

文章编号: 1006-9941(2008)03-0353-03

MeNQ 的合成进展及其在熔铸炸药中的应用

张光全, 董海山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 阐述了 *N*-甲基-*N'*-硝基胍 (MeNQ) 合成进展及其在熔铸炸药方面的应用。MeNQ 与硝酸铵 (AN) 能形成低共熔物, 可配制出分子间熔铸炸药。MeNQ/AN 是熔点高于 100 °C 的分子间复合物, 装药时可避免更多水份的进入。MeNQ/AN 为基的熔铸炸药性能上略低于 B 炸药, 但是感度和成本上优于 B 炸药。

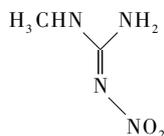
关键词: 物理化学; 分子间炸药; *N*-甲基-*N'*-硝基胍 (MeNQ); 熔铸; 低共熔

中图分类号: O642

文献标识码: A

1 引言

N-甲基-*N'*-硝基胍 (MeNQ), 为白色晶体, 熔点 161 °C 左右, 结构式如 Scheme 1 所示。它具有生物活性, 可作为农药、医药的中间体^[1-2], 在精细化工领域有一定用途。MeNQ 现已产业化, 我国江苏天泽化工有限公司^[1]、扬州天辰精细化工有限公司^[2]和临邑县鲁晶化工有限公司^[3]均有生产, 售价约 6.5 万元/吨。



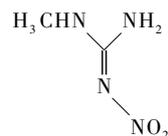
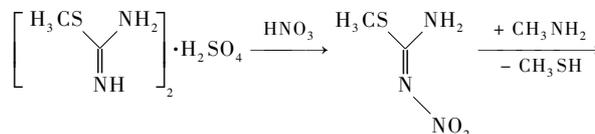
Scheme 1 Structure of MeNQ

硝基胍 (NQ) 通常用作含能材料, 而 MeNQ 在含能材料领域却很少有报道。20 世纪 90 年代, Michael 等人^[4]曾报道 MeNQ 可以和硝酸铵 (AN) 形成低共熔来配制分子间熔铸炸药。我们知道硝酸铵 (AN) 可与 EDDN (乙二胺二硝酸盐)、3,5-二硝基-1,2,4-三唑铵盐 (ADNT)、5-硝基四唑铵盐 (ANT)、二乙撑三胺三硝酸盐 (DETN)、5-硝基四唑乙二胺盐 (ETN)、硝酸甲胺 (MAN)、四甲胺硝酸盐 (QMAN) 等形成低共熔混合物, 配制出分子间熔铸炸药, 成本与 TNT 为基的熔铸炸药相当或更低^[5-6]。这些分子间炸药中, AN/ADNT/EDDN 为 50.1/11.0/38.8 的配方的爆轰性能较好, 爆速达 7870 m·s⁻¹, 接近 B 炸药。但是这些分子间炸药的共熔点都低于 100 °C, 装药时水份含量偏高, 显吸潮性, 现已几乎不再使用了。MeNQ/AN 熔点高于 100 °C, 装药时水份含量少, 克服了吸潮的缺

点。因而美国军方已经用它来代替 TNT 为基的熔铸炸药。为此本文对 MeNQ 的合成进展进行简短的综述, 介绍其在熔铸炸药方面的应用。

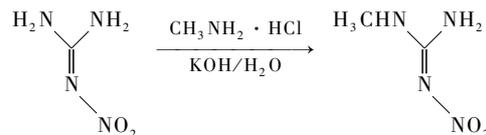
2 MeNQ 的合成进展

MeNQ 较早是从 2-甲基-2-异硫脲硫酸盐出发经两步反应制得 (见 Scheme 2)^[7], 两步反应的得率都较高, 但由于甲基硫醇的取代, 使其合成, 特别是工业规模生产时, 存在技术问题。



Scheme 2

早期, 也有采用硝基胍为原料, 在碱性溶液中、50~60 °C 下与甲胺盐酸盐反应。几分钟, 就制得 MeNQ, 反应式如 Scheme 3^[8]所示。该方法的缺点是产物含有较多的无机杂质, 需要两步重结晶才能去除, 降低了得率。



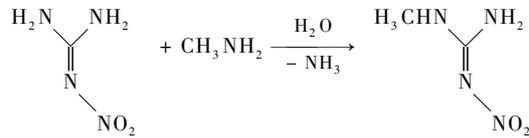
Scheme 3

20 世纪末 Gallenkamp 等人^[9-10]发现在水溶液中 0~40 °C 下甲胺能与 NQ 反应 (见 Scheme 4)。反应的选择性高, 未发生二甲基化。反应中没有其它辅助剂, 分离提纯简单, 所得 MeNQ 纯度高, 便于工业化。并且

收稿日期: 2007-09-28; 修回日期: 2007-12-07

作者简介: 张光全 (1970-), 男, 工程师, 主要从事含能材料研究及其情报方面的工作。

反应还可在有机溶剂/水的混合体系中进行,如丙酮、丁酮、乙腈、丙腈、甲醇、乙醇等有机溶剂。但反应时间长,在 20 ~ 25 °C 下的水溶液中需要搅拌反应 24 h,工业化生产时,每单位时间的得率太低,效率不高。



Scheme 4

为了提高反应速率,缩短反应时间,Pabst 等人^[11]对 Gallenkamp 的方法进行了改进,先把 NQ 悬浮在水溶液中,升温到 60 ~ 90 °C,再一次性加入一定剂量的甲胺,通入空气或氮气带走产生的氨气,反应时间缩短至 15 min 左右。近几年,Kern 等人^[12]对 Scheme 3 进行了再研究,发现除了温度外,pH 值也能影响它的反应速度。通过调节 pH 值可控制它的反应速率(硝基胍的 $\text{pK}_a = 12.4$)。他们先用 KOH 或 NaOH 把甲胺的硫酸盐或盐酸盐 pH 值调整到 9.5 ~ 12.3,然后再加硝基胍,升温到 30 ~ 60 °C 反应 3 h 左右,所得 MeNQ 的纯度大于 99%,得率超过了 80%^[12]。

近几年,Laak 等人^[13]同样发现 pH 值对 Scheme 4 的速率有影响。他们通过添加盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等无机酸或乙酸、甲酸、三氟乙酸等有机酸调整 pH 值至 11 ~ 13,在 25 °C 下反应 8 h,得到了得率为 87%、纯度大于 99% 的 MeNQ。

3 MeNQ/AN 低共熔物

MeNQ 呈碱性,能与硝酸反应生成 $\text{MeNQ} \cdot \text{HNO}_3$,熔点 79 ~ 87 °C,两钢板间的撞击就会发生爆炸^[8]; MeNQ 也能与高氯酸铵反应生成 $\text{MeNQ} \cdot \text{HClO}_4$,熔点 104 °C,对撞击很敏感,会发生剧烈的爆轰^[8]。

MeNQ 与硝酸铵接触时,会发生酸碱键合作用,形成复合物,降低了它们的熔点,形成低共熔物。

图 1 为 MeNQ/AN 体系的温度-组成相图^[4]。从图 1 中能看出,当 AN 的摩尔系数(MFa)从 0.0 到 1.0 变化时,低共熔点的 MFa 限定在 0.3719(116.9 °C)和 0.5678(117.5 °C),把这两低共熔点间的区域标记为“COMPOUND”,定义为 AN 和 MeNQ 的二元复合物。也能看出 AN 和 MeNQ 1 : 1 混合物的熔点(T_0)为 118.4 °C。

4 MeNQ/AN 为基的熔铸炸药

MeNQ/AN 体系可以用作熔铸炸药,并可利用传

统熔铸装药设备进行装药。由于对熔铸炸药配方的熔点基本要求是低于 110 °C,最好低于 100 °C。因此,通过添加熔点消降剂如硝基胍、胍的硝酸盐、氨基胍的硝酸盐、脲、硝酸钾、硝酸钠、硝酸锂、硝酸钙、高氯酸铵等解决 MeNQ/AN 体系过高的熔点问题。消降剂的量可以在 0.1% ~ 25% 间调整^[4]。为了显示熔点消降剂的影响,表 1 列出了 Michael 等人配制的三种低共熔物的熔点^[4]。

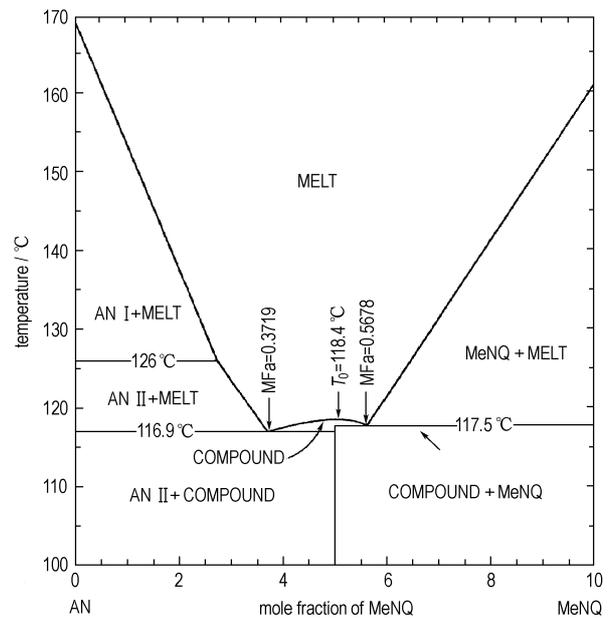


图 1 MeNQ/AN 的相图

Fig. 1 Phase diagram of MeNQ/AN

表 1 三种含有熔点消降剂的 MeNQ/AN 低共熔物

Table 1 Three MeNQ/AN eutectic mixtures including melting point depressants

ingredient	MeNQ	AN	NQ	KNO ₃	NaNO ₃	NH ₄ ClO ₄	melting point/°C
eutectic mixture A	42.4	36.9	10.5	5.9	4.3	-	104
eutectic mixture B	31.3	45.0	23.7	-	-	-	101
eutectic mixture C	43.5	36.0	10.5	-	-	10.0	100

Michael 等人^[4]配制了 I ~ III 三种配方来说明这类炸药的性能。配方 I 通过混合 39.2 份 AN、45 份 MeNQ (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis.)、11.3 份硝基胍和 4.5 份硝酸钠,在 105 ~ 110 °C 熔融;熔融后,用 6.8×10^4 Pa 的真空减压 15 min 除去水和混进的空气。混合物在 95 ~ 110 °C 熔铸,并慢慢冷却。配方 II 用 40 份配方 I 和 60 份高堆积密度的硝基胍,利用相同的方法制备。配方 III 用 30 份配方 I、20 份 5 ~ 10 μm 的铝粉和

50 份高堆积密度的硝基胍,利用相同的方法制备。他们把这三个配方与 Tritonal (80% TNT/20% Al)、EAK(46% EDDN/46% AN/8% KN) 和 PBX9502 (95% TATB/5% Kel-F)进行了对比,其结果见表2。结果表明,配方Ⅲ的撞击感度值为143,接近美军方钝感炸药144的值,其起爆压力高,甚至高于了TATB为基的PBX9502,说明用MeNQ/AN能配制出满足钝感弹药要求的炸药配方。

表2 MeNQ/AN为基的熔铸炸药与其它炸药的性能对比^[4]

Table 2 Comparison of MeNQ/AN based melt/cast explosives with other explosives

formulation	50% impact sensitivity 5 kg wt/cm	density /g · cm ⁻³	detonation velocity /km · s ⁻¹	initiation pressure /Pa
tritonol	70	1.72	6.6	1.0 × 10 ⁹
EAK	20	1.63	7.6	1.4 × 10 ⁹
PBX9502	>200	1.89	7.5	7.0 × 10 ⁹
I	88	1.52	7.4	3.5 × 10 ⁹
II	112	1.63	7.6	5.0 × 10 ⁹
III	143	1.72	7.4	8.5 × 10 ⁹

5 结 语

TNT基熔铸炸药由于渗油、感度偏高等问题,人们一直在寻找它的替代物。MeNQ/AN为基的分子间熔铸炸药,由于熔点高于100℃,装药时能避免AN/EDDN为基的分子间熔铸炸药装药时水份进入(减压后熔点可低于100℃,仍比减压后水的沸点高);再加上MeNQ/AN是复合物,MeNQ是有机化合物,亲水性明显低于EDDN等有机离子型化合物,使得MeNQ/AN吸潮性显著降低。另外这种MeNQ/AN为基的分子间熔铸炸药的成本也

不高,接近甚至低于B炸药,感度上明显优于B炸药,只是性能上略低于B炸药,但这可以通过添加少量RDX或HMX等高能炸药调整配方,以提高其能量,替代TNT基熔铸炸药。

参考文献:

- [1] 江苏天泽化工有限公司[EB/d]. <http://www.tendencichem.com>. 2007.7.
- [2] 扬州天辰精细化工有限公司[EB/d]. <http://www.tianchenchem.com>. 2007.7.
- [3] 山东临邑鲁晶化工有限公司[EB/d]. <http://www.ljchemical.com>. 2007.7.
- [4] Michael A Patrick, Stephen A Aubert. Intermolecular complex explosives[P]. USP 4948438,1990.
- [5] 程普生,丁景逸. 国外分子间炸药的研制概况[R]. 兵器工业部第210研究所,1987.
- [6] 张亦安. 混合炸药研究的新领域: 分子间炸药[C]//新概念兵器研讨会论文集,1996.6,188-191.
- [7] Lawrence Fishbein, John A Gallagher. The preparation and reactions of 2-alkyl-1 (or 3)-nitro-2-thioseoudourea. part I. reaction with amines [J]. *Journal of the American Chemical Society*,1954,76: 1877-1879.
- [8] McKay A F, George F Wright. Preparation and properties of *N*-methyl-*N'*-nitroso-*N'*-nitroguanidine [J]. *Journal of the American Chemical Society*,1947,69: 3028-3030.
- [9] Bernd Gallenkamp, Lothar Rohe. Process for preparing *N*-methyl-*N'*-nitroguanidine[P]. USP5783734,1998.
- [10] Bernd Gallenkamp, Lothar Rohe. Verfahren zur herstellung von *N*-methyl-*N'*-nitroguanidin[P]. EPP0798293,1997.
- [11] Winfried Pabst, Rainer Schirra. Method of producing *N*-methyl-*N'*-nitroguanidine[P]. USP6384277,2002.
- [12] Norbert Kern, Gary M Nath. Method for producing *N*-methyl-*N'*-nitroguanidine[P]. USP20020173675A1,2002.
- [13] Kai Van Laak, Wolfram Sirges. Method for producing *N*-methyl-*N'*-nitroguanidine[P]. USP20030004376A1,2003.

Synthesis Progress and Application of *N*-Methyl-*N'*-nitroguanidine in Melt/Cast Explosives

ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan

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

Abstract: *N*-methyl-*N'*-nitroguanidine (MeNQ) and ammonium nitrate (AN) could consist a eutectic mixture, which could be formulated to a series of melt/cast intermolecular explosives. The synthesis of MeNQ was reviewed, and MeNQ/AN based melt/cast intermolecular explosives was introduced. MeNQ/AN binary eutectic mixture is a kind of intermolecular complex whose melting point is above 100℃, which leads to avoid ingress of much water during their melt pouring. The properties of MeNQ/AN based melt/cast explosives is only just lower than that of Composition B, but their sensitivity and cost overmatch that of Composition B.

Key words: physical chemistry; intermolecular explosive; *N*-methyl-*N'*-nitroguanidine (MeNQ); melt/cast; eutectic