

文章编号:1006-9941(2020)09-0841-07

诱导期法研究过饱和度对 LLM-105 成核的影响

单军辉^{1,2},周小清²,李洪珍²,刘天生¹

(1. 中北大学环境与安全工程学院,山西 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: 为了研究 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)的结晶成核过程,利用 CrystScan 多通道结晶仪测量了不同过饱和度比下 LLM-105 反溶剂结晶成核诱导期。采用诱导期测量法研究了过饱和度对 LLM-105 成核的影响并结合经典成核理论计算了成核的重要参数。结果表明,LLM-105 反溶剂结晶的诱导期随过饱和度的增大而降低。当过饱和度比 $S < 2.53$ 时,主要发生异相成核,界面张力 γ 值为 $6.67717 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,表面熵因子 f 值为 1.49;当 $S > 2.53$ 时,主要发生均相成核,界面张力 γ 值 $9.98942 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 表面熵因子 f 值为 2.23。表面熵因子值均小于 3,表明 LLM-105 在乙酸乙酯为反溶剂结晶中的生长方式为连续生长机制。另外,当 LLM-105 反溶剂结晶为发生均相成核时,成核速率随着过饱和比的增加而增加,临界晶核半径和临界成核数量均随着过饱和比的增加而减小。

关键词: 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105);反溶剂结晶;诱导期;过饱和度;成核

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020001

1 引言

溶液结晶广泛应用于炸药晶体的制备,不仅在炸药分离和纯化过程中起重要作用,而且在炸药晶体的颗粒大小和形貌控制方面起至关重要的作用。炸药晶体颗粒的大小和形貌不仅影响炸药本身的物化性能和安全性能,而且与浇注、压装等装药工艺的流变性、成型性、安全性以及装药固含量等密切相关,显著影响炸药的起爆、传爆性能,决定了炸药应用的广度和深度^[1-3]。因此,控制炸药的结晶过程是获得高质量晶体产品的关键。

成核是结晶过程的第一步,也是关键的一步,影响晶体的形貌、尺寸及其分布、多晶型和晶体产物的纯度等^[4-5]。认识成核过程已成为控制晶体产品质量的关键策略之一。然而,由于晶核尺寸小,在实验上难以直

接监测和表征成核现象的发生,理解溶液结晶中的成核过程极具挑战性。近年来,尽管光谱技术^[6-8]以及分子模拟方法^[9-10]的发展能够研究溶液中分子的组装状态,但仍然无法直接观察和表征成核过程。此外,许多研究人员还通过基于晶体生长中间阶段的理论求解数学模型,对过程建模^[11]和非稳态研究^[12-13]进行了大量工作。但是,需要更多的实验数据来帮助验证和进一步修正理论结果。在经典的成核理论中^[14],成核过程被简化为可逆的链反应,分子依次吸附和脱离大小不同的簇,超过临界尺寸的簇的频率称为成核速率。准确的成核速率测量结果有助于理解成核过程。尽管很难直接获得成核速率,但是,测量介稳区宽度(MSZW)和诱导期(t_{ind})等方法已成为间接获得成核动力学数据的有效手段^[15-16]。其中,诱导期是指从结晶过饱和度形成到新相出现之间所经历的时间,又称诱导时间,反映溶液稳定性的一个十分重要的参数,结合经典成核理论,利用实验测得的诱导期数据,可计算出成核过程中的界面张力、成核速率等一系列成核参数。

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)是通过分子设计成功合成的波形层状晶体结构,层内有强的分子内和分子间氢键,层间是 π - π 作用,这种独特的分子结构,使得 LLM-105 表现出优异

收稿日期:2020-01-01;修回日期:2020-04-15

网络出版日期:2020-04-28

基金项目:国家自然科学基金资助(11672273)

作者简介:单军辉(1994-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:1774880609@qq.com

通信联系人:周小清(1977-),女,副研究员,主要从事含能材料晶体制备与性能研究。e-mail:zhouxq@caep.cn

引用本文:单军辉,周小清,李洪珍,等.诱导期法研究过饱和度对 LLM-105 成核的影响[J].含能材料,2020,28(9):841-847.

SHAN Jun-hui, ZHOU Xiao-qing, LI Hong-zhen, et al. Effect of Supersaturation on Nucleation of LLM-105 Based on Induction Period Measurement Method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(9):841-847.

的能量和安全性能^[17-18],具有广阔的应用前景,引起国际炸药界极大的研究兴趣。人们不仅对其合成方法和工艺进行了大量的研究,而且也采用不同重结晶方法,对其晶体形貌的控制进行研究,然而,由于强的氢键作用,使得LLM-105在普通溶剂中溶解度小,文献报道的重结晶方法大多为反溶剂结晶以及结晶条件的调控^[19-25]。在反溶剂结晶过程中,过饱和度是晶体成核的重要推动力,过饱和度过大将导致初级成核的发生,产生大量细晶、晶体粒度分布范围宽,产品质量低等问题。对于LLM-105的成核动力学研究尚无文献报道。因此,研究过饱和度对晶体成核的影响并探讨其成核机理对工业结晶具有重要意义。本研究以二甲亚砜(DMSO)为溶剂,乙酸乙酯为反溶剂,采用多通道结晶仪测量LLM-105反溶剂结晶过程的诱导期,并结合经典成核理论计算成核动力学参数,以期理解LLM-105反溶剂结晶的成核行为,为LLM-105晶体产品质量控制提供理论参考。

2 理论基础

根据经典成核理论,物质在特定的温度下在溶剂里的溶解度是恒定的,当溶液达到过饱和时,溶液处于不平衡状态,整体吉布斯自由能降低,形成临界尺寸的晶核,成核速率和过饱和度比关系如式(1)所示^[26-29]。

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^3}{3k^3 T^3 \ln^2 S}\right) \quad (1)$$

式中, A 为指前因子; ΔG_c 为临界成核自由能; γ 为界面张力, $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$; V_m 为分子摩尔体积, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, $V_m = M/\rho = 112.933 \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ (M 为摩尔质量, ρ 为密度); k 为玻尔兹曼常数, $k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; S 为过饱和度比。

过饱和度是溶液结晶的驱动力,对于反溶剂结晶,通过加入反溶剂降低溶质在溶液中的溶解度从而达到过饱和,反溶剂的加入使溶液达到过饱和的同时也在稀释溶液,因此,反溶剂结晶过饱和度可以定义为溶质加入反溶剂前后浓度差值,过饱和度比可以简化为^[30-31]:

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2)$$

式中, C 为溶液浓度, $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; C^* 为加入反溶剂时达到的平衡浓度, $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

诱导时间是描述成核速率的一个重要参数,并且和成核速率成反比^[32-33],如式(3):

$$t_{\text{ind}} \propto J^{-1} \quad (3)$$

因此,可以将式(1)式(3)改为关于诱导时间和过饱和度比的关系式(4):

$$\ln t_{\text{ind}} = K + \frac{16\pi\gamma^3 V_m^3}{3k^3 T^3 \ln^2 S} \quad (4)$$

式中, K 为无量纲的经验常数,根据式(4)可知,在恒定温度情况下可以绘制出关于 $\ln t_{\text{ind}}$ 和 $1/\ln^2 S$ 的直线,该直线的斜率 B 为:

$$B = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3} \quad (5)$$

在特定温度和溶液组合下溶质结晶界面张力 γ 可以从斜率 B 中获得^[34]:

$$\gamma = \left(\frac{3B(kT)^3}{16\pi V_m^2}\right)^{1/3} \quad (6)$$

根据界面张力 γ ,可以通过下式进一步求得表面熵因子 f ^[35]。

$$f = \frac{4V_m^{2/3}}{kT} \quad (7)$$

这些参数的定义与式(1)相同,计算出的 f 值可以进一步识别晶体生长的机理。当 $f \leq 3$ 时,晶体的生长方式为连续生长机制;当 $3 < f < 5$ 时,晶体的生长方式为表面成核生长机制;当 $f \geq 5$ 时,晶体的生长方式为螺旋生长机制^[36-37]。

对于经典均相成核理论^[32],形成稳定晶核所需要的能量可以用式(8)表示^[33,38]:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(kT \ln S)^2} = (4/3)\pi r^2 \gamma \quad (8)$$

根据式(8)可以计算出临界晶核半径:

$$r = \frac{2\gamma V_m}{kT \ln S} \quad (9)$$

临界成核数量可以由(10)式计算:

$$i = \frac{4\pi r^3}{3V_m} \quad (10)$$

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

LLM-105原料由中国工程物理研究院化工材料研究所提供(纯度 $>99\%$),DMSO、乙酸乙酯,天津致远化学试剂有限公司,均为分析纯直接使用,超纯水,自制。

Crystal SCAN 多通道结晶仪(E1320, United Kingdom He., Ltd.),其原理可参看文献[39-40],主要通过浊度法检测溶液中新相的产生。

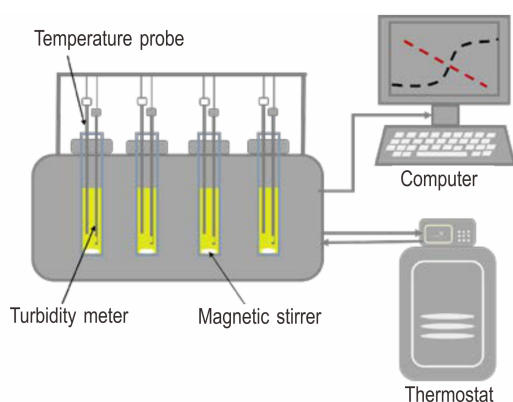


图1 诱导期测定试验装置图

Fig.1 Sketch of the apparatus for determination of inducing time

表1 实验参数及其对应的过饱和度比

Table 1 Experimental procedure of different LLM-105 supersaturation ratios

entry	LLM-105 concentration / g·mL ⁻¹	reaction temperature / K	stirring rate / r·min ⁻¹	volume of LLM-105 / mL	volume of ethyl acetate / mL	supersaturation ratio
A-1	0.03	303.15	300	6	5	1.83
A-2	0.03	303.15	300	6	6.25	2.04
A-3	0.03	303.15	300	6	7.5	2.25
A-4	0.03	303.15	300	6	8.75	2.46
A-5	0.03	303.15	300	6	10	2.67
A-6	0.03	303.15	300	6	12.5	3.08
A-7	0.03	303.15	300	6	15	3.50
A-8	0.03	303.15	300	6	17.5	3.92
A-9	0.03	303.15	300	6	20	4.33

3.3 诱导期(t_{ind})的确定

通过测量LLM-105溶液在结晶过程中的浊度变化情况来确定诱导期。图2为LLM-105反溶剂结晶过程中溶液浊度随时间变化的关系图。图2中a点代表反溶剂刚加入时的点,由于反溶剂刚加入时,与溶液混合不均,溶剂与反溶剂界面会产生小气泡,导致浊度曲线出现抖动情况,从图2可以看出,小气泡消失需要10~20 s的时间,为了消除小气泡对诱导期的影响,设

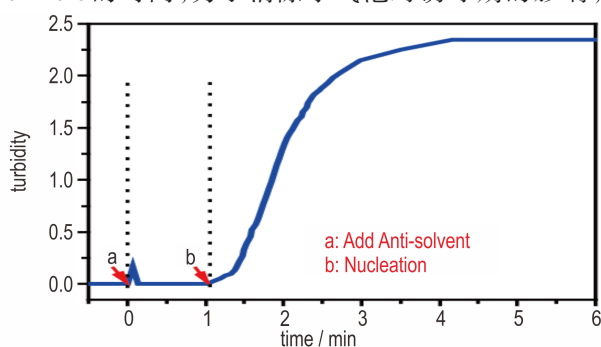


图2 LLM-105溶液浊度与时间关系曲线

Fig.2 Curve of turbidity VS induction time in LLM-105 anti-solvent crystallization

3.2 实验过程

根据LLM-105在DMSO中的溶解度曲线^[39],称取一定量的LLM-105溶解于DMSO溶剂中,在303.15 K配制成0.03 g·mL⁻¹的饱和溶液,将溶液升温至313.15 K,搅拌0.5 h以上确保完全溶解。然后量取6 mL溶液并小心地移入303.15 K的多通道结晶仪反应瓶中,待饱和溶液在303.15 K恒温搅拌1 h后,迅速加入一定量的乙酸乙酯,记录溶液浊度随时间的变化情况。为了避免局部过饱和的发生,乙酸乙酯加入时应靠近磁力搅拌子的边缘。设计了如表1所示的9组实验,为确保实验的可靠性,每组实验重复3次。

计实验时,诱导期应大于30 s。图2中b点代表浊度开始增大的点,记为成核现象发生点。本研究中,从反溶剂开始加入到浊度开始升高所经历的时间记为诱导期(t_{ind})。

4 结果与讨论

4.1 过饱和度对诱导期的影响

在相同的反应温度、初始浓度、搅拌速度实验条件下,研究了过饱和度对LLM-105结晶过程中的成核诱导期的影响。图3为诱导时间与过饱和度比的关系曲线,图4为不同过饱和度比下浊度随时间曲线变化图。

由图3可看出,过饱和度显著影响LLM-105的结晶过程,随着过饱和度比的增加,诱导期随之减少。当过饱和度比为1.83~2.67时,诱导期随过饱和度比的增加降低趋势比较明显,当过饱和度比为2.67~4.33时,诱导期随过饱和度比的变化比较平缓。结果表明,随着过饱和度比的增加,成核驱动力明显提高,结晶诱导期缩短,使晶核形成更加容易。同时,由图4可知,当

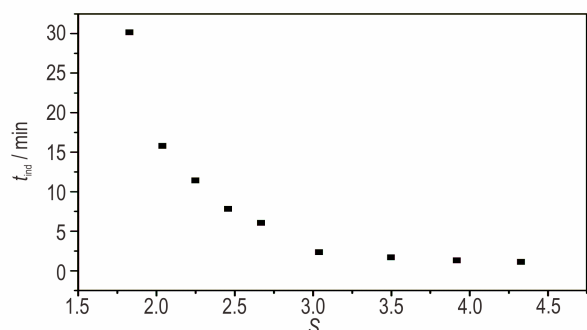


图3 LLM-105反溶剂结晶过程中过饱和度比与诱导期的关系
Fig.3 Relations between induction time and supersaturation ratio of LLM-105 anti-solvent crystallization

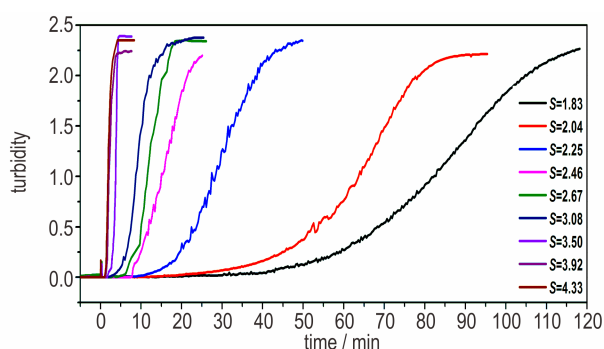


图4 不同饱和度比下浊度随时间变化曲线
Fig.4 Curves of various turbidity over time at different saturation ratios

过饱和度比为2.67~4.33的情况下,浊度曲线较陡峭,浊度一旦增大,就快速达到最大浊度值。而在过饱和度比为1.83~2.67的情况下,浊度曲线比较平缓,当晶体成核出现后,晶体缓慢长大,浊度缓慢达到最大值。可见,低过饱和度减低了成核推动力,成核速度慢,晶体生长也慢,有利于控制成核和生长,但结晶时间长,反溶剂用量小。高过饱和度增大了成核推动力,成核速度快,晶体生长也快,结晶时间短,反溶剂消耗量大,但容易产生大量细晶,不利于晶体粒度控制。本研究结果在LLM-105的结晶生产中过饱和度的选择提供理论指导,既能节约成本,又能达到成核和生长的有效控制。

表2 $\ln t_{\text{ind}}$ 和 $1/\ln^2 S$ 线性回归分析拟合参数

Table 2 Results of the regression analysis of $\ln t_{\text{ind}}$ VS $1/\ln^2 S$

Nucleation	S	K	B	R^2	$\gamma / \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	f
Homogeneous	>2.53	-1.32235	2.90528	0.96621	9.98942×10^{-23}	2.23
Heterogeneous	<2.53	1.04576	0.86765	0.98697	6.67717×10^{-23}	1.49

Note: S is the supersaturation ratio. K is the intercept. B is the slope. R^2 is the coefficient of correlation. γ is the interfacial tension. f is the surface entropy factor.

4.2 成核动力学参数的计算

首先,根据经典成核理论,采用获得的成核诱导期实验数据,根据公式(4),绘制 $\ln t_{\text{ind}}$ 与 $1/\ln^2 S$ 的关系图,经过线性拟合,得到两条不同斜率的直线,由图5可见,这意味着LLM-105在反溶剂结晶中两种不同的成核机理,因为成核机理的改变可以根据直线斜率的变化区分^[41-42],在高过饱和度比下,由于溶液中具有足够的驱动力,因此均相成核是主要机理,但是在低过饱和度比时,异相成核是主要机理,异相成核通常是由异物(例如灰尘)引起的,从而降低了新晶体成核所需的能量。

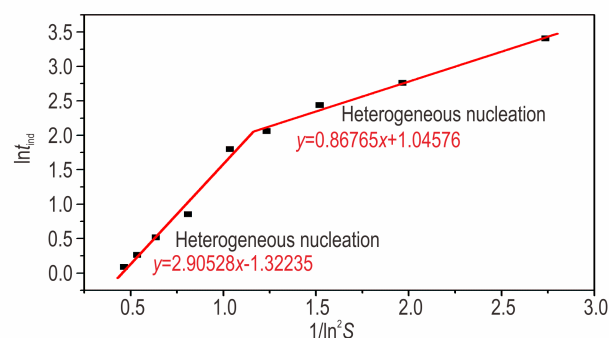


图5 LLM-105反溶剂结晶 $\ln^2 S$ 与 $\ln t_{\text{ind}}$ 关系曲线
Fig.5 Dependence of $\ln^2 S$ on the $\ln t_{\text{ind}}$ of LLM-105 anti-solvent crystallization

经计算,两条直线的交点所对应的过饱和度比S值为2.53,因此可以判定过饱和度比在 $S < 2.53$ 范围时,LLM-105反溶剂结晶为异相成核,过饱和度比在 $S > 2.53$ 范围,LLM-105反溶剂结晶为均相成核。根据公式(6),通过斜率值可以进一步计算得到界面张力 γ 值。结合公式(7),可进一步计算得到表面熵因子,结果如表2所示。

两条直线的相关系数 R^2 大于0.96,说明实验数据与公式(4)的拟合度较好。LLM-105反溶剂结晶在高过饱和度比 $S > 2.53$ 时和低过饱和度比 $S < 2.53$ 时得到的表面熵因子f值分别为2.23和1.49,均小于3,可见,LLM-105在反溶剂结晶过程中的生长方式为连续生长机制。

再根据公式(1),(9),(10),可以进一步计算得到成核速率(J)以及均相成核时的临界晶核半径(r)和临界成核数量(i)等参数,结果见表3。

表3 LLM-105反溶剂结晶成核动力学参数

Table 3 Summary of nucleation data for LLM-105 anti-solvent crystallization.

S	$J / \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	r / cm	i
2.67	4.40148×10^{28}	5.48914×10^{-8}	6.13451
3.04	1.49413×10^{29}	4.84843×10^{-8}	4.22738
3.50	3.0742×10^{29}	4.3031×10^{-8}	2.95537
3.92	4.34223×10^{29}	3.94612×10^{-8}	2.27918
4.33	5.32727×10^{29}	3.67828×10^{-8}	1.84587

Note: S is the supersaturation ratio. J is the nucleation rate. r is the the radius of the critical nucleus. i is the number of molecules in the critical nucleus.

图6为均相成核 $S < 2.53$ 范围内成核速率与过饱和度比的关系图。由图6可知,过饱和度比为2.67~4.33时,成核速率随着过饱和度比的增加而增加。因此,在一定范围内,增加过饱和比可以提高晶核的形成速度,缩短诱导时间。

图7分别为过饱和度比与临界晶核半径和临界成核数量之间的关系图。临界晶核半径和临界成核数量

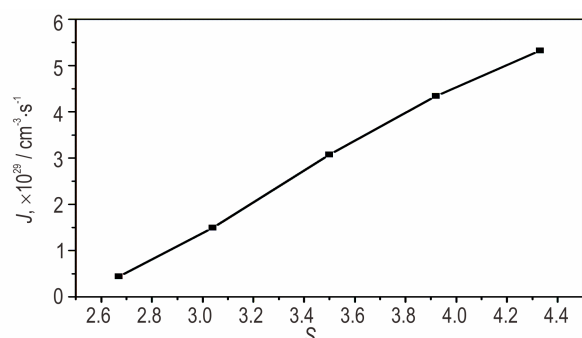


图6 过饱和度比与成核速率的关系图

Fig.6 Curve of supersaturation ratio VS nucleation rate

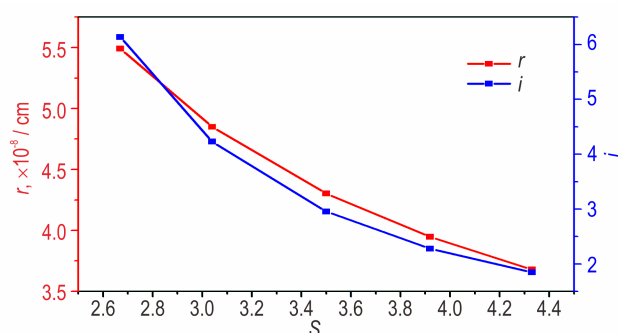


图7 过饱和度比与临界晶核半径和临界成核数量的关系图

Fig.7 Curve of supersaturation ratio VS radius of nucleus and the number of molecules in the critical nucleus.

均随着过饱和度比的增加而减小。当 $S=3.5$ 时,临界晶核半径和临界成核数量分别为 $4.3031 \times 10^{-8} \text{ cm}$, 2.95537。

5 结论

(1)在LLM-105反溶剂结晶过程中,过饱和度显著影响LLM-105的成核。成核诱导期随着过饱和度比的增大而降低,当过饱和度比为1.83~2.67时,诱导期随过饱和度比的增加降低趋势比较明显,当过饱和度比为2.67~4.33时,诱导期随过饱和度比的变化比较平缓。

(2)基于获得的成核诱导期实验数据,结合经典成核理论进行计算,结果表明,当过饱和度比 $S < 2.53$ 时,主要发生异相成核;当 $S > 2.53$ 时,主要发生均相成核。当过饱和度比 $S < 2.53$ 时,界面张力 γ 值为 $6.67717 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,表面熵因子 f 值为1.49;当 $S > 2.53$ 时,界面张力 γ 值为 $9.98942 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,表面熵因子 f 值为2.23。计算获得的表面熵因子 f 值均小于3,表明LLM-105在乙酸乙酯反溶剂中的生长方式为连续生长机制。

(3)基于获得的成核诱导期实验数据,结合经典成核理论,进一步计算得到了不同过饱和度比条件下LLM-105的成核速率 J ,临界晶核半径 r 和临界成核数量 i 等成核参数。结果表明,均相成核时,成核速率随着过饱和度比的增加而增加,临界晶核半径和临界成核数量均随着过饱和度比的增加而减小。

参考文献:

- [1] Wang J, Ye B, An C, et al. Preparation and properties of surface-coated HMX with viton and graphene oxide[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(3): 235-245.
- [2] Klapötke T M, Witkowski T G, Wilk Z, et al. Determination of the initiating capability of detonators containing TKX-50, MAD-X1, PETNC, DAAF, RDX, HMX or PETN as a base charge, by underwater explosion test[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(1): 92-97.
- [3] Palmas P, Botzanowski T, Guerin M, et al. Size determination of porosity inclusions in an organic solid material by ^1H NMR diffusion and SEM-FIB experiments: the TATB case [J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(17): 4152-4159.
- [4] Hulliger J. Chemistry and crystal growth[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1994, 33(2): 143-162.
- [5] Myerson A S, Trout B L. Nucleation from solution [J]. *Science*, 2013, 341(6148): 855-856.
- [6] Spitaleri A, Hunter C A, McCabe J F, et al. A ^1H NMR study of crystal nucleation in solution [J]. *Cryst Eng Comm*, 2004, 6(80): 489-493.
- [7] Kulkarni S A, McGarrity E S, Meekes H, et al. Isonicotinamide

- self-association: the link between solvent and polymorph nucleation [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48 (41): 4983–4985.
- [8] Parveen S, Davey R J, Dent G, et al. Linking solution chemistry to crystal nucleation; the case of tetrolic acid[J]. *Chemical Communications*, 2005, 12: 1531–1533.
- [9] Chen J, Trout B L. Computational study of solvent effects on the molecular self-assembly of tetrolic acid in solution and implications for the polymorph formed from crystallization [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(26): 7794–7802.
- [10] Belenguer A M, Lampronti G I, Cruz-Cabeza A J, et al. Solvation and surface effects on polymorph stabilities at the nanoscale[J]. *Chem Sci*, 2016, 7(11): 6617–6627.
- [11] Alexandrov D V, Malygin A P. Transient nucleation kinetics of crystal growth at the intermediate stage of bulk phase transitions[J]. *Journal of Physics A General Physics*, 2013, 46(45): 455101.
- [12] Shneidman V A. Transient nucleation with a monotonically changing barrier[J]. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2010, 82(3): 031603.
- [13] Alexandrov D V, Nizovtseva I G. Nucleation and particle growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions in metastable systems[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2014, 470(2162): 20130647.
- [14] Kashchiev D, Van Rosmalen G M. Review: Nucleation in solutions revisited [J]. *Crystal Research and Technology*, 2003, 38(78): 555–574.
- [15] Jiang S, Ter Horst J H. Crystal nucleation rates from probability distributions of induction times [J]. *Crystal growth & design*, 2011, 11(1): 256–261.
- [16] Kulkarni S A, Kadam S S, Meekes H, et al. Crystal nucleation kinetics from induction times and metastable zone widths [J]. *Crystal growth & design*, 2013, 13(6): 2435–2440.
- [17] Tran T D, Pagoria P F, Hoffman D M, et al. Characterization of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) as an insensitive high explosive material[R]. Lawrence Livermore National Lab., CA (US), 2002.
- [18] Williamson D M, Gymer S, Taylor N E, et al. Characterisation of the impact response of energetic materials: observation of a low-level reaction in 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (33): 27896–27900.
- [19] Pagoria P, Zhang M X, Zuckerman N, et al. Synthetic studies of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) from discovery to multi-kilogram scale [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(1): 15–27.
- [20] 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.
- [21] 徐容,廖龙渝,王述存,等. 重结晶方法对 26-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物晶体特性及性能影响[J]. 兵工学报, 2015, 36(11): 2099–2103.
XU Rong, LIAO Long-yu, WANG Shu-cun, et al. Influence of Recrystallization Method on Crystal Properties and Performance of LLM-105 [J]. *Acta Armamentarii*, 2015, 36(11): 2099–2103.
- [22] 庄小博,黄兵,高冰,等. 纳米 LLM-105 自组制备矩形微米棒 [J]. 含能材料, 5: 433–438.
ZHUANG Xiao-bo, HUANG Bing, GAO Bing, et al. Preparation of Rectangular Micro-rods by Nano-LLM-105 Self-assembly [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(5): 433–438.
- [23] 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.
- [24] Zhou X, Zhang Q, Xu R, et al. A Novel spherulitic self-assembly strategy for organic explosives: modifying the hydrogen bonds by polymeric additives in emulsion crystallization [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2417–2423.
- [25] Zhou X, Shan J, Chen D, et al. Tuning the crystal habits of organic explosives by antisolvent crystallization: The case study of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Crystals*, 2019, 9(8): 392.
- [26] Yang H, Rasmuson Å C. Nucleation of butyl paraben in different solvents [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(10): 4226–4238.
- [27] Kuldipkumar A, Kwon G S, Zhang G G Z. Determining the growth mechanism of tolazamide by induction time measurement [J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, 7(2): 234–242.
- [28] Balu T, Rajasekaran T R, Murugakoothan P. Nucleation studies of ZTC doped with L-arginine in supersaturated aqueous solutions [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, 404 (12–13): 1813–1818.
- [29] Knezic D, Zaccaro J, Myerson A S. Nucleation induction time in levitated droplets [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 30(2004): 10672–10677.
- [30] Jiang S, Ter Horst J H, Jansens P J. Concomitant polymorphism of o-aminobenzoic acid in antisolvent crystallization [J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 8(1): 37–43.
- [31] Ó' Ciardhú C T, Frawley P J, Mitchell N A. Estimation of the nucleation kinetics for the anti-solvent crystallisation of paracetamol in methanol/water solutions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 328(1): 50–57.
- [32] Yu J, Li A, Chen X, et al. Experimental determination of metastable zone width, induction period, and primary nucleation kinetics of cytidine 5'-monophosphate disodium salt in an ethanol-aqueous mixture [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(5): 1244–1248.
- [33] 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.
- [34] Liu P, Zhang Y. Nucleation and structure of supersaturated sodium zincate solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(47): 21187–21193.
- [35] Liu Y, Zou X, Duan D, et al. Nucleation and morphology of sodium molybdate dihydrate from NaOH solution [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2019, 506: 102–107.

- [36] Li X, Yin Q, Zhang M, et al. Antisolvent crystallization of erythromycin ethylsuccinate in the presence of liquid - liquid phase separation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(3): 766-776.
- [37] Jing D, Wang J, Zhang M, et al. Nucleation kinetics and growth model of penicillin sulfoxide in butyl acetate[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2013, 36(10): 1773-1778.
- [38] Abdel-Aal E A, Abdel-Ghafar H M, El Anadouli B E. New findings about nucleation and crystal growth of reverse osmosis desalination scales with and without inhibitor[J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(10): 5133-5137.
- [39] 布汝朋,周小清,李洪珍,等.LLM-105在二甲基亚砷中的结晶介稳区研究[J]. *含能材料* 2017, 25(6): 479-485.
BU Ru-peng, ZHOU Xiao-qing, LI Hong-zhen, et al. Crystallization Metastable Zone of LLM-105 in Dimethyl Sulfoxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(6): 479-485.
- [40] Mitchell N A, Frawley P J. Nucleation kinetics of paracetamol - ethanol solutions from metastable zone widths[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(19): 2740-2746.
- [41] Abdel-Aal E A, Daosukho S, El-Shall H. Effect of supersaturation ratio and khella extract on nucleation and morphology of kidney stones[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(9): 2673-2681.
- [42] Cui P, Zhang X, Yin Q, et al. Evidence of hydrogen-bond formation during crystallization of cefodizime sodium from induction-time measurements and in situ raman spectroscopy[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(42): 13663-13639.

Effect of Supersaturation on Nucleation of LLM-105 Based on Induction Period Measurement Method

SHAN Jun-hui^{1,2}, ZHOU Xiao-qing², LI Hong-zhen², LIU Tian-sheng¹

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

Abstract: In order to study the crystal nucleation process of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105), the CrystIS-can multi-channel crystallizer was used to measure the crystallization nucleation induction period of LLM-105 in antisolvent system. The influence of supersaturation on the nucleation of LLM-105 was studied by using the induction period measurement method, and the important nucleation parameters were calculated by the classic nucleation theory. The results show that the induction period of anti-solvent crystallization of LLM-105 decreases with increasing supersaturation. When the supersaturation ratio $S < 2.53$, heterogeneous nucleation was mainly observed, the interfacial tension γ value is $6.67717 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, and the surface entropy factor f value is 1.49; when $S > 2.53$, the homogeneous nucleation was mainly achieved, the interfacial tension γ value is $9.89842 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ and the surface entropy factor f value is 2.23. The surface entropy factor values were all less than 3, indicating that the growth mode of LLM-105 in ethyl acetate as an anti-solvent crystal is a continuous growth mechanism, the nucleation rate increases as the supersaturation ratio increases, and the critical nucleus radius and the number of critical nucleation decrease as the supersaturation ratio increases.

Key words: 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxid(LLM-105); anti-solvent crystallization; induction period; supersaturation ratio; nucleation

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020001

(责编:高毅)