

文章编号: 1006-9941(2015)08-0720-07

# [Bmim]BF<sub>4</sub> 及 [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 中不同形貌 LLM-105 晶体的制备及表征

蒲柳<sup>1,2</sup>, 徐金江<sup>2</sup>, 宋功保<sup>1</sup>, 孙杰<sup>2</sup>

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 以 [Bmim]BF<sub>4</sub> 及 [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 两种离子液体为溶剂, 在不同溶液温度、水的体积和静置条件下, 重结晶得到了三种不同形貌的 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物 (LLM-105) 晶体, 采用扫描电镜, X 射线粉末衍射, 差示扫描量热-热失重, 红外检测及纯度分析对重结晶后晶体的形貌、结构、热性能及纯度进行了表征。结果表明: 重结晶得到的矩形实心棒状、有孔、片状三种 LLM-105 晶体的主要衍射峰位置与原料完全一致, 只在  $2\theta$  为  $11^\circ$ 、 $21^\circ$  和  $45^\circ$  附近位置的衍射峰出现明显增强, 其他位置的衍射峰强度减弱, 晶体具有不同的显露晶面, 其晶习发生了改变, 且纯度均在 94% 以上, 结构相对完整的矩形实心棒状晶体的最大放热峰及起始分解温度分别为  $353^\circ\text{C}$  和  $323.6^\circ\text{C}$ , 相对于原料分别提高了约  $10^\circ\text{C}$  和  $40^\circ\text{C}$ , 热稳定性最好。

**关键词:** 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物 (LLM-105); 离子液体; 重结晶; 形貌

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.002

## 1 引言

近年来, 离子液体作为一类新型的绿色溶剂受到了人们的广泛关注, 有研究发现离子液体能溶解具有强氢键作用的固体<sup>[1-2]</sup>, 可将其作为溶剂或共溶剂逐渐应用到含能材料的重结晶中<sup>[3-5]</sup>, Pagoria<sup>[3]</sup> 与孟子晖<sup>[6]</sup> 分别利用 [Bmim]OAc、[Bmim]Cl 作为溶剂对 TATB 进行重结晶, 重结晶后提高了 TATB 的纯度并改善了晶体形貌。Han 及 Hoffman 利用离子液体/DMSO 共溶剂体系重结晶 TATB, 也改善了 TATB 的晶体形貌<sup>[4-5]</sup>, 提高其热稳定性, 且该体系还用于重结晶 RDX<sup>[7]</sup>, 得到了粒径均匀, 形貌规整的 RDX 晶体。另外, 离子液体作为晶形控制剂, 应用于炸药的合成过程, 还可得到球形 RDX<sup>[8-9]</sup> 及降感 HMX<sup>[10]</sup>。离子液体在重结晶过程中能较好地控制炸药晶体形貌, 从而降低炸药的感度, 提高热稳定性, 但是所用的离子液体粘度较大, 成本较高。2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物 (LLM-105) 是一种性能优良的新型高能

钝感炸药, 有望替代 TATB 用于钝感炸药配方<sup>[11]</sup>。由于 LLM-105 晶体具有许多分子内与分子间氢键, 强氢键作用使得 LLM-105 晶体难溶于绝大多数的常规溶剂中<sup>[12]</sup>, 导致 LLM-105 的重结晶条件受到限制。于是有学者将离子液体应用到 LLM-105 的重结晶研究中<sup>[6]</sup>, Andrew 等<sup>[13]</sup> 研究了 [Bmim]Cl 对 LLM-105 的溶解过程, 发现离子液体对 LLM-105 晶体的溶解过程是一个络合反应, 由于离子液体中 OAc<sup>-</sup> 阴离子具有极性及亲电性, 可作为氢键的受体, 破坏 LLM-105 分子中的氢键, 增加其溶解度。但此过程中相互作用力较弱, 降低结晶温度或加入非溶剂水时, LLM-105 晶体即可析出。Pagoria 等<sup>[3]</sup> 研究发现乙酸根阴离子的离子液体对 TATB、LLM-105 具有很好的溶解性, 其中溶解度最大的为 [Emim]OAc,  $90^\circ\text{C}$  能溶解约 6.0% (w/V) 的 TATB, 而在  $90^\circ\text{C}$  时二甲基亚砜 (DMSO) 只能溶解 0.9% (w/V)。

以上研究主要集中在离子液体对 LLM-105 的溶解度方面, 而离子液体对 LLM-105 晶体形貌影响的研究较少, 国内仅见陈瑾等<sup>[14]</sup> 利用 [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 作为溶剂制备了 LLM-105 矩形微米管, 因此, 本研究以 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([Bmim]BF<sub>4</sub>) 及 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐 ([Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) 两种离子液体作为溶剂, 研究了溶液温度、水的体积、静置条件对 LLM-105 晶体形貌的影响, 并对重结晶前后晶体形貌、结构、热性能及纯度进行对比分析, 以期为

收稿日期: 2014-07-25; 修回日期: 2014-11-03

基金项目: 化材所青年人才培养基金 (QNRC201205); 国家自然科学基金 (11372290); 中国工程物理研究院发展基金 (2012A0201007, 2012A0302013); 国家自然科学基金 (11472252)

作者简介: 蒲柳 (1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料晶体研究。e-mail: elsal116@163.com

通信联系人: 孙杰 (1972-), 男, 研究员, 主要从事炸药改性与性能研究。e-mail: zhuoshisun@sina.com

LLM-105 晶体形貌的可控制备及性能研究提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂及仪器

LLM-105 原料由中国工程物理研究院化工材料研究所合成; [Bmim]BF<sub>4</sub> 及 [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 上海成捷化学有限公司, 纯度 ≥99%; 超纯水由 Milli-Q 纯水器制得, 电阻率为 18.2 MΩ·cm; IKA RCT basic 型控温磁力搅拌器; DC-0515 低温恒温槽; Apollo 300 CSF-3A 场发射扫描电镜; Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射仪; 德国耐驰公司 449C 型差示扫描量热-热失重连用仪; Nicolet 800 傅里叶红外光谱仪; Agilent 1260 纯度分析仪。

表 1 结晶条件及重结晶后的 LLM-105 晶体形貌

Table 1 Crystallization conditions and crystal morphology of recrystallized LLM-105

sample	solvent	solution temperature/°C	volume of water/mL	standing conditions	stirring /yes or no	morphology and size /μm
1 <sup>#</sup>	-	-	-	-	-	cross twin, 80×10×10
2 <sup>#</sup>	[Bmim]BF <sub>4</sub>	110	42	RT <sup>1)</sup> for 3 h	no	rectangular micro-rod, 130×5×5
3 <sup>#</sup>	[Bmim]BF <sub>4</sub>	80	40	RT for 3h	no	hole shape crystal, 100×18×18
4 <sup>#</sup>	[Bmim]BF <sub>4</sub>	90	42	18 °C for 4 h	no	rectangular micro-rod, 100×8×8
5 <sup>#</sup>	[Bmim]BF <sub>4</sub>	100	42	18 °C for 4 h	no	rectangular micro-rod, 60×16×18,
6 <sup>#</sup>	[Bmim]BF <sub>4</sub>	110	42	18 °C for 4 h	no	rectangular micro-rod, 60×7×7
7 <sup>#</sup>	[Bmim]BF <sub>4</sub>	120	42	18 °C for 4 h	no	rectangular micro-rod, 40×5×5
8 <sup>#</sup>	[Bmim]BF <sub>4</sub>	100	42	18 °C for 4 h	yes <sup>2)</sup>	rectangular micro-rod, 40×10×10
9 <sup>#</sup>	[Bmim]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	90	52	RT for 4h	no	rectangular micro-rod with a trough, 180×20×20
10 <sup>#</sup>	[Bmim]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	90	52	18 °C for 4 h	no	rectangular micro-rod with a trough, 80×8×8
11 <sup>#</sup>	[Bmim]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	110	40	RT for 3h	no	plate-like, 1000×350×-
12 <sup>#</sup>	[Bmim]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	110	70	RT for 3h	no	micro-rod aggregation, 1000×x-x-
13 <sup>#</sup>	[Bmim]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	100	40	RT for 3h	no	plate-like, 1000×200×-
14 <sup>#</sup>	[Bmim]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	100	70	RT for 3h	no	micro-rod aggregation, 1000×x-x-

Note: 1) RT is 21 °C; 2) stirring rate is 50 r·min<sup>-1</sup>.

本研究所选的两离子液体具有相同的阳离子 (Scheme 1), 且粘度较低, LLM-105 在离子液体中的溶解是一个络合反应, 过程与文献 [13] 中 [Emim]OAc 溶解 LLM-105 的反应类似 (Scheme 1)。从图 1 可以看出, 重结晶后的样品形貌均不同于原料形貌, 以 [Bmim]BF<sub>4</sub> 为溶剂, 除 3<sup>#</sup> 外均为矩形棒状晶体, 推断其形成机理与 4-(N,N-二甲基氨基-苯乙烯基)-苯基-丙烯二腈 (DAPMP) 矩形微米管<sup>[15]</sup> 及 ZnO 纳米棒<sup>[16]</sup> 类似。由于微纳米材料的形貌主要取决于两个因素: 晶核的形成和晶体的生长。离子液体与 LLM-105 形成络合物后, 加入非溶剂水, LLM-105 晶体析出, 形成晶核, 而离子液体又在新生成的晶核表面覆盖成薄膜,

### 2.2 实验方法

将 LLM-105 加热溶于离子液体中, 得到 LLM-105 的热饱和溶液。取 8 mL 此饱和溶液缓慢反滴加到 90 °C 的超纯水中。滴加完毕后, 搅拌 5 min 使其混合均匀, 静置, 得到黄色沉淀物。产品经抽滤, 洗涤, 60 °C 真空干燥。

## 3 结果与讨论

### 3.1 LLM-105 晶体的扫描电镜 (SEM) 分析

溶液温度、水的用量、静置条件对 LLM-105 重结晶后形貌的影响见表 1, 利用扫描电镜对 LLM-105 样品进行了表征, 如图 1 所示, 形貌及尺寸见表 1。其中 1<sup>#</sup> 样品为 LLM-105 原料。

起到晶体生长控制剂和团聚抑制剂的作用。由于 [Bmim]BF<sub>4</sub> 的阳离子具有长链结构, 易于诱导 LLM-105 晶体沿着棒状方向生长而形成微米棒。3<sup>#</sup> 样品为簇状孪晶, 每个孪晶均由一些形貌均一的矩形微米棒组成, 其端面小孔的形成机理与 ZnO 纳米环<sup>[17]</sup>、DAPMP 及 LLM-105 矩形微米管的形成机理类似。由于 LLM-105 量少, 加入的非溶剂 (水) 少, 晶体析出后, 可使离子液体浓度大, 造成端面的部分腐蚀。4<sup>#</sup> ~ 7<sup>#</sup> 样品的溶液温度不同, 所得产品形貌不变但尺寸不同。随着溶液温度的升高, 晶体尺寸逐渐减小, 这是由于溶液与非溶剂水的温度差较大, 过饱和度较大, 晶体的成核速率较快, 形成的晶核数量较多引起的, 说明溶液温

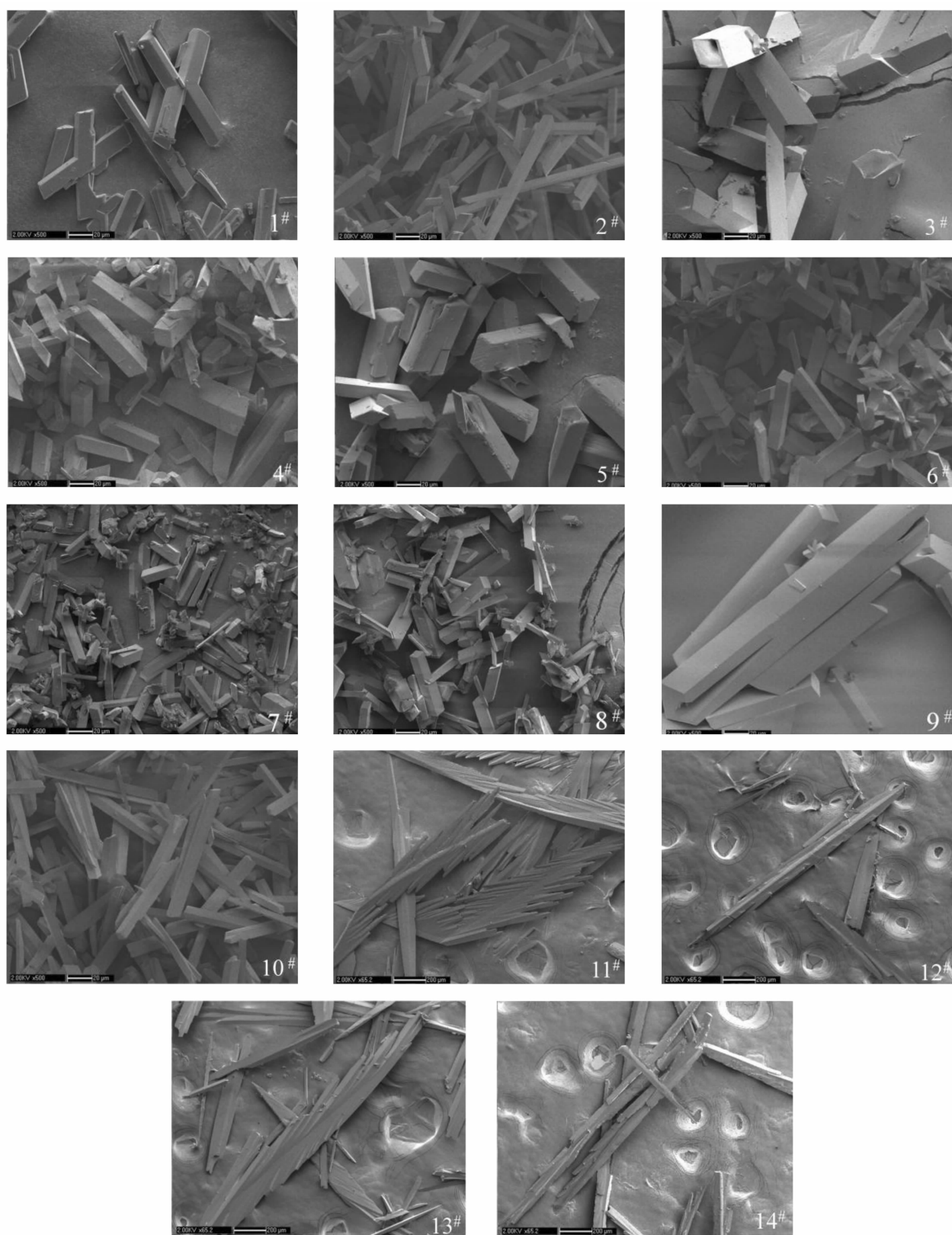


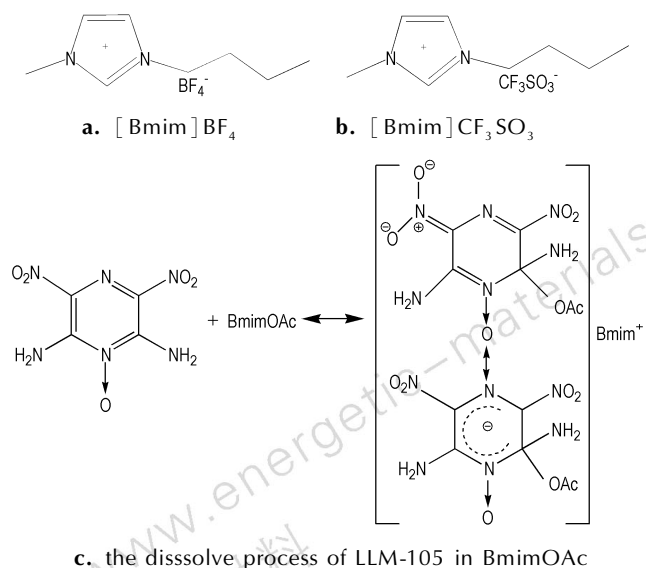
图 1 不同形貌 LLM-105 晶体的 SEM 图

Fig.1 SEM photographs of LLM-105 with different morphology

度对晶体形貌的影响不大,但改变溶液温度可以控制晶体的尺寸。6<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>样品对比,改变了静置温度,所得晶体只有尺寸上的差异,形貌并未发生改变,说明冷却方式对最终形貌影响小。8<sup>#</sup>与 5<sup>#</sup>相比,在混合溶液静置过程中进行搅拌,所得晶体尺寸减小,且分布均匀,可能是搅拌加快了晶体的成核速度,使晶核数增加,且体系中浓度分布均匀。说明结晶过程进行搅拌,不会改变晶体的形貌,但能使晶体尺寸变小。

在 [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 体系中,从图 1 中看出,结晶条件对晶体形貌影响较为明显。溶液温度低时为棒状晶体,而温度高时为“梳子”状片状晶体。10<sup>#</sup>与 9<sup>#</sup>相比,静置温度较低,所得晶体尺寸减小,但形貌并未发生改变,说明冷却方式对最终形貌影响小。其端面出现裂口,其原因可能与 3<sup>#</sup> 的小孔形成机理相似。11<sup>#</sup>~14<sup>#</sup>溶液的温度及水量不同,对比发现,11<sup>#</sup>、13<sup>#</sup>为“梳子”状,这是由于重结晶过程中的水量较少,晶核形成较少,晶体在缓慢生长的过程中,后析出的晶体可能在先析出晶体的缺陷处结晶,或者晶体之间的溶质析出将周围的晶体连接在一起形成了这种大尺寸的片状晶体。12<sup>#</sup>、14<sup>#</sup>结晶过程水量较多,晶体析出为不规则的棒状晶体。说明在 [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 体重结晶体系中,溶液温度较低时,可得到规则矩形棒状晶体。

总体而言,[Bmim]BF<sub>4</sub> 体系比 [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 体系更容易得到矩形棒状晶体。

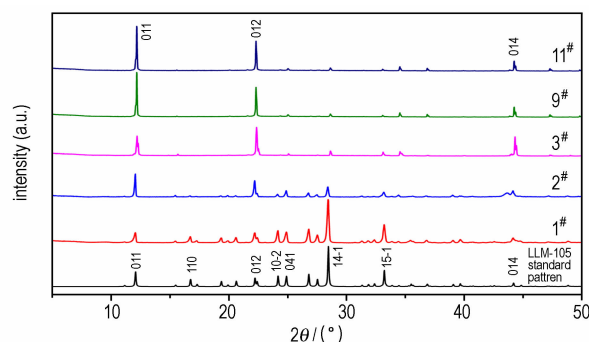


**Scheme 1** Structures of [Bmim]BF<sub>4</sub>, [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> and dissolve process of LLM-105 in BmimOAc

### 3.2 不同形貌晶体的 XRD 分析

选择不同形貌的样品(2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>)及不同离子液

体体系得到的矩形棒状晶体(9<sup>#</sup>),利用 X 射线粉末衍射对其进行结构表征,并与原料(1<sup>#</sup>)进行对比,结果见图 2。从图 2 可以看出,重结晶后不同形貌的 LLM-105 晶体及原料与 LLM-105 标准衍射图谱的主要衍射峰位置完全一致,且重结晶后晶体的衍射峰尖锐,说明其具有良好的结晶性。与原料相比,重结晶后的三种形貌晶体的衍射峰强度发生了明显的变化,除了  $2\theta=11^\circ$ 、 $21^\circ$  和  $45^\circ$  附近位置的衍射峰明显增强外,其他位置的衍射峰强度都有不同程度的减弱,说明离子液体重结晶后改变了 LLM-105 的晶习<sup>[18]</sup>,使 LLM-105 晶体具有不同的显露晶面。



**图 2** 不同形貌的 LLM-105 的 XRD 图

**Fig. 2** XRD patterns of LLM-105 with different morphology

### 3.3 不同形貌晶体的 FT-IR 分析

利用 KBr 压片法对 1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup> 及 9<sup>#</sup>、11<sup>#</sup> 样品进行红外检测,结果如图 3 所示。从图 3 发现,3432,3404,3283,3229,1647,1566,1490,1388,1247 cm<sup>-1</sup> 和 815 cm<sup>-1</sup> 附近的峰对应 LLM-105 晶体的特征吸收峰<sup>[19]</sup>,证实产物为 LLM-105 晶体。从图 3a 可知,1490 cm<sup>-1</sup> 对应 [Bmim]<sup>+</sup> 烷基上 C—H 键弯曲振动,在 1100~1000 cm<sup>-1</sup> 范围内,2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 样品较 1<sup>#</sup> 样品多了 1083 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰,该峰对应 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 伸缩振动,说明 1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup> 样品中存在 [Bmim]BF<sub>4</sub> 离子液体<sup>[20]</sup>。从图 3b 可知,1490 cm<sup>-1</sup> 对应 [Bmim]<sup>+</sup> 烷基上 C—H 键弯曲振动,在磺酸盐离子液体的红外图谱中,1260 cm<sup>-1</sup> 对应 CF<sub>3</sub><sup>+</sup> 伸缩振动,重结晶后的 LLM-105 谱图中,与 CF<sub>3</sub><sup>+</sup> 振动峰位置较近的 1247 cm<sup>-1</sup> 处存在一个较宽的峰,与原料谱图对比,该峰出现了宽化,CF<sub>3</sub><sup>+</sup> 的振动峰被合并,且在 1191 cm<sup>-1</sup> 对应于咪唑环 C—H 键的面内弯曲振动,说明 9<sup>#</sup>、11<sup>#</sup> 样品中存在 [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 离子液体。但上述样品中离子液体特征峰的强度有所减弱,峰位略向高波数方向偏移,说明离子液体与 LLM-105 间具有较强的化学作用,导致在结晶后仍有少量离子液体残留。

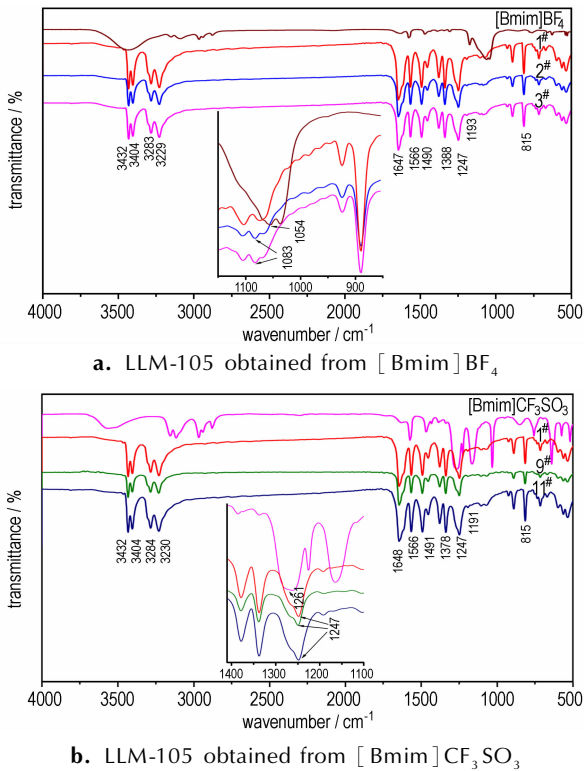


图3 不同形貌的 LLM-105 的 FT-IR 图

Fig. 3 FT-IR spectrum of LLM-105 with different morphology

### 3.4 不同形貌晶体的热分析

利用差示扫描量热-热重 (DSC-TG) 连用仪表征

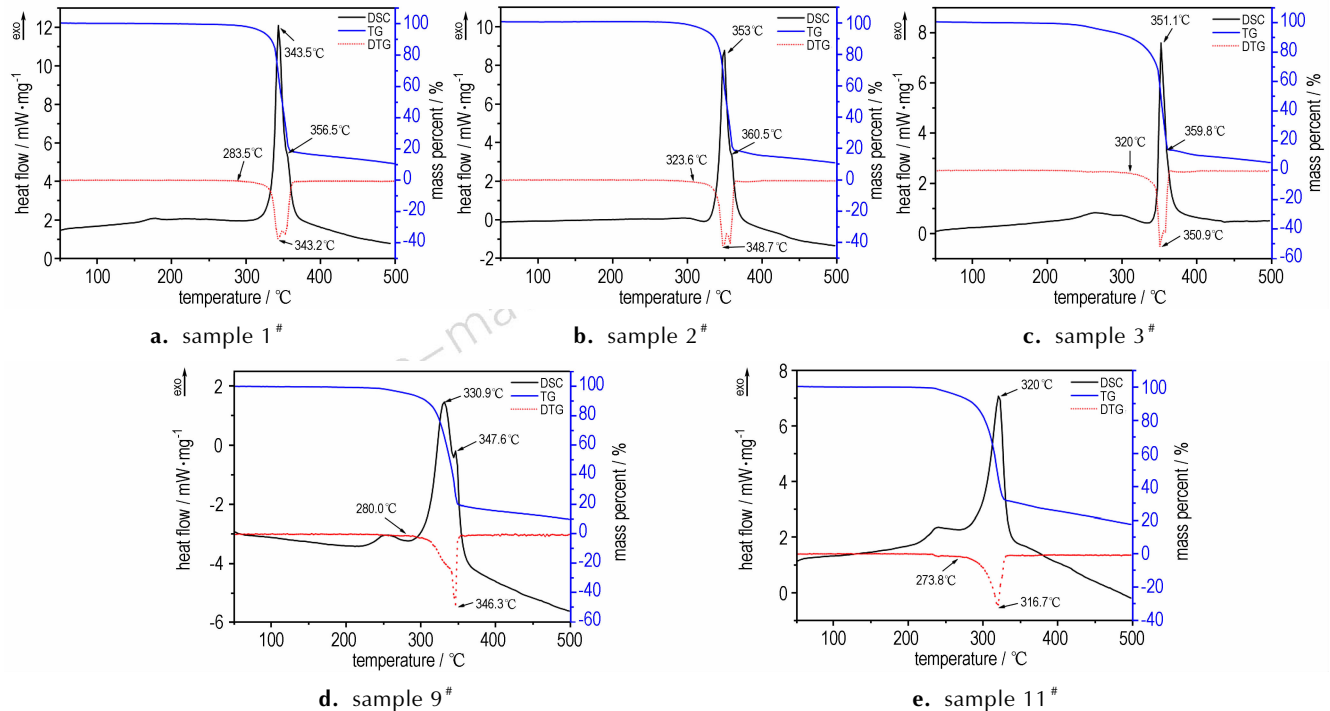


图4 不同形貌的 LLM-105 的热分析曲线

Fig. 4 Thermograms of LLM-105 with different morphology

1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup>及9<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>样品热性能, N<sub>2</sub>气氛, 升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>, 结果如图4。从图4中发现, 所有样品的 DSC 曲线在 300 °C 前都出现了一个较低的放热峰, 这是杂质如残留的溶剂或溶剂与 LLM-105 形成的络合物分解引起的<sup>[21]</sup>, 在之后讨论 LLM-105 晶体的热稳定性时, 主要考虑主分解峰温。LLM-105 具有两个放热峰(11<sup>#</sup>除外), 2<sup>#</sup>样品的放热峰温及起始分解温度均比其他样品的放热峰高。3<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>样品的放热峰低, 原因可能是 3<sup>#</sup>晶体在端部有缺陷, 但缺陷的比重小, 则分解峰略低于 2<sup>#</sup>, 9<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>的晶体尺寸较大, 内部缺陷较多, 且 11<sup>#</sup>很有可能是由先生成的棒状晶体连接而成, 连接处具有更多的缺陷。从 TG 及 DTG (微商热重) 曲线看出 2<sup>#</sup>与 3<sup>#</sup>样品的最大失重速率温度较原料的高, DSC 曲线上有两个放热峰与 DTG 得到的结果对应, 说明 LLM-105 的分解可能分为两步进行, 但是两步之间衔接较紧, 相互交叉。文献[14]中用 [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 为溶剂制备的矩形微米管, 其放热峰值温度及热失重起始温度分别为 330.6 °C 和 240 °C, 由于微米管的中空部分可以看作较大的缺陷, 使微米管在较低的温度下发生分解, 则其放热峰值温度及热失重起始温度均低于本研究的重结晶样品的分解峰温及热失重起始温度。综上, 结构相对完整的 2<sup>#</sup>样品热稳定性最好。



### 3.5 不同形貌晶体的纯度分析

对 1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup> 及 9<sup>#</sup>、11<sup>#</sup> 样品进行纯度分析, 结果见表 2。从表 2 可知, 重结晶后 LLM-105 晶体的纯度均大于 94%, 除 3<sup>#</sup> 外均有所提高, 但纯度最高只达到 96.4%。由此可见, 离子液体重结晶 LLM-105 对晶体纯度的提高不明显。

表 2 不同形貌晶体的纯度

Table 2 The purity of LLM-105 with different morphology

sample	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>
purity/%	94.6	95.9	94	96.4	95.4

## 4 结 论

(1) 利用离子液体制备了矩形实心棒状晶体、有孔晶体、片状晶体三种不同形貌的 LLM-105 晶体, 通过调整结晶条件可控制 LLM-105 晶体的形貌及尺寸。

(2) XRD 分析表明, 三种形貌的 LLM-105 晶体与原料晶体结构一致, 但 2 $\theta$  为 11°、21° 和 45° 附近位置的衍射峰明显增强, 其他位置的衍射峰强度减弱, 晶体的晶习发生改变。

(3) 热分析测试表明, 具有完整矩形棒状结构的 2<sup>#</sup> 晶体的最大放热峰值及起始分解温度相对于原料分别提高了约 10℃ 和 40℃, 热稳定性最好, 而具有较多晶体缺陷的片状晶体或端部被腐蚀的晶体, 热稳定性较差。

(4) LLM-105 晶体经离子液体重结晶后, 纯度均大于 94%, 提高幅度较小, 若要得到较高纯度的 LLM-105 晶体, 还需优化重结晶方法。

### 参考文献:

[1] 张英锋, 李长江, 包富山, 等. 离子液体的分类, 合成与应用[J]. 化学教育, 2005(2): 7012.  
ZHANG Ying-feng, LI Chang-bo, BAO Fu-shan, et al. Classification, synthesis and application of ionic liquids[J]. *Journal of Chemical Education*, 2005(2): 7-12.

[2] Zhang H, Wu J, Zhang J, et al. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid; a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8272-8277.

[3] Maiti A, Pagoria P, Gash A, et al. Solvent screening for a hard-to-dissolve molecular crystal[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(33): 5050-5056.

[4] Han T Y, Pagoria P F, Gash A E, et al. The solubility and recrystallization of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene in a 3-ethyl-1-methylimidazolium acetate-DMSO co-solvent system[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(1): 50-56.

[5] Hoffman D M, Fontes A T. Density distributions in TATB prepared by various methods[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(1): 15-23.

[6] 孟子晖, 杨凤敏, 李清霞, 等. 利用离子液体精制 TATB 的研究[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 753-754.  
MENG Zi-hui, YANG Feng-min, LI Qing-xia, et al. Recrystallization of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene in ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 753-754.

[7] 任白玉, 王鹏, 李清霞, 等. 离子液体-DMSO 混合溶剂精制 RDX 的研究[J]. 含能材料, 2011, 18(6): 639-642.  
REN Bai-yu, WANG Peng, LI Qing-xia, et al. Recrystallization of RDX in a ionic liquid-DMSO co-solvent system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 18(6): 639-642.

[8] Cheng G, Li X, Qi X, et al. Synthesis of RDX catalyzed by bronsted acidic ionic liquids[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28(1): 35-44.

[9] 齐秀芳, 何俊荣, 程广斌, 等. 离子液体存在下直接硝解法合成球形 RDX[C]//中国化工学会精细化工专业委员会. 全国第十七届有机和精细化工中间体系学术交流会论文集, 江苏 常州: 中国化工学会精细化工专业委员会, 2011: 287-292.  
QI Xiu-fang, HE Jun-rong, CHENG Guang-bi, et al. Synthesis of spherical RDX with direct nitrolysis method in the presence of ionic liquids[C]//Fine Chemical Industry Professional Committee of Chinese Chemical Society. China chemical industry institute of fine chemical industry professional committee of the national communication meeting on the 17th of organic and fine chemical intermediates, Changzhou Jiangsu: Fine Chemical Industry Professional Committee of Chinese Chemical Society, 2011: 287-292.

[10] 齐秀芳, 邓仲焱, 王敦举, 等. 离子液体存在下重结晶制备降感 HMX[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 1-6.  
QI Xiu-fang, DENG Zhong-yan, WANG Dun-jun, et al. Preparation of reduced-sensitivity HMX by recrystallization in the presence of ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 1-6.

[11] 吴瑞荣, 霍冀川, 舒远杰, 等. 新型含能材料 LLM-105 的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(11): 58-61.  
WU Rui-rong, HUO Ji-chuan, SHU Yuan-jie, et al. The investigation development of a new energetic material of LLM-105[J]. *Materials Review*, 2006, 20(11): 58-61.

[12] 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, 2009, 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)*, 2009, 16(6): 686-688.

[13] Pearsall A, Hanson K, Lad S P, et al. Synthesis, scale-up, and recrystallization studies of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105)[J]. *Insensitive Munitions and Energetic Materials*, 2010, 31(3): 11-14.

[14] Chen J, Qiao Z Q, Wang L L, et al. Fabrication of rectangular 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide microtubes[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(6): 1018-1021.

[15] Zhang X J, Zhang X H, Shi W S, et al. Single-crystal microtubes with a rectangular cross section[J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(9): 1547-1550.

[16] 姜勇, 王寅珏, 王超, 等. 胺型离子液体形貌可控水热法合成微米氧化锌[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(2): 19-22.  
JIANG Yong, WANG Yin-jue, WANG Chao, et al. Hydrother-

- mal synthesis of micro/nano ZnO with controllable morphology by adding ammonium-based ionic liquids[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2010, 27(2): 19–22.
- [17] Li F, Ding Y, Gao P X, et al. Single-crystal hexagonal disks and rings of ZnO: low-temperature, large-scale synthesis and growth mechanism [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(39): 5238–5242.
- [18] Averkiev B, Antipin M Y, Yudin I, et al. X-ray structural study of three derivatives of dinitropyrazine [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2002, 606(1): 139–146.
- [19] MA H X, SONG J R, ZHAO F Q, et al. Crystal structure, safety performance and density-functional theoretical investigation of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26: 1997–2002.
- [20] 刘红霞, 徐容. 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的合成研究[J]. *化学世界*, 2006, 47(11): 679–681.
- LIU Hong-xia, XU Rong. Study on the synthesis of 1-butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate ionic liquid [J]. *Chemical World*, 2006, 47(11): 679–681.
- [21] 梁蕊, 杨美荣, 周庆祥. 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的热稳定性, 平衡蒸汽压和标准蒸发焓[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(6): 1468–1472.
- LIANG Rui, YANG Mei-rong, ZHOU Qing-xiang. Thermal stability, equilibrium vapor pressure and standard enthalpy of vaporization of 1-butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(6): 1468–1472.

## Preparation and Characterization of LLM-105 Crystals with Different Morphology in the Ionic Liquid

PU Liu<sup>1,2</sup>, XU Jin-jiang<sup>2</sup>, SONG Gong-bao<sup>1</sup>, SUN Jie<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** The 2,6-diamino-3,5-di-nitropyrazine-1-oxide (LLM-105) crystals with three different morphology were recrystallized using two ionic liquids of [Bmim]BF<sub>4</sub> and [Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> as solvents under different solvent temperature, water volume and standing conditions. The morphology, crystal structure, thermal property and purity of the crystals were characterized by scanning electron microscope, X-Ray powder diffraction, differential scanning calorimetry-thermogravimetry, fourier transform infrared spectroscopy and purity analysis. Results show that the recrystallized rectangular micro-rod, hole shape and plate-like LLM-105 crystals have the same diffraction peak positions as the raw materials, only the intensity have obviously enhanced at 11°, 21°, 45° and weakened at other positions. Compared with the raw materials, the crystals habits have changed and present different facets, while the purity have slightly improved (above 94%). The relative regular structured rectangular micro-rod crystal exhibits the best thermal stability with the exothermic peak temperature of 353 °C and initial decomposition temperature of 323.6 °C which have improved by 10 °C and 40 °C than that of the raw materials, respectively.

**Key words:** 2,6-diamino-3,5-di-nitropyrazine-1-oxide (LLM-105); ionic liquid; recrystallization; morphology

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.002