of potassium bromate and cerium (IV) ammonium nitrate (CAN)[J]. *American Journal of Chemistry and Applications*, 2015, 2(2): 28–31.
- [34] Dong K, Sun C H, Song J W, et al. Synthesis of 2,6,8,12-Tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (TAIW) from 2,6,8,12-Tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (TADBIW) by Catalytic Hydrogenolysis Using a Continuous Flow Process[J]. *Organic Process Research & Development*, 2014, 18(11): 1321–1325.
- [35] Dong K, Chen Y, Zhang Y, et al. The highly effective hydrogenolysis-based debenzylation of tetraacetyl-dibenzyl-hexaazaisowurtzitane (TADBIW) using a palladium/DOWEX catalyst having a synergistic effect[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(4): 421–429.
- [36] Sun C, Feng Z, Fang T, et al. Synthesis and crystal structure of 2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]dodecane[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2005, 24(2): 204–208.
- [37] Bayat Y, Hajighasemali F. Synthesis of CL-20 by a greener method using nitroguanidine/HNO₃ [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(1): 20–23.
- [38] Qian H, Ye Z, Lv C. An efficient and facile synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW)[J]. *Letters in Organic Chemistry*, 2007, 4(7): 482.
- [39] 钱华, 吕春绪, 叶志文. 绿色硝解合成六硝基六氮杂异伍兹烷 [J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 52–53. QIAN hua, Lv Chun-xu, YE Zhi-wen. Synthesis of CL-20 by clean nitration [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(3): 52–53.
- [40] 钱华, 吕春绪, 叶志文. N₂O₅/HNO₃ 硝化硝解 TAIW 制备 CL-20 [J]. 应用化学, 2008, 25(3): 378–380. QIAN hua, Lv Chun-xu, YE Zhi-wen. Nitration and Nitrolysis of TAIW with N₂O₅/HNO₃ to Synthesize CL-20 [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(3): 378–380.
- [41] 胡小玲, 吴秋洁, 钱华. N₂O₅/HNO₃ 硝解 TAIW 合成 CL-20 [J]. 火炸药学报, 2015, 36(2): 35–38. HU Xiao-ling, WU Qiu-jie, QIAN hua. Synthesis of CL-20 nitrolysis of TAIW with N₂O₅/HNO₃ [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 36(2): 35–38.
- [42] Kai W, Dong B, Yang C, et al. Acidic ionic liquids and green and recyclable catalysts in the clean nitration of TAIW to CL-20 using HNO₃ electrolyte[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2017, 95(2): 190–193.
- [43] Shi L, Kai W, Yang C, et al. Synthesis, characterization of Nafion-functionalized MCM-41 and its catalytic application in

- preparation of CL-20 via HNO_3 electrolyte involved nitration of TAIW[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2018, 22(5): 588–593.
- [44] 石磊, 杨超飞, 钱华, 等. 全氟磺酸 MCM-41 分子筛催化合成 CL-20 [J]. 含能材料, 2017, 25(12): 1037–1041.
SHI Lei, YANG Chao-fei, QIAN Hua, et al. Synthesis of CL-20 by MCM-41 Molecular Sieve of Perfluorosulfonic Acid [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(12): 1037–1041.
- [45] Chen S, Yang C, Qian H, et al. Preparation of MCM-41 Supported Benzene Sulphonic Acid, a Catalyst for the Synthesis of CL-20 from TAIW [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2019, 16(3): 343–359.
- [46] Pang S, Yu Y, Zhao X. A novel synthetic route to hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(6): 442–444.
- [47] Latypov N V, Wellmar U, Goede P, et al. Synthesis and scale-up of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane from 2, 6, 8, 12-tetraacetyl-4, 10-dibenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20) [J]. *Organic Process Research & Development*, 2000, 4(3): 156–158.
- [48] 吕连营, 欧育湘, 王建龙, 等. 四乙酰基二亚硝基六氮杂异伍兹烷的合成与表征[J]. 精细化工, 2003, 20(10): 577–580.
LV Lian-ying, OU Yu-xiang, WANG Jian-long, et al. Synthesis and characterization of tetraacetyldinitrosohexaazaisowurtzitane [J]. *Fine Chemicals*, 2003, 20(10): 577–580.
- [49] Bayat Y, Hajimirsadeghi S S, Pourmortazavi S M. Statistical Optimization of Reaction Parameters for the Synthesis of 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane [J]. *Organic Process Research & Development*, 2011, 15(4): 810–816.
- [50] Jin S, Shu Q, Chen S, et al. Preparation of ϵ -HNIW by a one-pot method in concentrated nitric acid from tetraacetyldiformylhexaazaisowurtzitane [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(6): 468–471.
- [51] 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.
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.
- [52] 刘进全, 欧育湘, 孟征, 等. ϵ -HNIW 在不同溶剂中的晶型稳定性 [J]. 含能材料, 2006, 14(2): 108–110.
LIU Jin-quan, OU Yu-xiang, MENG Zheng, et al. Polymorph stability of ϵ -HNIW in different solvents [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 108–110.
- [53] Wei X, Xu J, Li H, et al. Comparative Study of Experiments and Calculations on the Polymorphisms of 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) Precipitated by Solvent/Antisolvent Method [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(9): 5042–5051.
- [54] 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.
CHEN Lu-ying, YANG Pei-jin, ZHANG Lin-jun, et al. Study of the performance of explosive CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 65–67.
- [55] Lapina Y T, Savitskii A S, Motina E V, et al. Polymorphic transformations of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, 82(10): 1821.
- [56] Khoshkhoo S and Anwar J. Crystallization of polymorphs: the effect of solvent [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, 26(8B): B90.
- [57] Threlfall T. Crystallisation of polymorphs: Thermodynamic Insight into the role of solvent [J]. *Organic Process Research & Development*, 2000, 4(5): 384–390.
- [58] 宋振伟, 严启龙, 李笑江, 等. 溶剂中 ϵ -CL-20 的晶型变化 [J]. 含能材料, 2010, 18(6): 648–653.
SONG Zhen-wei, YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, et al. Crystal transition of ϵ -CL-20 in different solvent [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 648–653.
- [59] 李洪珍, 炸药晶体结构形态调控——研究进展及发展建议 [J]. 含能材料, 2020, 28(9): 874–888.
LI Hong-zhen. Research progress and suggestion for the modification of the explosive crystal characteristics [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 874–888.
- [60] 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): 14–25.
- [61] Liu G, Gou R, Li H, et al. Polymorphism of energetic materials: A comprehensive study of molecular conformers, crystal packing, and the dominance of their energetics in governing the most stable polymorph [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(7): 4174–4186.
- [62] Russell T P, Miller P J, Piermarini G J, et al. Pressure/temperature phase diagram of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(9): 1993–1997.
- [63] Sorescu D C, Rice B M and Thompson D L. Molecular Packing and NPT-Molecular Dynamics Investigation of the Transferability of the RDX Intermolecular Potential to 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(6): 948–952.
- [64] Shim H M and Koo K K. Molecular approach to the effect of interfacial energy on growth habit of ϵ -HNIW [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(11): 6506–6513.
- [65] Lovette M A and Doherty M F. Predictive modeling of supersaturation-dependent crystal shapes [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(2): 656–669.
- [66] 杨利, 王绍宗, 赵鹏娟, 等. 超细 CL-20 晶形控制技术研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(3): 254–257.
YANG Li, WANG Shao-zong, ZHAO Peng-juan, et al. Morphology controlling technique for submicron CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 254–257.
- [67] 李洪珍, 徐容, 黄明, 等. 降感 CL-20 的制备及性能研究 [J]. 含能材料, 2009, 17(1): 125.
LI Hong-zhen, XU Rong, HUANG Ming, et al. Preparation and properties of reduced-sensitivity CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 125.
- [68] Chen H, Li L, Jin S, et al. Effects of additives on ϵ -HNIW crystal morphology and impact sensitivity [J]. *Propellants, Explosives*

- sives, *Pyrotechnics*, 2012, 37(1): 77–82.
- [69] 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.
- [70] Jiang X, Guo X, Ren H, et al. Preparation and characterization of desensitized ε -HNIW in solvent-antisolvent recrystallizations [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 9(3): 219–236.
- [71] 张朴, 郭学永, 张静元, 等. 机械研磨制备球形超细 CL-20 [J]. 含能材料, 2013, 21(6): 738–742.
ZHANG Pu, GUO Xue-yong, ZHANG Jing-yuan, et al. Preparation of spherical ultrafine CL-20 by mechanical grinding [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 738–742.
- [72] Guo X, 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.
- [73] Li Y, Ni B, Li K, et al. Preparation of ultrafine CL-20 by wet grinding method and the study on its properties [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(11): 1720–1728.
- [74] Gupta S, Kumar P D, Sharma S, et al. Pressurized nozzle-based solvent/anti-solvent process for making ultrafine ε -CL-20 explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(7): 773–783.
- [75] 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.
WANG Pei-yong, WANG Jing-yu, ZHENG Cheng-yang, et al. Preparation process of ultra-fine ε -HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(1): 38–41.
- [76] 欧阳刚, 郭效德, 席海军, 等. 亚微米六硝基六氮杂异伍兹烷的制备及其性能研究 [J]. 兵工学报, 2015, 36(1): 64–69.
OUYANG Gang, GUO Xiao-de, XI Hai-jun, et al. Preparation and characterization of submicron hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Acta Armamentarii*, 2015, 36(1): 64–69.
- [77] 王保国, 陈亚芳, 张景林, 等. 亚微米级型 CL-20 的制备、表征与性能 [J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(5): 550–554.
WANG Bao-guo, CHEN Ya-fang, ZHANG Jing-lin, et al. Preparation, characterization and performances of submicron ε -CL-20 [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2009, 29(5): 550–554.
- [78] Bayat Y, Zeynali V. Preparation and characterization of nano-CL-20 explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29(4): 281–291.
- [79] 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.
- [80] Wang J, Li J, An C, et al. Study on ultrasound- and spray-assisted precipitation of CL-20 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(6): 670–675.
- [81] 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 & Propellants*, 2012, 35(6): 37–40.
- [82] 徐洋, 焦清介, 崔庆忠, 等. 喷雾和超声辅助制备超细球形化 ε -CL-20 [J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1075–1079.
XU Yang, JIAO Qing-jie, CUI Qing-zhong, et al. Preparation of ultrafine and spherical ε -CL-20 by spray and ultrasound-assisted method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1075–1079.
- [83] Wang D, Gao B, Yang G, et al. Preparation of CL-20 explosive nanoparticles and their thermal decomposition property [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016: 5462097.
- [84] Sivabalan R, Gore G M, Nair U R, 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.
- [85] Chappa P, Maruthapillai A, Voguri R, et al. Drug-polymer co-crystals of dapsone and polyethylene glycol: An emerging subset in pharmaceutical co-crystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(12): 7590–7598.
- [86] Karimi-Jafari M, Padrela L, Walker G M, et al. Creating co-crystals: A review of pharmaceutical cocrystal preparation routes and applications [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(10): 6370–6387.
- [87] Zhang C, Xiong Y, Jiao F, et al. Redefining the Term of “Co-crystal” and Broadening Its Intention [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(3): 1471–1478.
- [88] Xue Z, Huang B, Li H, et al. Nitramine-based energetic co-crystals with improved stability and controlled reactivity [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(12): 8124–8147.
- [89] Liu G, Wei S and Zhang C. Review of the intermolecular interactions in energetic molecular cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(10): 7065–7079.
- [90] Kamlet M J, Jacobs S J J. J S. Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C—H—N—O Explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23–35.
- [91] Martin S S, Marre S, Guionneau P, et al. Host-guest inclusion compound from nitramine crystals exposed to condensed carbon dioxide [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2010, 16(45): 13473–13478.
- [92] Xu J, Zheng S, Huang S, et al. Host-guest energetic materials constructed by incorporating oxidizing gas molecules into an organic lattice cavity toward achieving highly-energetic and low-sensitivity performance [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(7): 909–912.
- [93] Bennion J C, Chowdhury N, Kampf J W, et al. Hydrogen peroxide solvates of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(42): 13118–13121.
- [94] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: A 2:1 cocrystal of CL-20:HMX [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311–4314.
- [95] Yang Z, Li H, Zhou X, et al. Characterization and properties of a novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155–5158.
- [96] Liu N, Duan B, Lu X, et al. Preparation of CL-20/TFAZ cocrystals under aqueous conditions: balancing high performance and low sensitivity [J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(47): 7271–7279.
- [97] Aliev Z G, Goncharov T K, Dashko D V, et al. Polymorphism

- of bimolecular crystals of CL-20 with tris[1,2,5]oxadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]azepine-7-amine [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2017, 66(4): 694–701.
- [98] Ma Q, Jiang T, Chi Y, et al. A novel multi-nitrogen 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane-based energetic co-crystal with 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole as a donor: experimental and theoretical investigations of intermolecular interactions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(10): 4165–4172.
- [99] Tan Y, Yang Z, Wang H, et al. High energy explosive with low sensitivity: A new energetic cocrystal based on CL-20 and 1,4-DNI [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(8): 4476–4482.
- [100] Aliev Z G, Goncharov T K, Aldoshin S M, et al. Structure and properties of a bimolecular crystal (2CL-20 + MNO) [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2016, 57(8): 1613–1618.
- [101] Gao H, Zhang Q, Shreeve J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(8): 4193–4216.
- [102] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38): 8960–8963.
- [103] Yang Z, Wang H, Ma Y, et al. Isomeric cocrystals of CL-20: A promising strategy for development of high-performance explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(11): 6399–6403.
- [104] Zhang X, Chen S, Wu Y, et al. A novel cocrystal composed of CL-20 and an energetic ionic salt [J]. *Chemical Communication*, 2018, 54(94): 13268–13270.
- [105] Wang Y, Yang Z, Li H, et al. A novel cocrystal explosive of HNIW with good comprehensive properties [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 590–596.
- [106] Liu K, Zhang G, Luan J, et al. Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocrystal CL-20/DNT [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2016, 1110: 91–96.
- [107] Anderson S R, Dubé P, Krawiec M, et al. Promising CL-20-based energetic material by cocrystallization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 783–788.
- [108] Liu Y, Lv P, Sun C, et al. Syntheses, crystal structures, and properties of two novel CL-20-based cocrystals [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2019, 645(8): 656–662.
- [109] Tan Y, Liu Y, Wang H, et al. Different stoichiometric ratios realized in energetic-energetic cocrystals based on CL-20 and 4,5-MDNI: A smart strategy to tune performance [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(6): 3826–3833.
- [110] Liu N, Duan B, Lu X, et al. Preparation of CL-20/DNDAP cocrystals by a rapid and continuous spray drying method: an alternative to cocrystal formation [J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20(14): 2060–2067.
- [111] Goncharov T K, Aliev Z G, Aldoshin S M, et al. Preparation, structure, and main properties of bimolecular crystals CL-20—DNP and CL-20—DNG [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2015, 64(2): 366–374.
- [112] Millar D I A, Maynard-Casely H E, Allan D R, et al. Crystal engineering of energetic materials: Co-crystals of CL-20 [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(10): 3742–3749.
- [113] Fei T, Lv P, Liu Y, et al. Design and synthesis of a series of CL-20 cocrystals: Six-membered symmetrical *n*-heterocyclic compounds as effective coformers [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(5): 2779–2784.
- [114] Aldoshin S M, Aliev Z G, Goncharov T K, et al. New conformer of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20). Crystal and molecular structures of the CL-20 solvate with glyceryl triacetate [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2011, 60(7): 1394–1400.
- [115] Zhang C, Yang Z, Zhou X, et al. Evident hydrogen bonded chains building CL-20-based Cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(8): 3923–3928.
- [116] Aldoshin S M, Aliev Z G, Goncharov T K. Crystal structure of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane solvate with ϵ -caprolactam [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2014, 55(4): 709–712.
- [117] Shen F, Lv P, Sun C, et al. The crystal structure and morphology of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) *p*-xylene solvate: a joint experimental and simulation study [J]. *Molecules*, 2014, 19(11): 18574–18589.
- [118] Yang Z, Zeng Q, Zhou X, et al. Cocrystal explosive hydrate of a powerful explosive, HNIW, with enhanced safety [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(110): 65121–65126.
- [119] Urbelis J H, Young V G and Swift J A. Using solvent effects to guide the design of a CL-20 cocrystal [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(7): 1564–1568.
- [120] Zyuzin I N, Aliev Z G, Goncharov T K, et al. Structure of a bimolecular crystal of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane and methoxy-NNO-azoxymethane [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2017, 58(1): 113–118.
- [121] Fedyanin I V, Lyssenko K A, Fershtat L L, et al. Crystal Solvates of Energetic 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane Molecule with [bmim]-Based Ionic Liquids [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(7): 3660–3669.
- [122] Bao L X, Lv P H, Fei T, et al. Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/benzaldehyde cocrystal [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1215: 128267.
- [123] Liu G, Li H, Gou R, et al. Packing structures of CL-20-based cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(11): 7065–7078.
- [124] 李重阳, 黄勇力, 孙长庆, 等. 共晶炸药晶体稳定性和爆轰能量提升策略的理论研究 [J]. 含能材料, 2020, 28(9): 854–860.
- LI Chong-yang, HUANG Yong-li, SUN Chang-qing, et al. Theoretical study on improvement strategy of crystal stability and detonation energy of cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 854–860.

Research Progress of Synthesis and Processing of CL-20

FEI Teng, LAI Qi, ZHANG Wen-jin, SUN Cheng-hui, PANG Si-ping

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: As a typical representative of the third generation energetic materials, 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) is currently the most powerful energetic compound that has already been commercially available. The important research directions are, at present, the optimum synthesis of CL-20 and the preparation of CL-20-based high energy and low sensitivity energetic compounds in the development of energetic materials. The development status of the intermediates in the preparation of CL-20 was analyzed and summarized. The solutions and prospects of the intermediates were also proposed. In addition, the research progress, structural characteristics and main properties of CL-20 crystal products were also discussed. Through sorting out the synthesis and crystals of CL-20, it is concluded that low-cost, high yield, high purity and environmental friendliness are the future development direction of the synthesis process of CL-20.

Key words: energetic materials; hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); synthesis; crystal; performance; review

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020302

(责编: 姜梅)