

文章编号:1006-9941(2021)12-1168-08

花球状 LLM-105 晶体的构筑及性能

周小清¹,单军辉^{1,2},陈东¹,郝世龙¹,李洪珍¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 300511)

摘要: 为了研究晶体形态对炸药物化性能、应用方式和应用效果的影响,采用溶剂-非溶剂结晶法,分别以二甲亚砜(DMSO)为溶剂、乙酸乙酯为非溶剂、1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐(EmimOAc)为结晶助剂,制备得到花球状2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)晶体。EmimOAc的添加显著增强了LLM-105在DMSO中的溶解度,改变了LLM-105晶体生长方式和结构形态,对晶型无影响。热分析测试结果表明:花球状LLM-105晶体有两个明显的分解峰温,分别为347.3~350.5℃和356.7~360.4℃。采用GJB-772A-1997方法601.2测试了花球状LLM-105晶体的撞击感度,采用冲击片雷管起爆测试方法测试了花球状LLM-105晶体的冲击片起爆感度,结果表明:花球状LLM-105晶体的撞击感度与亚微米晶体相当,显著低于针状晶体;冲击片起爆电压低于亚微米晶体。

关键词: 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105);晶体形态;花球状晶体;离子液体;感度

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021136

1 引言

炸药晶体形态(包括晶体形貌、颗粒大小及分布、聚集结构等)不仅影响其物化性能,而且对安全、力学、爆轰等应用性能产生重要影响,进而决定其在武器中的应用方式和应用效果^[1-9]。相比于微米块体材料,超细含能材料(晶体尺寸低于10 μm)因其尺寸小和高比表面积特性,具有燃烧性能更好、爆轰能量释放更完全、反应传播临界直径更小、机械感度和冲击波感度更低等特点,使其在提升武器系统的性能方面具有越来越广阔的应用前景。例如,纳米六硝基萘(HNS)^[10]在高压短脉冲飞片冲击下有更好的起爆性能;超细黑索今(RDX)^[11]的临界传爆直径大幅度降低,可用于爆炸逻辑网络;超细高氯酸铵(AP)^[12]具有更快的燃烧性能,可用于高燃速推进剂;纳米奥克托

今(HMX)^[13]添加于压装PBX可明显提高抗拉、抗压强度,改善蠕变性能。然而,由于超细含能材料的比表面积高,力学稳定性较差,在使用和长期贮存时容易发生团聚和长大。因此,探索获得比表面积高且结构稳定的含能晶体颗粒是目前炸药研究的一个热点。仿生结构材料因其特殊的微观结构而具有优异的力学性能,受到材料界的广泛关注。黄兵等^[14]采用模板法,以2,6-二甲氧基-3,5-二硝基吡嗪(DMDP)为前驱体,得到树枝状微纳多级结构的2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ)。高寒等^[15]采用聚合物诱导的溶剂反溶剂法制备了3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DAAF)的球形多级结构晶体。这两种材料结构稳定,比表面积高,但作者没有报道其起爆性能。当前关于含能材料晶体的微结构调控及其性能研究非常少,后续需要更多的研究。

新型低感高能炸药2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)晶体密度大(1.913 g·cm⁻³),能量高,分解温度高(347℃),耐热性能优异,对撞击、火花、摩擦和冲击波刺激钝感,且在宽温度范围内有很好的起爆性能,在耐热炸药和钝感炸药中有广阔的应用前景^[16-20]。为充分利用LLM-105的优异性能和超细结构特性,国内外有较多关于亚微米及

收稿日期:2021-05-28;修回日期:2021-08-27

网络出版日期:2021-10-21

基金项目:国家自然科学基金资助(11672273, 22175158)

作者简介:周小清(1977-),女,副研究员,主要从事含能材料晶体制备与性能研究。e-mail:zhouxq@caep.cn

通信联系人:李洪珍(1971-),女,研究员,主要从事含能材料晶体制备与性能研究。e-mail:Hongzhenli@caep.cn

引用本文:周小清,单军辉,陈东,等.花球状LLM-105晶体的构筑及性能[J].含能材料,2021,29(12):1168-1175.

ZHOU Xiao-qing, SHAN Jun-hui, CHEN Dong, et al. Fabrication and Performance of Flower Spherical LLM-105 Crystals[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(12):1168-1175.

纳米 LLM-105 炸药的制备研究。李媛^[21]、张娟^[22]和 C. W. An^[23]等采用喷射结晶法制备了亚微米 LLM-105 颗粒;黄川等^[24]采用电喷雾沉淀法制备了 LLM-105 亚微米球;杨光成等^[25]利用蒸汽自组装方法制备了 LLM-105 单分子纳米片。然而,正如所有超细炸药一样,超细 LLM-105 颗粒分散性差且容易发生团聚和长大;再者,由于 LLM-105 分子本身强的氢键作用,在普通有机溶剂中溶解度低甚至难溶,给颗粒和形貌等结晶调控研究带来极大困难,目前为止只有少数溶剂用于其结晶研究,且晶形改善效果有限^[26-30]。周小清等^[31]利用晶形修饰技术,采用聚合物为晶形修饰剂,获得了球形 LLM-105 晶体,显著改善了 LLM-105 的晶体形貌,为 LLM-105 及其他炸药晶体改性研究提供了一种新的思路。开发有效的炸药晶形修饰剂具有广阔的发展空间但同时也是炸药结晶领域的重大挑战。

本研究基于 LLM-105 的结晶热力学^[32]和前期研究结果,采用溶剂-非溶剂结晶法,以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,乙酸乙酯为非溶剂,通过筛选和设计,以 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐(EmimOAc)离子液体作为增溶剂和晶形修饰剂,制备得到花球状 LLM-105 晶体,研究了其热性能、机械感度和冲击片起爆感度,为其后续应用提供了指导,也为 LLM-105 晶体的形貌和结构调控提供了新方法。

2 实验部分

2.1 试剂

试剂:LLM-105 原料,纯度>98%,中国工程物理研究院化工材料研究所提供;二甲基亚砜(DMSO),分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;乙酸乙酯,分析纯,成都市联合化工试剂研究所;1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐(EmimOAc),分析纯,百灵威科技有限公司。

2.2 实验方法

(1)溶解度测定:采用 CrystalSCAN 多通道结晶仪,采用浊度法分析测定溶解度。EmimOAc 与 DMSO 的摩尔比(n)分别为 0, 0.1, 0.2, 0.3 和 0.4 时,测试了 LLM-105 在 DMSO 及 DMSO 与 EmimOAc 混合溶液中的溶解度。设定升温速率为 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 搅拌速率为 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。随着温度升高,浊度降低,当浊度降至最低且再无变化时,此时的 LLM-105 浓度为对应温度的溶解度值。为保证实验准确性,每组进行平行实验三次,取其平均值为溶解度值。

(2)LLM-105 结晶实验:将 LLM-105 溶于 DMSO 中,然后加入一定量的 EmimOAc,充分搅拌,得到 LLM-105 饱和溶液,在一定结晶温度和搅拌速度下,滴加乙酸乙酯,析出沉淀,过滤,洗涤,80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥,得到 LLM-105 晶体。LLM-105 初始浓度为 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 乙酸乙酯与 DMSO 的体积比为 3:1,搅拌速度为 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,非溶剂滴加速度为 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。EmimOAc 与 DMSO 的摩尔比(n)及结晶温度如表 1 所示。

表 1 LLM-105 结晶实验条件

Table 1 The experimental conditions of LLM-105 crystallization

test	crystallization temperature / T	the molar ratio of the EmimOAc and DMSO/ n	the number of the obtained crystals
1	90 $^{\circ}\text{C}$	0	1#
2	90 $^{\circ}\text{C}$	0.1	2#
3	90 $^{\circ}\text{C}$	0.2	3#
4	90 $^{\circ}\text{C}$	0.3	4#
5	90 $^{\circ}\text{C}$	0.4	5#
6	30 $^{\circ}\text{C}$	0.2	6#
7	45 $^{\circ}\text{C}$	0.2	7#
8	60 $^{\circ}\text{C}$	0.2	8#
9	75 $^{\circ}\text{C}$	0.2	9#

2.3 表征与性能

晶体结构分析采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国, Bruker D8 Advance), Cu K α ($\lambda=1.5418\text{ \AA}$) 和红外光谱仪(FTIR, 美国, Thermo Scientific);晶体形貌分析采用扫描电镜(SEM, 德国, Sigma-HD, Zeiss);晶体粒度分析采用激光粒度仪(Malvern Mastersizer 2000);热分析采用差示扫描量热-热重联用仪(TGA/DSC2, 瑞士, METTLER TOLEO), N_2 气氛, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。EmimOAc 与 LLM-105 分子间的氢键相互作用分析采用核磁共振波谱仪(德国, Bruker AV 400), 测试添加不同量 EmimOAc 时 LLM-105 在氘代 DMSO 中的核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)。撞击感度测试按照国军标 GJB-772A-1997 方法 601.2 进行。测试条件:落锤 (5.000 ± 0.005) kg, 样品 (30 ± 0.5) mg, 温度 25~30 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 RH% $\leq 80\%$, 感度值用爆炸 50% 的落锤高度 (H_{50}) 表示。

冲击片起爆感度测试采用冲击片雷管起爆测试方法,具体按照文献[21]方法执行。起爆感度用引发炸药发生 50% 爆炸概率的起爆电压和起爆电流值表示。

3 结果与讨论

3.1 晶体构筑

3.1.1 EmimOAc对LLM-105溶解性能的影响

EmimOAc对LLM-105溶解性能的影响如图1所示。图1显示,当 $n=0$ 时,68℃的DMSO中溶解LLM-105的浓度仅为 $0.055\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,在室温下更低,因此难以在常温下用DMSO进行LLM-105的结晶研究。EmimOAc的加入显著提高了LLM-105的溶解性能,而且溶解LLM-105的浓度随EmimOAc含量和温度的增加而增大。当 n 由0增大到0.4时,LLM-105的溶解性能显著增加,在68℃时溶解LLM-105的浓度由 $0.055\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 增大到 $0.080\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶解性能增加了45%以上,用于结晶实验会显著减少结晶溶剂,大大降低结晶成本。

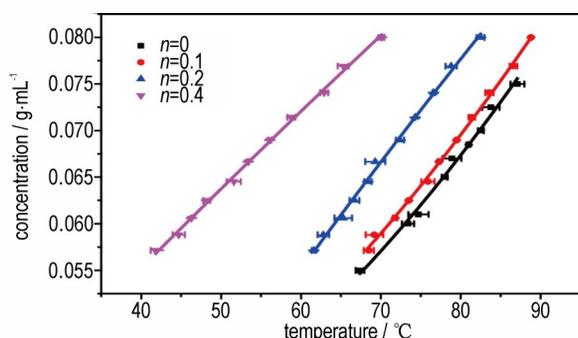


图1 EmimOAc添加量对LLM-105溶解性能的影响, n 为EmimOAc与DMSO的摩尔比

Fig.1 Effect of EmimOAc content on the solubility of LLM-105 (n is the molar ratio of the EmimOAc and DMSO)

为研究EmimOAc对LLM-105增溶的原因,采用 ^1H NMR光谱研究了EmimOAc与LLM-105分子间的氢键相互作用,结果如图2所示。由图2可以看出,添加EmimOAc前,LLM-105分子中 NH_2 基团上两个氢原子的化学环境不同,在 ^1H NMR光谱中存在9.04和8.80两种不同的化学位移。添加EmimOAc后,LLM-105分子中的 NH_2 基团上氢原子的化学位移发生明显变化,表明EmimOAc的添加改变了LLM-105分子中的氢键,可能导致LLM-105增溶。

3.1.2 EmimOAc对LLM-105形貌的影响

保持LLM-105的初始浓度、乙酸乙酯与DMSO的体积比、搅拌速度、非溶剂滴加速度、结晶温度等结晶条件不变,加入不同量EmimOAc可得到LLM-105的不同晶体1#~5#,其扫描电镜图和粒度分布图如图3、图4所示。

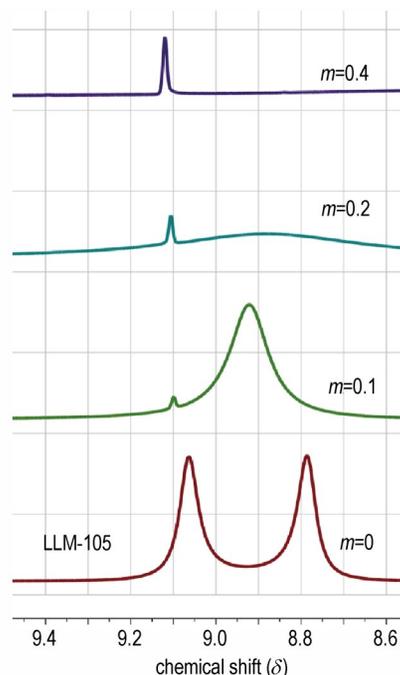


图2 EmimOAc添加量对LLM-105的 ^1H NMR的影响(m 为EmimOAc与LLM-105的摩尔比)

Fig.2 Effect of EmimOAc content on ^1H NMR of LLM-105 (m is the molar ratio of the EmimOAc and LLM-105)

由图3可以看出,无离子液体时LLM-105晶体为长针状(图3a、1#),加入离子液体后形成了花球状晶体(图3b~e, 2#~5#),其放大图像可见这些花球状晶体是由针状晶体聚集组装而成。当离子液体添加量少时($n=0.1$),花球状晶体中的针尖较细,当离子液体添加量多时($n=0.2\sim 0.4$)时,针尖较粗。从图4可以看出,当离子液体的添加量少时($n=0.1$),所得LLM-105晶体的粒度分布较宽,平均粒度为 $32\ \mu\text{m}$ 。当离子液体添加量多时($n=0.2\sim 0.4$),所得LLM-105晶体的粒度分布较窄,且平均粒度均为 $44\ \mu\text{m}$ 。其原因可能是:随着离子液体的增加,溶液粘度增大,晶体成核较慢,数量较少,晶体生长较大。可见,一定范围内的离子液体用量对LLM-105晶体颗粒的形貌影响不大,对颗粒的粒度有一定影响。该结果表明,EmimOAc离子液体的加入改变了LLM-105晶体的生长方式和聚集形态,实现了针状晶体按照以核为中心的放射状组装方式,从而形成花球状结构晶体。

为进一步优化实验条件,保持合适的溶液粘度,选取 $n=0.2$,LLM-105的初始浓度、乙酸乙酯与DMSO的体积比、搅拌速度、非溶剂滴加速度等实验条件不变,不同的结晶温度可得到LLM-105的不同晶体3#,6#~9#,其扫描电镜图和粒度分布图如图5、6所示。

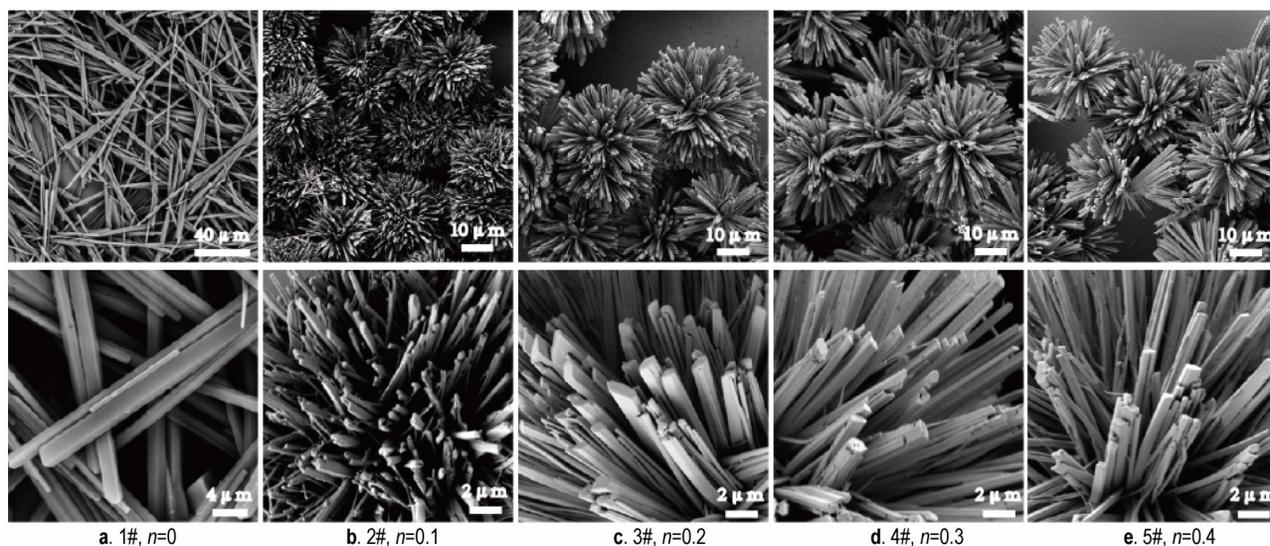


图3 不同EmimOAc添加量所得LLM-105晶体的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of LLM-105 crystals obtained with different amounts of EmimOAc

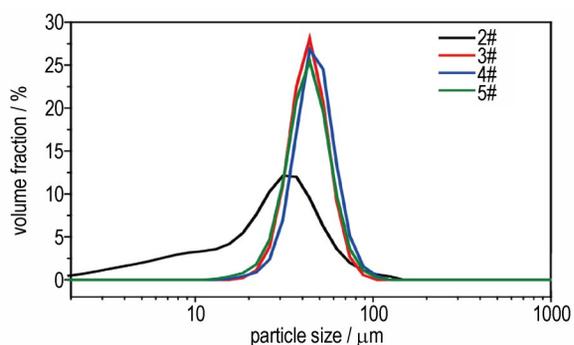


图4 加入不同量EmimOAc所获得的LLM-105晶体的粒度分布图

Fig.4 The particle size distribution of LLM-105 crystals obtained with different amounts of EmimOAc

由图5可以看出,只要有离子液体存在,均可形成花球状晶体(图5a~e,6#~9#,3#),结晶温度对花球状LLM-105晶体结构形貌影响不大。这些花球状晶体是由针状晶体聚集组装而成,温度越高,针状晶体越粗。由图6可以看出,结晶温度会影响花球状晶体的粒度,当结晶温度为30℃和45℃时,所得LLM-105晶体的粒度分布较宽,平均粒度为33 μm;当结晶温度为60℃时,所得LLM-105晶体的粒度分布较窄,平均粒度为36 μm;当结晶温度为75℃和90℃时,所得LLM-105晶体的粒度分布较窄,平均粒度为44 μm。其原因可能是,随着温度的升高,过饱和度降低,成核

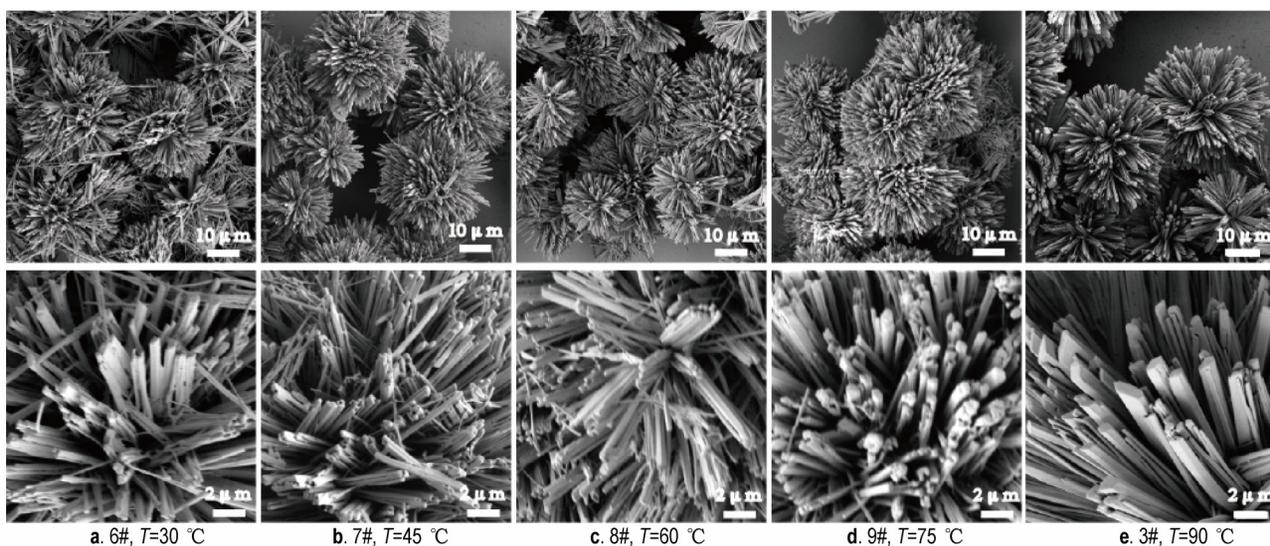


图5 不同结晶温度获得的LLM-105晶体的扫描电镜图

Fig.5 SEM images of LLM-105 crystals obtained at different crystallization temperatures

数量变少,因此颗粒更大,小颗粒晶体更少,晶体粒度分布更窄。

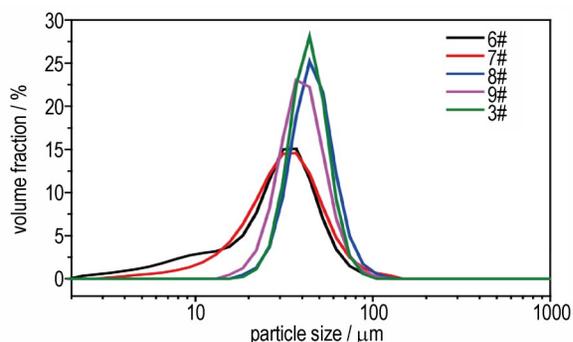


图6 不同结晶温度获得的LLM-105晶体样品的粒度分布图

Fig.6 Particle size distribution of LLM-105 crystals obtained at different crystallization temperatures

3.1.3 结构表征

图7为1#~9#晶体样品的X射线粉末衍射图谱,其主要衍射峰位置与模拟衍射峰的位置完全一致,只是针状晶体与花球状晶体在 2θ 为 12.1° , 22.2° 和 28.4° 处的衍射峰强度明显不同,这些峰分别指派为(011),(012),和(14-1)晶面,表明不同晶面的相对显露面积不同。对于长针状晶体来说,(14-1)晶面的衍射峰强度比模拟的衍射峰强度明显降低,而(011)和(012)晶面的衍射峰强度比模拟的衍射峰强度显著增加。长针状晶体的最强峰为(012)晶面,而其它花球状晶体的最强峰为(14-1)晶面。该结果表明离子液体只是改变了LLM-105晶体的生长方式和聚集结构形态,并没有导致晶型的改变。

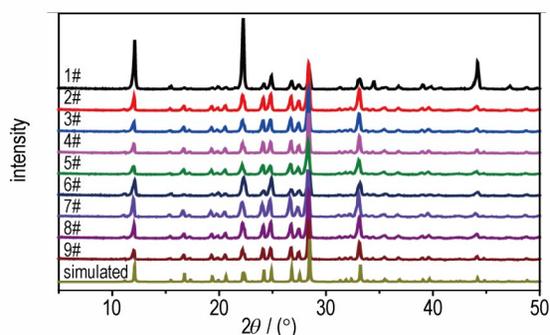


图7 LLM-105不同形貌晶体的XRD图

Fig.7 XRD patterns of LLM-105 crystals with different morphologies

图8为1#~9#晶体样品的FT-IR图。由图8可以看出,所有LLM-105晶体在 $1489\sim 1642\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的一 NO_2 特征吸收峰和 $3229\sim 3433\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的一 NH_2 特征吸收峰,及指纹区的特征吸收峰均

相同。FT-IR光谱结果进一步确认了离子液体仅诱导了LLM-105的晶体形态变化,未导致晶型的变化,也未进入LLM-105晶体结构。

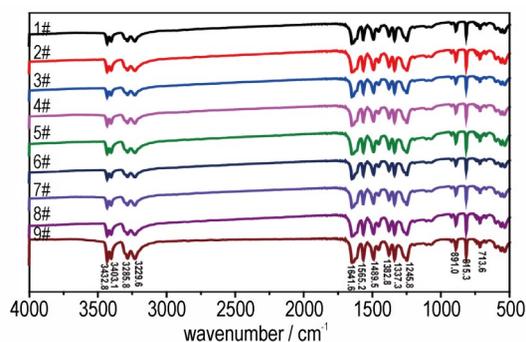


图8 不同形貌LLM-105晶体的FT-IR图

Fig.8 FT-IR images of LLM-105 crystals with different morphologies

3.2 性能分析

3.2.1 热性能

图9和图10分别为1#~9#晶体样品的DSC曲线和TG曲线。由图9可以看出,所有样品都有两个明显的分解峰温。针状晶体(1#)的分解峰温分别为 351.3°C 和 361.5°C ,花球状晶体(2#~9#)的两个分解

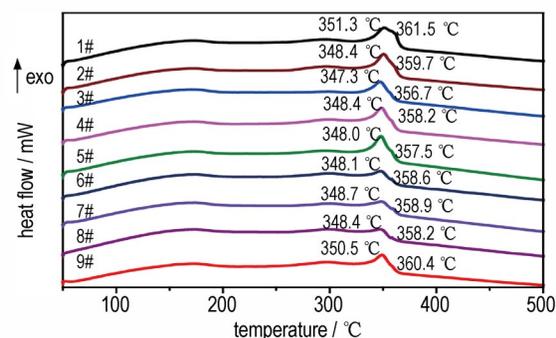


图9 1#~9#晶体样品的DSC曲线

Fig.9 DSC curves of LLM-105 crystal samples 1#-9#

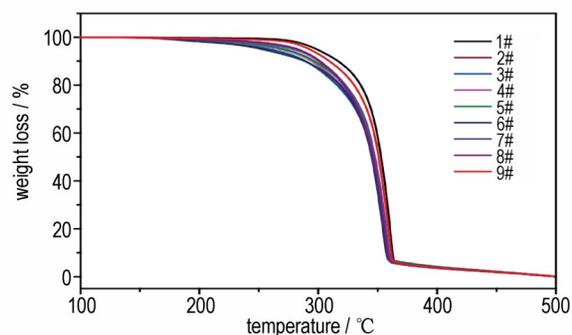


图10 1#~9#晶体样品的和TG曲线

Fig.10 TG curves of LLM-105 crystal samples 1#-9#

峰温分别为 347.3~350.5 °C 和 356.7~360.4 °C, 稍低于针状晶体。与文献[21]中亚微米 LLM-105 的两个分解峰温(343.7 °C 和 356.9 °C)相比, 3#花球状 LLM-105 晶体的两个分解峰温(347.3 °C 和 356.7 °C)与亚微米 LLM-105 的两个分解峰温相当, 其它花球状晶体的分解峰温稍高于亚微米 LLM-105 的分解峰温。由图 10 可以看出, 在相同的失重率下, 花球状晶体的失重温度明显低于针状晶体。例如, 在失重 20% 时, 针状晶体的失重温度为 335.8 °C, 花球状晶体的失重温度范围为 315.2~330.5 °C, 其中, 3#花球状晶体的失重温度为 315.2 °C, 9#花球状晶体的失重温度为 330.5 °C。比针状晶体低约 5~20 °C。DSC 和 TG 测试结果表明, 花球状晶体比针状晶体更易分解, 这是由于花球状晶体是由许多细小的针状晶体组装而成的, 而这些细小针状晶体比未组装的针状晶体(1#)颗粒更小, 具有更高的比表面能, 因此花球状晶体更容易被热刺激。

3.2.2 安全性能

选取分解峰温最低的 3#花球状晶体(347.3 °C 和 356.7 °C)和分解峰温最高的 9#花球状晶体(350.5 °C 和 360.4 °C)进行安全性能分析。分别测试了 3#、9#花球状晶体与针状晶体(1#)的撞击感度, 及以 3#、9#花球状晶体为基的高聚物粘结炸药(PBX)的冲击片起爆感度, 结果如表 2 所示。从表 2 可知, 两种花球状 LLM-105 晶体的特性落高(H_{50})比针状晶体提高了 22 cm 以上, 撞击感度明显降低, 与亚微米 LLM-105 相当; 其冲击片起爆电压远低于亚微米 LLM-105 的起爆电压, 起爆电流略低于亚微米 LLM-105, 表明花球状 LLM-105 晶体比亚微米晶体更容易起爆, 具有很好的起爆性能, 在始发药中有潜在应用前景。

表 2 不同形貌 LLM-105 晶体的感度测试结果

Table 2 Sensitivity test results of LLM-105 crystals with different crystal morphologies

sample	H_{50} / cm	detonation voltage/kV	detonation current/kA
1#	76	-	-
3#	104	-	-
9#	98	-	-
submicron LLM-105 ^[22]	102	-	-
PBX based on 3# crystal	-	2.14	2.94
PBX based on 9# crystal	-	2.25	3.10
PBX based on submicron LLM-105 ^[22]	-	4.41	3.11

4 结论

(1)采用溶剂-非溶剂结晶法, 分别选用 DMSO 和乙酸乙酯作为溶剂和非溶剂, 得到长针状 LLM-105 晶体; 添加 EmimOAc 离子液体作为结晶助剂, 制备得到花球状 LLM-105 晶体。EmimOAc 不仅显著增强了 LLM-105 在 DMSO 中的溶解度, 而且改变了 LLM-105 晶体生长方式和结构形态, 兼具增溶剂和晶体形态调控剂双重作用。

(2)花球状 LLM-105 晶体的热安定性稍低于长针状晶体, 与亚微米 LLM-105 晶体相当; 撞击感度与亚微米晶体相当, 显著低于长针状晶体; 冲击片起爆电压低于亚微米晶体, 具有更好的起爆性能。表明花球状 LLM-105 晶体具有亚微米炸药机械感度低和对冲击片冲击敏感的特性, 在始发药有潜在应用前景。

(3)本研究结果为 LLM-105 晶体形态调控提供了新思路, 还需进一步研究在离子液体作用下的 LLM-105 结晶机理, 以便为其它炸药的晶体形态设计与调控提供指导。

参考文献:

- [1] 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 explosive crystal characteristics [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28 (9) : 874-888.
- [2] Li H Z, Zhou X Q, Xu R, et al. Anomalous sensitivity related to crystal characteristics of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazing-1-oxide (LLM-105) [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3-4): 178-185.
- [3] Zhang C, Ji C, Li H, et al. Occupancy model for predicting the crystal morphologies influenced by solvents and temperature, and its application to nitroamine explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(1): 282-290.
- [4] Kumar R, Soni P, Siril P F. Engineering the morphology and particle size of high energetic compounds using drop-by-drop and drop-to-drop solvent-antisolvent interaction methods [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(3): 5424-5433.
- [5] Yang Z, Gong F, He G, et al. Perfect energetic crystals with improved performances obtained by thermally metastable interfacial self-assembly of corresponding nanocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(3): 1657-1665.
- [6] Bondarchuk S V. Significance of crystal habit sphericity in the determination of the impact sensitivity of bistetrazole-based energetic salts [J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20: 5718-5725.
- [7] Wang Y, Xin L X, Chen, S, et al. Preparation and characterization of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) with reduced sensitivity [J]. *Materials*, 2017, 10(8): 974-982.
- [8] Kim K, Kim K J. Quantitative study on crystal defects using the

- relationship between crystallization parameters and thermal analysis [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(9): 5021–5028.
- [9] Wang Y, Song X, Song D, et al. Mechanism investigation for remarkable decreases in sensitivities from micron to nano nitroamine [J]. *Nanomater Nanotechnol*, 2016, 6: 184798041666367.
- [10] 宋小兰, 王毅, 刘丽霞, 等. 机械球磨法制备纳米 HNS 及其热分解性能 [J]. 含能材料, 2016, 24(12): 1188–1192.
SONG Xiao-lan, WANG Yi, LIU Li-xia, et al. Thermal decomposition performance of nano HNS fabricated by mechanical milling method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(12): 1188–1192.
- [11] 谯志强. 不同晶体形貌的超细 RDX 制备技术和性能研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2005.
QIAO Zhi-qiang. Study of preparation of different crystal shape fine particle size RDX [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2005.
- [12] 万雪杰, 郭效德, 欧阳刚, 等. AP 超细球形粒子的制备与表征 [J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 51–55.
WAN Xue-jie, GUO Xiao-de, OU Yang-gang, et al. Preparation and characterization of ultra-fine spherical AP particles [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1): 51–55.
- [13] 靳承苏, 肖磊, 王庆华, 等. 微/纳米 HMX 颗粒级配对 PBX 性能的影响 [J]. 含能材料, 2017, 25(11): 913–919.
JIN Cheng-su, XIAO Lei, WANG Qing-hua, et al. Effects of nano/micrometer HMX particle gradation on PBX properties [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(11): 913–919.
- [14] Huang B, Cao M H, Cheng B B, et al. Self-assembly of 2D nanosheets into 3D dendrites based on the organic small molecule ANPZ and their size-dependent thermal properties [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12: 3418–3425.
- [15] Gao H, Yao X L, Huang M, et al. The facile fabrication and formation mechanism of self-assembled spherical 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan (DAAF) hierarchical structures [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21: 6136–6144.
- [16] Stavrou E, Manaa M R, Zaugg J M, et al. The high pressure structure and equation of state of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) up to 20 GPa: X-ray diffraction measurements and first principles molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2015, 143: 144506.
- [17] Tarver C M, Urtiew P A, Tran T D. Sensitivity of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2005, 23: 183–203.
- [18] 刘永刚, 黄忠, 余雪江, 等. 新型钝感含能材料 LLM-105 的研究进展 [J]. 爆炸与冲击, 2004, 24(5): 466–468.
LIU Yong-gang, HUANG Zhong, YU Xue-jiang, et al. Progress of research of new insensitive energetic material LLM-105 [J]. *Explosion and Shock*, 2004, 24(5): 466–468.
- [19] Li N, Zhao F Q, Xuan C L, et al. Thermochemical properties of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide in dimethyl sulfoxide and N-methyl pyrrolidone [J]. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2017, 127: 2511–2516.
- [20] Pagoria P, Zhang M, Zuckerman N, et al. Synthetic studies of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) from discovery to multi-kilogram scale [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42: 1–14.
- [21] 李媛, 黄凤臣, 王友兵, 等. 细颗粒 LLM-105 的制备及粒度控制技术研究 [J]. 火工品, 2017, 1: 34–37.
LI Yuan, HUANG Feng-chen, WANG You-bing, et al. Preparation and research on particle size control of LLM-105 [J]. *Initiators & Pyrotechnics (Huo Gong Pin)*, 2017, 1: 34–37.
- [22] Zhang J, Wu P, Yang Z J, et al. Preparation and properties of submicrometer-sized LLM-105 via spray-crystallization method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 653–657.
- [23] An C W, Li H Q, Geng X H, et al. Preparation and properties of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide-based nanocomposites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38: 172–175.
- [24] Huang C, Liu J H, Ding L, et al. Facile fabrication of nanoparticles stacked 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) sub-microspheres via electrospray deposition [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42: 1–7.
- [25] Yang G C, Hu H L, Zhou Y, et al. Synthesis of one-molecule-thick-single-crystalline nanosheets of energetic material for high-sensitive force sensor [J]. *Sci. Rep.*, 2012, 2: 698–704.
- [26] 李海波, 程碧波, 刘世俊, 等. LLM-105 重结晶与性能研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(6): 686–688.
LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LIU Shi-jun, et al. Recrystallization and properties of LLM-105 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 686–688.
- [27] Chen J, Qiao Z Q, Wang L, et al. Fabrication of rectangular 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide microtubes [J]. *Materials Letter*, 2011, 65(6): 1018–1021.
- [28] 徐容, 廖龙渝, 王述存, 等. 重结晶方法对 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡嗪-1-氧化物晶体特性及性能影响 [J]. 兵工学报, 2015, 36(11): 2109–2103.
XU Rong, LIAO Long-yu, WANG Shu-cun, et al. Influence of recrystallization method on crystal properties and performance of LLM-105 [J]. *Acta Armamentarii*, 2015, 36(11): 2109–2103.
- [29] 庄小博, 黄兵, 高冰, 等. 纳米 LLM-105 自组制备矩形微米棒 [J]. 含能材料, 2016, 24(5): 433–438.
ZHUANG Xiao-bo, HUANG Bing, GAO Bing, et al. Preparation of rectangular micro-rods by nano-LLM-105 self-assembly [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(5): 433–438.
- [30] 蒲柳, 徐金江, 宋功保, 等. [Bmim]BF₄ 及 [Bmim]CF₃SO₃ 中不同形貌 LLM-105 晶体的制备及表征 [J]. 含能材料, 2015, 23(8): 720–726.
PU Liu, XU Jin-jiang, SONG Gong-bao, et al. Preparation and characterization of LLM-105 crystals with different morphology in the ionic liquid [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 720–726.
- [31] Zhou X Q, Zhang Q, Xu R, et al. A Novel spherulitic self-assembly strategy for organic explosives: Modifying the hydrogen bonds by polymeric additives in emulsion crystallization [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2417–2423.
- [32] Bu R P, Zhou X Q, Huang Q, et al. Measurement, correlation and thermodynamics of solubility of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) in eight solvents [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42: 1347–1351.

Fabrication and Performance of Flower Spherical LLM-105 Crystals

ZHOU Xiao-qing¹, SHAN Jun-hui^{1,2}, CHEN Dong¹, HAO Shi-long¹, LI Hong-zhen¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan China; 2. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 300511, China)

Abstract: The crystal habit of explosives significantly affects their physicochemical properties, application mode and effect. A novel strategy to fabricate the flower spherical 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) crystals based on solvent-antisolvent method was developed by introducing 1-ethyl-3-methylimidazole acetate (EmimOAc) ionic liquid as the additives, DMSO as the solvent and ethyl acetate as the antisolvent. The results show that the EmimOAc ionic liquid is a crucial factor to modify the crystal morphology of LLM-105. Long needle-like LLM-105 crystals were produced in the absence of EmimOAc. In contrast, flower spherical LLM-105 crystals were obtained in the presence of EmimOAc. In addition, the EmimOAc significantly enhanced the solubility of LLM-105 in DMSO. Meanwhile, ¹H NMR experiments were conducted to understand the intermolecular hydrogen bonds between LLM-105 and the ionic liquid molecules. Furthermore, the flower spherical LLM-105 crystals exhibit excellent thermal stability and safety properties. The DSC/TG results show that the thermal stability of the flower spherical crystals is comparable to that of the long needle crystals. The impact sensitivity was tested according to GJB-772A-1997 method, while the impulse initiation voltage was tested by slapper detonator. Results indicate that for the flower spherical crystal, the characteristic drop height is 22 cm higher than that of the needle crystal, and the impact sensitivity is significantly lower than that of the needle crystal but equivalent to that of the submicron crystal. The impulse initiation voltage of the flower spherical crystals is lower than that of submicron crystals, suggesting that the flower spherical crystals have better initiation performance and high potential for application in primary explosives. This ionic liquid induced crystallization provides a new idea for tuning the crystal habit of LLM-105, as well as a new method for modifying the crystal habits of other organic explosive crystals.

Key words: LLM-105; crystal habit; flower spherical crystals; ionic liquid; sensitivity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021136

(责编:王馨逸)