

文章编号: 1006-9941(2016)05-0433-06

纳米 LLM-105 自组装制备矩形微米棒

庄小博¹, 黄兵², 高冰², 谯志强², 杨光成², 聂福德²

(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:以纳米级 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)为原料,采用溶剂诱导自组装法制备了横截面为矩形的 LLM-105 微米棒,并将制备的矩形 LLM-105 微米棒与直接合成的孪晶 LLM-105 样品进行了对比分析。研究了溶剂、纳米级 LLM-105 加入量、搅拌速率和自组装时间对自组装后 LLM-105 晶体形貌的影响,得到了最优自组装条件,发现以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,纳米 LLM-105 的加入量为 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,搅拌速率为 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时以纳米 LLM-105 为原料自组装可得到规则的矩形棒状晶体,并提出了其可能的生长机理。采用扫描电子显微镜, X 射线粉末衍射, 差示扫描量热-热重, 高效液相色谱分别对自组装后晶体的形貌、结构、热性能以及纯度进行了表征,发现自组装矩形 LLM-105 微米棒与直接合成的孪晶 LLM-105 相比, XRD 主要衍射峰完全一致,但在 2θ 为 11.1° 、 22.3° 、 24.8° 和 33.0° 处的衍射峰强度有所降低,晶体可能沿着(1 0 0)方向择优生长;晶体纯度提高了 1.8%,达到为 98.8%;自组装制备得到的微米 LLM-105 晶体具有更好的热稳定性,仅存在 356.7°C 一个放热峰,热失重起始温度提高了 34.8°C 。

关键词: 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105); 自组装; 形貌; 热性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.003

1 引言

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)能量比三硝基三氨基苯(TATB)高 20%,热稳定性较好,是一种具有良好综合性能的新型钝感含能材料,有望代替 TATB 用于钝感传爆与起爆药^[1-3]。采用直接合成方法制备的 LLM-105 多会存在“X”状孪晶,对应用带来不利影响^[4]。为此,研究者们做了很多探索,发现细化是解决“X”状孪晶最有效的途径之一,如张娟等人^[5]利用喷射结晶法制备了直径 100~400 nm 的椭圆形 LLM-105;此 LLM-105 虽然没有“X”形状,但纳米颗粒易团聚的缺点可能会削弱其纳米特性。由于 LLM-105 晶体存在大量的分子间与分子内氢键,使其不溶于绝大多数常规溶剂^[6-7],给 LLM-105 形貌的调控带来了极大的困难。目前调控 LLM-105 形貌的主要方法是溶剂/非溶剂法,一般以二甲基亚砜(DMSO)或离子液体为溶剂,水为非溶剂。如李海波

等人^[8]用 DMSO 为溶剂进行了 LLM-105 的重结晶研究;陈瑾等人^[9]利用离子液体[Bmim]CF₃SO₃为溶剂制备了 LLM-105 矩形微米管;蒲柳等人^[7]用离子液体[Bmim]BF₄和[Bmim]CF₃SO₃为溶剂制备了矩形实心棒状、孔状、片状三种不同形貌的 LLM-105 晶体。离子液体虽然在重结晶过程中能较好地控制 LLM-105 的晶体形貌,但黏度较大,成本太高,不适用于 LLM-105 的大批量制备。因此,为了更好地控制 LLM-105 的晶体形貌,制备出无孪晶的 LLM-105,发展一种既简单又经济的新途径是必要的。

近年来,纳米粒子自组装技术因操作简单、耗资少和对晶体形貌的可控性好而备受关注^[10-12],其核心思想是基本结构单元(纳米材料)在非共价键(氢键、范德华力、静电力等)的作用下自发形成有序结构。Feng X. J 等人^[13]报道了在三氯化钛的过饱和溶液中,均一直径的 TiO₂ 纳米棒在低温水热环境中自组装成花状聚集体,该聚集体具有稳定的超疏水性;He L. L 等人^[14]采用溶剂诱导自组装法,使纳米棒和聚合物链在选择性溶剂的作用下自组装生成一端拴系、两端拴系以及中间拴系的聚合物拴棒。总的来说,自组装技术是实现纳米粒子从无序到有序的组装过程,因此被广泛用于制备有机以及无机微米材料。

基于此,本研究利用纳米颗粒的易团聚性,以纳米

收稿日期: 2015-12-11; 修回日期: 2016-01-17

基金项目: 国家自然科学基金(11172276), 双百人才基金(ZX03016)

作者简介: 庄小博(1989-), 女, 研究生, 主要从事含能材料研究。

e-mail: zhuang891289@163.com

通信联系人: 聂福德(1969-), 男, 研究员, 主要从事含能材料研究。

e-mail: niefude@caep.cn

级 LLM-105 为原料、DMSO 为溶剂, 采用溶剂诱导自组装法调控 LLM-105 的晶体形貌, 研究了溶剂、纳米级 LLM-105 加入量、搅拌速率和自组装时间对 LLM-105 晶体形貌的影响, 并对自组装前后的晶体形貌、结构、热性能和纯度进行了对比, 以期对制备无孪晶的 LLM-105 提供一种新的思路。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

直接合成的孪晶状 LLM-105 和纳米 LLM-105 由中国工程物理研究院化工材料研究所提供, 纳米 LLM-105 的制备方法参见文献[5]; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 广东兴华科技股份有限公司, 分析纯; 二甲基亚砜(DMSO), 天津市致远化学试剂有限公司, 分析纯; 丙酮(acetone), 成都市联合化工试剂研究所, 分析纯; 无水乙醇(ethanol), 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯; HGY 250F 型防爆恒温培养箱; IKA RCT basic 型控温磁力搅拌器; X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪, Cu 靶 K_{α} 射线($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), 扫描速率 $2(^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$; ZEISS MERLIN Compact 型场发射扫描电镜, 加速电压 5 kV; 德国耐驰公司 449C 型差示扫描量热-热失重连用仪, N_2 气氛, 温度范围 $50 \sim 500^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Agilent 1110 型高效液相色谱仪, DMF 为流动相。

2.2 自组装实验过程

分别称取 0.4 g (0.6 g, 0.8 g) 纳米 LLM-105 (1[#]) 加入 20 mL 的顶空瓶中, 再加入 10 mL 的二甲基亚砜(乙醇, 丙酮, *N,N*-二甲基甲酰胺), $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下磁力搅拌 2 h 后, 将固-液混合物放到 30°C 的恒温培养箱中静置生长 3 天。所得沉淀经真空抽滤和 60°C 下真空干燥后, 得到黄色粉末样品(2[#])。

典型对比实验: 称取 0.4 g 直接合成的孪晶状 LLM-105(3[#]) 加入 20 mL 的顶空瓶中, 再加入 10 mL 的二甲基亚砜, $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下磁力搅拌 2 h 后, 将固-液混合物放到 30°C 的恒温培养箱中静置生长 3 天。所得沉淀经真空抽滤和 60°C 下真空干燥后, 得到黄色粉末样品(4[#])。

3 结果与讨论

3.1 自组装的影响因素

3.1.1 溶剂的影响

为了探索不同溶剂对 LLM-105 纳米颗粒的诱导

作用, 按 2.2 方法分别将 0.4 g 纳米 LLM-105 颗粒加入 10 mL 不同溶剂中, 选择了 DMSO、乙醇、丙酮和 DMF 溶剂进行对比, 将自组装后得到的晶体进行了扫描电镜分析, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 乙醇(图 1a)、丙酮(图 1b)和 DMF(图 1c)对纳米颗粒没有明显的诱导作用, 得到的产品形状保持了纳米颗粒的特征, 而 DMSO(图 1d)对纳米颗粒具有明显的诱导作用, 使其定向自组装形成矩形棒状晶体。这可能是由于纳米 LLM-105 在 DMSO 中的溶解度较大, 表面能快速减小, 溶剂诱导作用增强, 纳米颗粒在 DMSO 中能快速聚集并在氢键的作用下定向自组装形成矩形棒状晶体。因此在使用溶剂诱导自组装法制备矩形棒状时, 宜选用 DMSO 为溶剂。

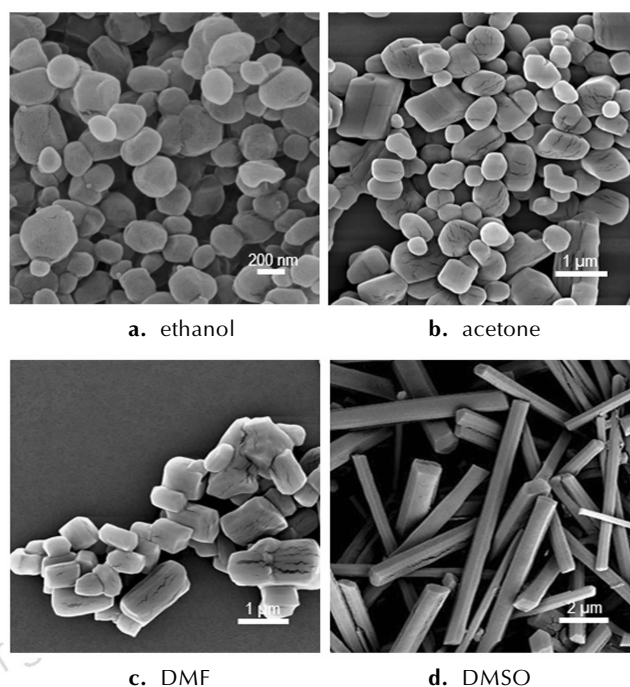


图 1 不同溶剂中制备的 LLM-105 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM photographs of LLM-105 prepared in different solvents

3.1.2 纳米 LLM-105 加入量的影响

图 2 为不同纳米 LLM-105 加入量组装后的样品的扫描电镜图。由图 2 可知, 在溶剂(DMSO)和搅拌速率($600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)恒定的条件下, 改变纳米 LLM-105 的加入量, 自组装后的晶体形貌明显改变。随着纳米 LLM-105 加入量的增加, 自组装后的晶体形貌由矩形棒状晶体(图 2a)变成不规则晶体(图 2b 和图 2c); 如果加入量低于 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 搅拌时纳米颗粒会完全溶解, 不能实现自组装。因此, 为了得到规则的矩形棒状

晶体, 纳米颗粒的加入量应保持在 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

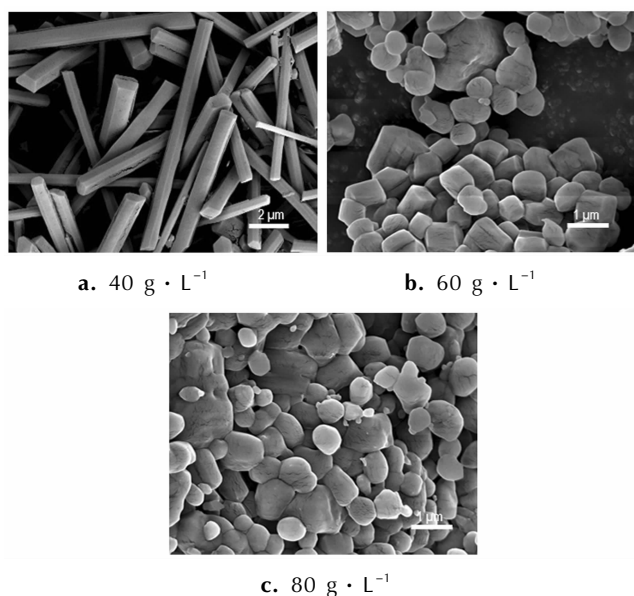


图2 不同纳米 LLM-105 加入量制备的 LLM-105 的扫描电镜图
Fig.2 SEM photographs of LLM-105 prepared with different nano-LLM-105 addition

3.1.3 搅拌速率的影响

保持纳米 LLM-105 加入量 ($40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 和溶剂 (DMSO) 不变, 改变搅拌速率, 自组装后的晶体形貌见图3。由图3可知, 随着搅拌速率的增加, 自组装后

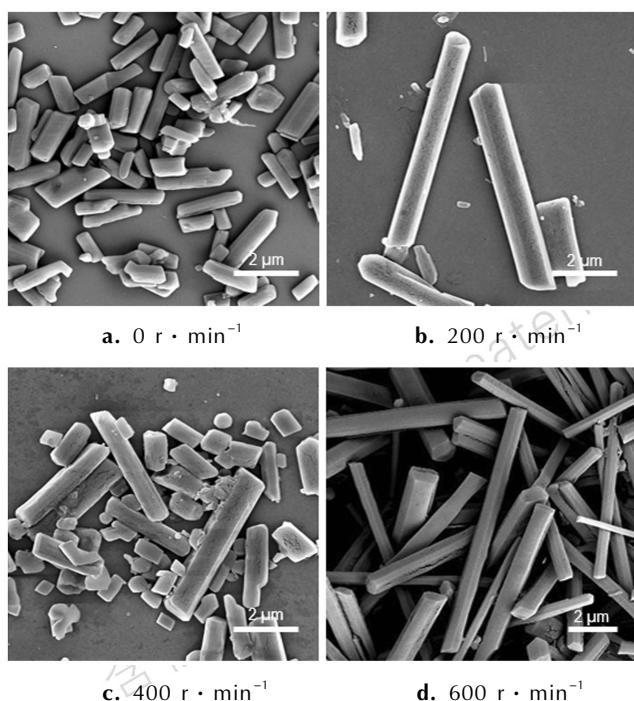


图3 不同搅拌速率下制备的 LLM-105 的扫描电镜图
Fig.3 SEM photographs of LLM-105 prepared under different stirring rates

的晶体长度也逐渐增加, 这可能因为搅拌速率不同, LLM-105 纳米粒子的表面在 DMSO 中溶解速率不同。搅拌速率越快, 粒子的表面溶解越快, 表面能快速减小, 溶剂诱导作用增强, 纳米粒子快速聚集并在氢键的作用下自组装形成矩形棒状晶体。虽然降低搅拌速率也可以得到不同尺寸的矩形棒状晶体, 但其大小不均一, 无法控制尺寸。由于继续增加搅拌速率可能导致棒状 LLM-105 发生断裂, 破坏原有的结构, 不利于自组装, 所以搅拌速率为 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 较为合适。

3.1.4 自组装时间的影响

为了探索 LLM-105 矩形微米棒的生长机理, 研究了自组装时间对晶体形貌的影响, 在不同的时间内分别取样, 结果如图4所示。由图4可知, 当自组装时间为 2 h 时 (图 4a), 纳米颗粒自组装成 $1 \mu\text{m}$ 左右的矩形棒状晶体; 时间增加到 4 h 时 (图 4b), 可得到 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 的矩形棒状晶体; 时间持续增加到 16 h 时 (图 4c), 矩形棒状晶体的长度从 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 增加到 $8 \mu\text{m}$; 当时间为 3 天时 (图 4d), 晶体的长度进一步增加到 $10 \sim 12 \mu\text{m}$, 且直径没有明显改变; 说明自组装时间对晶体长度影响较大。

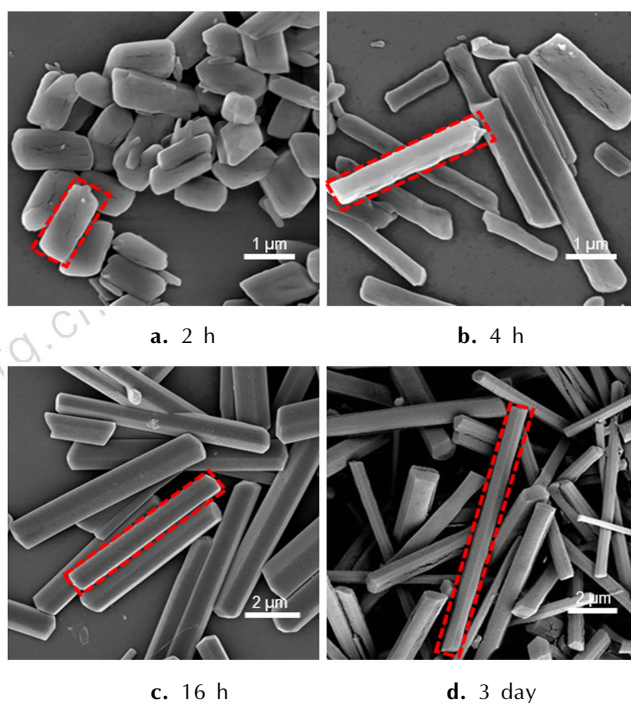


图4 不同自组装时间下制备的 LLM-105 的扫描电镜图
Fig.4 SEM photographs of LLM-105 prepared with different self-assembly time

3.2 自组装机理分析

结合自组装时间的影响研究, 分析在最优自组装条

件(溶剂 DMSO, 纳米 LLM-105 的加入量为 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 搅拌速率为 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)下通过溶剂诱导自组合法制备的矩形棒状晶体的过程, 认为可能的生长机理如图 5 所示: 矩形棒状晶体的形成主要包括三个过程, 在第一个过程中, 表面能作为主要的驱动力来诱导自组装, 而在第二以及第三个过程中, 氢键作为主要的驱动力来诱导自组装。LLM-105 纳米颗粒在 DMSO 溶液中, 纳米颗粒的表面会发生溶解, 表面能减小, 溶剂诱导作用增强, 整个溶剂体系处于亚稳定状态。当表面能减少到一定程度时, 纳米颗粒会快速地聚集在一起。所以在第一个过程中, 纳米颗粒在 DMSO 溶剂诱导的作用下, 表面能作为主要的驱动力^[15]使纳米颗粒聚集。由于 LLM-105 分子中存在很强的分子间和分子内氢键, 聚集在一起的纳米颗粒会在氢键的作用下自组装生成 $1 \mu\text{m}$ 左右矩形短棒状晶体(图 4a)。由于整个体系处于不稳定状态, 晶体形貌会继续发生改变^[16-17], 因此在第二过程和第三个过程, 氢键作为主要驱动力使 $1 \mu\text{m}$ 左右矩形短棒状晶体生长为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 的矩形棒状晶体(图 4b), 直到整个体系处于稳定状态, 最后生长为 $10 \sim 12 \mu\text{m}$ 的矩形棒状晶体(图 4d)。

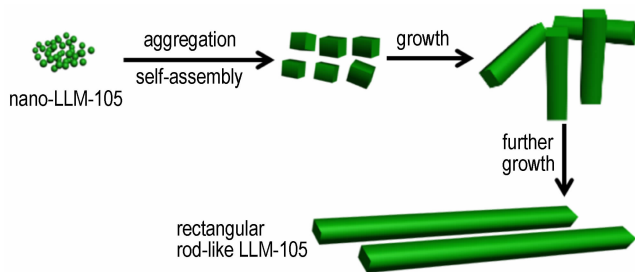


图 5 矩形棒状 LLM-105 的生长机理

Fig. 5 The growth mechanism of rectangular rod-like LLM-105

3.3 晶体表征及性能分析

3.3.1 形貌分析

对 1[#] ~ 4[#] 样品进行了扫描电镜分析, 结果如图 6 所示。1[#] 样品呈椭圆形, 表面光滑, 直径介于 $100 \sim 400 \text{ nm}$ 。2[#] 样品为矩形棒状, 晶体长度为 $10 \sim 12 \mu\text{m}$, 矩形的边长 $1 \mu\text{m}$ 左右。3[#] 样品呈典型的“X”状, 具有明显的孪晶结构特征, 4[#] 样品为不规则晶体。2[#] 样品与 3[#] 样品相比, 没有“X”状孪晶存在, 说明其晶体缺陷减少, 晶体质量得到改善。4[#] 和 3[#] 样品对比发现, 4[#] 样品比 3[#] 样品更加无序, 没有明显的自组装现象。

3.3.2 XRD 分析

对 1[#] ~ 3[#] 样品进行了 X 射线衍射分析, 结果如图 7 所示, 由图 7 可知, 3 个样品的 X 射线衍射图谱的主要

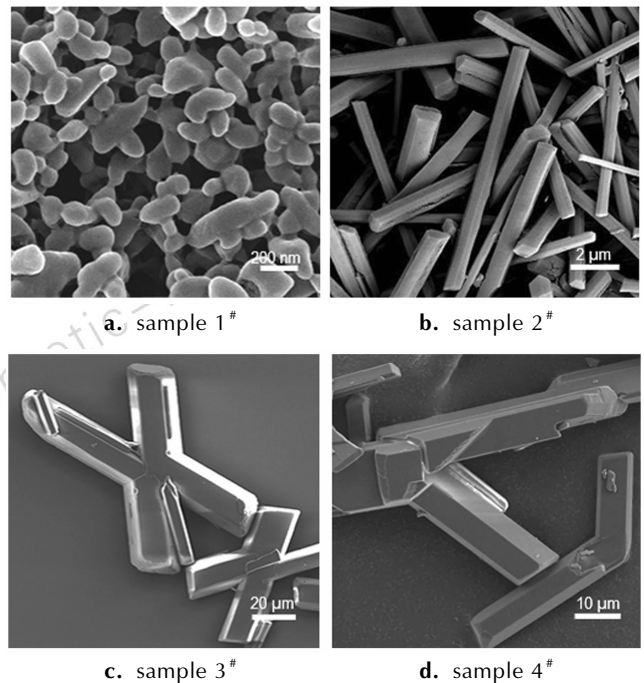


图 6 不同方法制备的 LLM-105 的扫描电镜图

Fig. 6 SEM photographs of LLM-105 prepared by different methods

衍射峰位置完全一致。与 1[#] 样品相比, 2[#] 样品的衍射峰强度没有明显改变, 但与 3[#] 样品对比, 2[#] 样品在 2θ 为 11.1° 、 22.3° 、 24.8° 和 33.0° 处的衍射峰强度有所降低。通过对 LLM-105 晶体结构 (CCDC 号: 273636) (100) 方向进行粉末 X 射线衍射模拟 (择优参数 G_1 为 0.5, G_2 为 1.0), 发现得到的粉末 X 射线衍射模拟图谱与 2[#] 样品的基本一致, 说明 2[#] 样品可能沿着 (100) 方向择优生长。

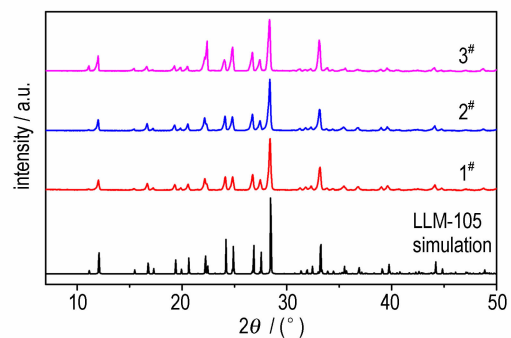


图 7 不同制备方法得到的 LLM-105 的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of LLM-105 prepared by different methods

3.3.3 纯度分析

对 1[#] ~ 3[#] 样品进行纯度分析, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 2[#] 样品的纯度为 98.8%, 与 1[#] 样品相比

提高了 0.2%, 这可能是因为纳米颗粒规则有序的叠加; 与 3# 样品相比也提高了 1.8%, 可能是因为矩形棒状晶体通过纳米颗粒的有序组装, 其均一性和有序性得到提高。

表 1 不同方法制备的 LLM-105 的纯度

Table 1 The purity of LLM-105 with different preparation methods

sample	1#	2#	3#
purity/%	98.6	98.8	97.0

3.3.4 热分析

在 N₂ 气氛, 升温速率 10 °C · min⁻¹ 下 1# ~ 3# 样品的 DSC-TG 曲线如图 8 所示。由图 8 可知, 1# 样品主

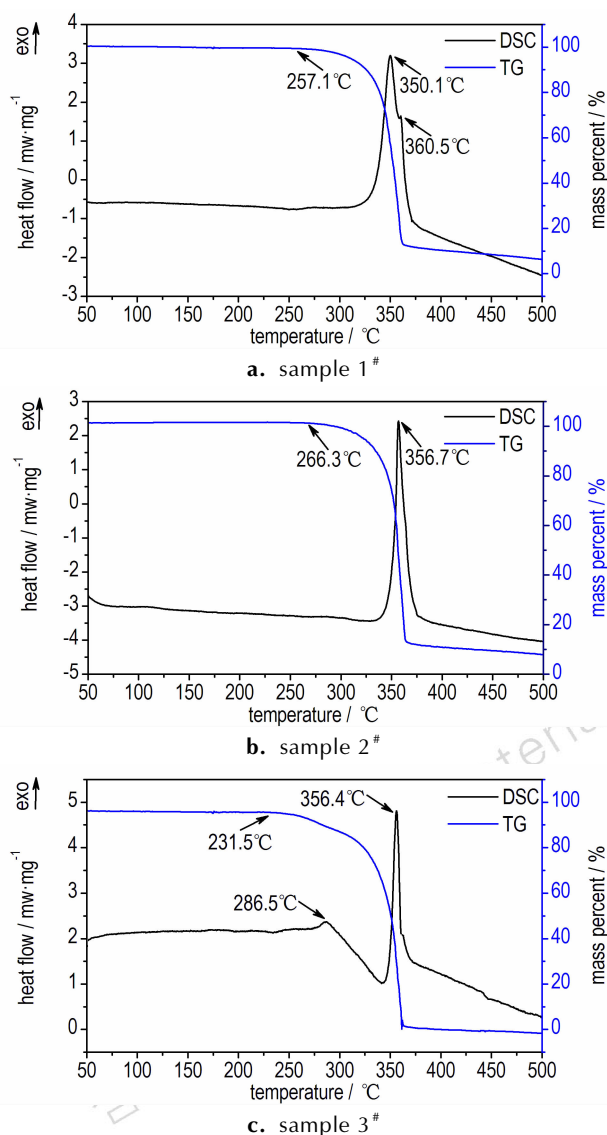


图 8 不同方法制备的 LLM-105 的热分析曲线

Fig. 8 Thermal analysis curves of LLM-105 with different preparation methods

放热峰为 350.1 °C, 并在 360.5 °C 处有一个肩峰, 2# 样品只有 356.7 °C 一个放热峰, 说明 2# 样品通过纳米颗粒的有序组装, 其纯度得到提高^[9], 这与 3.3.3 节的纯度分析结果一致。3# 样品有两个明显的放热峰, 286.5 °C 和 356.4 °C, 较低的放热峰是“X”状晶体中的杂质如残留的溶剂或溶剂与 LLM-105 形成的络合物引起的^[7]。与 1# 样品相比, 2# 样品的放热峰值向后迁移了 6.6 °C; 而与 3# 样品相比, 两者的放热峰值没有明显的差距 (356.7 °C 和 356.4 °C)。1# ~ 3# 样品的热失重起始温度分别为 257.1, 266.3 °C 和 231.5 °C, 2# 样品的热失重起始温度比 3# 样品提高了 34.8 °C, 这可能是因为 3# 样品存在孪晶晶体缺陷, 在较低的温度下会分解。综上, 自组装后的矩形棒状晶体热稳定性更好。

4 结论

(1) 以纳米级 LLM-105 为原料, 通过溶剂诱导自组装方法制备的规则矩形棒状晶体, 没有“X”状孪晶存在, 表明其晶体缺陷减少, 晶体质量得到改善。

(2) 获得了溶剂、纳米 LLM-105 加入量、搅拌速率和自组装时间对晶体形貌的影响, 得出最佳条件: 溶剂为 DMSO, 纳米 LLM-105 加入量为 40 g · L⁻¹, 搅拌速率为 600 r · min⁻¹, 得到的矩形棒状晶体的纯度为 98.8%, 并提出了可能的生长机理。

(3) XRD 分析表明, 以纳米 LLM-105 为原料自组装后的晶体与直接合成的孪晶状 LLM-105 的结构一致, 但 2θ 为 11.1°, 22.3°, 24.8° 和 33.0° 处的衍射峰强度有所降低, 表明晶体可能沿着 (1 0 0) 方向择优生长。

(4) 热分析测试表明, 以纳米 LLM-105 为原料自组装后的晶体只存在 356.7 °C 一个放热峰, 与直接合成的孪晶状 LLM-105 相比, 其热失重起始温度提高了 34.8 °C, 表明自组装所得晶体的热稳定性更好。

参考文献:

[1] 郭峰波, 刘玉存, 刘登程, 等. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基-1-氧吡嗪爆炸参数的理论计算[J]. 火工品, 2006 (2): 32-33.
GUO Feng-bo, LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, et al. Theoretical calculation of the detonation parameters of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006 (2): 32-33.

[2] 吴瑞荣, 霍翼川, 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.

[3] 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.
- [4] 刘伟, 杨轶. 压装装药密度的影响因素研究[J]. 科技信息, 2011 (27): 428-429.
- LIU Wei, YANG Yi. The influencing factors of the charge density of the press [J]. *Science and Technology Information*, 2011 (27): 428-429.
- [5] Zhang J, Wu P, et al. Preparation and properties of submicrometer-sized LLM-105 via spray-crystallization method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 653-657.
- [6] He W D, Zhou G, et al. Intramolecular H-bonds in LLM-105 and its derivatives: a DFT study [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 723: 217-222.
- [7] 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, 2014, 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)*, 2014, 23(8): 720-726.
- [8] 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.
- [9] Chen J, Qiao Z Q, et al. Fabrication of rectangular 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide microtubes [J]. *Materials Letter*, 2011, 65(6): 1018-1021.
- [10] Xu L G, Ma W, Wang L B, et al. Nanoparticle assemblies: dimensional transformation of nanomaterials and scalability [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(7): 3114-26.
- [11] 段旭, 赵晓鹏. 纳米材料的分子自组装合成述评[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 44-71.
- DUAN Xu, ZHAO Xiao-peng. Molecular self-assembly review of nanomaterials [J]. *Materials Review*, 2001, 15(4): 44-71.
- [12] 刘欢, 翟锦, 江雷. 纳米材料的自组装研究进展[J]. 无机化学学报, 2006, 22(4): 586-596.
- LIU Huan, ZHAI Jin, JIANG Lei. The research progress in self-assembly of nano-materials [J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(4): 586-596.
- [13] Feng X J, Zhai J, Jiang L. The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(32): 5115-5118.
- [14] He L L, Zhang L X, Ye Y S, et al. Solvent-induced self-assembly of polymer-tethered nanorods [J]. *J Phys Chem*, 2010, 114: 7189-7200.
- [15] Grzelczak M, Vermant J, Furst E M, et al. Directed self-assembly of nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3591-3625.
- [16] Threlfall T. Structural and thermodynamic explanations of Ostwald's rule [J]. *Organic Process Research & Development*, 2003, 6(7): 1017-1027.
- [17] Chung S Y, Kim Y M, Kim J G, et al. Multiphase transformation and Ostwald's rule of stages during crystallization of a metal phosphate [J]. *Nature Physics*, 2008, 5(1): 68-73.

Preparation of Rectangular Micro-rods by Nano-LLM-105 Self-assembly

ZHUANG Xiao-bo¹, HUANG Bing², GAO Bing², QIAO Zhi-qiang², YANG Guang-cheng², NIE Fu-de²

(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-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) micro-rods with cross section of rectangular were prepared by solvent-induced self-assembly process using nano-LLM-105 as raw materials. And the LLM-105 twin crystal synthesized directly were compared. The effects of solvent, nano-LLM-105 addition, stirring rate and self-assembly time on the crystal morphology of LLM-105 prepared by self-assembly were studied and the possible growth mechanism of rectangular micro-rods was proposed. The morphology, structure, thermal property and purity of crystals prepared by self-assembly were characterized by scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction, differential scanning calorimetry-thermogravimetry and high performance liquid chromatography. Results show that the regular rectangular micro-rods are assembled under the optimal conditions with dimethylsulfoxide as solvent, nano-LLM-105 addition of 40 g · L⁻¹, stirring rate of 600 r · min⁻¹. Comparing to LLM-105 twin crystals synthesized directly, the assembled regular rectangular micro-rods have the same diffraction peaks, but the intensities weaken at 11.1°, 22.3°, 24.8°, and 33.0°, which indicates that the crystal may be preferred to grow in the direction of the (1 0 0), and, its purity was improved by 1.8% to 98.8%. The regular rectangular rod-like crystals exhibit better thermal stability with only one exothermic peak of 356.7 °C, and the thermo-gravimetric starting temperature (266.3 °C) improves by 34.8 °C compared with 231.5 °C of LLM-105 twin crystals.

Key words: 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105); self-assembly; morphology; thermal properties

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.003