

文章编号:1006-9941(2022)05-0446-05

超声辅助微流控技术制备纳米 LLM-105

詹乐武,张一帆,李营,张松,侯静,李斌栋

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京 210094)

摘要: 为改善 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)的形貌以及减小粒径。基于溶剂-非溶剂法,通过超声辅助微流控技术制备纳米 LLM-105。采用场发射扫描电镜(FE-SEM)观察样品的微观形貌,X射线衍射(XRD)分析样品的晶型。此外,通过流体可视化证明了超声波对于流体混合的促进作用。结果表明,通过超声所制备的样品颗粒更小,粒径更均匀,平均粒径为 137.65 nm,并且形貌为类球形,且晶型较原料未发生改变。差示扫描量热分析(DSC)表明纳米 LLM-105 的热分解温度较原料降低。说明超声辅助的引入,不仅可以提高制备纳米 LLM-105 的效率,还会使其粒径显著减小。

关键词: 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105);微流控技术;超声辅助;粒径

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022018

1 引言

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)是一种新兴的含能材料,其撞击感度($H_{50}=33.8\sim 112.2$ cm)位于 HMX 与 TATB 之间,且具有较高的晶体密度($1.913\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和氧平衡^[1]。因此,它有望代替 TATB 成为新一代耐热钝感炸药^[2],并且在炸药配方或者不敏感助推器中有着良好的应用潜力^[3-4]。研究表明,微纳米含能材料的颗粒尺寸大小、形状与形貌、粒度分布、晶型结构、表面状态、分散性与流散性等,对其应用效果影响很大^[5]。当炸药晶体达到纳米尺度时可以减少表面的缺陷和裂痕,降低热点生成的机率,达到降感目的。这对于含能材料领域来说有着重要的意义^[6]。

目前,制备纳米 LLM-105 的方法主要有喷雾干燥法和机械球磨法等。Zhang^[7]等以 DMSO 为溶剂,水为非溶剂采用喷雾结晶法制备了 100~600 nm 的球型

LLM-105。Huang 等^[8]采用电喷雾沉积法制备出 200~500 nm 的亚微米球 LLM-105,并证明其具有较低的起始降解温度。Liu 等^[9]采用球磨法制备出 510~650 nm 窄粒径分布的 LLM-105。这些研究为制备纳米 LLM-105 提供了参考,然而由于喷雾干燥法和机械球磨法存在危险品在线量大、安全性低、成本高、工艺条件不稳定等缺点,提高制备纳米 LLM-105 的安全性或者降低生产成本还有进一步提升的空间。近年来,微流控技术在制备纳微米材料方面有着较为广泛的应用,但应用在含能材料领域的文献报道还较少。微流控技术具有的微量高效,连续化等特点可以大大提升制备纳米 LLM-105 或其它单质炸药的质量和效率。

在制备纳米材料中,超声波在液相分散中的应用也具有一定的潜力。刘阳等^[10]用超声波辅助法制备了 CeF_3 纳米晶,结果表明超声时间对所制备的 CeF_3 纳米晶的形貌有很大的影响。李红生^[11]等以 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为反应物,采用超声辅助合成 SnS 纳米粉。有研究表明在微流控的基础上超声可以增强溶剂与非溶剂在微通道内的混合效率,使制备出的颗粒粒径明显减小^[12]。

为了更加安全快捷地制备窄粒径分布的纳米 LLM-105,本研究将 DMSO 溶液作为溶剂溶解 LLM-105,去离子水作为非溶剂,通过超声辅助在微通道中重结晶出纳米 LLM-105,通过场发射扫描电镜

收稿日期:2022-01-21;修回日期:2022-02-23

网络出版日期:2022-04-12

基金项目:国家自然科学基金资助(21875109)

作者简介:詹乐武(1990-),男,讲师,主要从事微流控技术和含能材料研究。e-mail: zhanlewu@sina.com

通信联系人:李斌栋(1972-),男,研究员,主要从事微流控技术和含能材料研究。e-mail: libindong@njjust.edu.cn

引用本文:詹乐武,张一帆,李营,等. 超声辅助微流控技术制备纳米 LLM-105[J]. 含能材料,2022,30(5):446-450.

ZHAN Le-wu, ZHANG Yi-fan, LI Ying, et al. Preparation of Nano-LLM-105 by Ultrasonic-assisted Microfluidic Technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(5):446-450.

(FE-SEM)、X射线衍射(XRD)、差示扫描量热分析(DSC)多种表征方法对样品的粒径、形貌、晶型、以及热分析特性进行了表征。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

LLM-105, 甘肃银光化学工业集团有限公司; DMSO(分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 去离子水, 实验室自制; 混合器(材质为 316L); 柱塞泵(MPF0502C), 上海三维科学仪器有限公司; 超声波清洗机, 深圳市钰洁清洗设备有限公司; 真空冷冻干燥箱, 郑州瑞涵仪器有限公司; Quanta 250FEG 场发射扫描电镜(SEM), 美国 FEI 公司; D8 Advance X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker 公司; Q600 型热分析仪, 美国 TA 公司。

2.2 实验过程

将 2.1 g LLM-105 溶解 50 g DMSO, 并将混合器(图 1)固定在超声清洗器中开启超声, 使用柱塞泵将炸药溶液与蒸馏水分别以 $4.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率通入混合器内混合(图 2), 并收集所得混合后的固液物料, 离心分离, 冷冻干燥。

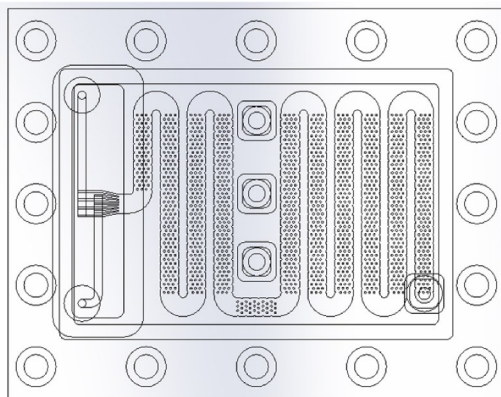


图 1 混合器结构图

Fig.1 Mixer structure diagram

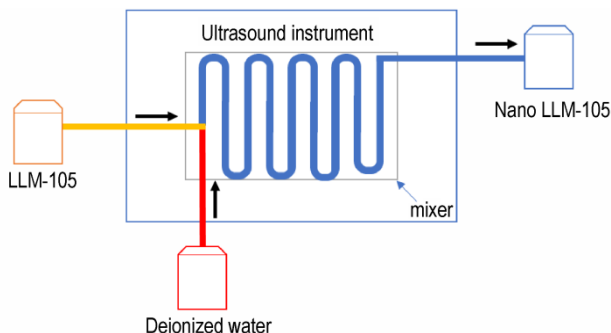


图 2 纳米 LLM-105 制备示意图

Fig.2 Schematic diagram of preparation of nano-LLM-105

流体可视化可以直观地观察到混合器内部流体的混合状态本研究采用亚克力材质制作了等比例复刻混合器结构的混合板, 使用溴酚蓝染料与石油醚代替 DMSO 和水泵入透明的混合板(溴酚蓝染料与石油醚的流速均为 $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 并且使用高速摄影机 400 帧/s 拍摄其混合的过程(图 3)。

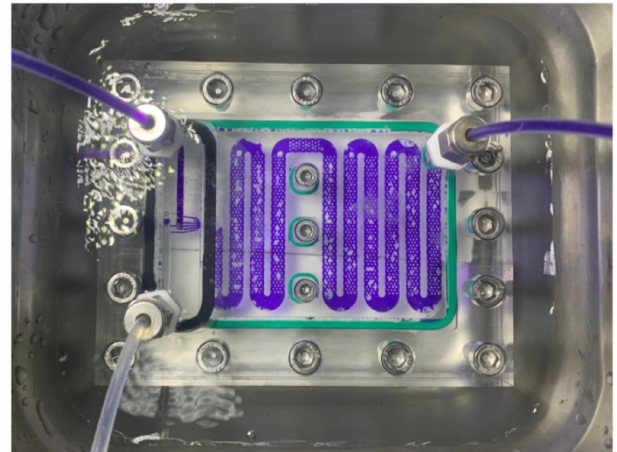


图 3 亚克力混合板实物照片

Fig.3 Picture of acrylic mixed board

3 结果与讨论

3.1 超声对流体混合的影响

图 4 为溴酚蓝染料与石油醚在开启与未开启超声时流体的混合效果图。未开启超声时(图 4a)可以看到溴酚蓝染料与石油醚从入口处开始混合, 然后被通道内的柱子不断分流并重组, 进一步混合, 但由于两者互不相溶, 且此时的混合强度不够, 在快达到尾端时尚未均匀混合。开启超声时(图 4b), 可以看出在超声辅助的作用下溴酚蓝染料与石油醚在混合器的末端已经完全混合均匀。这证明了超声可以提高流体在通道内的混合效果, 可以在短时间内使其更快更均匀的混合。

3.2 形貌及粒径分析

采用 SEM 对使用与未使用超声辅助制备所得的 LLM-105 及原料 LLM-105 进行表征, 结果如图 5 所示。由图 5a 可见, 原料 LLM-105 呈不规则块状颗粒, 颗粒表面存在许多棱角和裂纹, 粒径约为 $50\sim 100 \mu\text{m}$ 。图 5b 可以看出未开启超声, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下溶解有 LLM-105 的 DMSO 溶液与蒸馏水流速比为 1:10, 总流速为 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时所制备 LLM-105 的颗粒非常细, 较原料明显减小, 但是粒径均一性较差。由图 5c 可知, 开启超声并且功率在 60 Hz, 其余条件不变时制备出的 LLM-105 形貌和大小均一。图 5c 和图 5d 的局部放大

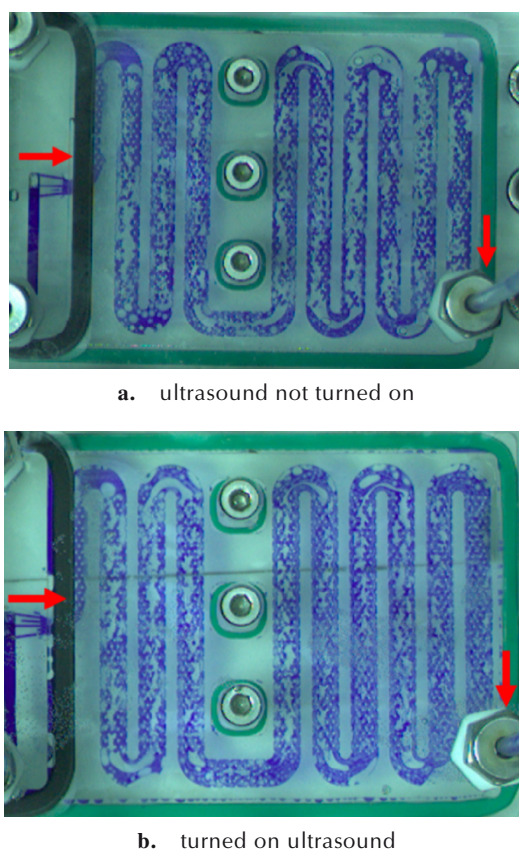


图4 不同条件下溴酚蓝染料与石油醚的混合状态图像(红色箭头为流体流动方向)

Fig.4 Mixed state images of bromophenol blue dye and petroleum ether under different conditions(The red arrow is the direction of fluid flow)

图,表明纳米LLM-105的表面光滑。使用Nano Measurer 1.2软件对制备出的LLM-105的粒径进行统计和分析,结果如图5e、图5f所示。未开启超声时制备出的纳米LLM-105平均粒径为221.12 nm,粒径分布较宽,而开启超声时制备出的纳米LLM-105平均粒径为137.65 nm,粒径分布较窄。晶体在通道内析出时混合效果会显著影响颗粒的粒径,混合越强,粒径越小,超声通过空化作用增强了其混合效果的,所以粒径明显变小。

3.3 X射线衍射分析

采用X射线衍射仪对原料LLM-105与超声辅助制备所得纳米LLM-105的晶体结构进行了表征,结果如图6所示。由于两者在 12.1° 、 28.5° 和 33.3° 处具有完全相同的衍射峰,说明其晶体结构一致。然而,与原料LLM-105相比,纳米LLM-105的部分晶面的X射线衍射光谱强度较低,宽度变宽,这可能是因为纳米LLM-105的粒径小于原料LLM-105^[13]。

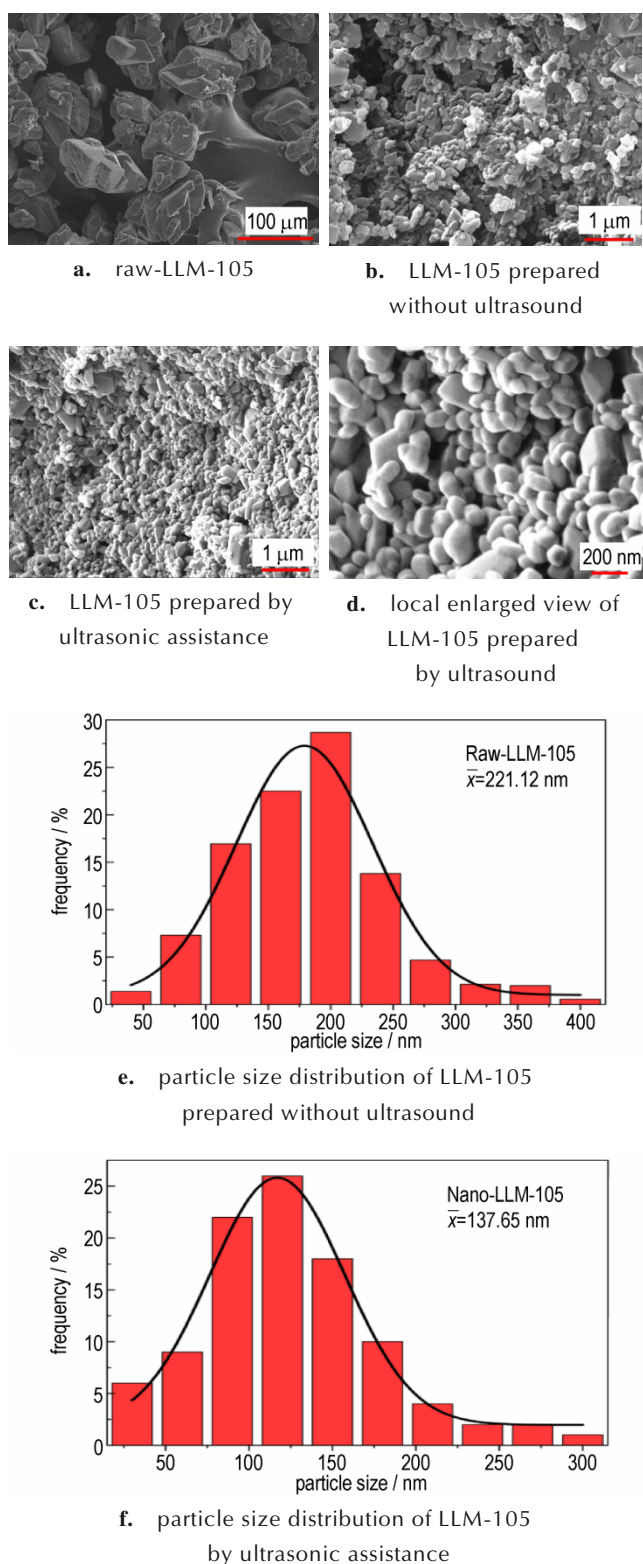


图5 LLM-105原料及其不同条件下制备的纳米LLM-105 SEM图及粒度分布图

Fig.5 SEM images and particle size distribution of raw LLM-105 and LLM-105 prepared with and without ultrasonic assistance

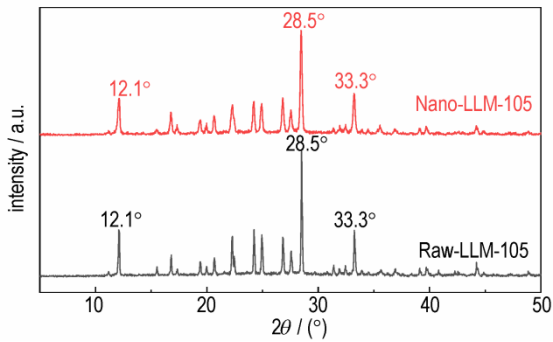


图6 LLM-105原料与纳米 LLM-105的X射线衍射图
Fig.6 X-ray diffraction pattern of raw-LLM-105 and nano-LLM-105

3.4 热性能分析

通过DSC测试所制备的样品以及原料的热性能,结果如图7所示。由图7可以看出,在 $5, 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率下,制备的纳米LLM-105的热分解峰温较原料降低 $2.11\sim 5.69\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明纳米LLM-105的热分解峰温有所降低。这是因为纳米颗粒具有更大的比表面积和更多的活性位点,因此热传导更快。

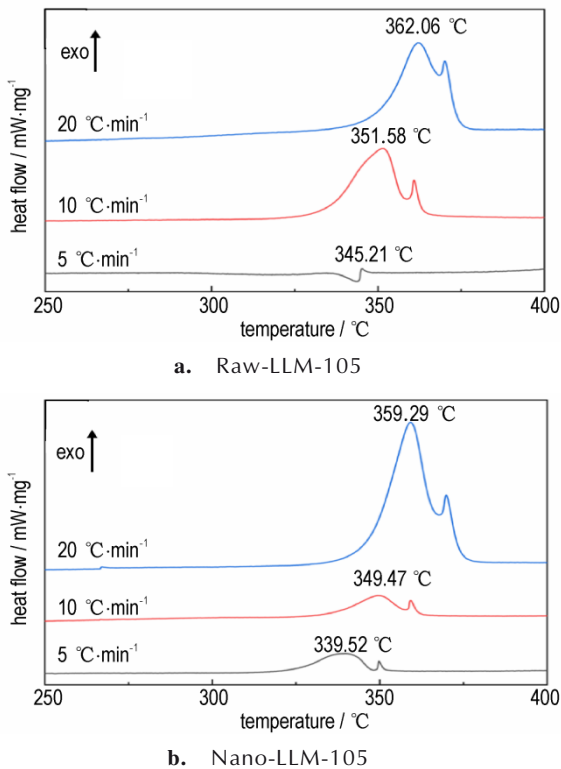


图7 LLM-105原料与纳米 LLM-105的DSC曲线图
Fig.7 DSC curve of raw-LLM-105 and nano-LLM-105

4 结论

(1)以DMSO为溶剂,蒸馏水为非溶剂,基于溶剂

非溶剂法,采用超声辅助微流控技术制备得到类球型纳米LLM-105,FE-SEM测试结果表明,样品表面光滑,平均粒径为 137.65 nm ,粒径分布较窄。

(2)XRD测试结果发现重结晶并未改变LLM-105的晶体结构。热分析结果表明在 $5, 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率下纳米LLM-105的热分解峰温较原料降低 $2.11\sim 5.69\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3)通过流体可视化结合实验证明超声辅助可以通过增强混合效率来显著减小制备出的LLM-105粒径;制备纳米LLM-105的关键在于配置溶液的饱和程度与较强的混合效率。

参考文献:

- [1] TARVER C M, URTIEW P A, TRAN T D. Sensitivity of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2005, 23(3): 183-203.
- [2] SIKDER A K, SIKDER N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(1-2): 1-15.
- [3] LUO T, WANG Y, HUANG H, et al. An electrospunpreparation of the NC/GAP/Nano-LLM-105 nanofiber and its properties[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(6): 854.
- [4] XU W, AN C, WANG J, et al. Preparation and properties of an insensitive booster explosive based on LLM-105 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(1): 136-141.
- [5] 李凤生, 刘杰. 微纳米含能材料研究进展[J]. *含能材料*, 2018, 26(12): 1061-1073.
LI Feng-sheng, LIU Jie. Advances in micro-nano energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1061-1073.
- [6] RADACSI N, STANKIEWICZ A I, CREYGHTON Y L M, et al. Electro spray crystallization for high-quality submicron-sized crystals [J]. *Chemical engineering & technology*, 2011, 34(4): 624-630.
- [7] ZHANG J, WU P, YANG Z, et al. Preparation and properties of submicrometer-sized LLM-105 via spray-crystallization method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(5): 653-657.
- [8] HUANG C, LIU J, DING L, et al. Facile fabrication of nanoparticles stacked 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide(LLM-105) sub-microspheres via electro spray deposition [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 43(2): 188-193.
- [9] LIU B, AN C, GENG X, et al. LLM-105 nanoparticles prepared via green ball milling and their thermodynamics and kinetics investigation [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 135(6): 3303-3309.
- [10] 刘阳, 赵青岚, 赵彦保, 等. 超声辅助合成 CeF_3 纳米晶及其表征[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(3): 549-552.
LIU Yang, ZHAO Qing-lan, ZHAO Yan-bao, et al. Synthesis and characterization of CeF_3 via ultrasound assisted route [J]. *Journal of Inorganic Materials(WujiCailiaoXuebao)*, 2009, 24(3): 549-552.
- [11] 李红生, 雷天民, 冯谦, 等. 超声辅助液相合成多晶 SnS 纳米粉[J]. *人工晶体学报*, 2005(2): 319-322.

- LI Hong-sheng, LEI Tian-min, FENG Qian, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of polycrystalline SnSnanopowders in liquid phase [J]. *Journal of Intraocular Crystals (RengongjingtiXuebao)*, 2005(2): 319-322.
- [12] MA Z, PANG A, LI W, et al. Preparation and characterization of ultra-fine ammonium perchlorate crystals using a microfluidic system combined with ultrasonication [J]. *Chemical engineering journal*, 2021(405): 126516.
- [13] PATTERSON A L. The scherrerformula for X-Ray particle size determination[J]. *Physical Review*, 1939, 56(10): 978-982.

Preparation of Nano-LLM-105 by Ultrasonic-assisted Microfluidic Technology

ZHAN Le-wu, ZHANG Yi-fan, LI Ying, ZHANG Song, HOU Jing, LI Bin-dong

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Nano 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) was prepared by ultrasound-assisted microfluidic technology based on the solvent and non-solvent method to improve the morphology and reduce the particle size. The microscopic morphology and crystal structures of the samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD). In addition, The promotion of fluid mixing by ultrasonic method was demonstrated by fluid visualization. The results showed that the spherical particles prepared by ultrasound were smaller and homogeneous, with an average particle size of 137.65 nm. Meanwhile, the crystal structures remained unchanged from the raw material. Differential scanning calorimetry (DSC) showed that the thermal decomposition temperature of nano-LLM-105 was reduced compared to the raw material, demonstrating that ultrasonic assistance can not only improve the efficiency of preparing nano-LLM-105, but also significantly reduce the particle size.

Key words: 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105); microfluidic technology; ultrasound assisted; particle size

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022018

(责编:高毅)