

文章编号: 1006-9941(2004)01-0023-03

正交试验法确定硝基胍的重结晶工艺

刘运传, 芮久后, 陈兴

(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用正交试验法确定了把堆积密度较低的针状硝基胍制备成高堆积密度的球形硝基胍的工艺条件。使用重量百分比为 1.5% 的甲基纤维素和 1.5% 的聚乙烯醇作为晶体生长的抑制剂, 结晶溶液的搅拌速率为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 冷却速率为 $0.4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 制备的球形硝基胍的堆积密度最大, 此时堆积密度为 $1.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

关键词: 物理化学; 正交试验法; 硝基胍; 重结晶

中图分类号: TQ564

文献标识码: A

1 引言

硝基胍是一种常用的炸药, 它具有较低的机械敏感度和相当高的爆炸水平, 可以用作低易损炸药的不敏感成分。但是从尿素直接制备的硝基胍是流散性较差的针状晶体, 部分结晶成空心聚集体, 自然堆积密度一般不超过 $0.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 较差的流散性和较低的堆积密度不利于硝基胍用作炸药^[1], 针对此问题, 本试验采用甲基纤维素和聚乙烯醇作为硝基胍重结晶的抑制剂, 采用正交试验法安排重结晶实验, 通过改变晶体生长抑制剂的数量, 搅拌速率和溶液的冷却速率四个影响重结晶颗粒堆积密度主要因素, 确定出制备高堆积密度的球形硝基胍的生产工艺。

2 试验部分

2.1 试验原料和仪器

试验中选用绒絮针状的硝基胍(粒径 $5 \sim 10 \mu\text{m}$, 自然堆积密度 $< 0.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 采用甲基纤维素(甲氧基的含量为 29%) 和聚乙烯醇(平均聚合度为 1750 ± 50) 的混合物作为硝基胍晶体生长的抑制剂, 溶剂采用纯净的蒸馏水, 仪器选用托盘天平、量筒、布氏漏斗、干燥器和搅拌夹套式结晶器。

2.2 试验步骤

在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 配制硝基胍的饱和溶液, 加入一定量的晶

体生长抑制剂, 注入搅拌夹套式结晶器, 然后采用不同的搅拌速率和冷却速率, 把溶液的温度降低到 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 用布氏漏斗过滤析出的硝基胍晶体, 干燥后, 用天平称量硝基胍的重量, 用量筒测量硝基胍的体积, 然后计算硝基胍的堆积密度。

2.3 试验因素和水平的选择

在这次硝基胍的重结晶试验中, 影响晶体形状和粒度的主要因素包括甲基纤维素和聚乙烯醇的数量, 溶液的搅拌速率和冷却速率, 因此试验的因素数为 4。根据以往的研究经验, 选取每个因素的变化水平数为 4, 选用正交表 $L_{16}(4^5)$ 安排试验^[2], 试验因素和水平的取值在表 1 中列出。

表 1 试验因素及水平

Table 1 Experimental factors and level of factors

	A	B	C	D
水平	甲级纤维素 /%	聚乙烯醇 /%	搅拌速率 /($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	冷却速率 /($^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
1	0.5	0.5	300	0.2
2	1.0	1.0	600	0.4
3	1.5	1.5	800	0.6
4	2.0	2.0	900	0.8

3 结果与讨论

试验方案与结果在表 2 中列出, 按照表 2 中的方案, 共做了 16 次实验, 试验的结果列在了表 2 的最右面两栏。

收稿日期: 2003-03-18; 修回日期: 2003-06-05

作者简介: 刘运传(1974-), 男, 硕士研究生, 现从事低易损炸药的研究。e-mail: 17951226@bit.edu.cn

表2 试验方案与结果
Table 2 Experimental schemes and results

试验号	A 1	B 2	C 3	D 4	试验结果	
					堆积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	重结晶收率/%
1	1(0.5)	1(0.5)	1(300)	1(0.2)	0.73	92.6
2	1(0.5)	2(1.0)	2(600)	2(0.4)	0.81	90.0
3	1(0.5)	3(1.5)	3(800)	3(0.6)	0.87	90.3
4	1(0.5)	4(2.0)	4(900)	4(0.8)	0.71	88.7
5	2(1.0)	1(0.5)	2(600)	3(0.6)	0.76	90.5
6	2(1.0)	2(1.0)	1(300)	4(0.8)	0.83	91.6
7	2(1.0)	3(1.5)	4(900)	1(0.2)	0.92	86.8
8	2(1.0)	4(2.0)	3(800)	2(0.4)	0.98	88.5
9	3(1.5)	1(0.5)	3(800)	4(0.8)	0.91	90.3
10	3(1.5)	2(1.0)	4(900)	3(0.6)	1.00	90.0
11	3(1.5)	3(1.5)	1(300)	2(0.4)	1.02	91.7
12	3(1.5)	4(2.0)	2(600)	1(0.2)	0.89	88.0
13	4(2.0)	1(0.5)	4(900)	2(0.4)	0.92	86.4
14	4(2.0)	2(1.0)	3(800)	1(0.2)	0.86	86.9
15	4(2.0)	3(1.5)	2(600)	4(0.8)	0.93	87.8
16	4(2.0)	4(2.0)	1(300)	3(0.6)	0.87	86.0
K_1	3.12	3.32	3.45	3.40		
K_2	3.49	3.57	3.39	3.51		
K_3	3.82	3.74	3.62	3.50		
K_4	3.58	3.45	3.55	3.38		
k_1	0.78	0.83	0.86	0.85		
k_2	0.87	0.89	0.84	0.88		
k_3	0.96	0.94	0.91	0.86		
k_4	0.90	0.86	0.89	0.85		
极差	0.18(3.62)	0.11(1.03)	0.07(2.50)	0.03(0.63)		

注:表2中没有给出重结晶得率的 K 及 k 值,在极差一行的括号内只给出最终结果。

(1) 表2中的数据清楚地表明了各因素对于堆积密度的影响。甲基纤维素对应的极差最大,这说明在本次试验中,甲基纤维素对于试验结果的贡献最大,它的用量直接决定硝基胍堆积密度的大小;其次为聚乙烯醇,虽然它在本次试验中的作用不及甲基纤维素,但是它比另外两个因素的影响大些,因此可以断定晶体生长抑制剂对于硝基胍结晶习性的改变起到了至关重要的作用。四个因素中,冷却速率的极差最小,因此它对于试验结果的影响最小,这说明了冷却速率对于硝基胍的结晶习性有一定的影响,但是它的影响小于搅拌速率,更小于晶体生长抑制剂。因此,在研究硝基胍重结晶的工艺过程中,主要工作应该放在晶体生长抑制剂的研究方面,寻找和应用新型的晶体生长抑制剂是硝基胍重结晶工艺改善的关键。

(2) 就本试验而言,甲基纤维素和聚乙烯醇的重量百分比为1.5%时,得到较高堆积密度的球形状硝基胍,这表明用甲基纤维素和聚乙烯醇的混合物作为硝基胍的晶体生长抑制剂时,甲基纤维素和聚乙烯醇

的用量在1.5%附近为佳,偏离这个范围,很难得到最高堆积密度的球形硝基胍。如果进一步试验,不妨把它们的用量限制在1%~2%的范围。

(3) 对于因素3和因素4,由于它们对应的最大值分别为 k_3 和 k_2 ,因此初步断定在本次试验中,溶液的搅拌速率应控制为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,冷却速率应控制为 $0.4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,可以制备高堆积密度的硝基胍。因此,如果安排新一轮的试验优化工艺,应该围绕它们展开。

(4) 从各因素对于重结晶收率的影响来看,不难发现重结晶得率大约为90%左右,并且它随着各因素的水平变化略微出现一些浮动。其中甲基纤维素和搅拌速率对于重结晶的得率影响相对大些,聚乙烯醇和冷却速率的影响相对较小,这暗含着甲基纤维素的用量不仅影响硝基胍的结晶习性,而且影响到溶液在不同温度时的过饱和度,从而影响到它的重结晶得率。和甲基纤维素相比而言,聚乙烯醇对于硝基胍的重结晶得率表现出较小的影响,这说明在本次试验中,它是

一种比甲基纤维素相对稳定的晶体生长抑制剂,它的用量对于硝基胍溶解性能的影响较小。至于搅拌速率对于重结晶得率的影响较大,初步断定硝基胍在水中的溶解度不仅随着温度的升高而增加,而且受到搅拌速率大小的影响,所以搅拌速率对应相对较大的极差。因素4的极差最小,原因可能由于硝基胍晶体析出的数量对于冷却速率的依赖程度较低,只与溶液的过饱和度和始末温度有关。

(5) 甲基纤维素和聚乙烯醇是两种高分子化合物,虽然在高温水中能够很好地溶解,但是在低温水中的溶解性较差,因此随着结晶溶液的温度下降,它们可能伴随硝基胍晶粒的沉淀而析出。如果析出的物质含有甲基纤维素和聚乙烯醇,可能直接影响到硝基胍的机械性能和爆炸水平。所以它们的用量不能太高,在本试验中,最高用量被限制为2%;另外,结晶溶液的温度不易降的太低,这不仅为了防止抑制剂的析出,而是因为溶液降到40℃时,大部分硝基胍已经析出,本次试验结晶溶液的最低温度为30℃,既保证了绝大部分硝基胍的析出,又确保了析出后硝基胍的纯度。

(6) 在本次试验中表现出了一定的规律性。首先,硝基胍较差的流散性和较低的堆积密度主要由于它在水溶液中晶体的生长速率过快造成的,加入抑制剂延缓了晶体的生长速率,从而它的结晶习性得到了改变,堆积密度自然的得到了提高。甲基纤维素和聚乙烯醇在试验中起到了很好的抑制作用,但是它们的用量对于晶体的成长有直接的影响,抑制剂的用量不

应该太低,否则起不到抑制作用,同样抑制剂的用量不能太高,抑制剂的浓度过高,晶体的成长周期增长,生成的晶体颗粒偏大,也不利于提高硝基胍的堆积密度,况且随着抑制剂的用量提高,硝基胍晶粒析出的同时会伴随着抑制剂的析出,从而影响硝基胍的纯度,进而影响硝基胍的性能;其次,在本次试验中,尽管搅拌速率和冷却速率的作用不如甲基纤维素和聚乙烯醇明显,但是恰当的搅拌速率和冷却速率保证了晶体的均匀成长,如果搅拌速率过低,生成晶体的均匀性较差,自然堆积密度得不到提高,搅拌速率过高,得到的结晶颗粒大小过分均匀,同样不利于颗粒级配,硝基胍的堆积密度自然下降,从试验数据可以清楚的看到这一点,因此试验结果和理论分析呈现出较好的一致性。

4 结论

在这次试验中,较好的工艺条件为 $A_3B_3C_3D_2$,即甲基纤维素为1.5%,聚乙烯醇为1.5%,搅拌速率为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,冷却速率为 $0.4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,按照得到的试验条件,重新进行了试验,最后制备出球状的硝基胍,堆积密度为 $1.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

参考文献:

- [1] 叶毓鹏,曹欣达,叶玲,等. 炸药结晶工艺学及应用[M]. 北京:兵器工业出版社,1995. 148.
- [2] 庞志成. 化学计量学基础教程[M]. 北京:北京理工大学出版社,2001. 133.

Study on Recrystallization of Nitroguanidine by Orthogonal Experiments

LIU Yun-chuan, RUI Jiu-hou, CHEN Xing

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To prepare nitroguanidine of high bulk density, a technology converting needle-shaped to spheroidal nitroguanidine was studied through adding crystalline growth retardants based on orthogonal experiments. Methyl cellulose and polyvinyl alcohol were used as the retardants. Stirring rate, cooling speed and concentrations of two retardants were considered as experimental factors in orthogonal design for aqueous solution of nitroguanidine. Bulk density of the spheroidal nitroguanidine reached $1.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ under conditions of 1.5 wt% methyl cellulose, 1.5 wt% polyvinyl alcohol, cooling rate of $0.4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ and stirring speed of 800 rpm.

Key words: physical chemistry; nitroguanidine; recrystallization; orthogonal experiment