

文章编号: 1006-9941(2017)06-0479-07

LLM-105 在二甲基亚砷中的结晶介稳区研究

布汝朋¹, 周小清², 李洪珍², 于雁武¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 太原 030051; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川, 绵阳 621999)

摘要: 为改善 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)的晶体形貌,控制 LLM-105 的晶体粒度,利用 CrystalSCAN 多通道结晶仪,采用浊度法测定了 LLM-105 在二甲基亚砷(DMSO)中的介稳区宽度。研究了初始浓度、搅拌速率和降温速率对介稳区宽度的影响。根据经典成核理论,计算了受降温速率影响的成核级数。结果表明,在降温结晶过程中,LLM-105 在 DMSO 中的介稳区宽度随初始浓度、搅拌速度的增加而变窄,随着降温速率的增加而变宽。得到的最佳结晶条件为:初始浓度 $0.0700 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 搅拌速率 $390 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 降温速率 $1.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当初始浓度从 $0.0670 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 增至 $0.0750 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时成核级数从 1.825 升高到 2.5747。在最佳结晶条件下,添加 2.5 g 粒度为 $4 \text{ }\mu\text{m}$ 的 LLM-105 晶种于 DMSO-LLM-105 溶液中,可获得表面光滑、形貌规则、粒度 ($60 \text{ }\mu\text{m}$) 可控的高品质 LLM-105 柱状颗粒。

关键词: 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105); 结晶; 介稳区宽度; 成核级数

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.06.006

1 引言

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)是一种新型高能钝感炸药^[1]。对撞击、火花、摩擦和冲击波刺激钝感,耐热性能优异,在钝感始发药、传爆药、主装药以及耐热抗过载炸药中有一定应用前景^[2-3]。由于合成的 LLM-105 晶体通常为长棒状或者为叉状孪晶,感度高,安全性差,粒度较小且控制困难,对压装成型、装药流散性和装药密度影响很大。因此,改善 LLM-105 的晶体形貌,控制晶体粒度大小及粒度分布,提高晶体品质对其应用具有非常重要的意义。

炸药的晶体形貌和粒度主要取决于成核及晶体生长的动力学,而成核又受结晶过程中一系列变量(如搅拌速率、初始浓度、降温速率、搅拌速率、晶种等)的影响^[4],这些变量最终影响溶液的过饱和度,而过饱和度又是控制成核速率和晶体生长速率的主要因素^[5-8]。介稳区宽度是选择结晶过饱和度的重要依据,工业上一般通过在介稳区内添加晶种来避免自发

成核从而控制晶体的粒度和形貌^[9]。因此研究不同操作变量对 LLM-105 介稳区宽度的影响指导 LLM-105 结晶具有重要的指导意义。

目前,国内外对 LLM-105 的研究主要集中在合成工艺及性能和配方研究^[10-17],而在结晶方面的研究较少。李海波等^[18]采用降温结晶法和反溶剂法得到不同形貌的 LLM-105 晶体。张娟等^[19]采用一种喷射结晶的方法得到了亚微米级的 LLM-105 晶体。蒲柳等^[20]采用离子液体为溶剂进行重结晶,得到了长棒状 LLM-105 晶体。但是目前没有公开文献报道对其介稳区宽度的研究,无法为结晶条件的选择与控制提供依据。目前,研究溶液结晶介稳特性的方法大致分为两类,第一类是直接法,比如目测法,在线粒度检测法以及 Coulter 颗粒计算法等;第二类是间接法,通过检测溶液电导率、折射率与浊度等的变化来研究晶核出现的时机,如光强分析法,分光光度法与浊度法等。但是,由于检测方法或者检测技术原因导致误差较大。测量结晶介稳区的关键是当晶核生成时能够立即检测到。CrystalSCAN 多通道结晶仪是一款四通道平行合成反应平台,配备独立的热电偶以及高精度的浊度探头,能够精确测试样品的介稳区宽度。因此,本研究利用 CrystalSCAN 多通道结晶仪,采用浊度法分析测定 LLM-105 在 DMSO 中的介稳区宽度,研究初始浓度、搅拌速率和降温速率对介稳区宽度的影响规律,以得

收稿日期: 2017-01-09; 修回日期: 2017-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助(11302199),国家自然科学基金资助(11672273)

作者简介: 布汝朋(1990-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的研究。e-mail: 18434362110@163.com

通信联系人: 李洪珍(1971-),女,研究员,主要从事含能材料的研究。e-mail: hongzhenli@caep.cn

到定量的关联式和各自的成核级数; 根据得到的结晶参数, 确定 LLM-105 在 DMSO 中加晶种操作的最佳条件, 最终获得表面光滑、颗粒大小可控的 LLM-105 规则晶体, 为 LLM-105 批量结晶条件的选择和结晶工艺设计提供理论指导。

2 方法模型

(1) Apelblat 模型

Apelblat 模型常用来分析溶解度和温度之间的关系。实验测得的溶解度数据, 利用 Apelblat 方程对溶解度实验数据进行关联^[22-24]:

$$\ln x = A + B/T + C/T \quad (1)$$

式中, A 、 B 和 C 是方程的拟合参数, 根据测得的溶解度数据利用最小二乘法拟合得到; T 为温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

对经验方程式(1)关联实验结果的准确性利用相对误差 (RD) 均方根偏差 (RMSD) 值的大小进行判定, 公式分别为:

$$\text{RD} = \frac{|x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}}|}{x_i^{\text{exp}}} \quad (2)$$

$$\text{RMSD} = \left[\frac{1}{N_i} \sum_{i=1}^{N_i} (x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}})^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

式中, N_i 为实验次数, x_i^{exp} 为实验得到的溶解度值, x_i^{cal} 为根据实验得到的溶解度与经验方程(1)关联, 通过多元线性最小二乘法拟合得到的溶解度计算值。

(2) Nyvlt 介稳区理论

结晶介稳区宽度定义为溶液的溶解度曲线和超溶

解度曲线之间的距离, 一般采用极限过冷度 (ΔT) 来表示。Nyvlt 介稳区理论^[4]常用来分析降温结晶过程中结晶成核与降温速率之间的关系, 介稳区宽度与降温速率的关系可以表示为:

$$\ln \Delta T_{\text{max}} = \frac{1-m}{m} \ln \left(\frac{dc}{dT} \right)_T - \frac{1}{m} \ln k_n + \ln v \quad (4)$$

式中, ΔT_{max} 为极限过冷度 (即介稳区宽度), $^{\circ}\text{C}$; k_n 是成核速率常数; m 为受降温速率影响的成核级数; c 为溶液初始浓度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; v 为降温速率, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。将 $\ln(\Delta T_{\text{max}})$ 与 $\ln v$ 作图可得一条直线, 直线的斜率为成核级数的倒数, 通过截距可以计算成核速率常数 k_n 。

3 实验部分

3.1 试剂与原料

LLM-105, 中国工程物理研究院化工材料研究所提供; DMSO, 天津致远化工试剂厂, 分析纯。

3.2 实验装置

CC-508 型加热制冷型循环器, 德国 Huber 公司 (精度 0.01°C)。CrystalSCAN 多通道结晶系统 (E1320, United Kingdom He., Ltd.) 测试 LLM-105 在 DMSO 中的介稳区宽度, 实验装置见图 1。其原理是浊度探头 (精度 0.01) 发射一组近红外激光光源信号, 该信号进入溶液中, 在终端反射器上发生反射后到达接收探测器, 利用两组信号的强弱变化来读取浊度数据, 当晶核一旦出现, 光强减弱, 浊度上升。详细实验原理可以参看 Mitchell N A 的工作^[25]。

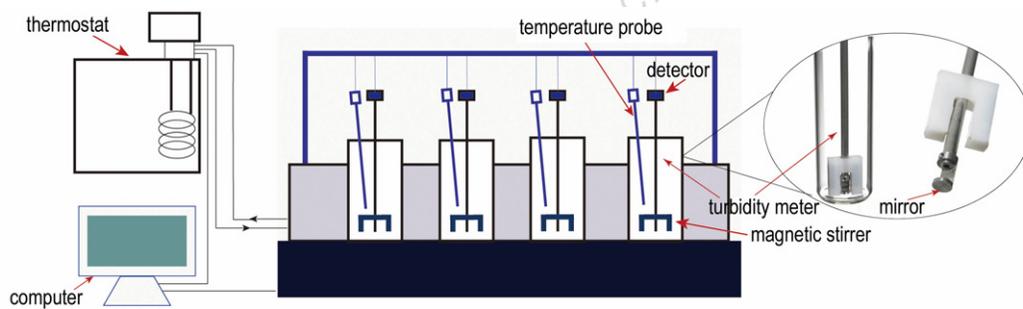


图 1 溶解度和超溶解度测试实验装置示意图^[25]

Fig. 1 The schematic diagram of experiment setup for measurements of solubility and supersolubility^[25]

3.3 溶解度的测定

称取一定量的 LLM-105 和量取一定量的 DMSO 溶剂加入到 100 mL 系统配套的反应器中, 安装浊度仪以及温度探头使其没入溶液中。为了保证准确性,

升温速率应接近 $0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 搅拌使晶体充分悬浮, 因此设定升温速率为 $0.2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 搅拌速率为 $390 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。随着温度升高, 浊度 (图 2a) 会在某一温度降低, 当浊度到达最低点并且不再变化的时, 记录

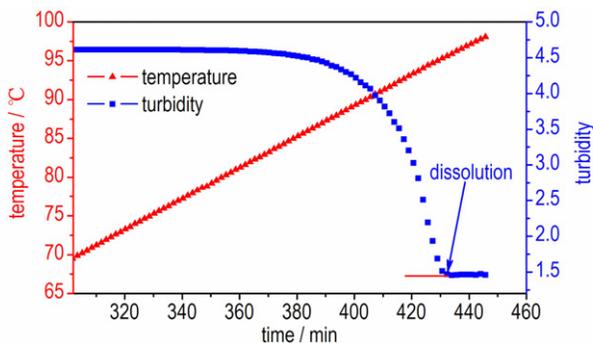
此时的温度值为 T_0 , 此时的浓度为 T_0 溶解度值。配置浓度区间为 $0.0550 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到 $0.0750 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液, 得到 LLM-105 在不同初始浓度下的溶解度数值, 为了保证实验的准确性每组实验平行进行三次, 算出平均值为 T_0 溶解度值。

3.4 介稳区宽度的测定

实验测定 LLM-105 在 DMSO 中的介稳区宽度的实验过程如下。

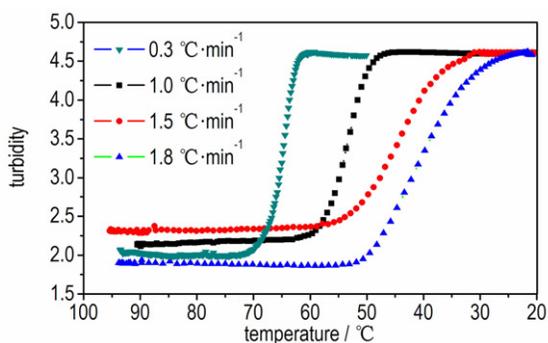
(1) 根据测定的 LLM-105 溶解度数据, 在 100 mL 反应器中配置不同初始浓度下 ($0.0670 \sim 0.0750 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的 LLM-105 的 DMSO 饱和溶液, 设定搅拌速率为 $390 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 并分别在高于溶解温度 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 30 min, 确保 LLM-105 晶体全部溶解。

(2) 配置不同初始浓度的饱和溶液, 以相同的降温速率下进行降温结晶, 当浊度开始升高时 (图 2b), 记录此时的温度值 T_{nuc} 为 LLM-105 晶体析出的温度值, T_0 与 T_{nuc} 之差即为介稳区宽度, 讨论初始浓度对介稳区宽度的影响。



a. typical profile of turbidity

and temperature as a function of time



b. typical profile of turbidity as a function of temperature at various cooling rates

图2 CrystalSCAN 系统中浊度变化曲线

Fig. 2 The variation curves of turbidity in CrystalSCAN system

(3) 重复步骤(1), 固定初始浓度, 以不同的降温速率进行降温结晶, 讨论降温速率对介稳区宽度的影响。

(4) 配置初始浓度为 $0.0670 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.075 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 LLM-105 饱和溶液, 以 $1.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速率进行冷却, 测定搅拌速率分别为 200, 270, 330, 390, 450 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的介稳区宽度, 讨论搅拌速率对介稳区宽度的影响。

4 结果与讨论

4.1 LLM-105 在 DMSO 中的溶解特性

测定的不同温度下 LLM-105 在 DMSO 中的溶解度测定值 (x_i^{exp}) 以及 Apelblat 经验方程计算值 (x_i^{cal}) 见表 1。LLM-105 在 DMSO 中的溶解度和温度关系曲线见图 3。

表 1 LLM-105 在 DMSO 中的溶解度数据

Table 1 The solubility data of LLM-105 in DMSO

$T/^\circ\text{C}$	$x/\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$		RD/%
	x_i^{exp}	x_i^{cal}	
67.40	0.0550	0.0547	0.6292
73.40	0.0600	0.0604	0.6601
74.70	0.0610	0.0617	1.1719
78.00	0.0650	0.0652	0.2762
78.90	0.0670	0.0662	1.2637
81.00	0.0685	0.0685	0.0389
82.52	0.0700	0.0702	0.2773
83.78	0.0725	0.0716	1.1767
87.10	0.0750	0.0756	0.7851

Note: x is solubility, x_i^{exp} experimental values, x_i^{cal} is calculated values, RD is relative deviation.

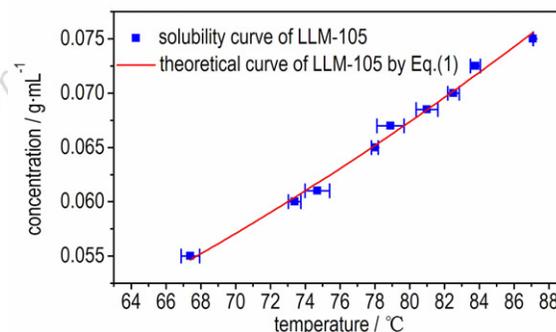


图3 LLM-105 在 DMSO 中的溶解度曲线

Fig. 3 The solubility curves of LLM-105 in DMSO

根据表 1 中的溶解度实验值, 拟合得到 LLM-105 在 DMSO 中的 Apelblat 经验方程的参数 A , B 和 C , 代入式(1), 溶解度对温度的关系式为:

$$\ln x = -13.97981 + 82.17886/T + 2.34021 \ln T \quad (5)$$

从表 1 可以看出, 相对偏差小于 1.3%, 说明每组

溶解度实验值与计算值的偏离程度很小。计算得到均方根偏差小于 5.43×10^{-4} , 说明计算的溶解度偏离测量的溶解度很小, 精度很高, 表明使用浊度法测定的溶解度数据较为准确。

由图 3 可知, LLM-105 在 DMSO 中的溶解度随着温度的升高而增加, 并且溶解度曲线斜率较大, 说明溶液系统对温度敏感, DMSO 可以作为 LLM-105 降温结晶的溶剂。

4.2 初始浓度对介稳区宽度的影响

不同降温速率下, LLM-105 在 DMSO 中的介稳区宽度随初始浓度的变化曲线如图 4 所示。

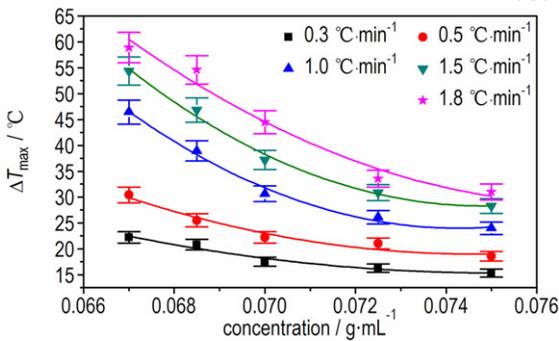


图 4 LLM-105 的 DMSO 溶液的初始浓度对介稳区宽度的影响
Fig. 4 Effects of origin concentration of LLM-105 in DMSO solution on the metastable zone width

由图 4 可知, 在降温速率分别为 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 1.8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 随着初始浓度的增加, 介稳区宽度分别减少了 6.9, 11.85, 22.48, 26.08, 27.95 $^{\circ}\text{C}$ 。这表明, LLM-105 在 DMSO 中的介稳区宽度随着初始浓度增加而变窄。这是因为: LLM-105 的成核主要是分子间的碰撞所致, 随着初始浓度的增加, 分子碰撞的几率增加导致分子的碰撞加剧, 经过局部尺寸的扰动克服成核能垒而聚集成了更多的晶坯, 晶坯会继续长大形成晶核和一定尺寸的晶体。在实际的操作过程中, 溶液的初始浓度过高会导致 LLM-105 的介稳区的宽度变窄, 不利于晶体的生长; 初始浓度过低, 会导致 LLM-105 的介稳区变宽, 增加额外的动力成本。因此, 综合考虑选取的初始浓度为 $0.0700 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

4.3 搅拌速率对介稳区宽度的影响

LLM-105 在 DMSO 中的介稳区宽度随搅拌速率的变化曲线如图 5 所示。

从图 5 中可以看出: 在两种初始浓度下, 介稳区宽度随着搅拌速率的增加而变窄, 其原因是随着搅拌速率增加, 传热和传质速率增大, 导致体系中热量的扩

散和分子间的碰撞几率增大, 使结晶成核的时间提前。同时, 随着搅拌速率的增加造成晶体与晶体、晶体与容器壁和晶体与搅拌桨叶的碰撞几率增加, 导致晶体的破碎, 造成二次成核的速率增加, 导致了 LLM-105 的介稳区宽度进一步变窄。另外, 从图 5 可知, 在两种初始浓度下介稳区宽度的变窄距离相当 (9.7 $^{\circ}\text{C}$ 和 10.6 $^{\circ}\text{C}$)。在实际的结晶过程中, 搅拌速率太高不仅消耗更大的动力成本, 而且破碎的晶体会导致 LLM-105 的晶体品质变差; 搅拌速率太低, 不利于溶液的传热传质。当搅拌速率大于 $390 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 溶液循环较好, 且介稳区的变化平缓, 这可能是溶液的传热速率达到 LLM-105 结晶的热阈值, 因此搅拌速率 $390 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜。

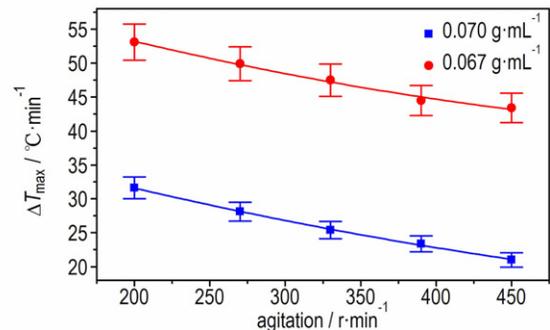


图 5 降温速率 $1^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时搅拌速率对介稳区宽度的影响
Fig. 5 Effects of stirring speed on the metastable zone width at a cooling rate of $1^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

4.4 降温速率对介稳区宽度影响

在实际的降温结晶过程中, 降温速率过慢会导致结晶的时间过长, 如果降温速率过快会导致晶体品质差, 因此选定降温速率范围为 $0.3 \sim 1.8^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。LLM-105 在 DMSO 中的介稳区宽度随降温速率的变化曲线见图 6。

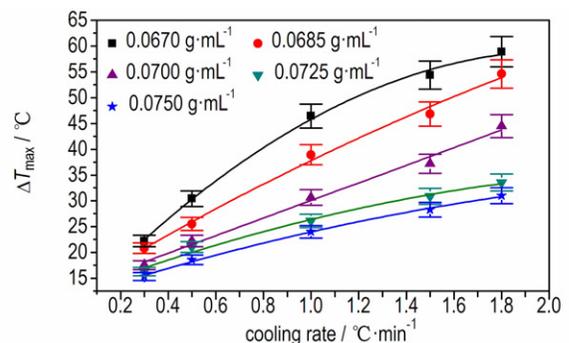


图 6 降温速率对 LLM-105 在 DMSO 中介稳区宽度的影响
Fig. 6 The effect of cooling rate on the metastable zone width of LLM-105 in DMSO

从图 6 中可以看出,在初始浓度分别为 0.0670, 0.0685, 0.0700, 0.0725, 0.0750 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,随着降温速率增加,介稳区宽度的增加值分别为 36.7, 33.8, 27.03, 17.3, 15.65 $^{\circ}\text{C}$ 。这表明,随着降温速率的增加,LLM-105 在 DMSO 中的介稳区宽度变宽。这是因为 LLM-105 从生成过饱和度到晶核形成再到晶体能够生长到能够被浊度仪检测到需要一定的时间,这段时间称为诱导期。在被检测到晶体形成之前,溶液仍在降温,因此降温速率越大,介稳区宽度越大。从图 6 还可看出,当降温速率超过 $1.0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,介稳区宽度增长变缓,而降温速率的提高是以消耗更高的动力成本为代价。因此,在理论上选择 $1.0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 降温条件较适宜。

4.5 LLM-105 的成核动力学

成核级数主要反映溶质成核的难易程度,其值越大表示在一定时间内成核的数目越多;在实际的结晶过程中,如果成核级数越大,越易爆发式成核,当晶核大量形成后会大量消耗溶质从而使溶液的过饱和度迅速降低,体系会进入到稳定区,这时会形成大量的晶粒,晶体长大后会产生缺陷,导致晶体品质变差,因此在结晶实验时要控制结晶过程,避免爆发式成核。

根据方程(4),将 $\ln \Delta T_{\max}$ 与 $\ln v$ 作图,得到图 7。从图 7 可以看出拟合得到的是直线,直线的斜率为成核级数的倒数。从图 7 可以看出,模型方程的计算值与实验值非常接近。

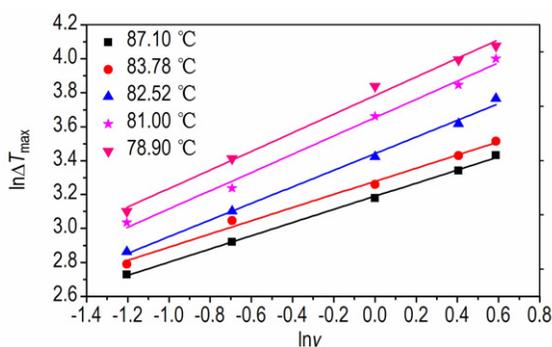


图 7 降温速率对 LLM-105 介稳区宽度的拟合关系曲线

Fig. 7 The fitting relation curves of cooling rate vs. metastable zone width

根据方程(4)得到的 LLM-105 在 DMSO 中的成核级数、相关系数和成核公式见表 2。

从表 2 可看出,拟合的相关系数都大于 0.99,表明线性拟合的结果准确。同时从表 2 可以看出,随着初始浓度的增加成核级数 m 升高了 0.7497。这说

明,初始浓度越高成核越容易。

表 2 不同降温速率下成核公式和成核级数

Table 2 Nucleation equation and orders at different cooling rates

concentration / $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	nucleation equation	M	correlation coefficient R^2
0.0750	$\ln(\Delta T_{\max}) = 0.38840 \ln v + 3.19005$	2.5747	0.99835
0.0725	$\ln(\Delta T_{\max}) = 0.38867 \ln v + 3.27846$	2.5729	0.99129
0.0700	$\ln(\Delta T_{\max}) = 0.49038 \ln v + 3.44206$	2.0392	0.99426
0.0685	$\ln(\Delta T_{\max}) = 0.53872 \ln v + 3.65384$	1.8563	0.99149
0.0670	$\ln(\Delta T_{\max}) = 0.54795 \ln v + 3.76635$	1.8250	0.99091

4.6 LLM-105 的结晶

在得到的最佳结晶条件(初始浓度为 $0.0700 \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 搅拌速率为 $390 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 降温速率 $1.0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 下进行降温结晶,得到 LLM-105 晶体,其扫描电镜(SEM)结果如图 8 所示。由图 8 可知,LLM-105 晶体为长针状。

在最佳结晶条件下降至低于饱和温度 10°C 时,加入 2.5g 粒度为 $4 \mu\text{m}$ 晶种,以降温速率 $1.0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 降温结晶,对所得晶体进行 SEM 表征,如图 9 所示。由图 9 可见,晶种由粒度 $4 \mu\text{m}$ 长成了粒度 $60 \mu\text{m}$ 左右的表面光滑的 LLM-105 柱状粗颗粒。这说明通过加晶种技术可以得到品质更高的柱状粗颗粒。

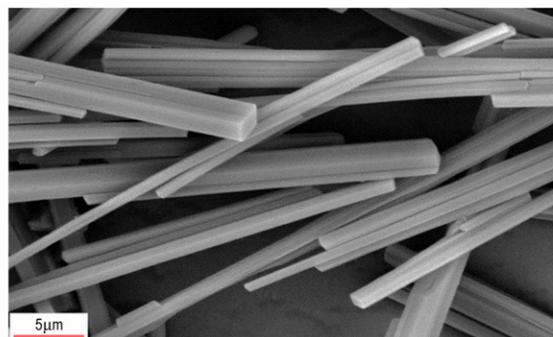
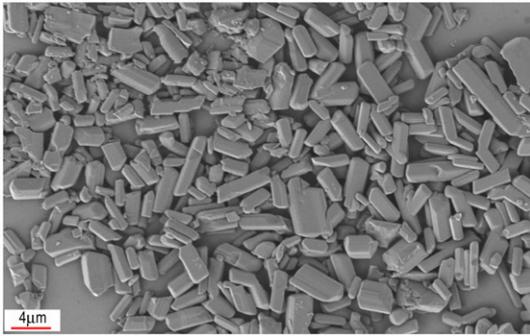


图 8 最佳结晶条件下所得 LLM-105 晶体的扫描电镜照片

Fig. 8 SEM image of the LLM-105 crystal obtained under the optimum crystallization conditions

5 结论

(1) 利用 CrystalSCAN 多通道结晶仪,采用浊度法获得了 LLM-105 在溶剂 DMSO 中的溶解度数据。采用 Apelblat 经验方程通过最小二乘法对溶解度的拟合结果与实验测定值的相对差值均小于 1.3%,说明该模型拟合结果较为准确,适合于预测 LLM-105 在溶剂 DMSO 的溶解度。



a. seed crystal



b. effect of adding seed crystal

图9 添加晶种对 LLM-105 晶体形貌的影响

Fig.9 Effects of seeds adding on the morphology of LLM-105 crystal

(2) LLM-105 在溶剂 DMSO 的介稳区宽度受初始浓度、搅拌速率和降温速率的影响。随着初始浓度的增加介稳区宽度变窄; 搅拌速率的增加使介稳区宽度变窄, 在两种初始浓度下介稳区宽度的变窄距离相当(9.7 °C 和 10.6 °C); 随着降温速率的增加介稳区宽度变宽。

(3) 当饱和温度从 78.9 °C 升高到 87.1 °C 时, LLM-105 在 DMSO 中的成核级数从 1.825 升高到 2.5747, 温度越高成核越容易。

(4) 采用降温和添加晶种相结合, 可获得晶体表面光滑, 形貌规则, 粒度可控的高品质 LLM-105 柱状颗粒。

参考文献:

- [1] Simpson R, Pagoria P F, Hoffman D M, et al. Updates on LLM-105 development as an IHE booster material[R]. UCRL-PRES-145524, 2001.
- [2] Pagoria P F. Synthesis, scale-up and characterization of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide[R]. UCRL-JC-130518, 1998.
- [3] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 227-230.
WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*

(*Hanneng Cailiao*), 2003, 11(4): 227-230.

- [4] Mullin J W. Crystallization [M]. 4th ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 2001: 201-205.
- [5] Lenka M, Sarkar D. Determination of metastable zone width, induction period and primary nucleation kinetics for cooling crystallization of L-asparaginenohydrate[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 408: 85-90.
- [6] Zhang Y, Jiang Y B, Zhang D K, et al. Metastable zone width, crystal nucleation and growth kinetics measurement in anti-solvent crystallization of β -artemether in the mixture of ethanol and water[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 95(1): 454-462.
- [7] 徐其鹏, 罗志龙, 邹高兴, 等. 硝基胍结晶过程介稳区宽度研究[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 22-25.
XU Qi-peng, LUO Zhi-long, ZOU Gao-xing, et al. Study on the metastable zone width of nitroguanidine in crystallization process [J]. *Chinese Journal of Explosive Propellants*, 2015, 38(1): 22-25.
- [8] 李文鹏, 廖宁, 段晓惠, 等. HMX 在 γ -丁内酯中结晶介稳区的研究[J]. 含能材料, 2016, 24(2): 155-159.
LI Wen-peng, LIAO Ning, DUAN Xiao-hui, et al. Study on metastable zone of HMX in γ -butyrolactone[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2016, 24(2): 155-160.
- [9] Kim J W, Koo KK. Crystallization of glycine by drowning-out combined with fines dissolution and cooling process with in situ control using focused beam reflectance measurement and attenuated total reflection-fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(10): 4927-4934.
- [10] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 227-230.
WANG Zhen-yu. Development on Some new insensitive individual explosives abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng cailiao*), 2003, 11(4): 227-230.
- [11] 赵晓峰, 刘祖亮. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物合成及爆炸性质研究[J]. 高校化学工程学报, 2013, 27(2): 248-253.
ZHAO Xiao-feng, LIU Zu-liang. 2,6-Diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide synthesis and its explosion properties[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2013, 27(2): 248-253.
- [12] 郭峰波, 刘玉存, 刘登程, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物合成工艺优化[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 17-19.
GUO Feng-bo, LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, et al. Optimization of the synthetical craft of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Explosive Propellants*, 2006, 29(1): 17-19.
- [13] 李海波, 聂福德, 李金山, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成及其晶体结构[J]. 合成化学, 2007, 15(3): 296-300.
LI Hai-bo, NIE Fu-de, LI Jin-shan, et al. Synthesis and crystal structure of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2007, 15(3): 296-300.
- [14] 李玉斌, 黄辉, 李金山, 等. 一种含 LLM-105 的 HMX 基低感高能 PBX 炸药[J]. 火炸药学报, 2008, 31(5): 1-4.
LI Yu-bin, HUANG Hui, LI Jin-shan, et al. A new HMX-based low-sensitive high energy PBX explosive containing LLM-105[J]. *Chinese Journal of Explosive Propellants*, 2008, 31(5): 1-4.
- [15] 徐文新, 李必红, 李万全, 等. 以 LLM-105 为基的耐热混合炸药的应用研究[J]. 火工品, 2012(4): 40-43.
XU Wen-xin, LI Bi-hong, LI Wan-quan, et al. Application of

- LLM-105 based heat resistance explosive [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2012(4): 40–43.
- [16] 张超, 张晓宏, 杨立波, 等. 含 LLM-105 的改性双基推进剂的机械感度 [J]. *火工品*, 2014(4): 33–36.
- ZHANG Chao, ZHANG Xiao-bo, YANG Li-bo, et al. Mechanical sensitivity of composite modified double base propellant containing 2,6-diamino-3,5-dinitro Pyrazine-1-oxide [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2014(4): 33–36.
- [17] Tran T D, Pagoria P F, Hoffman D M, et al. Small-scale safety and performance characterization of new plastic bonded explosives containing LLM-105 [C] // 12th International Detonation Symposium. San Diego, 2002.
- [18] 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.
- [19] 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(5): 653–657.
- [20] 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.
- [21] 黄明, 马军, 阎冠云, 等. 含水环己酮中 RDX 的结晶介稳特性 [J]. *含能材料*, 2013, 20(6): 669–673.
- HUANG Ming, MA Jun, YAN Guan-yun, et al. Crystallization metastable characteristics of RDX in water-containing cyclohexanone [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 20(6): 669–673.
- [22] Apelblat A, Manzurola E. Solubilities of o-acetylsalicylic, 4-aminosalicylic, and p-toluic acid, and magnesium-DL-aspartate in water from $T = (278 \text{ to } 348) \text{ K}$ [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1999, 31(1): 85–91.
- [23] Fan J P, Xu X K, Shen G L, et al. Measurement and correlation of the solubility of genistin in eleven organic solvents from $T = (283.2 \text{ to } 323.2) \text{ K}$ [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2015, 89: 142–147.
- [24] Hou H, Wang J L, Chen L Z, et al. Experimental determination of solubility and metastable width of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF) in (acetic acid + water) systems from (298.15 K–338.15 K) [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 408: 123–131.
- [25] Niall A M, Patrick J F. Nucleation kinetics of paracetamol-ethanol solutions from metastable zone widths [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(19): 2740–2746.
- [26] Ahn J H, Kim J K, Kim H S, et al. Solubility of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene in *N,N*-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and *N*-methyl-2-pyrrolidone [J]. *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 3259–3260.

Crystallization Metastable Zone of LLM-105 in Dimethyl Sulfoxide

BU Ru-peng¹, ZHOU Xiao-qing², LI Hong-zhen², YU Yan-wu¹

(1. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: To improve the crystal morphology of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) and control the crystal size distribution of LLM-105, the metastable zone width of LLM-105 in dimethyl sulfoxide (DMSO) was measured by turbidity method using a CrystalSCAN multi channel crystallization instrument. The effects of initial concentration, stirring speed and cooling rate on the metastable zone width were studied. The nucleation orders effected by cooling rate were calculated based on the classical nucleation theory. Results show that in the cooling crystallization process, the metastable zone width of LLM-105 in DMSO narrows with increasing the initial concentration and stirring speed. The metastable zone width broadens with increasing the cooling rate. The optimal crystallization conditions obtained are initial concentration of $0.0700 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, stir speed of $390 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ cooling rate of $1.0 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. The nucleation order increases from 1.825 to 2.5747 when the initial concentration increases from $0.0670 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ to $0.0750 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Under the optimal crystallization conditions, the controllable high quality LLM-105 columnar particles with smooth surface, ruly morphology and particle size of $60 \text{ }\mu\text{m}$ are obtained by adding the 2.5 g LLM-105 crystal seed with particle size of $4 \text{ }\mu\text{m}$ into DMSO-LLM-105 solution.

Key words: 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105); crystallization; metastable zone width; nucleation orders

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.06.006