DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.202404029

# CL-20 与 HMX 在硝酸酯体系下的共晶现象

郑晓林[1],左国平[1],张　华[2]
(1.内蒙航天动力机械测试所,内蒙古 呼和浩特 010010;2.内蒙古航天红岗机械有限公司,内蒙古 呼和浩特 010010)

**摘　要**:通过固体推进剂加速老化贮存试验测试了不同老化时间下推进剂的力学性能。结果表明,随着老化时间的延长,推进剂的模量、伸长率均出现降低,说明推进剂力学性能呈现劣化趋势。为了进一步揭示推进剂力学性能劣化的原因,基于溶剂法制备了 CL-20/HMX 共晶,开展了 CL-20 和 HMX 在硝酸酯体系下的共晶现象研究;采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X-射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)和热分析对共晶的形貌、结构、热性能进行了表征;采用分离法从推进剂老化后表面提取出一种新的晶体,采用 SEM、XRD、FTIR 对新晶体结构进行验证。结果表明,CL-20 与 HMX 在硝酸酯黏合剂中发生溶解后晶型未发生改变,高温加速老化过程中 CL-20 和 HMX 形成了共晶。

**关键词**:物理化学;CL-20;HMX;硝酸酯类推进剂;共晶
**中图分类号**:TJ55;O76　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7812(2025)01-0059-00

## Eutectic Phenomenon of CL-20 and HMX in Nitrate Ester System

ZHENG Xiao-Lin[1], ZUO Guo-ping[1], ZHANG Hua[2]
(1. Inner Mongolia Aerospace Power Machinery Testing Institute, Hohhot 010010, China;
2. Inner Mongolia Aerospace Honggang Machinery Factory, Hohhot 010010, China)

**Abstract**: The mechanical properties of solid propellants under different aging times were tested through accelerated aging storage tests. The results showed that with the extension of aging time, the modulus and elongation of the propellant decreased, indicating a deteriorating trend in the mechanical properties of the propellant. In order to further reveal the reasons for the deterioration of the mechanical properties of propellants, CL-20/HMX eutectic was prepared by solvent method, and the eutectic phenomenon of CL-20 and HMX in nitrate ester system was studied; The morphology, structure, and thermal properties of the eutectic were characterized using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermal analysis; A new crystal was extracted from the aged surface of the propellant using a separation method, and its structure was verified using SEM, XRD, and FTIR. The results showed that the crystal structure of CL-20 and HMX did not change after dissolution in nitrate ester adhesive, but during the high-temperature accelerated aging process, CL-20 and HMX formed eutectic.

**Keywords**: physical chemistry; CL-20; HMX; nitrate ester propellant; co-crystallization

## 引　言

硝酸酯类固体推进剂以其高能量、易制备等特点,成为固体推进剂领域的研究热点之一[1-4]。推进剂由硝酸酯黏合剂、炸药、还原剂等组成。六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是迄今为止能量和密度最高的单质炸药,CL-20 的加入有助于推进剂能量比冲的显著提高。然而,因 CL-20 晶型转变、共晶、粒型等一系列问题制约着推进剂燃烧性能调控及其应用[5-7]。以 CL-20 和 HMX 为基的共晶炸药制备较多,武宗凯等[8-12]研究了 HMX 和 CL-20 在溶剂、机械摩擦、超声波等诱导下的共晶制备及其表征。

关于 CL-20 和 HMX 在硝酸酯中“溶解-共晶”机制研究已成为关注的热点。国外 Erica 等[13]研究了 CL-20 在硝酸酯黏合剂及纯硝酸酯中的溶解度,证实了 CL-20 在硝酸酯中具有一定的溶解能力。国内曹榕等[14-15]研究了 ε-CL-20 和 β-HMX 晶体在 GAP-NG-BTTN 黏合剂中的溶解度,揭示了 GAP-NG-BTTN

**收稿日期**:2024-04-28;　　**修回日期**:2025-01-15
**作者简介**:郑晓林(1987－),女,硕士,高级工程师。E-mail:523825029@qq.com
**引用本文**:郑晓林,左国平,张华.CL-20 与 HMX 在硝酸酯体系下的共晶现象研究[J].火炸药学报,2025,48(1):59-63.
ZHENG Xiao-Lin, ZUO Guo-ping, ZHANG Hua. Eutectic Phenomenon of CL-20 and HMX in Nitrate Ester System[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao),2025,48(1):59-63.

黏合剂中 CL-20、HMX 炸药在硝酸酯黏合剂体系下的“溶解-共晶”机理。由于 CL-20、HMX 晶体本身具有多变性，在硝酸酯黏合剂体系作用下发生溶解，HMX 的亚甲基与 CL-20 的硝基能够形成 C—H…O 氢键，与纯组分相比，CL-20/HMX 共晶中 C—H…O 氢键数目明显增多且键长减小，因此，CL-20 和 HMX 在硝酸酯黏合剂中可以形成共晶而析出。马新刚[16]也证实了 CL-20 和 HMX 在高能黏合剂下的溶解度及转晶现象。而目前针对硝酸酯黏合剂体系下炸药共晶过程的系统研究较少。本研究采用分离法从硝酸酯类固体推进剂中分离提纯得到了一种新晶体，开展了新晶体与制备的共晶之间的 DSC、SEM、XRD 对比分析，验证新晶体为 CL-20/HMX 共晶；深入探讨了 CL-20、HMX 在硝酸酯黏合剂中溶解前后的晶型变化，进一步说明 CL-20 和 HMX 在硝酸酯黏合剂体系下形成了共晶。以期为硝酸酯类固体推进剂配方设计、老化机理研究提供指导。

# 1 实 验

## 1.1 试剂与仪器

ε-CL-20，辽宁庆阳化工有限公司；β-HMX，甘肃银光化学工业集团有限公司；三氯甲烷，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

真空干燥烘箱，上海一恒科学仪器有限公司；HX-6079HKQ-500DE 超声波清洗机，苏州圣亚精密机械有限公司；LHS-80 恒温恒湿晶体培养箱，上海培因实验仪器有限公司；DSC204F1 差示扫描量热仪，德国 NETZSCH；ZEISS Sigma 300 场发射扫描电子显微镜，德国 Carl Zeiss AG；ARL Equinox 1000 X 射线衍射仪，美国 Thermo Fisher；NICOLET 6700 傅里叶变换红外光谱仪。

## 1.2 性能测试

采用场发射扫描电子显微镜，选用二次电子(SE)进行材料的 SEM 观察。加速电压 3 kV，工作距离 6～10 nm，放大倍数 100～1 000 X。

采用 X 射线衍射仪测试晶体的晶型。Cu 靶 $K_\alpha$ 辐射，光管电压 40 kV，电流 30 mA，扫描 2θ 角 5°～50°，步长 0.03°。

采用差示扫描量热仪表征材料的热分解特性。试样量约 1.0 mg，升温速率 10 ℃/min，温度范围 50～300 ℃。

## 1.3 推进剂高温加速老化贮存试验

参考 QJ 2328A-2005《复合固体推进剂高温加速老化试验方法》、GJB 770B-2005《火炸药试验方法》中对于推进剂高温加速老化试验的规定。将硝酸酯类推进剂毛坯制备成一定规格和形状尺寸的小方坯装入铝塑包装袋，放置于老化温度分别为 50、60、70 ℃的不同烘箱内，开展高温加速老化贮存试验。

## 1.4 CL-20/HMX 共晶的制备

称取适量的 CL-20、HMX 分别置于真空烘箱内干燥处理。干燥处理后，称量摩尔质量比为 2∶1 的 CL-20 和 HMX 溶解于一定量的四氢呋喃、丙酮混合有机溶剂中配成饱和溶液。将装有饱和溶液的烧杯置于 40 ℃恒温超声波清洗机中搅拌震荡使其均匀混合。将饱和溶液放入培养皿中，恒温培养7～15 d，待晶体生长成核形成结晶体，采用混合有机溶剂洗涤完全、烘干后收集于样品瓶内。

# 2 结果与讨论

## 2.1 硝酸酯类固体推进剂老化性能试验结果

针对硝酸酯类固体推进剂老化性能开展了相关研究。通过对推进剂进行加速老化试验，检测了老化前后推进剂的抗拉强度、最大延伸率和弹性模量随老化时间的变化情况，结果如表 1 所示。

**表 1 推进剂 70℃ 加速老化后力学性能变化**

Table 1 Change in mechanical properties of propellant after accelerated aging at 70 ℃

| $t$/d | ε/MPa | $\delta$/% | $\sigma$/MPa |
|---|---|---|---|
| 0 | 0.732 | 68.5 | 0.91 |
| 7 | 0.703 | 67.0 | 0.96 |
| 15 | 0.774 | 54.2 | 1.56 |
| 30 | 0.488 | 21.4 | 3.00 |
| 45 | 0.484 | 10.6 | 4.19 |
| 60 | 0.467 | 10.3 | 3.61 |
| 75 | 0.463 | 8.90 | 3.17 |

表 1 结果表明，随着老化时间的延长，推进剂的弹性模量显著升高、最大延伸率快速降低。

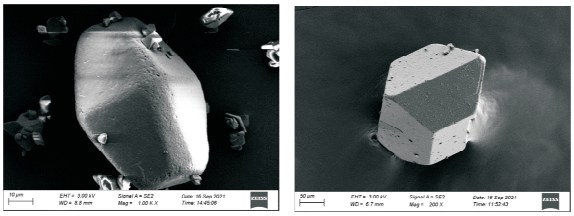
在加速老化过程中发现，推进剂试样出现变硬、膨胀现象，说明推进剂老化过程中可能发生因分解或固体填料变化导致的推进剂体积膨胀。试验还观察到，老化后的推进剂试样变硬，并出现孔洞，有白色晶析产物。初步推测，可能是由于 CL-20 和 HMX 在黏合剂体系下发生了溶解、共晶、析出过程，造成 CL-20/HMX 产生共晶现象，导致了推进剂老化特性出现劣化。

曹蓉等[13-15]从不同研究对象的角度揭示了推进剂晶析问题的本质是填料或者共晶形成了诱因。综上所述，通过相关文献和实验结果表明，推进剂老化过程中 CL-20 与 HMX 共晶的现象可能是导致

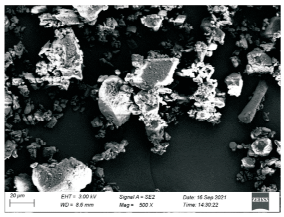
推进剂性能下降的主要原因。为了揭示这一特性，有必要开展 CL-20 与 HMX 共晶过程研究，从而为改善推进剂老化性能提供基础支持。

### 2.2　CL-20/HMX 共晶的结构表征

图 1 为 CL-20、HMX 单质炸药及 CL-20/HMX 共晶的扫描电镜图片。从图 1(a)和(b)可看出，CL-20 呈规则的四方棱柱形，HMX 呈规则的立方体。从图 1(c)可清晰看到，CL-20/HMX 共晶呈现不规则形，在形貌上与单体炸药有明显的差异性。



(a) CL-20　　(b) HMX



(c) CL-20/HMX cocrystal

**图 1　CL-20、HMX 及 CL-20/HMX 共晶的 SEM 图**

Fig. 1　SEM images of CL-20, HMX and CL-20/HMX cocrystal

图 2 为 CL-20/HMX 共晶的 XRD 图。如图 2 所示，共晶的 XRD 在 11.8°、13.5°、16.5°等出现了衍射峰，这些衍射峰与 Dirk[12] 报道的 CL-20/HMX 共晶的 XRD 峰形、峰位一致，表明新生成的晶体为 CL-20/HMX 共晶。

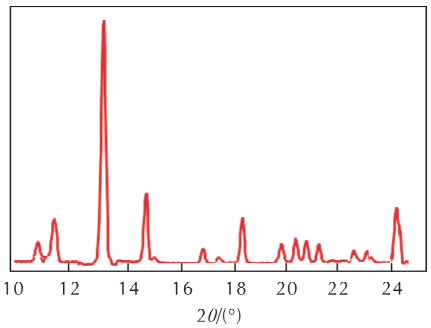



**图 2　CL-20/HMX 共晶的 X 射线衍射图**

Fig. 2　X-ray diffraction pattern of CL-20/HMX co-crystal

图 3 为 CL-20、HMX 及 CL-20/HMX 共晶的 DSC 曲线。从图 3 可以明显看出，CL-20/HMX 共晶的热分解放热峰出现在 CL-20 和 HMX 的放热峰之间，而且在 240.6 ℃和 251.7 ℃时出现了两个特征放热峰，第一个放热峰值与 CL-20 特征放热峰值 238.2 ℃较为接近，说明第一个放热峰为 CL-20 的特征放热峰，这是由于共晶取样分析过程中有部分 CL-20 残留。第二个放热峰出现在 251.7 ℃处，该峰的位置与 CL-20 的特征放热峰相比明显发生向右偏移，说明该峰不是 CL-20 的特征放热峰，而是 CL-20 和 HMX 形成共晶的特征放热峰。这也进一步证明了 CL-20 和 HMX 形成共晶的事实。共晶的放热峰峰值比 CL-20 的特征放热峰峰值略高，说明 CL-20 和 HMX 发生共晶后，晶体的热稳定性比单质炸药的热稳定性要高。

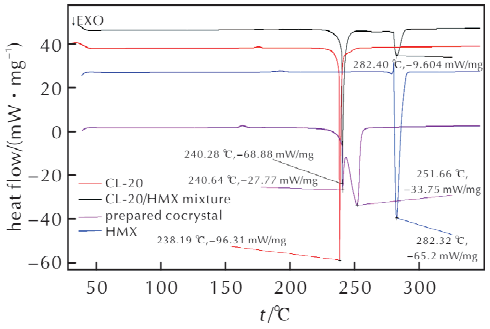



**图 3　CL-20、HMX、CL-20 与 HMX 混合物、CL-20/HMX 共晶的 DSC 曲线**

Fig. 3　DSC curves of CL-20 and HMX mixture, and CL-20/HMX cocrystal

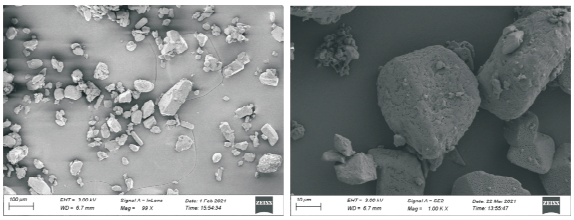
从上述结果可以推测出，CL-20/HMX 共晶的形成并非是两种单质进行简单物理混合的产物，而是在两种单质之间相互作用力的作用下形成的新晶体。即由于 CL-20 和 HMX 之间存在分子间作用力，在某种特定的条件下，两者之间发生相互作用从而诱导产生了共晶现象，形成了一种新的结晶体。

### 2.3　老化前后推进剂中晶体分析

在推进剂经高温加速老化一段时间后，推进剂样品表面会出现白色的晶体析出物。为了揭示晶体析出物是否为炸药在老化期间发生晶型变化产生的 CL-20/HMX 共晶，开展了老化前后炸药和结晶体的 SEM、DSC、XRD 表征。首先，采用分离法将晶体析出物用 $CHCL_3$ 溶解，使其从推进剂表面上分离。然后，经过多次过筛进行重结晶。为了探究结晶体与老化前推进剂中 CL-20、HMX 表面形貌的区别，对结晶体与老化前推进剂中 CL-20 和 HMX 分别进行了 SEM 测试，结果见图 4。

从图 4(a)可知，推进剂进行加速老化试验前，CL-20 和 HMX 分别呈现为四方棱柱形和立方体。结晶体的棱角明显被侵蚀变得圆润，表面出现孔洞，结晶体的尺寸要比 CL-20 和 HMX 的尺寸大，说明结晶体的生长是在破坏原始晶体的结构上形成的一种新的结晶体，结晶体的形貌与制备的图 1(c) CL-20/HMX 共晶基本一致，都呈现出不规则状，初步判断结晶体可能为 CL-20/HMX 共晶。为了进一步验证该物质是否为 CL-20/HMX 共晶，开展了 DSC

分析以及 XRD 测试。



(a) SEM of CL-20、HMX (b) SEM of cocystal

**图 4 老化前推进剂中 CL-20、HMX 及结晶体的 SEM**

Fig. 4 SEM images of CL-20, HMX and co-crystal in propellant before aging

图 5 为 CL-20 和推进剂加速老化试验后提取得到的共晶的 DSC 曲线。从图 5 可知，CL-20 的分解温度为 239.1 ℃，共晶的分解温度为 252.4 ℃，这与制备的 CL-20/HMX 共晶的分解峰温一致。

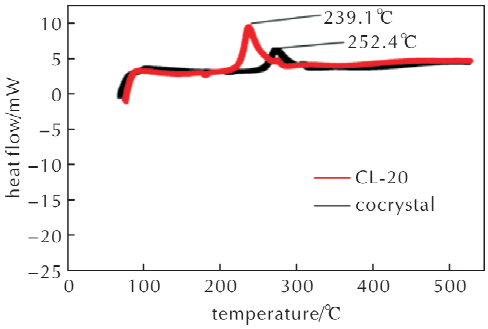
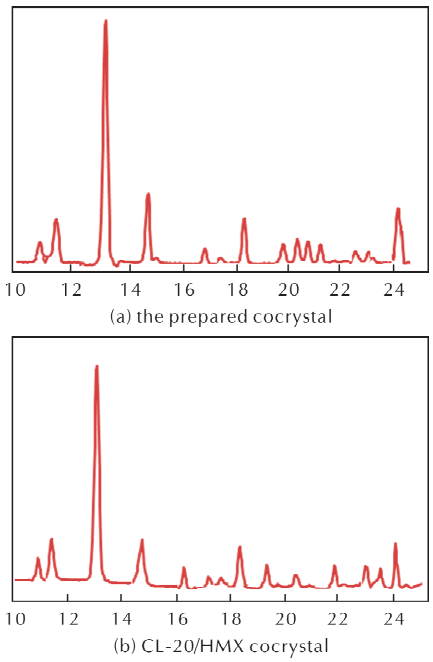



**图 5 CL-20 和结晶体的 DSC 曲线**

Fig. 5 DSC curves of CL-20 and co-crystal

图 6 为 CL-20/HMX 共晶及新制备共晶的 XRD 结果对比。



(a) the prepared cocrystal

(b) CL-20/HMX cocrystal

**图 6 CL-20/HMX 共晶及新制备共晶体的 XRD 对比**

Fig. 6 XRD comparision of CL-20/HMX co-crystal and prepared co-crystal

从图 6 可知，在 11.8°、13.5°、16.5°处出现衍射峰分别为(0 1 1)、(1 1 1)、(1 0 2)面的衍射峰，共晶的 XRD 与制备的 CL-20/HMX 共晶的特征峰基本一致，说明老化后 CL-20、HMX 在加速老化过程中形成了一种新的晶体，该晶体为 CL-20/HMX 共晶。

### 2.4 CL-20、HMX 在硝酸酯黏合剂体系中溶解前后的晶型变化

硝胺类炸药在有偶极距的溶剂中发生溶解过程中会发生晶型转变。单质炸药在黏合剂体系中具有一定的溶解性，因此，在溶解过程中有发生晶型转变的可能性。为了探究 HMX、CL-20 与黏合剂体系是否在溶解过程中发生了转晶，开展了 CL-20、HMX 分别在黏合剂体系下重结晶后的 FTIR、SEM 测试，结果如图 7 和图 8 所示。

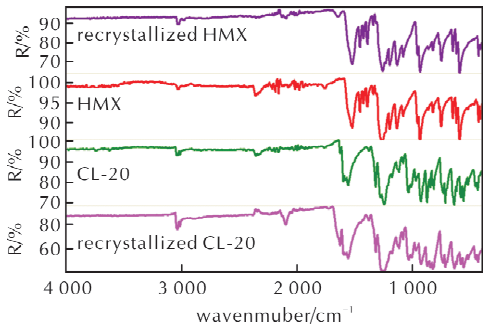
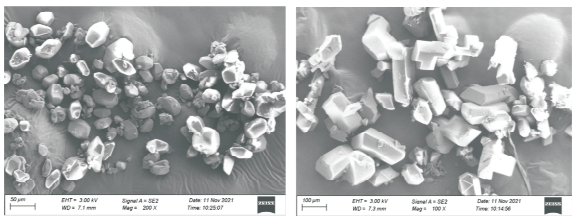



**图 7 重结晶前后 CL-20、HMX 的 FTIR 谱图**

Fig. 7 FTIR spectra of recrystallized CL-20 and HMX

从图 7 可见，在 740 $cm^{-1}$ 左右出现了 ε-CL-20 特有的中等强度的四重峰，说明其晶型未发生改变。HMX 析出物和 HMX 原始样品的 FTIR 图谱一致，说明其晶型未发生改变。



(a) CL-20 (b) HMX

**图 8 重结晶后 CL-20、HMX 的 SEM 图**

Fig. 8 SEM images of recrystallized CL-20 and HMX

从图 8 可见，CL-20 和 HMX 在黏合剂体系中重结晶后获得的晶体形貌与图 1 一致，说明 CL-20 和 HMX 均未发生晶型的改变。

由上述试验现象预测出，CL-20 和 HMX 在黏合剂体系下发生部分溶解。由于溶解度较小，两种炸药的晶体状态未受到溶剂体系影响。但是，可能由于在温度、溶解度、分子作用力等条件因素诱导下，两种炸药发生了晶体转变从而形成了共晶。

## 3 结　论

(1)采用溶剂法制备了 CL-20/HMX 共晶，经 SEM、DSC、XRD 检测证明制备的晶体为 CL-20 与 HMX 的共晶产物。将推进剂加速老化试验过程中形成的结晶体与制备晶体进行了对比分析，发现结晶体为 CL/HMX 共晶，表明在特定条件下 CL-20 与 HMX 会发生共晶现象。

(2)对 CL-20 和 HMX 在黏合剂体系中发生重结晶是否为共晶产物进行了验证。通过对比两种炸药的重结晶产物与原始炸药的测试结果发现，CL-20 和 HMX 未受到黏合剂的影响发生晶型转变。根据研究结果预测出 CL-20、HMX 在黏合剂体系下“溶解-共晶”的过程，为揭示 CL-20 和 HMX 共晶形成机理提供基础支撑。

**参考文献：**


[1] AGRAWAL J P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5):316.

[2] 周晓杨，石俊涛，庞爱民，等. 含 CL-20 的固体推进剂研究现状[J]. 固体火箭技术，2017，40(4):443-447.
ZHOU Xiao-yang, SHI Jun-tao, PANG Ai-min, et al. Research status of solid propellant containing CL-20[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(4):443-447.

[3] LIU N, DUAN B, LU X, et al. Preparation of CL-20/TFAZ cocrystals under aqueous condition: balancing high performanceand low sensitivity[J]. *Crystengcomm*, 2019, 21(47):7271-7279.

[4] DING LI, ZHAO FENG-QI, PAN Qing, et al. Research on the thermal decomposition behavior of NEPE propellant containing CL-20[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 121:121-127.

[5] ZHANG C Y. On the energy & safety contradiction of energeticmaterials and the strategy for developing lowsensitive highenergeticmaterials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2018, 26(1):2-10.

[6] SIEGFRIED E, KLAUS M. About the burning behavior and other properties of smoke reduced composite based on AP/CL-20/GAP[C]// 32nd International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 2001:1-18.

[7] WEISER V, ELENREICH N, ECKL W, et al. Abbrandverhalten von CL-20/GAP and HMX/GAP festreib-stoffen[C]// Proceedings of 31th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 2001:1-6.

[8] 武宗凯，栗磊，张福勇，等. CL-20/HMX 共晶含能材料研究进展[J]. 科学技术与工程，2021，21(35)：14883-14891.
WU Zong-kai, LI Lei, ZHANG Fu-yong, et al. Research progress abroad of CL-20/HMX cocrystal energetic materials[J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, 21(35):14882-14891.

[9] 涂志琼，李吉祯，付小龙，等. CL-20 与 HMX 共晶技术国内外研究进展[J]. 兵器装备工程学报，2022，43(2):145-150.
TU Zhi-qiong, LI Ji-zhen, FU Xiao-long, et al. Research progress abroad of CL-20/HMX cocrystal technology [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2022, 43(2):145-150.

[10] 李丽，尹婷，武波，等. 基于溶剂/非溶剂法的微通道结晶制备 CL-20/HMX 共晶[J]. 含能材料，2021，29(1):62-69.
LI Li, YIN Ting, WU Bo, et al. Preparation of CL-20/HMX Co-crystal bymicrochannel crystallization based on solvent/non-solvent method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2021, 29(1):62-69.

[11] 任晓婷，卢艳华，陆志猛，等. 超细 CL-20/HMX 共晶的制备、表征及其与推进剂组分的相容性[J]. 含能材料，2020，28(2):137-144.
REN Xiao-ting, LU Yan-hua, LU Zhi-meng, etal. Preparation characterization of ultrafine CL-20/HMX cocrystal explosive and its compatibility with the components of propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020 28(2):137-144.

[12] DIRK H, THOMAS M K. High-precision density measurements of energetic materials for quality assessment[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46: 413-427.

[13] HOLTZ E V, ORNELLAS D, FOLTZ F M, et al. The solubility of ε-CL-20 in selected material[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(4): 206-212.

[14] 曹榕，赵程远，彭松，等. GAP-NG-BTTN 黏合剂中 CL-20 和 HMX“溶解-共晶”机理研究[J]. 固体火箭技术，2020，43(2):154-160.
CAO Rong, ZHAO Cheng-yuan, PENG Song, et al. Dissolution and cocrystallization of CL-20and HMX in GAP-NG-BTTN binder [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(2):154-160.

[15] 潘文达. 溶解度参数与改性双基推进剂的晶析问题[J]. 火炸药学报(原火炸药)，1984，7(5):27-32.

[16] 马新刚，白杰. CL-20 在高能黏合剂体系中的溶解度及转晶研究[C]// 2006 年火炸药新技术研讨会. 北京：中国兵工学会，2006:367-370.

[17] GHOSH, MRINAL, SIKDER, et al. Studies on CL-20/HMX (2∶1) cocrystal: A new preparation method and structural and thermokinetic analysis [J]. *Crystal Growth & Desigh*, 2018, 18(7):3781-3793.

[18] LIU Yi, RUI Jin-gou, ZHANG Shu-hai , et al. Effect of solvent mixture on the formation of CL-20/HMX co-crystal explosives [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26(1):8-8.

[19] BAO L, LV P, FEI T, et al. Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/benzaldehydecocrystal [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1215:128267.