

文章编号: 1006-9941(2011)05-0523-04

# 细颗粒 LLM-105 的制备及其热性能

王友兵, 葛忠学, 王伯周, 叶志虎, 李亚南, 尚 雁

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 采用溶剂-非溶剂重结晶技术制备了类球形和立方体结构两种不同晶形的细颗粒 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105), 重均平均粒径  $D_{50}$  分别为 2.750  $\mu\text{m}$  和 6.206  $\mu\text{m}$ , 撞击感度为 35.5 cm 和 34.7 cm。采用热重-微商热重(TG-DTG)和差示扫描量热法(DSC)对 LLM-105 进行了热分析, 根据 Kissinger 方程计算了 LLM-105 的热分解动力学参数, 其热分解活化能为 257.55  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子为  $3.3 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ , 线性相关系数为 0.9930。

**关键词:** 有机化学; 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105); 制备; 热动力学

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.009

## 1 引言

合成能量高于 TATB, 耐热性能与其相当, 具有良好使用性能的高能量密度材料是炸药合成研究的重点之一。1993 年 Pagorig<sup>[1]</sup> 等首次报道的 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105) 是一种新型高能低感的含能材料, 其晶体密度为  $1.913 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 能量比 TATB 高 25%, 是 HMX 的 81%, DSC 分解峰温达 355  $^{\circ}\text{C}$ ,  $H_{50} = 117 \text{ cm}$ , 对静电火花和摩擦极不敏感, 爆速和比冲分别为  $8560 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $2122.68 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$  (7 MPa), 可用于特殊武器、钝感传爆药、超高温石油射孔弹、火工品等领域。由于综合性能优异, LLM-105 已经引起了国际炸药界的极大兴趣。以此制备的超高温石油射孔弹, 经过 220  $^{\circ}\text{C}$ , 48 h 加热后, 穿深比常用的耐热炸药提高了 36%。

由于物质颗粒极度细化, 晶界所占体积分数增加, 粒子处于微观和宏观物体之间的过渡区域, 它具有尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特性, 这些特性使其呈现出系列奇异的物理、化学性质<sup>[2]</sup>。类立方体和类球形细颗粒 LLM-105 除保留普通颗粒熔点高、热安定性优良等优异性能外, 还具有成型密度更高, 爆炸能量释放更完全、更安全、爆轰波传播更快、更稳定等特点, 这对拓宽 LLM-105 的应用范围具有重要意义。目前未见有类立方体和类球形细颗

粒 LLM-105 热性能研究的公开报道。本研究采用溶剂-非溶剂重结晶方法制备了细颗粒 LLM-105, 并对其热性能进行了测试。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

LLM-105, 自制; 二甲基亚砜(DMSO), 分析纯。

MASTERSIZER 2000 粒度分析仪(英国马尔文仪器有限公司); DSC-2910 型差热分析仪; 449C 型差热-热失重联用仪; AVANCE Av500 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司)。

### 2.2 实验过程

将 10 g LLM-105 (Type 1, DMSO 重结晶, 针状结晶,  $D_{50} = 65.430 \mu\text{m}$ , 纯度 96.3%) 加入到 150 mL DMSO 中, 搅拌下升温至 80  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 15 min, 待 LLM-105 完全溶解后将该溶液缓慢滴加到冰水中, 滴加完成后, 继续搅拌 5 min, 过滤干燥后得产物 9.1 g (Type 2), 收率 91%。采用一种新的溶剂重复该实验过程, 得到产物 Type 3。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体分析

采用核磁法(DMSO- $d_6$ , 500 MHz)对 Type 2 和 Type 3 进行了纯度分析, 其纯度分别达到了 99.1%, 98.8%。以蒸馏水为分散介质, 在不采用超声波条件下用激光粒度仪对 Type 2 和 Type 3 进行了粒度分析, 粒度分布见图 1 和图 2。

收稿日期: 2010-09-08; 修回日期: 2011-04-13

作者简介: 王友兵(1976-), 男, 工程师, 主要从事含能材料合成及工艺研究。e-mail: wangyoubing\_wang@163.com

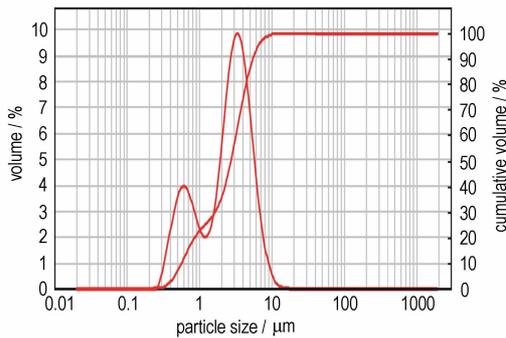


图 1 DMSO 重结晶 LLM-105 (Type 2) 的粒度分布

Fig. 1 Size distribution of LLM-105 (Type 2) recrystallized from DMSO

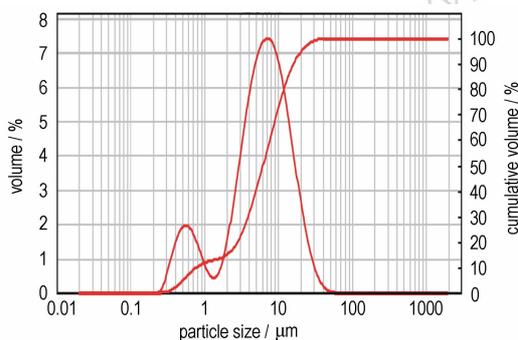


图 2 新溶剂重结晶 LLM-105 (Type 3) 的粒度分布

Fig. 2 Size distribution of LLM-105 (Type 3) recrystallized from new solvent

Type 2 的粒度分布为  $0.270 \sim 13.416 \mu\text{m}$ , 重均平均粒径  $D_{50}$  为  $2.750 \mu\text{m}$ , Type 3 的粒度分布为  $0.239 \sim 45.469 \mu\text{m}$ , 重均平均粒径  $D_{50}$  为  $6.206 \mu\text{m}$ , 均呈双峰状。由于 LLM-105 的晶体为片状结构<sup>[3]</sup>, 在超声波作用下, 容易被击碎, 所以在测试过程中为了保证数据的精确性而未进行超声处理, 因而容易造成 LLM-105 晶体在较高的表面能作用下产生团聚。奇怪的是在将搅拌速度由  $350 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  提高  $7000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 产物的平均粒径及其分布未见有较大变化。为了更直观地了解晶体粒度分布, 采用扫描电镜对 Type 2 和 Type 3 进行了分析。结果如图 3 和图 4 所示。

从图 3 和图 4 可看出, Type 2 和 Type 3 具有明显的团聚现象。Type 2 为表面粗糙类似于球形的晶体, 颗粒尺寸均小于  $2 \mu\text{m}$ , 而文献[4]采用同样方法制备的 LLM-105 细颗粒为针状结晶, 显然本研究制备的细颗粒对成型密度是有利的; Type 3 为棱角分明的类立方体结晶, 能够清晰地看出是由片状结晶堆积而成, 大部分粒子尺寸小于  $10 \mu\text{m}$ , 且粒度分布较宽, 这是由于搅拌的破碎作用造成的。

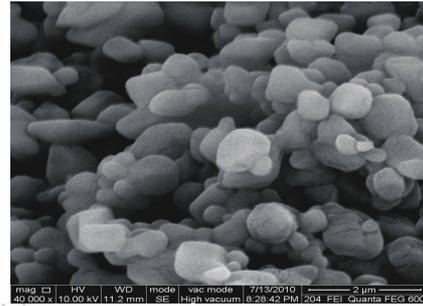


图 3 DMSO 重结晶 LLM-105 (Type 2) 的扫描电镜图

Fig. 3 SEM photo of LLM-105 (Type 2) recrystallized from DMSO

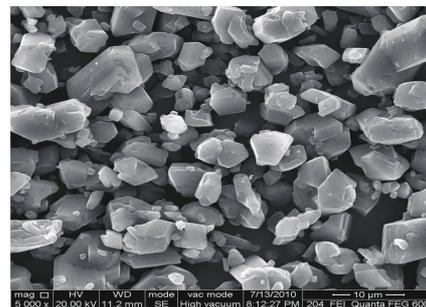


图 4 新溶剂重结晶 LLM-105 (Type 3) 的扫描电镜图

Fig. 4 SEM photo of LLM-105 (Type 3) recrystallized from new solvent

### 3.2 热性能测试

#### 3.2.1 TG-DTG 分析

在  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下对 Type 1、Type 2、Type 3 进行了 TG-DTG 分析, 结果见图 5。

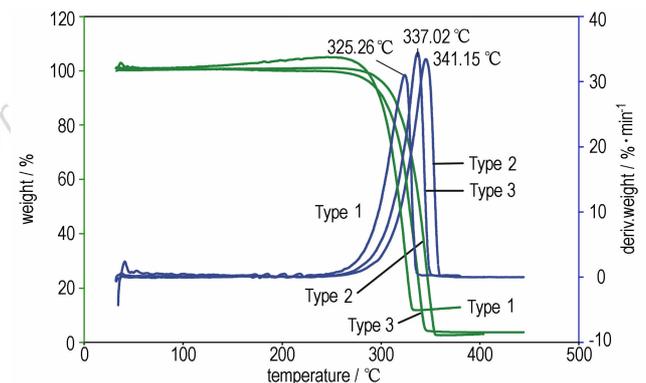


图 5 LLM-105 的 TG-DTG 曲线

Fig. 5 TG-DTG curves of different LLM-105 samples

从图 5 中可看出, LLM-105 仅有一个质量损失阶段, Type 1 结束于  $353.72 \text{ }^\circ\text{C}$ , 有  $89.22\%$  的质量损失, Type 2 结束于  $380.57 \text{ }^\circ\text{C}$ , 有  $97.34\%$  的质量损失, Type 3 结束于  $390.24 \text{ }^\circ\text{C}$ , 有  $96.31\%$  的质量损失。

表 1 Type 1、Type 2 和 Type 3 的 TG 特征量

Table 1 TG results of Type 1, Type 2 and Type 3

mass loss/%	T/°C		
	Type 1	Type 2	Type 3
5	288.25	296.31	292.18
10	295.34	307.54	302.48
15	302.87	313.36	306.26
20	309.62	318.09	313.85

比较图 5 中不同粒度及晶形 LLM-105 的 TG-DTG 曲线或表 1 中数据可知,在分解初期达到同一质量损失值时 Type 2 和 Type 3 的温度均高于 Type 1,其中 Type 2 最高。由于 LLM-105 的主要杂质为 ANPZ,其热性能与 LLM-105 相近,杂质含量对 LLM-105 的热性能影响有限,在纯度相差不大时,不考虑纯度对 LLM-105 热安定性的影响,因此可以认为小颗粒 LLM-105 的热安定性优于大颗粒 LLM-105,其热分解行为服从局部化学反应。

3.2.2 DSC 分析

在升温速率  $\beta$  为 10 °C 的条件下对三种 LLM-105 进行了 DSC 分析,结果见图 6,其热力学性能参数见表 2,并对 DMSO 重结晶 LLM-105 不同升温速率  $\beta$  下的 DSC 曲线进行了分析(图 7)。

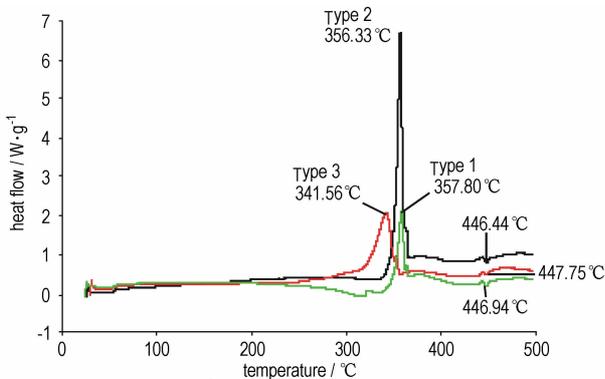


图 6 LLM-105 的 DSC 曲线 ( $\beta = 10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ )  
Fig. 6 DSC curves of LLM-105 ( $\beta = 10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

由图 6 可知,LLM-105 在 440 °C 之前有两个放热峰,其分解峰温随颗粒粒度减小而降低,  $\Delta H$  大幅提高,导致其反应活性增加,有利于爆轰行为的进行。在主分解峰之前具有一个明显的熔融吸热峰,小粒度 LLM-105 的该吸热峰不明显,其分解放热速度的加快对熔融吸热峰具有一定的掩盖作用,这是由于粒子表面积的增加,使气-固或固-固接触机会增多,有利于气-固反应、固-固反应和分解反应进行<sup>[5]</sup>。但高温吸热峰

(446 ~ 447 °C) 表现出不受粒度和晶形的影响。

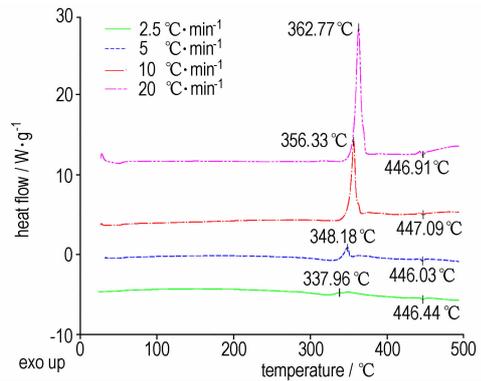


图 7 DMSO 重结晶 LLM-105 在不同升温速率下的 DSC 曲线  
Fig. 7 DSC curves of LLM-105 recrystallized from DMSO under different heating rates

表 2 LLM-105 的热力学参数 ( $\beta = 10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Table 2 Thermodynamics parameters of LLM-105

LLM-105	$T_p / \text{°C}$	$T_0 / \text{°C}$	$\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
Type 1	357.80	350.47	138.9
Type 2	356.33	350.40	425.6
Type 3	341.56	320.66	439.3

在图 7 中  $\beta$  愈高 DSC 曲线愈向高温倾斜,反映出 LLM-105 具有强烈的自分解行为。随着  $\beta$  的增大分解峰越来越明显,以及 DSC 峰温较相应的 DTG 放热分解峰温高,都说明了 LLM-105 有较大的升华或挥发性。

3.3.3 热分解动力学

根据 Type 2 的 DSC 热力学参数,用非等温动力学方程 Kissinger<sup>[6]</sup> 方程进行动力学分析,相关数学模型是:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p}$$

式中,  $\beta$  为升温速率,  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  或  $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $T_p$  为分解峰温,  $\text{K}$ ;  $E_a$  为表观活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A$  为指前因子,  $\text{min}^{-1}$  或  $\text{s}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对  $\ln(\beta/T_p^2)$  和  $1/T_p$  作线性回归分析,由斜率和截距可获得表观活性能  $E_a = 257.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和指前因子  $A = 3.3 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ ,线性相关系数  $r = 0.9930$ 。

3.4 撞击感度

为了考察粒度、晶型变化对 LLM-105 撞击感度的影响,按照 GJB772A-1997 方法 601.2,对三种 LLM-105 的撞击感度进行了测试,结果见表 3。试验条件为:落锤质量 5 kg,药量 50 mg,温度 10 ~ 35 °C,相对湿度  $\leq 80\%$ 。

表 3 LLM-105 的撞击感度

Table 3 Impact sensitivity of LLM-105

samples	crystal type	purity/%	mean particle size/ $\mu\text{m}$	$H_{50}$ /cm
raw materials LLM-105 (Type 1)	needle shape	96.3	65.430	80.3
LLM-105 recrystallized from DMSO (Type 2)	resemble sphere	99.1	2.750	35.5
LLM-105 recrystallized from new solvent (Type 3)	resemble cubic	98.8	6.206	34.7

从表 3 中可看出,类球形和立方体 LLM-105 细颗粒的撞击感度均有较大提高,这是由于细颗粒 LLM-105 具有较高的表面能以及更好的导热性和分散性,在较低的能量冲击下即可实现发火。

#### 4 结 论

(1) 采用溶剂-非溶剂方法首次制备了类球形和立方体细颗粒 LLM-105。

(2) 采用 TG-DTG 和 DSC 对 LLM-105 进行了热分析,LLM-105 具有较高的分解温度和良好的热安定性,并具有较高的升华或挥发性。

(3) 通过热力学计算得到 LLM-105 的表观活化能为  $257.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子为  $3.3 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ , 线性相关系数  $r$  为 0.9930。

#### 参考文献:

[1] Pagoria P F. Synthesis of LLM-105 [R]. UCRL-JC-117228, 1997.

- [2] 李芳宇,刘维平. 纳米粉体制备方法及其应用前景[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(5): 29-32.  
Li Fang-yu, LIU Wei-ping. Methods of preparation and prospect in application of nano-powder [J]. *China Powder Science and Technology*, 2000, 6(5): 29-32.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 雷波, 史春红, 马友林, 等. 超细 HNS 的制备和性能研究[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 138-141.  
LEI Bo, SHI Chun-hong, MA You-lin, et. al. Preparation and characterization of ultrafine HNS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 138-141.
- [6] Kissinger H E. Reaction kinetics on differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702-1706.

### Preparation and Thermal Properties of Fine LLM-105 with Different Crystal Form

WANG You-bing, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou, YE Zhi-hu, LI Ya-nan, SHANG Yan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Two kinds of resemble sphere and cubic crystals of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) were prepared using solvent-nonsolvent recrystallization technology. The average particle ( $D_{50}$ ) is 2.750  $\mu\text{m}$  and 6.206  $\mu\text{m}$ , impact sensitivity ( $H_{50}$ ) is 35.5 cm and 34.7 cm, respectively. Thermal properties of LLM-105 were analyzed with thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG) and differential scanning calorimetry (DSC). Thermal decomposition kinetics parameters of LLM-105 were obtained by Kissinger equation. The value of activation energy, pre-exponential factor and linear correlation coefficient is  $257.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $3.3 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$  and 0.9930, respectively.

**Key words:** organic chemistry; 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105); preparation; thermo kinetics

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.009