

二硝基甘脲结晶条件研究

方银高·李芳畅

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 介绍了用硝酸重结晶及用硝硫混酸硝化甘脲直接制备二硝基甘脲晶体的方法及用二甲基亚砷制备二硝基甘脲晶体的结果。还讨论了硝酸浓度、混酸硝化系数、稳定处理温度、时间、搅拌等因素对二硝基甘脲晶体大小的影响。

关键词 二硝基甘脲 重结晶 硝硫混酸

1 前言

二硝基甘脲(DINGU)是一种高能、廉价的低易损性单质炸药,其能量比TATB、硝基瓜高,大药量撞击感度与TATB相同,而价格大大低于TATB^[1]。

李家敏等人^[2]研制成功的含DINGU注装混合炸药TEHJ-1,其低易损性明显优于B炸药,火焰快速烤燃试验、冲击波感度和射流感度都与TATB相当,充分显示出DINGU的优越性。

在混合炸药配方研究中发现,现用的DINGU固体粉末颗粒太细,对混合炸药制备工艺不利,因而要求提供较大尺寸的DINGU晶体。

DINGU由甘脲硝化制得。硝化剂可以用无水硝酸、硝酸-五氧化二氮、硝酸-硫酸等。用这些硝化剂硝化甘脲,在一般情况下制得的DINGU颗粒都很细,是粉状固体。由于DINGU在许多溶剂中不溶,只溶于浓硝酸和二甲基亚砷(DMSO),故以往常用这两种溶剂精制DINGU,而得到的也是粉状固体。

我们在用浓硝酸精制DINGU时发现,在硝酸中析出的DINGU是具有光泽的晶体,过滤时随着硝酸的滤去,晶体表面逐渐失去光泽,用水洗涤后,晶体很快风化、变细,成为无光泽的粉状固体。如何使硝酸中析出的DINGU晶体不被风化成粉状固体,这是作者首先研究的问题。

作者经过大量实验,找到了用硝酸精制DINGU且晶体不被风化的条件。研究了硝酸浓度和用量、稳定处理时温度、时间、搅拌等因素对晶体大小的影响,并制得了长达400~500 μm 具有光泽的DINGU长方体晶体。

在用硝硫混酸硝化甘脲时发现:刚滤去混酸时,DINGU也是具有光泽的晶体,随着混酸的滤去,晶体表面与空气接触时间的增长,晶体逐渐失去光泽,水洗后迅速风化成细粉状固体。此现象与硝酸精制时晶体被风化的现象相同。能否采用同样的稳定处理,直接以混酸硝化制取DINGU晶体呢?这是作者研究的第二个问题。

实验结果表明,用这种方法可以制得具有光泽、稳定的 DINGU 晶体。接着我们又研究了硝化系数、硝化温度等因素对制取 DINGU 晶体大小的影响。从中发现硝化系数是影响 DINGU 晶体大小的主要因素,其它因素影响不大。

因为 DINGU 也溶于 DMSO,所以我们又用 DMSO 作溶剂对 DINGU 进行精制,以求制得更好的晶体。实验结果表明,用 DMSO 作溶剂,只能制取不稳定的、带溶剂的 DINGU 晶体,得不到稳定的不带溶剂的 DINGU 晶体。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

材料:甘脲,自制;浓硝酸,工业品,浓度 $\geq 95\%$;浓硫酸,工业品,浓度 $\geq 95\%$; DINGU 粗品,自制;DMSO,化学纯;

仪器: XPT-7 型显微镜。

2.2 实验

2.2.1 硝酸重结晶 DINGU 晶体的制备

在室温下往装有温度计、搅拌器的三口圆底烧瓶中,先加入 5g 粉状 DINGU 粗品,然后加入 50ml 浓硝酸,搅拌至全溶。过滤,除去机械杂质。滤液倒入洁净的烧杯中,水浴冷却,搅拌下慢慢滴加蒸馏水,至溶液出现浑浊为止。移去搅拌器,加盖,静放过夜,即析出晶体。快速过滤,滤饼立即加到事先准备好的稀硝酸中。装上温度计和搅拌器,水浴加热,至所需温度时,先保温 1.5h,然后慢速搅拌 30min,冷却到室温,过滤,水洗至中性,干燥,即得白色 DINGU 晶体,收率 60%~68%。在显微镜中观察为长方体晶体,有的呈十字交叉形。

2.2.2 混酸硝化直接制取 DINGU 晶体

按文献[3]方法先制备 DINGU 粗品。粗品废酸滤去之后,不水洗,直接将其加到事先准备好的稀硝酸中,按 2.2.1 所述处理方法,加热、保温 1.5h,然后搅拌 30min,冷却、过滤、水洗、干燥得稳定的 DINGU 晶体,其分解点不小于 250°C(DSC 法),总得率大于 80%。

2.2.3 DMSO 作溶剂精制 DINGU 晶体

2.2.3.1 溶解度试验

测定了 40, 50, 60, 70°C 四种温度下 DINGU 在 DMSO 中的溶解度,结果见表 1 和图 1。

表 1 DINGU 在 DMSO 中的溶解度
Table 1 Solubility of DINGU in DMSO

温度/(°C)	40	50	60	70
溶解度/(%)	18.7	21.8	23.6	27.5

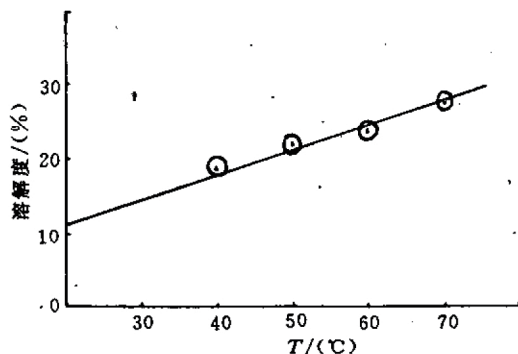


图 1 DMSO 中 DINGU 溶解度与温度的关系
Fig. 1 Relationship between temperature and solubility of DINGU in DMSO

2.2.3.2 重结晶精制 DINGU 晶体

先加入一定量 DMSO(室温低于 18℃时,需事先将 DMSO 加热融化成液体才能加入)于装有温度计和搅拌器的反应瓶中,水浴加热到反应瓶内温度达 40℃,再加入 5g DINGU 粗品,搅拌至全溶。热过滤,滤液倒回洁净的反应瓶中。在搅拌下于 40℃滴入蒸馏水至出现浑浊为止。停止搅拌,自然冷却至室温;过夜。过滤析出的晶体用己烷洗涤,真空干燥得带有溶剂的 DINGU 晶体,用水洗即风化成粉状 DINGU。

3 讨 论

3.1 硝酸浓度对晶体的影响

实验结果表明,溶解 DINGU 的浓硝酸的浓度必须大于 95%。浓度越大,DINGU 的溶解度越大,浓度小于 95%的硝酸,DINGU 的溶解度骤减,不但硝酸用量增加,而且未等粗品全溶,立即析出细颗粒的 DINGU 晶体,得不到大颗粒的晶体。

稀硝酸的浓度是关系到能否制得 DINGU 晶体的关键。大量实验证明,制取稳定、带光泽的 DINGU 晶体,稀硝酸的浓度必须控制在 65%~75%之间。

3.2 其它因素对晶体的影响

稳定处理时,除了应严格控制稀硝酸浓度外,温度对能否制得 DINGU 晶体及晶体大小也有密切关系。温度太低,处理时间延长;温度过高,晶体容易风化成粉状固体,即使有部分未被风化,晶体颗粒也很小。因此处理温度应控制在 60~75℃。

为了制得高纯度的 DINGU 晶体,用浓硝酸溶解粗品时,一般在室温溶解,以免高温溶解时 DINGU 被进一步硝化成三硝基甘脲和四硝基甘脲而影响产品的纯度和稳定性。

稳定处理时间必须足够。时间过短,得不到完全稳定的晶体,水洗后部分被风化成粉状固体,而时间过长则无必要,故一般控制在 2~3h 即可。

稳定处理时,如一开始就进行搅拌,则得到的晶体颗粒小,完全不搅拌则得到的晶体颗粒大,但总有部分水洗时被风化成粉末。所以,一般是保温 1.5h 后再搅拌,这样得到的晶体较完整,颗粒也大。

3.3 混酸硝化影响晶体大小的因素

将混酸硝化制得的 DINGU 粗品,滤出废酸后再将滤饼加到稀硝酸中进行稳定处理,同样可得到稳定、具有光泽的 DINGU 晶体。在此基础上,作者探索了硝化工艺对晶体大小的影响。结果发现,硝化系数对晶体大小的影响最为显著,其它因素影响不大。

3.3.1 硝化系数对 DINGU 晶体大小的影响

按文献[3]硝化工艺,保持其它条件不变,仅改变硝化系数,将制得的粗品,用相同的稳定处理方法,制得稳定的 DINGU 晶体,在显微镜下观察,结果列于表 2。

从表 2 可见,随着硝化系数增大,DINGU 晶体明显增大。所以,控制硝化系数的大小,可以制得不同大小的 DINGU 晶体。

表2 硝化系数对 DINGU 晶体大小的影响

Table 2 Effect of nitration coefficient on DINGU crystal size

序号	投料量		硝化系数	晶体大小/(μm)			
	甘脲/(g)	混酸/(ml)		一般		最大	
				长	宽	长	宽
1	10	45	4.5	40~90	≥ 20	140	60
2	10	60	6.0	50~110	≥ 30	190	70
3	10	80	8.0	200~300	≥ 70	450	140
4	10	100	10.0	400~500	≥ 80	580	160

3.3.2 其它因素对晶体大小的影响

实验结果表明,硝化温度、加料速度、搅拌器形状和搅拌速度等因素对 DINGU 晶体大小的影响不大。例如硝化温度的影响见表3。

表3 硝化温度对 DINGU 晶体大小的影响

Table 3 Effect of nitration temperature on DINGU crystal size

序号	投料量		硝化温度/($^{\circ}\text{C}$)	晶体大小/(μm)			
	甘脲/(g)	混酸/(ml)		一般		最大	
				长	宽	长	宽
1	10	45	35	40~90	≥ 20	140	60
5	10	45	45	40~80	≥ 20	100	60
6	10	45	55	40~70	≥ 10	70	50

从表3可见,硝化温度提高,晶体尺寸略有减小,但影响不明显。

其它因素如加料速度、搅拌速度和搅拌器形状等,对 DINGU 晶体大小的影响均不明显,在此不一一详述。

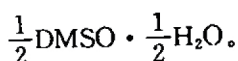
3.4 以 DMSO 为溶剂制取 DINGU 晶体

DINGU 在 DMSO 中的溶解度试验结果见表1和图1。从表1和图1可见,DINGU 在 DMSO 中的溶解度符合一般规律:随温度升高,溶解度线性增大。

在以 DMSO 为溶剂用重结晶方法制取大颗粒 DINGU 晶体的实验中发现:

- (1) 用纯 DMSO 作溶剂,加热到 65°C 使 DINGU 全溶后,冷却,析出的是糊状固体。
- (2) 70°C , DINGU 全溶后,在此温度下滴加水稀释会导致 DINGU 分解。

(3) 只有在 40°C 滴加水稀释至出现浑浊,然后自然冷却,才会在溶剂中析出晶体。这种晶体过滤时,随着母液被除去,逐渐被风化成无光泽的粉状固体。采用包括稀硝酸在内的各种稳定处理方法,均未得到稳定的 DINGU 晶体。只有当母液滤去之后,立即用大量己烷洗涤,然后将所得晶体置于真空干燥器中干燥,才能得到不稳定的带有溶剂的晶体。这种晶体即使在真空干燥器中保存,随着干燥器的逐渐漏气,晶体也会慢慢被风化而失去光泽。根据投料量(5g)和回收到晶体的量(6g),可推断这种晶体的分子式为: DINGU ·



4 结 论

- 4.1 将粉状 DINGU 用浓硝酸重结晶,用稀硝酸作稳定处理,就可以制得稳定的、带光泽的 DINGU 晶体。
- 4.2 硝硫混酸硝化制得的 DINGU,直接用稀硝酸作稳定处理,同样可以制得稳定、带光泽的 DINGU 晶体。与浓硝酸重结晶相比,总得率提高 15%以上,硝酸用量大大减少。
- 4.3 硝硫混酸硝化直接制备 DINGU 晶体,硝化系数是影响晶体大小的主要因素。
- 4.4 用 DMSO 作溶剂,通过各种办法未能制得稳定的 DINGU 晶体。

参 考 文 献

- 1 Boileau J, Emeury J M, Longueville Y. de, Monteagudo P. Proceedings of the 12nd International Annual Conference of ICT, Germany, 1981. Karlsruhe: Fraunhofer-Institute Für Treib- und Explosivstoffe Press, 1981. 505~526
- 2 Li Jiamin. The Lova Composite Explosives Containing DINGU. Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar Combined with the 2nd Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1991. 322~332
- 3 方银高. 火炸药, 1983(1):14~17

INVESTIGATION OF CRYSTALLIZING CONDITIONS OF DINITROGLYCOLURIL

Fang Yingao Li Fangchang

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

ABSTRACT Two methods for preparing crystallised dinitroglycoluril (DINGU) via recrystallization from nitric acid or nitration of glycoluril in mixed acid of $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ were investigated. Various factors affecting the DINGU crystal size, such as concentration of nitric acid, nitration coefficient of mixed acid, temperature and time of stabilizing treatment, and stirring etc, were discussed. The result of DINGU crystal preparation from DMSO was described as well.

KEYWORDS dinitroglycoluril, mixed acid of $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, recrystallization.



作者简介 方银高(Fang Yingao), 1965年毕业于浙江大学化学系高分子化学专业, 现为西安近代化学研究所副研究员。长期从事含能材料的合成研究, 在国内、外杂志上发表论文七篇。