

高松装密度硝基胍的制备

张明 方乃相

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 成都 610003)

摘要 介绍了将针状硝基胍改变为粒状结晶的重结晶方法, 测定了颗粒状硝基胍的晶胞参数、晶体密度、假密度, 粗细颗粒级配后的振动密度、熔点和机械感度。这种颗粒状硝基胍预计可作为铸装或压装炸药的组分。

关键词 硝基胍 重结晶 高松装密度

1 前言

工业硝基胍(NQ)的假密度很低, 流散性极差, 为改进NQ晶体的流散性, 提高其松装密度, 1959年西德公布了NQ重结晶专利^[1], NQ在0.3%聚乙烯醇(PVA)水溶液中重结晶, 可改变其针状结晶习性, 获得流散性较好的六面体棱形晶体。美国也对NQ的晶形及性能进行了较全面的研究, 并研制出高松装密度、流散性很好的颗粒状NQ, 中等颗粒粒径约 $300\mu\text{m}$ ^[2]。Pritchard等^[3]曾将热的NQ饱和溶液加入甲醇中结晶, 可制得松装密度达到 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ 的晶体。

若将NQ用于武器战斗部装药, 必须首先制成流散性良好的高松装密度的NQ。本文主要介绍在0.01%~0.1% PVA水溶液中制备的颗粒状NQ, 其假密度为 $0.8\sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$, 质量稳定。

2 改变硝基胍结晶习性的实验

2.1 改变NQ结晶习性的途径

目前国内生产的NQ是绒絮细针状结晶, 实测假密度仅 $0.16\text{g}/\text{cm}^3$, 必须采用不同的结晶条件, 改变结晶习性, 才能获得颗粒状NQ。一般有两种途径:

(1) 非水溶剂法: 如以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 此法成本高, 不可取。

(2) 水溶剂法: 由于NQ在水中结晶快, 故在水中加入某种添加剂(如PVA)可抑制NQ在水中成长为针状晶形, 使其缓慢析出颗粒状NQ, 此法工艺简单, 成本低廉。

本研究选择水溶剂法, 探索了添加剂的有效数量、结晶温度及搅拌速度等工艺条件, 并测定了颗粒状NQ的主要物化性能。

2.2 主要原材料

硝基胍: 绒絮细针状结晶, 粒径为 $3.0\sim 6.0\mu\text{m}$, 假密度 $\leq 0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

聚乙烯醇: 白色或微黄色粒状固体, 平均聚合度 1750 ± 50 。

2.3 投料比的确定

为选取比较合理的投料比,首先测定了 NQ 在水中的溶解度,见图 1。

从图 1 可看出 98℃ 时 NQ 在 100g 水中的溶解度为 7.5g,为便于操作,又能使 NQ 充分溶解,故根据计算确定 NQ 与 H₂O 的质量比为 1:14。

2.4 主要工艺条件

- (1) 溶解 NQ 的水温 $\geq 98^\circ\text{C}$;
- (2) 用水溶解 NQ, $\text{NQ}:\text{H}_2\text{O}=1:14$;
- (3) 聚乙烯醇在水溶液中的浓度为 0.01%~0.1%;
- (4) 用氨水调节 NQ 水溶液,使其 pH 值为 8;
- (5) 在搅拌条件下(搅拌速度以溶液有漩涡为度)结晶,降温速率: 98~50℃ 时, 0.1~0.5℃/min; 50℃~室温, 快速冷却;
- (6) 过滤后用适量水冲洗 NQ, 在 $65\pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干。

2.5 实验结果

重结晶 NQ 的颗粒分布见表 1, 重结晶前后的 NQ 晶形照片见图 2 及图 3。

图 2 和图 3 的 NQ 晶形照片表明: 针状 NQ 在 PVA 水溶液中按上述工艺进行重结晶, 可以获得流散性很好的多面体大颗粒 NQ。从表 1 看, 大于 300 μm 的颗粒占 80% 以上, 假密度高达 0.76~0.89g/cm³, 完全满足颗粒度及晶形要求。

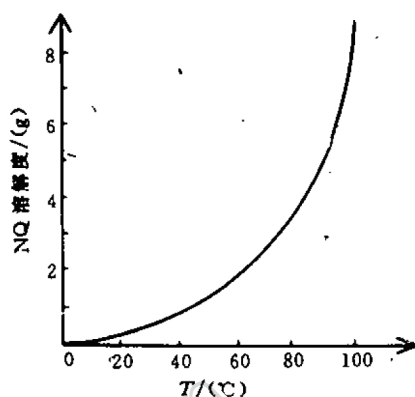


图 1 NQ 在水中的溶解度曲线

Fig. 1 Solubility curve of nitroguanidine in water at different temperatures

表 1 重结晶大颗粒 NQ 的颗粒分布

Table 1 Particle size distribution of coarse NQ (%)

序号	假密度 (g/cm ³)	NQ 得率 (%)	粒径/(μm)								
			900	450	300	200	150	125	105	<105	>300
1	0.87	86	8.6	58.1	19.5	7.9	3.0	1.6	0.2	1.4	86.2
2	0.86	83	4.8	39.9	36.0	12.6	3.8	1.5	0.2	1.3	80.7
3	0.83		4.5	75.0	14.8	1.9	0.9	0.6	0.1	2.2	94.3
4	0.76	85	2.5	32.2	53.5	8.2	1.8	1.1	0.1	0.6	88.2
5	0.89		0.5	53.6	32.5	5.3	3.9	0.9	0.2	2.7	86.6

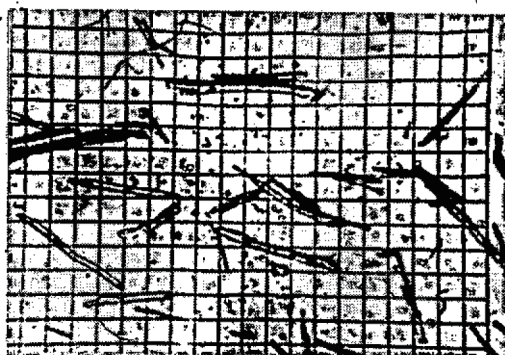


图2 原针状NQ晶形(放大567倍)

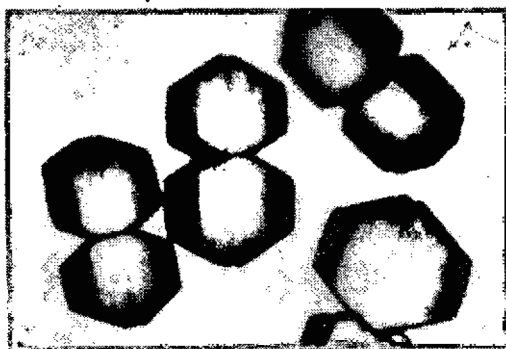
Fig. 2 Needle-shaped NQ
(567times enlarged)

图3 重结晶颗粒状NQ(放大36倍)

Fig. 3 Recrystallized NQ particles
(36times enlarged)

2.6 重结晶制备细颗粒状NQ

在混合炸药中固相悬浮物均采用粗细颗粒级配方法,以提高固相含量和装药密度。用上述重结晶方法制备的NQ均为大颗粒,而细颗粒一般采用机械球磨粉碎方法,工艺复杂,并且所得NQ为不规则的小颗粒(球磨NQ晶形见图4),影响混合炸药的装药性能,如能直接由重结晶NQ制备流散性好的细颗粒NQ,则可简化制备工艺。

多次实验结果表明,采用快速搅拌,快速降温(NQ结晶时降温速率:98~80℃时,0.5~1.5℃/min,80℃~室温,快速冷却),而其它条件与大颗粒NQ制备方法相同,所制的NQ仍为多面体小颗粒,流散性也较好,颗粒分布见表2和图5。

表2 重结晶细颗粒NQ的颗粒分布

Table 2 Particle size distribution of fine NQ

(%)

序号	假密度 (g/cm ³)	粒径/(μm)								
		>300	200	150	125	105	97	88	88	<300
1		3.2	5.9	25.5	21.9	4.6	20.2	0.6	18.1	96.8
2	0.71	37.4	30.6	18.0	5.0	1.4	4.3	0.1	3.2	62.6
3	0.67	17.5	41.0	26.8	5.2	2.2	2.9	1.4	3.0	82.5

从表2可以看出,小于300μm颗粒占多数,正好与大颗粒NQ相反。虽然实验设备较简陋,降温速率和搅拌速度难以准确控制,并且结晶不完全规则,但比机械破碎制得的细颗粒更接近球形。

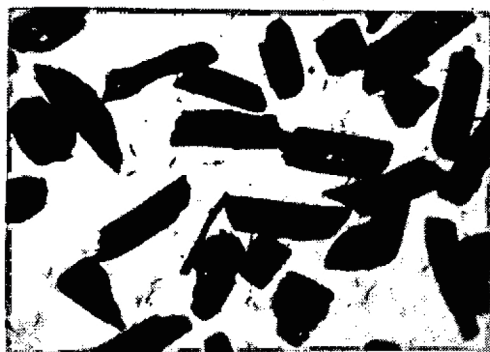


图 4 球磨制得的细颗粒 NQ
(放大 90 倍)

Fig. 4 Milled NQ fine particles
(90times enlarged)

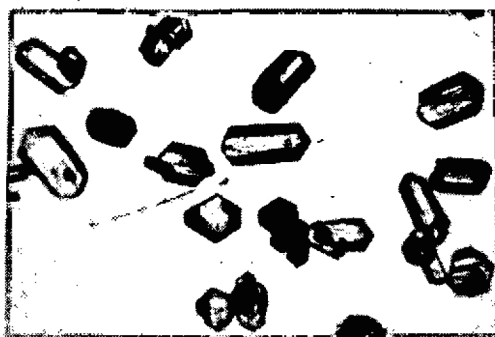


图 5 直接重结晶的细颗粒 NQ
(放大 36 倍)

Fig. 5 Recrystallized fine NQ
(36times enlarged)

2.7 颗粒级配后的振动密度

用重结晶制得的大颗粒 NQ 筛取粗颗粒 A, 筛下物经球磨后筛取细颗粒 B, 重结晶 NQ 直接筛取细颗粒 C, 三种 NQ 的颗粒分布结果见表 3。

表 3 A、B、C 三种 NQ 的颗粒分布
Table 3 Particle size distribution of NQ in A、B、C groups (%)

颗粒类别	粒径/(μm)									
	450	300	200	150	125	105	97	88	76	<76
A	29.4	62.8	6.9	0.7	0.2					
B			0.1	0.3	5.0	4.9	12.8	8.0	20.9	48.0
C					4.0	24.3	11.7	11.3	0.5	48.2

将 A 分别与 B 或 C, 按不同比例级配(质量比), 再测定其振动密度。

振动条件: 将量筒安置在电磁振动台上, 振动频率 30Hz, 振幅 1.4mm, 振动时间 3min, 样品重量 100g。

不同颗粒级配的 NQ 振动密度结果见图 6。

图 6 表明: 采用直接重结晶制得的粗、细 NQ 颗粒级配后的振动密度明显高于球磨 NQ 作为细颗粒级配后的振动密度。

3 颗粒状 NQ 主要物化性能

(1) 晶体结构及晶体密度

晶体结构: 颗粒状 NQ 为正交晶系, 面心格子。

晶胞参数: $a=17.6196$, $b=24.8566$, $c=3.5884$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 单位晶胞分子数为

16.

晶体密度: X射线法, 1.764g/cm^3 。

(2) 假密度: $0.8\sim 0.9\text{g/cm}^3$, 按相同方法测得针状NQ为 0.16g/cm^3 。

(3) 熔点: 毛细管法测定, 颗粒状NQ为 231.6°C , 针状结晶为 232°C [4]。

(4) 机械感度: 撞击感度和摩擦感度均为 0% , 特性落高 H_{50} 大于 100cm 。

(5) 爆速: 根据经验关系

$$D_{\infty} = 1.44 + 4.015\rho_0 (0.3 < \rho_0 < 1.78)^{[2]}$$

算得颗粒状NQ的密度 ρ_0 为 1.764g/cm^3 时, 爆速 D 为 8522m/s 。

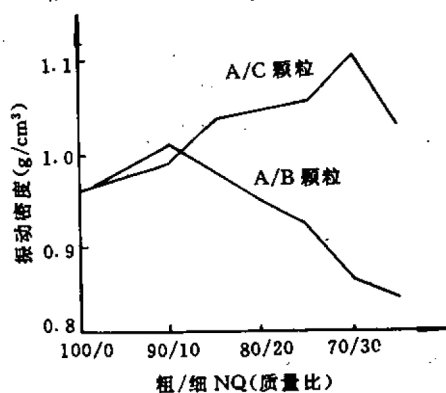


图6 粗A分别与细B、细C NQ级配后振动密度曲线

Fig. 6 Vibration density curves of A/C and A/B

4 结 论

4.1 在微量PVA存在的NQ水溶液中, 降温速率和搅拌速度对NQ重结晶的颗粒大小影响很大。慢速降温 and 适当搅拌可获得大颗粒NQ; 快速降温 and 快速搅拌可获得细颗粒NQ。

4.2 用本工艺制得的颗粒状NQ晶体密度为 1.764g/cm^3 , 假密度为 $0.8\sim 0.9\text{g/cm}^3$, 经粗、细颗粒级配的NQ振动装药密度可达 1.1g/cm^3 以上。

我所三〇五室和三〇八室为本研究提供了硝基胍的晶形照相、颗粒分布、机械感度和其它物化性能数据, 在成文过程中唐兴民研究员给予了细心指导, 在此表示感谢!

参 考 文 献

- 1 Ger. Pat. 1048 528, 1959.
- 2 Gibbs T R 著. LASL 高能炸药性能数据手册. 九〇三所译. 1982.
- 3 Pritchard E J, Wright G F. Production of Nitroguanidine with High Bulk Density. J. Research, 1947, 25F, 257~263.
- 4 二〇四所编. 《火炸药手册》第一分册. 西安: 第五机械工业部第204研究所, 1981.

PREPARATION OF HIGH BULK DENSITY NITROGUANIDINE

Zhang Ming Fang Naixiang

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003)

ABSTRACT The recrystallization method of nitroguanidine (NQ) is modified to prepare particulate crystalline from its needle form. Different properties of the final products obtained therefrom were determined, including crystal parameters, crystal density, bulk density, vibration density of the sample from graded granula combination, melting point and impact/friction sensitivity. The granular NQ is an acceptable insensitive explosive used as a filler for cast and/or compressed charges.

KEYWORDS high bulk density, nitroguanidine, recrystallization.



作者简介 张明(Zhang Ming), 1986年毕业于成都科技大学化学工程系化学工程专业, 现为中国工程物理研究院化工材料研究所助理研究员, 从事混合炸药配方及精密装药工艺研究。