

文章编号:1006-9941(2008)06-0686-03

LLM-105 重结晶与性能研究

李海波,程碧波,刘世俊,聂福德,李金山

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621900)

摘要:研究了 LLM-105 的重结晶方法。结果表明,不同重结晶方法获得的 LLM-105 平均粒径、纯度和撞击感度差别较大,其中冷却法和溶剂(DMSO)-非溶剂(热水)法结晶产品撞击感度较低, H_{50} 值分别为 120.0 cm 和 108.3 cm。采用 DSC-TG、VST、TG 和热爆炸等方法研究了 LLM-105 的热性能,DSC 放热起始温度为 341.2 °C (升温速率 10 °C · min⁻¹),120 °C 条件下 48 h 放气量为 0.016 mL · g⁻¹,120 °C 条件下 48 h 热失重为 0.13%,5 s 延滞期爆发点为 367.6 °C; VST 测试结果表明,LLM-105 与 HMX、AS、F₂₃₁₁、F₂₃₁₄、Estane 的相容性良好。测定 LLM-105 爆速(LLM-105/F₂₃₁₄ = 95/5,1.845 g · cm⁻³,96.4% TMD)为 7991 m · s⁻¹。压力-密度测试结果表明,LLM-105 具有良好的压缩成型性能。

关键词:物理化学; LLM-105; 重结晶; 性能

中图分类号:TJ55; O64

文献标识码:A

1 引言

能量高于 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)而又具有良好综合性能的钝感含能材料是人们长期追求的目标。2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)能量比 TATB 高 20%,耐热性能优于大多数高能炸药,DSC 放热峰值温度(354 °C,升温速率 10 °C · min⁻¹)与 TATB 接近,对撞击、火花、摩擦和冲击波钝感^[1-2],是一种综合性能优良的新型钝感高能炸药,有望在某些特殊用途武器中代替 TATB 用作钝感传爆药或者主装药。美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室(LLNL)研究结果^[3]表明:重结晶方法直接影响所得 LLM-105 产品的粒度、晶体形貌、撞击感度和压缩成型性能。

本文采用冷却法和溶剂-非溶剂法结晶制备 LLM-105,对重结晶前后 LLM-105 的纯度、晶体形貌、粒度和撞击感度进行了对比研究,并研究了结晶后(Type3)LLM-105 的热安定性、压缩成型性能及其与有关物质的相容性等。

2 实验部分

2.1 试剂与材料

二甲基亚砜(DMSO)和二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯;丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚物,两种共聚单体比例为 1:1(F₂₃₁₁)、偏

二氟乙烯与三氟氯乙烯共聚物,两种共聚单体比例为 1:4(F₂₃₁₄)、聚氨酯弹性体(Estane)均为工业级产品。

2.2 仪器

中科院科学仪器设备厂 KYKY-2800 型电子扫描显微镜;日本日立公司 HITACHI 638-50 液相色谱仪;美国 PE 公司 DSC-2C 差示扫描量热计;德国耐驰公司 449C 型差示扫描量热-热失重联用仪;美国库尔特电子仪器公司 LS230 型激光粒度分析仪;真空安定性、5 s 爆发点和等温热失重按照 GJB 772A-97 中方法 501.2、606.1 和 502.3 测试,装置自制;撞击感度和摩擦感度按照 GJB 772A-97 中方法 601.3 和 602.1 测试,仪器分别采用 12 型工具(5 kg 落锤,带砂纸)和 WM-1 型摩擦感度仪;爆速按照 GJB 772.304-91 方法(电测法)测试,仪器为 TDS7154 型示波器,分辨率 8 bit,采样速度 1 × 10⁸ s⁻¹。

2.3 LLM-105 的结晶制备方法

Type 1 产品:未重结晶 LLM-105,采用文献[4]方法合成。

Type 2 产品:未重结晶 LLM-105/热 DMSO 溶液自然冷却法制备。

Type 3 产品:向未重结晶 LLM-105/热 DMSO 溶液中缓慢加入非溶剂(热水)制备。

Type 4 产品:向未重结晶 LLM-105/热 DMSO 和热 DMF 混合溶液(DMSO 和 DMF 的体积比为 1:1)中缓慢加入非溶剂(热水)制备。

Type 5 产品:向未重结晶 LLM-105/热 DMSO 溶液中快速加入非溶剂(冷水)制备。

收稿日期:2008-04-28;修回日期:2008-08-06

作者简介:李海波(1974-),男,助研,硕士,主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail: seawave99@sohu.com

3 结果与讨论

3.1 LLM-105 晶体形貌表征

以扫描电镜对重结晶前后的 LLM-105 晶体形貌进行了表征,如图 1 所示。

从图 1 可以看出,未重结晶的 LLM-105 (Type1) 呈多面体状, Type2 呈细长片状, Type3 和 Type4 呈典型

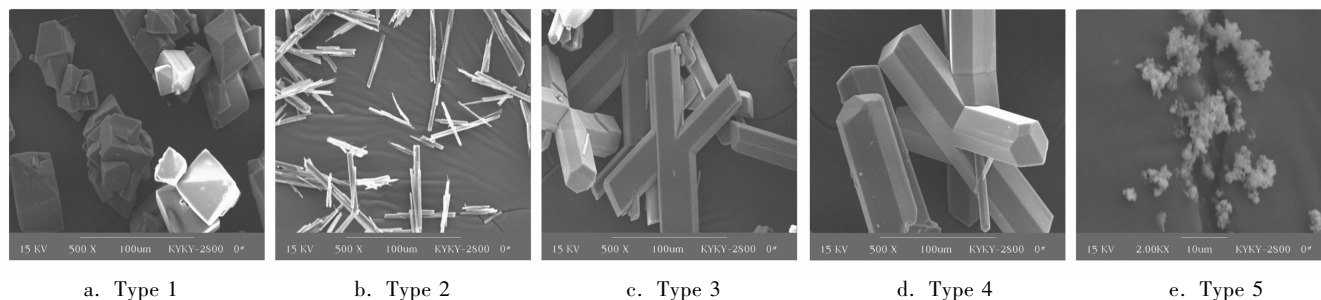


图 1 LLM-105 重结晶前后的形貌

Fig. 1 SEM photographs of LLM-105 before and after recrystallization

表 1 重结晶 LLM-105 的平均粒径、纯度和撞击感度

Table 1 Mean particle size, purity and impact sensitivity of recrystallized LLM-105

products	mean particle diameter/ μm	purity/%	H_{50}/cm
Type 1	56.57	92.79	58.2
Type 2	7.46	98.37	120.0
Type 3	39.42	97.82	108.3
Type 4	33.21	98.52	95.6
Type 5	8.32	93.96	67.1
product of LLNL ^[5]	100 ¹⁾		117.0 ²⁾

Note: 1) SEM; 2) Type 12 tool, 2.5 kg hammer.

从表 1 可以看出,重结晶后 LLM-105 纯度均有不同程度提高,其中 Type 2 ~ Type 4 产品纯度提高较大, Type 5 产品纯度提高较小。重结晶后 LLM-105 平均粒径均变小,由于 Type 2 ~ Type 4 产品的长径比大,激光粒度仪测试粒度时对颗粒进行球形化计算处理,结果造成激光粒度仪测定的平均粒径远小于扫描电镜法观察得到的长度。与未重结晶 LLM-105 相比,采用不同重结晶方法得到的 LLM-105 撞击感度都有不同程度降低,其中 Type 2 (重结晶得率 75%) 和 Type 3 (重结晶得率 95%) 撞击感度降低较多,其 H_{50} 值分别为 120.0 cm 和 108.3 cm,安全性明显提高。Type 5 撞击感度降低较少,安全性没有明显提高。综合考虑重结晶得率、重结晶产品撞击感度和纯度指标,最终采用 Type 3 用于性能评价研究。

的十字架状或多个六棱柱晶体交叉状,六棱柱状晶体的侧面和端面较为光滑, Type5 呈小团粒状聚集。

3.2 LLM-105 的粒度、纯度和撞击感度

分别测定了重结晶前后 LLM-105 的平均粒径(激光粒度仪法)、纯度(液相色谱法)和撞击感度(12 型工具,5 kg 落锤,带砂纸)。测试结果见表 1。为便于比较,同时将文献[5]的结果列入表 1。

3.3 LLM-105 的热性能

DSC-TG 测试结果表明,LLM-105 在 250 °C 以上才有分解失重发生,400 °C LLM-105 失重 89.39%。10 °C · min⁻¹ 升温速率条件下,LLM-105 (Type 3) 放热峰起始温度点为 341.2 °C,终止点为 358.8 °C,放热峰温为 352.6 °C (文献值^[6] 342 °C, 10 °C · min⁻¹)。

采用 VST 法测定 LLM-105 在 120 °C 条件下 48 h 放气量为 0.016 mL · g⁻¹,热失重为 0.13%。测定 LLM-105 的 5 s 延滞期爆发点为 367.6 °C。

DSC-TG、VST 和 TG 测试结果表明,LLM-105 具有很高的热分解温度和良好的热稳定性。5 s 延滞期爆发点测试结果表明,LLM-105 具有很低的热感度。

3.4 LLM-105 与 HMX 炸药、粘结剂的相容性

相容性是指炸药与其它材料混合或接触时,体系各组分保持其物理、化学性质不发生变化的能力。在量气法中,通常用多余放气量或反应能力 R 的值来评价相容性。计算公式为:

$$R = V_C - (V_A + V_B)$$

式中, V_C 为混合物放气量, mL; V_A 和 V_B 为单独组分放气量, mL。 R 值越小,两种材料的反应性越弱。当 $R < 3.0$ mL 时,相容;当 $3.0 \text{ mL} \leq R \leq 5.0 \text{ mL}$ 时,中等反应;当 $R > 5.0$ mL 时,不相容^[7]。

采用 VST 法测定了 LLM-105 与 HMX 炸药、粘结剂的相容性,结果见表 2。从表 2 可以看出,LLM-105 与 HMX 炸药、AS、F₂₃₁₁、F₂₃₁₄ 及 estane 混合后放气量均小于

单一材料放气量之和,反应能力 R 值均小于 3.0 mL,表明 LLM-105 与上述材料具有良好的相容性。

表 2 真空安定性试验结果

Table 2 VST results for the studied systems

mixed systems (2.5 g/2.5 g)	the volumes of product gases of components or mixed systems for 40 h at 100 °C			
	V_A /mL · (2.5 g) ⁻¹	V_B /mL · (2.5 g) ⁻¹	V_C /mL · (2.5 g) ⁻¹	R /mL · (2.5 g) ⁻¹
LLM-105/HMX	0.09	0.11	0.12	-0.08
LLM-105/AS	0.09	0.33	0.35	-0.07
LLM-105/F ₂₃₁₁	0.09	0.30	0.17	-0.22
LLM-105/F ₂₃₁₄	0.09	0.15	0.14	-0.10
LLM-105/Estane	0.09	0.22	0.17	-0.14

3.5 LLM-105 的爆速

以 LLM-105 (Type 3)/F₂₃₁₄ = 95/5 制作造型粉,将造型粉压制成 $\Phi 10$ mm × 10 mm 药柱。药柱压制密度为 1.845 g · cm⁻³, 96.4% TMD (最大理论密度),采用电测法 (GJB 772.304-91) 测定爆速为 7991 m · s⁻¹。

3.6 LLM-105 的压缩成型性能

将 LLM-105 (Type 3)/F₂₃₁₄ = 95/5 造型粉进行热

压 (120 °C), 测试不同压力下的药柱密度, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在 20 ~ 60 kN 内, 药柱成型密度从 1.816 g · cm⁻³ (95.1% TMD) 升高到 1.861 g · cm⁻³ (97.5% TMD), 表明在热压条件下 LLM-105 (Type 3) 具有较好的压缩成型性能。

3.7 LLM-105 与 TATB 的性能对比

LLM-105 (Type 3) 与 TATB 性能比较见表 3。从表 3 可看出, LLM-105 有晶体密度高、耐热性与 TATB 接近、爆速明显高于 TATB、热感度和机械感度低的优点。

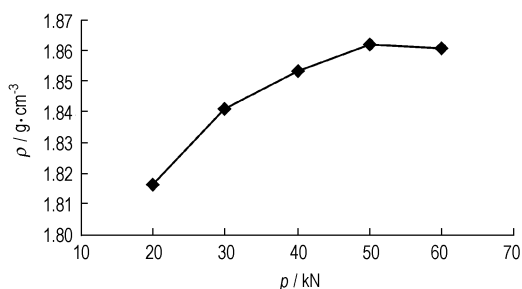


图 2 LLM-105 (LLM-105/F₂₃₁₄ = 95 : 5) 压力-密度曲线 (120 °C)

Fig.2 Curve of pressure vs density of LLM-105
(LLM-105/F₂₃₁₄ = 95 : 5, 120 °C)

表 3 LLM-105 与 TATB 性能对比

Table 3 Properties comparison between LLM-105 and TATB

explosives	crystal density /g · cm ⁻³	detonation velocity /m · s ⁻¹	peak temperature /°C	the volume of product gases ¹⁾ /mL · g ⁻¹	5 s explosion point/°C	H ₅₀ /cm	friction sensitivity /%
LLM-105	1.908	7991 (LLM-105/F ₂₃₁₄ = 95/5, 1.845 g · cm ⁻³)	352.6 (DSC)	0.016	367.6	108.3 ²⁾	0
TATB ^[7]	1.938	7619 (1.860 g · cm ⁻³)	374.1 (DTA)	0.020	365.0	≥ 320.0 ³⁾	0

Note: 1) 120 °C/48 h; 2) Type 12 tool, 5 kg hammer; 3) Type 12 tool, 2.5 kg hammer.

4 结 论

(1) 采用溶剂 (DMSO)-非溶剂 (热水) 法重结晶制备的 Type 3 具有得率高 (95%)、纯度高 (97.82%)、撞击感度 (H₅₀ = 108.3) 低的优点。与未重结晶 (直接合成) LLM-105 相比, Type 3 撞击感度显著降低, H₅₀ 值提高近一倍。

(2) DSC-TG、VST 和 TG 测试结果表明, LLM-105 具有很高的热分解温度和良好的热安定性。5 s 延滞期爆点测试结果表明, LLM-105 具有很低的热感度。

(3) VST 测试结果表明, LLM-105 与 HMX、AS、F₂₃₁₁、F₂₃₁₄ 及 Estane 相容性良好。

(4) LLM-105 晶体密度高, 对撞击和摩擦钝感, 压缩成型性能好, 爆速明显高于 TATB, 是一种综合性能优良的低感高能炸药。

参考文献:

- [1] Pagoria P F. Synthesis of LLM-105 [R]. UCRL-JC-117228, 1997.
- [2] Cutting J L, Hodgins R L, Hoffman M D, et al. A small-scale screening test for HE performance: application to the new explosive LLM-105 [R]. UCRL-JC-131623, 1998.
- [3] Pagoria P F, Cutting J L, Hoffman M D, et al. Energetic materials for munitions [R]. DEA-A-76-G-1218, 1998.
- [4] 李海波, 程碧波, 李洪珍, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基-吡嗪-1-氧化物的合成 [J]. 有机化学, 2007, 27(1): 112-115.
LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LI Hong-zhen, et al. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2007, 27(1): 112-115.
- [5] Simpson R, Pagoria P F, Hoffman M D, et al. Updates on LLM-105 development as an IHE booster material [R]. UCRL-PRES-145524, 2001.
- [6] Pagoria P F. Synthesis, scale-up and characterization of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [R]. UCRL-JC-130518, 1998.
- [7] 董海山, 周芬芬. 炸药及相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen. Property of High Explosives and Their Components [M]. Beijing: Science Press, 1989.

Application of ATP-28 in Cast-cured Explosive

GAO Li-long, XI Peng

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

Abstract: The physical and chemical properties of a new energetic polymer adhesive (ATP-28) were analyzed. Adding four plasticizers into ATP-28 respectively, the plasticities of the explosive mixtures containing ATP were studied by viscosity tests. Comparing the detonation velocities of the explosive with ATP or HTPB as its adhesives, the effect of the ATP-28 on the explosion energy was studied. The experimental results show that the viscosity of the energetic adhesive with DOA is decreased by 97%. Temperature plays an important part in the viscosity system. Detonation velocity of explosive formulation containing ATP-28 is $7350 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. It is shown that detonation velocity can be improved evidently by adding ATP-28.

Key words: materials science; explosive; cast-cured PBX; energetic adhesive

(上接 688 页)

Recrystallization and Properties of LLM-105

LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LIU Shi-jun, NIE Fu-de, LI Jin-shan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The recrystallization of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) was studied. Results show that mean particle diameter, purity and impact sensitivity of LLM-105 may be quite different by different crystallization methods. The products obtained by cooling crystallization and solvent (DMOS)-nonsolvent (hot water) crystallization have low impact sensitivity, the value of H_{50} are 120.0 cm and 108.3 cm. Thermal properties of LLM-105 were studied by DSC-TG, VST, TG and thermal explosion test. Thermal properties parameters of LLM-105 are shown respectively: DSC exothermic onset temperature is $341.2 \text{ }^\circ\text{C}$ (heating rate $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$); VST: $0.016 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}/120 \text{ }^\circ\text{C}/48 \text{ h}$; loss of weight: $0.13\%/120 \text{ }^\circ\text{C}/48 \text{ h}$; thermal explosion temperature for 5 s explosion delay is $367.5 \text{ }^\circ\text{C}$. The results of VST show that LLM-105 has good compatibility with HMX, AS, F_{2311} , F_{2314} and estane. Measured detonation velocity of LLM-105 ($\text{LLM-105}/F_{2314} = 95/5$, $1.845 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 96.4% TMD) is $7991 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. The experimental results of pressure-density curve show that LLM-105 has good pressing-molded property.

Key words: physical chemistry; LLM-105; recrystallization; property



欢迎
订阅

含能材料

ISSN 1006-9941
CN 51-1489/TK

《含能材料》1993年创刊,1996年国内外公开发行人。中国工程物理研究院主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办,四川省科学技术协会主管,国内外公开发行人,主要报道国内外火炸药、推进剂、烟火剂、火工药剂、武器弹药设计及相关材料的研制、工艺技术、性能测试、爆炸技术及其应用、含能材料的库存可靠性、工业废水处理、环境保护等方面的最新成果,促进含能材料学科领域的科技进步。

目前《含能材料》是中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库来源刊、中国学术期刊综合评价数据库源刊、中国学术期刊<光盘版>源刊、《中国期刊网》源刊、万方数据库源刊、中文科技期刊数据库源刊、中国化学文献数据库源刊,同时还被《EI》、《CA》、《CSA》、《AJ》、《中国学术期刊文摘》、《中国导弹与航天文摘》及《兵工文摘》等刊物收录。

本刊为双月刊,双月末出版,向国内外公开发行人,邮发代号:62-31。2009年本刊单价为12元,全年72元。凡未赶上邮局订阅者,可向编辑部邮购。2009年(第17卷)第1~6期,邮购价为90元/年;另有少量合订本供应。

通讯地址:四川省绵阳市919信箱310分箱,621900 电话:0816-2485362 传真:0816-2281339 e-mail:HNCL01@caep.ac.cn

www.energetic-materials.org.cn; 含能材料.cn; 通用网址:含能材料

欢迎订阅、赐稿及刊登广告!