

国外六硝基六氮杂异伍兹烷的发展现状

王 昕, 彭翠枝

(中国兵器工业集团北方科技信息研究所, 北京 100089)

摘 要:综述了国外合成六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)方法及美国、法国、日本等国家的工业化生产能力。介绍了CL-20 在高性能炸药、固体推进剂和发射药配方中的应用情况,包括 LX-19、PAX-12、PAX-11、PAX-29、DLE-C038 和 PBXW-16 等 CL-20 基炸药。附参考文献 21 篇。

关键词:材料科学;六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);综述;合成

中图分类号:TJ55;TQ564

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2007)05-0045-04

Development of Hexanitrohexaazaisowurtaitane at abroad

WANG Xin, PENG Cui-zhi

(CNGC North Insitute for Scientific and Technical Information, Beijing 100089, China)

Abstract: The current situation about the synthesis method and industrialization production ability of CL-20 at abroad are overviewed, and the application of CL-20 in propellant and explosive formulations, including CL-20 based explosive formulations LX-19, PAX-12, PAX-11, PAX-29, DLE-C038 and PBXW-16, is introduced with 21 references.

Key words: material science; hexanitrohexaazaisowurtaitane(CL-20); overview; synthesis

引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是迄今为止应用的能量最高的单质炸药。1987年,美国首先合成出CL-20,被国际火炸药界誉为“炸药合成史上的一个重大突破”。由于CL-20的性能在很多方面优于HMX,密度比HMX高8%,爆速高6%,爆压高8%,能量密度高达10%以上,因此CL-20成为火炸药界关注的重点。经过近20年的研究,CL-20的合成及在火炸药中的应用研究在世界各国取得了很大进展。

1 CL-20的合成技术

CL-20的合成技术在不断改进中日趋成熟。1987年,美国采用Nielsen合成法制得CL-20,瑞典和印度也采用Nielsen合成路线合成出CL-20^[1]。之后,世界许多国家对Nielsen的合成方法及合成工艺进行了改进优化研究,主要包括合成路线、亚硝化

剂、硝化剂和亚硝化工艺等方面的改进以及在溶剂和催化剂上的改变^[2-4]。CL-20的合成路线经改进后,大都采用四步合成法:第一步,苯胺与乙二醛缩合成六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW);第二步, HBIW的脱苄;第三步,硝解HBIW的脱苄产物生成CL-20;第四步是将第三步得到的 α -HNIW或 γ -HNIW或者两者的混合物转晶为 ϵ -HNIW。

目前,美国和法国CL-20的研制已从实验室合成规模放大到中试生产规模。法国火炸药集团公司(SNPE)在Nielsen合成法的基础上通过对亚硝化剂和硝化剂的改进,于1989年首次合成出CL-20,现已达到中试生产规模,产品纯度高达98%以上^[5]。美国聚硫橡胶公司通过对Nielsen最初的合成路线进行修改(即HBIW脱苄工艺的改进),开发并建立了放大合成CL-20的工艺生产线,产品纯度达96%以上^[4-5]。美国研究人员取消了原亚硝化工艺而改用二次氢化酰化工艺并由美国Cordant技术公司付诸中试生产,截止2001年已生产4536 kg,产品纯度高达97%~98%^[6]。此外,英国、瑞典、印度也在开展

CL-20工艺的放大研究。

目前,美国、法国、日本等国家均具备 CL-20 的工业化生产能力,批产量约为 50~100 kg^[5]。按硝酸解工序计算,美国现有的生产能力已达 200 kg/批;法国火炸药集团公司的生产能力为 100 kg/批,年产量达 1 t 左右。此外,通过工艺参数的调整,目前工业化生产还可以制得以下不同尺寸的 CL-20 颗粒^[7-8]: 120~160 μm , 20~40 μm , 小于 5 μm 。为了进一步降低成本,世界各国的研究人员仍在不断优化和改进工艺。前几年,美国 Cordant 技术公司推进部还在研究 CL-20 的合成工艺及结晶作用,以四乙酰基六氮杂异伍兹烷游离二胺(TADA)做前体,用质量比为 85:15 的硝硫混酸硝化合成 CL-20^[9]。

成本高一直是影响 CL-20 应用的一个主要因素。经过几次工艺改进后,CL-20 的研制成本虽有所下降,但目前的报价依然很高。以美国为例,1998 年 CL-20 成本(价格)为 1323 美元/kg;1998 年启动工艺改进研究规划,目标是将 CL-20 的成本降低到 562 美元/kg;2001 年,美国 Cordant 技术公司的售价仍高达 1764 美元/kg 左右。法国火炸药集团公司的 CL-20 报价在 1000 欧元/kg (1230 美元/kg) 以上^[5]。

国外 CL-20 的合成现状可简要概括为:合成技术基本成熟,批量生产能力已经具备;研制成本依旧很高,工艺改进仍在继续。由于 CL-20 的性能优异,在火炸药配方中的应用研究非常活跃,近几年来,世界各国纷纷开展各种含 CL-20 的火炸药配方研究,取得了许多成果。

2 CL-20 在火炸药配方中的应用现状

2.1 在高性能炸药配方中的应用

目前,CL-20 已经用于制备 PBX 炸药、浇铸/固化和压装炸药等。由于 CL-20 的密度高、化学和热安定性好、能够与大多数黏结剂和增塑剂相容,因此,用它作高能组分是提高炸药性能的一种有效途径。例如,在炸药配方中用 CL-20 取代 HMX,性能可提高 10%~15%。

美国已研制成功的 CL-20 基炸药有 LX-19、PAX-12、PAX-11、PAX-29、DLE-C038 和 PBXW-16 等,而且还正不断探索性能更优的新配方。LX-19 是美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室研制的一种新型 CL-20 基塑料黏结炸药配方,由 95.8% (质量分数) ϵ -CL-20 和 4.2% 的 Estane 5703-P 黏结剂组成,密度 1.920 g/cm³,爆压为 41.5 GPa,爆速为 9.104 km/s。

试验结果表明,LX-19 的性能超过奥克托儿、LX-14 和 A5 炸药,这对定向能弹药极其重要^[10]。

PAX-12 是由美国匹克汀尼兵工厂与聚硫橡胶公司推进部于 1995 年开始合作研制的一种压装炸药,其 CL-20 的质量分数为 90%,撞击、摩擦、感度、热和老化性能与 LX-14 相当或优于 LX-14,冲击感度与 LX-14 相同,能量明显高于 LX-14。PAX-12 的压药性能很好,在 70.4 kg/cm²、80 C 条件下,可达到理论最大密度的 99%^[11]。

PAX-11 和 PAX-29 炸药是由美国陆军坦克机动车辆、武器局武器研究发展与工程中心(TACOM-ARDEC)和聚硫橡胶推进公司的研究人员最近研制成功的两种新型含铝 CL-20 炸药,这些炸药可用于多用途反装甲战斗部和高爆战斗部中^[12]。PAX-11 炸药的配方为:79% (质量分数,下同) CL-20、15% 铝粉、3.6% BDNPA/F、2.4% CAB,其总固体质量分数为 94%;PAX-29 炸药的配方为:77% CL-20、15% 铝粉、4.8% BDNPA/F、3.2% CAB,其总固体质量分数为 92%。此外,PAX-29 具有很好的感度性能;与 LX-14 相比,其总能量比提高了 42%,在 v/v_0 为 6.5 时,测得的膨胀能也增加了 28%。

DLE-C038 是美国 ATK 公司最新研制的一种含 90% CL-20 的高性能浇铸/固化 HTPB 炸药,其配方为:90% CL-20、10% HTPB/PL1 (一种增塑剂),密度为 1.821 g/cm³,爆压为 33.0 GPa,实测爆速为 8.73 km/s,在 v/v_0 为 6.5 时,其膨胀能为 8.41 kJ/cm³,总机械能为 10.24 kJ/cm³,其能量与 LX-14 相同^[13]。与 PBXN-110 相比,DLE-C038 的 CJ 压力增加了 32%,在 v/v_0 为 6.5 时,其膨胀能提高 22%。试验结果表明,DLE-C038 炸药的感度极好,符合 IM 性能要求;该炸药具有优良的力学性能和加工性能,非常适合高价值、高性能的爆炸/破片杀伤战斗部使用。目前,美国 ATK 公司研究人员正在对 DLE-C038 炸药进行高效加工工艺的开发和各种鉴定试验。

此外,日本 Asahi 化学公司也成功研制出两种含 CL-20 的高威力低易损性炸药。一种是用硝酸纤维素羧甲基醚做黏结剂,另一种是用含能聚合物(如 BAMO 或 NIMO)做黏结剂,并加入了 BDNPA/F 含能增塑剂。这些配方具有高能、高热安定性、耐冲击和低易损性等特点。瑞士也在进行 CL-20 炸药配方的研究,采用新工艺(称 Isogen 工艺)研究了空心装药用的 CL-20 基压装炸药,配方为 94% CL-20、4% HTPB、2% 其他组分。该配方的爆速比相应的 HMX 基炸药提高了 5%~10%^[14]。

2.2 在新一代发射药配方中的应用

CL-20的研制成功为新型高能发射药的研制提供了能量保证,至少在理论上为研制高比能(1400~2000 J/g)发射药提供了可能性。由于CL-20具有很高的能量以和有利的氧平衡,在配方中用CL-20代替常规氧化剂可使发射药的性能提高10%~15%^[5]。

从国外资料来看,CL-20在发射药配方中的应用主要是用作氧化剂发展高能LOVA发射药和先进固体发射药。因CL-20的生成热高、密度高、对燃速的影响大,作为一种含能填料,在新一代高能发射药配方研究中已经显示出广阔的应用前景。例如,美国研制的CL-20/BAMO-AMMO高能LOVA发射药,其配方为76%CL-20和24%BAMO-AMMO,火药力1291 J/g,火焰温度3378 K,撞击感度50 cm,其燃速优于M43发射药。美国5798481专利^[15]提供了一种坦克炮用高能发射药,其中有一种配方选用了CL-20作氧化剂,质量分数约为5%~40%。该发射药的火药力在1350 J/g以上,可满足未来高能坦克系统对能量的需求。

美国多家机构于20世纪90年代末联合研究的高能/高性能坦克炮发射药配方,其中候选的PAP1配方是一种含有CL-20的ETPE基发射药,火药力为1297 J/g,火焰温度为3412 K^[16]。与JA2相比,其火药力提高11.4%,能量密度提高24%。PAP1配方具有能量性能高、火焰温度低和加工时对环境无污染的优点,因而被推荐至美国陆军先进动能弹计划以扩大规模并进行弹道评估。试验表明,在配方中引入新型含能固体CL-20可提高发射药的燃速和能量水平,在 2.756×10^5 MPa下,燃速从低于101.6 mm/s提高到381 mm/s以上,火药力也可增大到1350 J/g以上^[17]。另据报道,由BAMO/AMMO和CL-20组成的高能TPE发射药,其火药力大于1400 J/g^[18]。

此外,德国ICT的研究人员也设计了一种以CL-20为主含能组分的发射药,配方中还含有NC黏合剂、BDNPA/F含能增塑剂和安定剂,火药力为1252 J/g,燃烧温度为3698 K,气体产物的平均分子质量为24.8 g/mol^[19]。在40 mm火炮模拟器中的点火试验表明,该发射药的能量高于相应的RDX/BDNPA/F基发射药,温度系数为-40~+50℃。

2.3 在固体推进剂配方中的应用

将CL-20用作固体推进剂的含能组分,在能量、安全和环境方面均优于常规的含能组分(如HMX、RDX),能够制备出高性能、低特征信号及环保的新

型推进剂。

目前,德、法、美、日等国已研制出含CL-20的推进剂配方。例如,文献报道了德国采用BTTN/TMETN/GAPA混合含能增塑剂研制的GAP/CL-20低特征信号推进剂,其配方为:20%AP、42%CL-20、35%GAPA+BTTN/TMETN、3%添加剂,标准比冲达 $2500 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{kg}$,密度 $1.76 \sim 1.77 \text{ g}/\text{cm}^3$,10 MPa燃速达50 mm/s,4~25 MPa的压力指数为 $0.3 \sim 0.5$ ^[20]。这种高燃速少烟推进剂具有良好的加工性能、化学安定性和力学性能,特征信号低,综合性能较好,因此能基本满足新一代超高速导弹、高加速能力的超高速拦截导弹和高速动能应用的要求,在具有高加速性能的助推火箭发动机和自动制导导弹的高性能端面燃烧主发动机装药中,其应用前景良好。

法国SNPE公司曾报道其研制的GAP/CL-20推进剂配方由CL-20(60%)、GAP、TMETN/BTTN和弹道改良剂(4%)组成,比冲为 $2524 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{kg}$,密度 $1.73 \text{ g}/\text{cm}^3$,燃速13.4 mm/s,该推进剂配方具有低特征、低毒性、高燃速、低压力指数和低温度系数等特点^[21]。此外,该公司还研制了用CL-20替代RDX的一种CL-20填充型交联改性双基(XLDB)推进剂,这种低特征信号推进剂的一次烟和二次烟均为A级,标准比冲达 $2458 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{kg}$,密度 $1.72 \text{ g}/\text{cm}^3$,体积冲量比相应的RDX配方提高11%以上。

20世纪90年代末,美国海军首次研制并成功测试了一种使用CL-20的高能、不敏感、低特征信号推进剂,其安全性能很好,并具有极好的加工性能。该推进剂现已放大到生产规模,战术发动机试验已启动。1999年,美国专门制订了以CL-20和ADN为国防关键技术的发展计划,其中涉及到CL-20推进剂发动机的演示验证,即近期(1~2年)的近程、远程防空导弹CL-20推进剂发动机演示验证($I_{sp}=248 \text{ s}$)和中期(3~5年)的中远程防空/防区外发射导弹含金属燃料CL-20推进剂发动机演示试验($I_{sp}=272 \text{ s}$)。

3 结束语

经过十多年的发展,CL-20已从理论研究进入应用研究阶段,美国、法国已经实现工业化生产,已经研制成功LX-19、PAX-12、PAX-11、PAX-29、DLE-C038和PBXW-16等炸药配方。CL-20在发射药配方中的应用主要是用作氧化剂发展高能LOVA发射药和先进固体发射药。CL-20推进剂配方的燃

速一般为 9~20 mm/s(7 MPa),有些配方的压力指数可以达到 0.5 甚至更低,燃速温度系数也较低,美国某低特征信号推进剂配方现已顺利放大到生产规模,战术发动机试验业已启动。

参考文献:

- [1] Sikder A K. Hexanitrohexaazaisowurtaitane or CL-20 in India: Synthesis and characterisation[J]. Defence Science Journal, 2002,52(2):135-146.
- [2] Nielsen A T. Caged polynitramine compound:US, 5693794[P]. 1997.
- [3] Wardle R B. Hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo-dodecane: US,5739325[P]. 1998.
- [4] 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-hexaazaisowurtzitanane from 2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitanane (HNIW, CL-20) [J]. Organic Process Research and Development, 2000,4:156-158.
- [5] Horst H K. New energetic material [J]. Energetic Materials. 2005;1-6.
- [6] Rao S. Process improvement in CL-20 manufacture [C]// The 31st International Annual Conference of ICT. Karlsruhe:ICT, 2000.
- [7] Hoffman D M. Voids and density distributions in 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitanane (CL-20) prepared under various conditions [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003,28(4):194-200.
- [8] 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, 2006,2:1-5.
- [9] Jai P A. Some high energy materials and their formulations for specialized applications [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2005,30(5):316-328.
- [10] Louis C, Scott H, Andrew S. et al. Development of alternate process for the synthesis of CL-20 [C]// The 32nd International Annual Conference of ICT. Karlsruhe:ICT, 2001.
- [11] 庞晓萍. LX-19 新炸药的性能应用研究[J]. 兵器快报(火炸药类), 2001(2):6-11.
- [12] Donald A, Geiss J. Additional characterization of high performance CL-20 formulation [C] // 1999 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego: NDIA, 1999: 129-140.
- [13] Wendy B. CL-20 PAX explosives formulation development, characterization, and testing [C] // 2003 Insensitive Munitions and Energetic Materials Symposium. San Diego:NDIA, 2003.
- [14] Robert L Hatch. High performance castable CL-20 explosive [C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego: NDIA. 2004.
- [15] Mathieu J, et al. CL-20 based formulations for shaped charge applications [C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego:NDIA. 1999:141-150.
- [16] 刘静. 高能量/高性能坦克炮发射药配方[J]. 兵器快报(火炸药类), 1999(4):2-3.
- [17] Braithwaite P. The promise of energetic TPE gun propellants—from notebook to full scale verification [C] // NDIA 37th Annual Gun and Ammunition Symposium. San Diego:NDIA, 2002,4:15-18.
- [18] Damse R S, Singh A. Advanced concepts of the propulsion system for the futuristic gun ammunition [J]. Defense Science Journal, 2003,53(4):341-350.
- [19] Mueller D. New high energetic gun propellant with CL-20 [C] // Proceedings of Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego:NDIA. 1998.
- [20] Siegfried E, Klaus M. About the burning behaviour and other properties of smoke reduced composite based on AP/CL-20/GAP [C] // 32nd International Annual Conference of ICT. Karlsruhe:ICT, 2001.
- [21] Longevialle Y. The use of new molecules in high performance energetic materials [C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego:NDIA. 1999.