

文章编号: 1006-9941(2012)05-0560-05

# 甲基硝基胍-硝酸胍低共熔物结构及分子间作用

陈玲, 李华荣, 熊鹰, 徐瑞娟, 徐涛, 刘晓峰, 舒远杰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900)

**摘要:** 通过差示扫描量热仪、光学显微镜、X-射线衍射仪以及密度泛函理论研究了不同摩尔比的甲基硝基胍与硝酸胍二元低共熔物的熔点、冷却结晶形貌、晶体结构和分子间相互作用。研究发现甲基硝基胍与硝酸胍的摩尔比为 3:2 时制得的共熔物熔点最低, 为 67.06 °C, 冷却凝固后出现了既不同于硝酸胍也不同于甲基硝基胍的棒状结晶, 且此配比下的共熔物形貌较均匀。量子化学计算结果表明甲基硝基胍与硝酸胍低共熔物不是简单的机械混合物, 分子间存在相互作用力。

**关键词:** 物理化学; 甲基硝基胍; 低共熔物; 结晶

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.009

## 1 引言

以 TNT 为液相载体的熔铸炸药在使用中逐渐暴露许多问题, 越来越不能满足现代武器发展需要<sup>[1-4]</sup>。首先, TNT 能量较低, 仅通过提高固含量来提高熔铸炸药的能量从工艺上实现起来越来越困难。其次, 药柱在冷却过程中易产生缩孔、底隙、裂纹等缺陷, 不满足钝感弹药(IM)要求, 限制了其在高性能武器系统中的应用。第三, TNT 的毒性大, 在生产使用过程中造成较大的环境和职业安全问题。因此, 寻找 TNT 替代物, 研制以 TNT 替代物为连续相的新型熔铸炸药成为近年研究的热点。

20 世纪 90 年代, Michael 等人<sup>[5]</sup>曾报道甲基硝基胍(MeNQ)可以和硝酸铵(AN)形成低共熔物来配制分子间熔铸炸药, 成本与 TNT 为基的熔铸炸药相当或更低<sup>[6]</sup>, 熔点高于 100 °C, 克服了吸潮的缺点, 使装药时水份含量少, 美国军方已经用它来代替 TNT 作为新型熔铸炸药的液相载体, 但也正是由于熔点高于 100 °C, 不利于现有水蒸气熔铸工艺, 目前尚未得到广泛应用。

硝酸胍(HN)是一种高能猛炸药, 氧平衡为

收稿日期: 2012-06-20; 修回日期: 2012-08-09

基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金资助(批准号: 11076002)

作者简介: 陈玲(1986-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料研究。  
e-mail: chenglin\_chenling@163.com

通讯联系人: 舒远杰(1971-), 男, 研究员, 主要从事含能材料研究。  
e-mail: shuyjie@yahoo.com

+8.42%, 爆热为 3869 kJ · kg<sup>-1</sup>, 爆速为 8690 m · s<sup>-1</sup>, 爆轰气体体积为 1001 L · kg<sup>-1</sup><sup>[7]</sup>, 常作为液体炸药的氧化剂使用, 同时也可以与胍、水合胍制成液体炸药。若用其代替 AN 与 MeNQ 形成分子间低共熔物或共晶, 可进一步降低共熔物的熔点, 提高共熔物的能量, 在熔铸炸药领域展示出良好的应用前景。

在本研究中, 我们用简易的高温熔融法, 制备了 MeNQ-HN 分子间低共熔物, 研究了共熔物的相图<sup>[8]</sup>, 并用计算机模拟技术计算了不同摩尔比的 MeNQ-HN 共熔物的分子间相互作用, 以期为熔铸炸药液相载体的研制提供设计依据。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

MeNQ(江苏购买), 含量 98.7%, 熔点 159.3 °C, 感度较低; HN(水合胍与 65% 的硝酸中和反应得), 熔点 71 °C; BrukerAxs 公司 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD), PerkinElmer 的 Diamond 差示扫描量热仪(DSC), 油浴烘箱和光学显微镜。

### 2.2 实验过程

#### (1) 低共熔物的制备

按表 1 所示的比例称取 MeNQ 和自制的 HN, 放入玛瑙研钵中研磨 2~3 min 使样品混合较均匀后转入 25 mm × 25 mm 的称量瓶中, 放入油浴烘箱中加热熔化后取出样品, 置于空气中自然冷却, 凝固, 待测。

#### (2) 样品的分析与测试

相图研究: 用 DSC 测量各样品的熔点和熔化焓。

样品量约 3 mg, 升温速率  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  气氛, 流速  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $40 \sim 165 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

显微形貌研究: 将装有样品的称量瓶放入光学显微镜下, 300 倍目镜观察。

XRD 研究: 采用 XRD 分析各样品的结构。衍射条件为:  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  下, Cu 靶  $\text{K}\alpha$  辐射,  $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0.154 \text{ nm}$ ; 光管电压  $40 \text{ kV}$ , 电流  $40 \text{ mA}$ ; Vantec 探测器, Ni 滤光片消除  $\text{K}\beta$  辐射, 未使用单色器; 扫描范围  $10^\circ \sim 60^\circ$ , 步长  $0.016^\circ$ , 每步扫描  $0.5 \text{ s}$ 。

表 1 MeNQ 与 HN 低共熔物组成

Table 1 Compositions of MeNQ-HN eutectics

$n(\text{MeNQ})/n(\text{HN})$	$m(\text{MeNQ})/\text{mg}$	$m(\text{HN})/\text{mg}$
1 : 9	5.95	42.70
2 : 8	11.80	38.40
1 : 3	11.92	28.80
3 : 7	17.78	34.00
1 : 2	17.73	28.50
4 : 6	23.75	28.40
5 : 5	29.60	25.00
6 : 4	35.46	19.04
2 : 1	35.43	14.30
7 : 3	41.42	14.29
3 : 1	35.73	9.57
8 : 2	48.70	9.77

### 2.3 量子化学计算

为了进一步研究不同摩尔含量的 MeNQ-HN 低共熔物的结构特性, 采用密度泛函理论 (DFT), 在 B3LYP/6-31G(d) 水平下, 优化了几种不同摩尔比的 MeNQ 和 HN 所形成的超分子共聚物的几何结构, 并在同一水平下对所得的结构进行了频率分析。收敛精度取程序内定值, 振动分析无虚频, 证明所得优化构型为势能面上极小点, 得到稳定构型。

共聚物的分子间相互作用能 (结合能) 定义为共聚复合物能量 ( $E_s$ ) 与单体能量 ( $E_i$ ) 和的差值。结合能 ( $\Delta E$ ) 采用超分子变分法进行计算:

$$\Delta E = E_s - \sum_i E_i + \text{BSSE} \quad (1)$$

基组叠加误差 (BSSE) 采用均衡校正法 (CP), 所得共聚物稳定构型结合能  $\Delta E$  的计算在 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 相图

以熔化温度为纵坐标, 摩尔含量为横坐标得图 1

所示的 MeNQ-HN 二元相图。仔细观察图 1 可以发现, MeNQ/HN 的摩尔比为 3 : 2 时, 共熔物的熔点最低, 为  $67.06 \text{ }^\circ\text{C}$ 。此外, 当 HN 的含量小于  $0.8 \text{ mol}$  时, 改变 HN 与 MeNQ 的摩尔比对熔点的影响不明显, 这应该是由 HN 自身的熔点较低且两物质熔点差异较大造成的, 这一结果有利于我们在 MeNQ 与 HN 二元低共熔物的基础上加入另一种物质制备三组分、甚至更多组分的低共熔物。

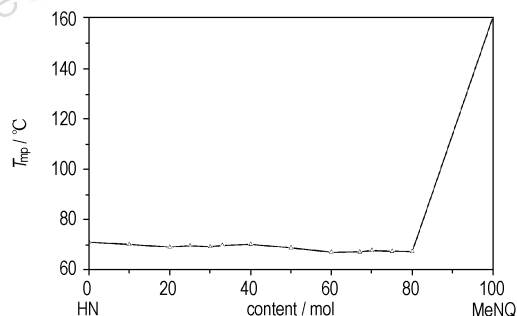


图 1 MeNQ-HN 共熔物的相图

Fig. 1 Phase diagram of MeNQ-HN eutectics

### 3.2 MeNQ-HN 共熔物晶体形貌

低共熔混合物的微观形貌对它的许多物理性质, 如强度等有重要影响, 而微观形貌又是由结晶行为决定的, 因此, 研究低共熔物的微观形貌有助于揭示共熔物在冷却凝固过程中的结晶行为, 进而控制共熔物的一些性能<sup>[9-11]</sup>。

不同配比 MeNQ/HN 二元体系熔融后冷却结晶如图 2 所示。由图 2 可见, 配比不同, 形成的结晶产物形态也有差异, 且出现了既不同于 MeNQ, 也不同于 HN 的结晶形态, 分析认为可能是 MeNQ 与 HN 之间相互作用形成了新的结构。

共熔混合物冷却结晶形貌受许多因素, 如稳态扩散、界面接触角、生长速率、组成、动平衡特征等的影响, 也取决于缺陷数, 如空隙、孪晶、位错等, 难以进行精确判断, 但可以用粗糙度参数  $\alpha$  进行预测<sup>[12-13]</sup>。

$$\alpha = \xi \frac{(\Delta_{\text{fus}} H)}{RT_{\text{fus}}} \quad (2)$$

式中,  $\xi$  是晶体学中的几何系数, 取值为  $0.5 \sim 1.0$ , 它取决于分子的几何结构;  $\Delta_{\text{fus}} H$  为熔化焓,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T_{\text{fus}}$  为熔化温度,  $^\circ\text{C}$ ;  $R$  是气体常数,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。取  $\xi$  为  $0.5$  和  $1.0$ , 可计算出纯组分和共熔物的  $\alpha$  值, 见表 2。由表 2 可知, 共熔物及各单组份的粗糙度参数都远大于 2, 即冷却凝固后的低共熔物为多面体, 与图 2 中观察的结果一致。

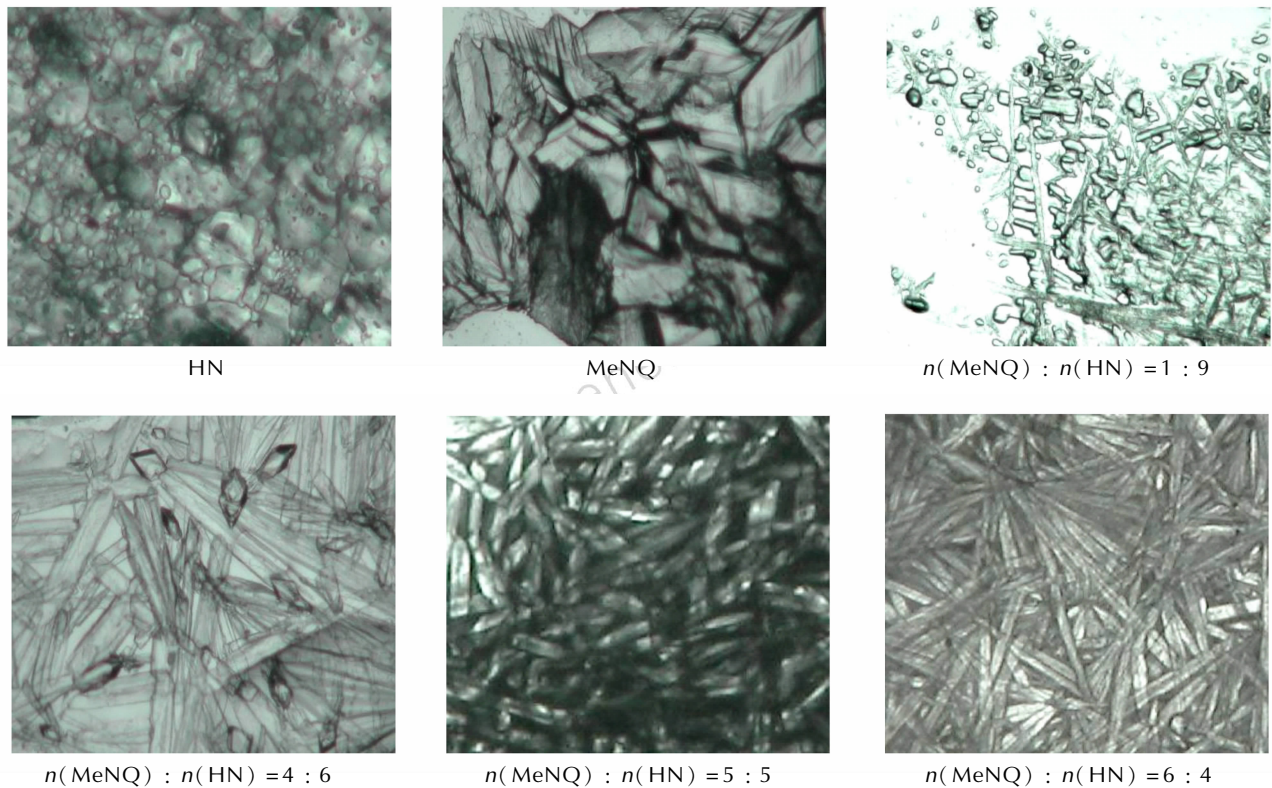


图2 不同摩尔配比的 HN-MeNQ 共熔物形貌

Fig.2 Microstructures of HN and MeNQ eutectics at different molar ratios

表2 共熔物的熔化焓和粗糙度参数

Table 2 Values of enthalpy of fusion and Jackson's roughness parameter

materials	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		roughness parameter( $\alpha$ )	
	experimental	calculated	$\xi = 0.5$	$\xi = 1.0$
HN	205.782	-	35.9	71.9
MeNQ	187.265	-	25.9	51.9
eutectic	137.571	194.672	24.33	48.66

### 3.3 分子间相互作用

将 DSC 得到的共熔混合物的熔化焓与根据混合法则<sup>[14]</sup>,即公式(3)计算得到的值一同列于表2中。从表2中可以看出,MeNQ/HN 共熔混合物熔化焓的实测值小于根据混合法则计算的值,表明 MeNQ/HN 共熔混合物中 MeNQ 与 HN 间存在相互作用。由于弱相互作用的存在,MeNQ 与 HN 可以一定的方式排列在低共熔混合物中,得到熔化峰较尖锐的优化几何构像。

$$(\Delta_{\text{fus}} H)_e = x_1(\Delta_{\text{fus}} H)_1 + x_2(\Delta_{\text{fus}} H)_2 \quad (3)$$

式中, $x_1$ 与 $x_2$ 是低共熔混合物中两个各组分的摩尔分数, $(\Delta_{\text{fus}} H)_1$ 与 $(\Delta_{\text{fus}} H)_2$ 分别是组分1和组分2的熔化焓。

为研究稳态的低共熔混合物分子间相互作用的强度和性质,采用密度泛函理论研究了 MeNQ、HN 纯组

分的二聚体以及二者低共熔混合物的交叠作用,其最小堆积能构像如图3所示。在 B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)水平下计算了 $n(\text{MeNQ})$ 与 $n(\text{HN})$ 配比分别为1:1、2:1和3:2时所形成的二聚体、三聚体和五聚体超分子共聚物的结合能见表3。

MeNQ 与 HN 相互作用能计算结果见表3。由表3中数据可知,在 B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)水平下,经 BESSE 和 ZPE 校正后,纯组分的二聚体 MeNQ-MeNQ 和 HN-HN 最稳定构型的结合能分别为  $-45.664$ ,  $-69.782 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。HN-HN 二聚体的结合能比 MeNQ-MeNQ 二聚体的结合能高很多,但是由图3可以发现,HN-HN 二聚体的结合能中有四分之三来自于分子内氢键的贡献,仅四分之一来自分子间的氢键作用,故 HN 具有与 MeNQ 相互作用形成稳定共聚物的潜力。

根据表3最稳定二聚体、三聚体和五聚体的结合能分别为  $-39.667$ ,  $-88.516$ ,  $-189.389 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由分子集聚数目增加时相互作用能数值的变化可知,从二聚体经三聚体到五聚体的变化过程中,体系变得更加稳定,说明转变过程中存在的协同相互作用,使其分子间相互作用能急剧增大。由此可知,当 MeNQ 与

HN 的摩尔比为 3 : 2 时,形成的低共熔物较另外两种配比下的共熔混合物稳定。分子间氢键使体系的熔点升高,而分子内氢键可使体系的熔点降低,故体系的熔

点由二者的共同作用决定。根据图 3 中分子间和分子内氢键的相对数目可以预测几种集聚情况下的熔点顺序为五聚体 < 二聚体 < 三聚体。

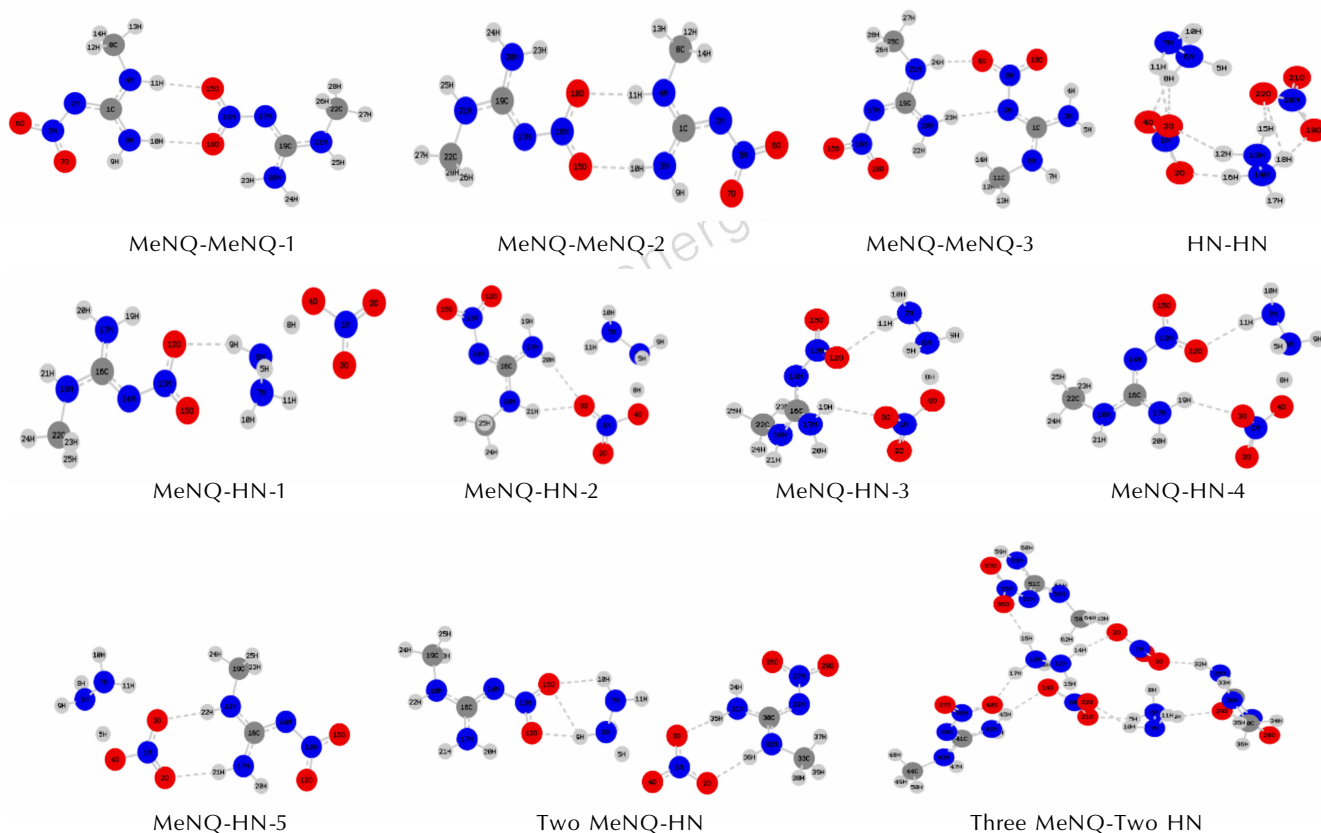


图 3 不同摩尔比的 MeNQ 与 HN 最小堆积能量构像

Fig. 3 Minimum energy-stacked configuration of methyl-nitroguanidine and hydrazine nitrate system at different molar ratios

表 3 MeNQ 与 HN 相互作用能

Table 3 Interaction energy of HN and MeNQ eutectics

copolymer structures	intermolecular interactions	BSSE / kJ · mol <sup>-1</sup>	correct energy / kJ · mol <sup>-1</sup>
MeNQ-MeNQ-1	MeNQ-N-O...H-N-MeNQ MeNQ-N-O...H-N-MeNQ	2.788	-45.664
MeNQ-MeNQ-2	MeNQ-N-O...H-N-MeNQ MeNQ-N-O...H-N-MeNQ	2.800	-43.714
MeNQ-MeNQ-3	MeNQ-N-O...H-N-MeNQ MeNQ-N-N...H-N-MeNQ	3.405	-42.17
HN-HN	HN-N-O...H-N-HN	9.162	-69.782
MeNQ-HN-1	MeNQ-N-O...H-N-HN	2.773	-27.084
MeNQ-HN-2	MeNQ-N-H...O-N-HN	3.261	-23.381
MeNQ-HN-3	MeNQ-N-H...O-N-HN MeNQ-N-O...H-N-HN	5.573	-26.043
MeNQ-HN-4	MeNQ-N-H...O-N-HN MeNQ-N-O...H-N-HN	7.546	-39.667
MeNQ-HN-5	MeNQ-N-O...H-N-HN MeNQ-N-O...H-N-HN	2.770	-27.755
Two MeNQ-HN	MeNQ-N-O...H-N-HN	7.220	-88.516
Three MeNQ-Two HN	MeNQ-N-H...O-N-HN	26.150	-189.389

### 3.4 MeNQ-HN 共熔物晶体结构

为了验证熔融冷却的 MeNQ-HN 低共熔物的结构,对 MeNQ、HN 以及低共熔混合物进行了 XRD 测试,比较了它们的谱峰,XRD 结果如图 4 所示。观察图 4 发现,MeNQ-HN 共熔物在 27.62°,28.99°处出现了不属于 MeNQ 和 HN 的新的衍射峰,由此表明 MeNQ-HN 共熔物中有新的晶相产生。因此,MeNQ 和 HN 有可能形成了成分固定的共晶结构,需通过单晶衍射进一步证明。

## 4 结 论

HN 可与 MeNQ 在很宽的摩尔比范围内形成熔点较适宜的二组份低共熔物,有利于在此基础上研制三组分、甚至更多组分的低共熔物,扩大 TNT 替代物的选择范围,为熔铸炸药的升级换代提供技术途径。

熔化焓计算表明 MeNQ/HN 低共熔物并不是熔

融态下简单的机械混合, 组分间存在一定的相互作用, 能形成较稳定的构象。

MeNQ 与 HN 的摩尔比为 3 : 2 时, 形成的共熔物熔点最低, 为 67.06 °C, 分子间相互作用力最大, 构象最稳定; 此配比下的 MeNQ 与 HN 低共熔物熔融冷却结晶形态既不同于 HN, 也不同于 MeNQ, 且 XRD 谱中也出现了新的衍射峰, 有可能是形成了成分固定的共晶结构, 还需进一步深入研究。

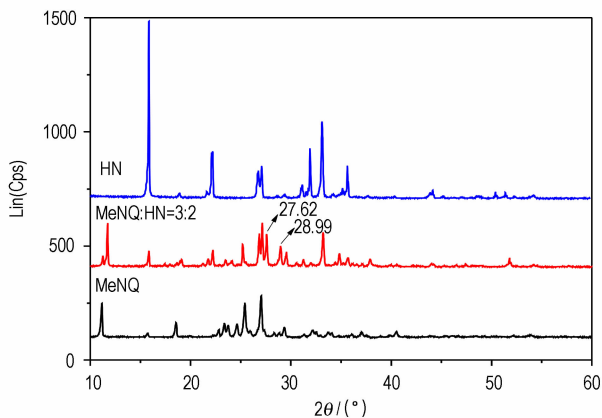


图 4 MeNQ-HN 共熔物的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra of HN and MeNQ eutectics

致谢: 感谢余堃、王新锋、周建华、马军对本课题的支持与帮助!

#### 参考文献:

- [1] 刘萍, 许西宁, 尹孟超. 梯恩梯撞击安全性试验研究与评述[J]. 火炸药学报, 1999(2): 19-24.  
LIU Ping, XU Xi-ning, YIN Meng-chao. Test Research and Comment on Impact Safety of TNT[J]. CHINESE JOURNAL OF EXPLOSIVES & PROPELLANTS, 1999(2): 19-24.
- [2] 曹欣茂. 国外 B 炸药改性技术重要进展[J]. 火炸药学报, 1994(3): 35-40.  
CAO Xin-mao. Progress in Composition B Modification Research [J]. CHINESE JOURNAL OF EXPLOSIVES & PROPELLANTS, 1994(3): 35-40.

- [3] 舒远杰, 霍冀川. 炸药学概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 115-126.  
SHU Yuan-jie, HUO Ji-chuan. ZHAYAOXUE GAILUN [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 115-126.
- [4] 黄亨建, 董海山, 张明. B 炸药的改性研究及其进展[J]. 含能材料, 2001, 9(4): 183-186.  
HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, ZHANG Ming. Problems and Developments in Composition B Modification Research [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2001, 9(4): 183-186.
- [5] Michael A P, Stephen A A. Intermolecular complex explosives: USP 4948438 [P], 1990.
- [6] 张光全, 董海山. MeNQ 的合成进展及其在熔铸炸药中的应用 [J]. 含能材料, 2008, 16(3): 353-355.  
ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Synthesis Progress and Application of N-Methyl-N'-nitroguanidine in Melt /Cast Explosives [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2008, 16(3): 353-355.
- [7] 夏云霞, 孙杰, 毛治华, 等. 硝酸胍晶体结构研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(1): 73-76.  
XIA Yun-xia, SUN Jie, MAO Zhi-hua, et al. Crystal Structure of Hydrazine Nitrate [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2008, 16(1): 73-76.
- [8] Rastogi R P, Varma K T R. Solid-Liquid equilibria in solutions of non-electrolytes [J]. Journal of Chemical Society, 1956: 2097-2101.
- [9] Preeti G, Tanvi A, Das S S. Phase equilibria and molecular interaction studies on (naphthols + vanillin) system [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 48: 291-299.
- [10] Rastogi R P, Parmjit S B. Mechanism of eutectic crystallization [J]. Journal of Physical Chemistry, 1964, 68(9): 2398-2406.
- [11] Wingard W C, Majka S, Thall B M, et al. Eutectic solidification in Metals [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1954, 29: 320-327.
- [12] Nakshatra B S, Tanvi A, Preeti G, et al. Solidification Behavior of the Benzamide + O-Chlorobenzoic Acid Eutectic System [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009, 54: 1529-1536.
- [13] Hunt J D, Jackson K A. Lamellar and Rod Eutectic Growth [J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1966, 236: 1129-1142.
- [14] Rice J W, Fu J X, Suuberg E M. Anthracene + Pyrene Solid Mixtures: Eutectic and Azeotropic Character [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55: 3598-3605.
- [15] Singh N B, Das S S, Preeti G. Phase equilibria and solidification behavior in the vanillin-p-anisidine system [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 311: 118-122.

## Structure and Molecular Interaction of Methyl-nitroguanidine and Hydrazine Nitrate Eutectics

CHEN Ling, LI Hua-rong, XIONG Ying, XU Rui-juan, XU Tao, LIU Xiao-feng, SHU Yuan-jie

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

**Abstract:** The melt point, crystal shape, structures and interaction of different mole contents of methyl-nitroguanidine and hydrazine nitrate were tested by differential scanning calorimeter (DSC), optical microscope, X-ray diffraction (XRD) and density functional theory respectively. The experimental results show that the lowest melt point is 67.06 °C, the most stable configuration, the stick crystallization shape which is different from methyl-nitroguanidine and hydrazine nitrate appear at mol ratio of 3 : 2, and the structure is uniformity compared with other mol ratio eutectics. Calculation results of quantum chemistry show that the eutectic is not a simply mechanical mixtures, but to be formed by some sort of loose molecular or atomic interaction which can agree well with the result of enthalpy of fusion.

**Key words:** physical chemistry; methyl-nitroguanidine; eutectic; crystallization

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.009