



Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych 1-propylo-2-nitroguanidyny

MATEUSZ SZALA¹, KONRAD SKROBISZ¹, TOMASZ GOŁOFIT²

¹Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, mateusz.szala@wat.edu.pl

²Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 2, 00-664 Warszawa

Streszczenie. Wykonano syntezę 1-propylo-2-nitroguanidyny (PrNQ) wg oryginalnie zmodyfikowanej metody (podanej przez Davisa i Luce w 1927 r.), pozwalającej otrzymywać jednorazowo ok. 160 g produktu o czystości wystarczającej do dalszych badań. Strukturę cząsteczki PrNQ potwierdzono techniką magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Temperatura topnienia PrNQ wyznaczona techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wynosiła 99°C przy szybkości ogrzewania 1°C/min. Rozkład egzotermiczny następuje w tych warunkach w temperaturze ok. 200°C. Wyniki badania wrażliwości na bodźce mechaniczne uzyskane dla PrNQ wskazują, że jest to materiał o odporności zbliżonej do jednego z najmniej wrażliwych materiałów wybuchowych, jakim jest 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB). Wykazano, że czysta PrNQ może być formowana metodą prasowania na zimno oraz techniką odlewania.

Słowa kluczowe: materiały wybuchowe, kompozyty wybuchowe, topliwa osnowa, synteza, skaningowa kalorymetria różnicowa, spektroskopia w podczerwieni

DOI: 10.5604/01.3001.0016.1381

1. Wprowadzenie

Preferowaną przemysłową metodą elaboracji materiałów wybuchowych do skrup pocisków, korpusów rakiet oraz bomb lotniczych jest odlewanie (ang. *melt-cast*). Jest ona wybierana szczególnie dla pocisków i bomb o znacznych wagomiarach, tzn. przekraczających 25 kg materiału wybuchowego [1]. Od ponad 80 lat najważniejszym składnikiem odlewanych kompozycji wybuchowych jest 2,4,6-trinitrotoluen (trotyl).

Ze względu na rosnące wymagania dotyczące bezpieczeństwa stosowania amunicji oraz coraz większy nacisk na ochronę środowiska od lat poszukiwany jest związek chemiczny (lub mieszanina), który pozwoli zastąpić trotyl w przyszłych formach użytkowych. Najważniejsze wady trotylu to niska temperatura topnienia ($80,6^{\circ}\text{C}$), zbyt wysoka prężność par, toksyczność dla zwierząt oraz ludzi [2, 3]. Współczesne wymagania wobec materiałów wybuchowych powodują, że w kręgu zainteresowań pojawiają się aromatyczne związki nitrowe (np. 2,4-dinitroanizol, DNAN), ale preferowane są związki alifatyczne ze względu na niższą toksyczność oraz potencjalnie wyższą stabilność fizykochemiczną [3]. W tej grupie związków wymieniane są azotany krótkołańcuchowych alkoholi (np. diazotan(V) dietanoloaminy, DINAN), alkilopochodne guanidyny i nitroguanidyny (np. propylonitroguanidyna, PrNQ), nitrowe pochodne związków alicyklicznych (np. 1,3,3-trinitroazetydyna, TNAZ) [4].

1-propylo-2-nitroguanidyna (PrNQ) została po raz pierwszy otrzymana w 1927 r. przez Davisa i Luce [5]. Czysta chemicznie PrNQ topi się w temperaturze $102,5^{\circ}\text{C}$ i ulega rozkładowi w $236,3^{\circ}\text{C}$ (szybkość ogrzewania 10 K/min) [6]. Ze względu na dość niską temperaturę topnienia i stabilność w fazie ciekłej do ponad 200°C jest ona proponowana jako energetyczny, ale niewybuchowy składnik topliwych kompozycji wybuchowych [7]. Prężność par PrNQ wynosi $1,48 \cdot 10^{-11}$ tora (25°C) i $1,52 \cdot 10^{-6}$ tora (100°C) i jest mniejsza odpowiednio o pięć rzędów i cztery rzędy wielkości od analogicznych parametrów dla trotylu [6]. Wrażliwość na tarcie w standardowej próbie Petersa jest większa niż 360 N , wrażliwość na uderzenie wyznaczona metodą Kasta jest mniejsza niż dla trotylu [6, 7]. W wyniku cyklicznego ogrzewania wykazuje zmianę objętości równą 65% wartości notowanej dla DNAN [7]. Ze względu na dostępność surowców oraz względnie prostą syntezę PrNQ zdecydowano się wytworzyć ten związek i poddać go podstawowym badaniom właściwości fizykochemicznych.

2. Część doświadczalna

Podczas badań zastosowano następujące odczynniki: nitroguanidynę (NQ) (wytworzona w Zakładzie Materiałów Wybuchowych WAT według procedury podanej przez W. Cetnera [8]), n-propyloaminę (Sigma-Aldrich), kwas solny 25% (ChemPur).

2.1. Synteza 1-propylo-2-nitroguanidyny

W reaktorze kulistym o objętości 4 dm^3 wyposażonym w wydajne mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termoparę oraz ulokowanym na łaźni wodnej umieszczono 2 kg wody destylowanej i w temperaturze otoczenia wprowadzono 114 g n-propyloaminy. Uzyskany roztwór ogrzano do temperatury 60°C i porcjami (po

ok. 10 g) dodawano 160 g nitroguanidyny. Po rozpuszczeniu się ostatniej porcji NQ kontynuowano mieszanie przez 1 h w temperaturze 60°C. Następnie ochłodzono układ do 20°C i podzielono na dwie części. Jedną część umieszczono w lodówce na 24 h, a drugą zakwaszono HCl_{aq} do pH 2 i również umieszczono w lodówce na 24 h. Uzyskane w tych warunkach białe kryształy odsączono, przemyto zimną wodą (5°C) i suszono w temperaturze 60°C przez 24 h.

Wydajność produktu wyznaczona dla produktu otrzymanego bez zakwaszania wynosiła 40%, a z zakwaszaniem 59%. Temperatura topnienia otrzymanych produktów niezależnie od zastosowania etapu zakwaszania była zbliżona i wynosiła 101°C. Jeżeli nie wskazano inaczej, to do badań właściwości fizykochemicznych wykorzystywano próbkę PrNQ otrzymaną po zakwaszeniu mieszaniny poreakcyjnej.

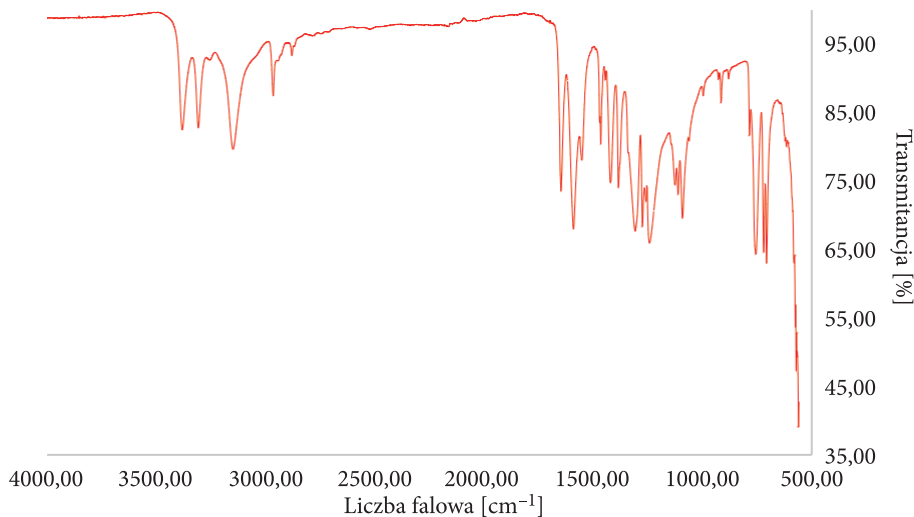
2.2. Badanie wrażliwości na uderzenie i tarcie

Do badania wrażliwości na uderzenie wykorzystano standardowy kafar Kasta wg normy PN 13631-4 [9], użyto młota o masie 5 kg. Badanie prowadzono, zwiększając energię uderzenia od 5 do 40 J. Przy energii uderzenia 40 J nie uzyskano symptomów rozkładu wybuchowego, więc nie prowadzono badań powyżej tej wartości, aby nie doprowadzić do uszkodzenia aparatury.

Badanie wrażliwości na tarcie wykonano za pomocą standardowego aparatu tarcowego Petersa. Przy maksymalnej sile tarcia wynoszącej 360 N nie zaobserwowano ani pobudzenia, ani symptomów rozkładu chemicznego. Biorąc pod uwagę wyniki badania wrażliwości PrNQ na uderzenie i tarcie, uznano, że związkiem można bezpiecznie operować podczas badań spektroskopowych oraz typowych badań laboratoryjnych, którym poddawane są materiały wybuchowe.

2.3. Badanie techniką spektroskopii w podczerwieni

Badanie wykonano dla próbki stałej techniką osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR) za pomocą aparatu Nicolet iS50R. Uzyskane widmo IR przedstawiono na rysunku 1. Widoczne są drgania rozciągające pochodzące od wiązania N-H w grupie aminowej typowe dla amin pierwszorzędowych (3381 cm⁻¹ oraz 3308 cm⁻¹) oraz drgania rozciągające pochodzące od wiązania N-H z grupy amin drugorzędowych (3146 cm⁻¹). Obecne wiązania C-H w łańcuchu alkilowym dają pasmo 2968 cm⁻¹ (drgania rozciągające) oraz 754 cm⁻¹ (drgania wahadłowe). W pasmie 1647 cm⁻¹ oraz 1589 cm⁻¹ widoczne są drgania rozciągające wiązania N-O grupy nitrowej.



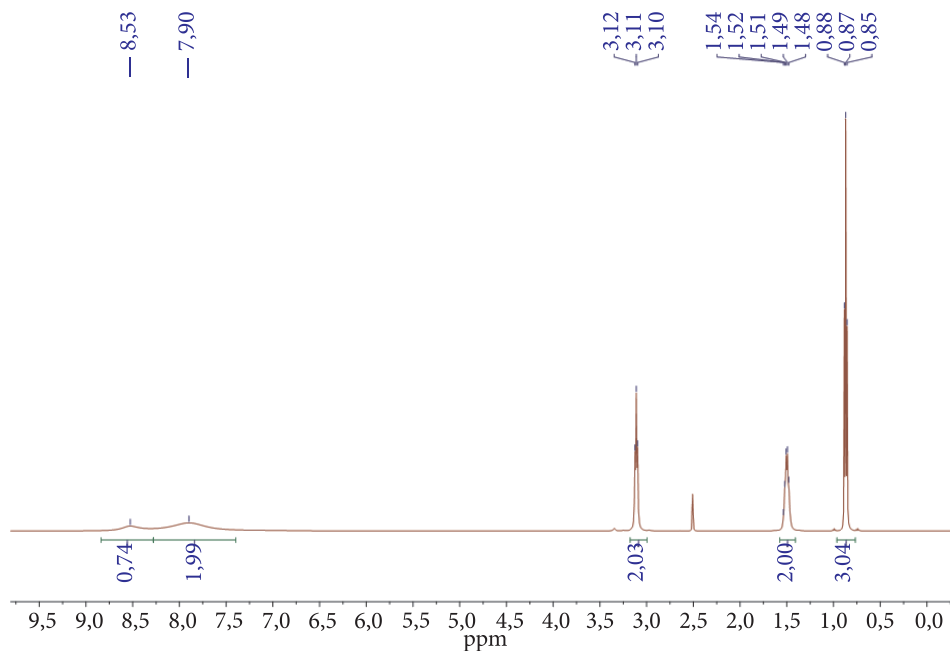
Rys. 1. Widmo w podczerwieni próbki stałej PrNQ uzyskane techniką ATR-FTIR

2.4. Badanie techniką spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego

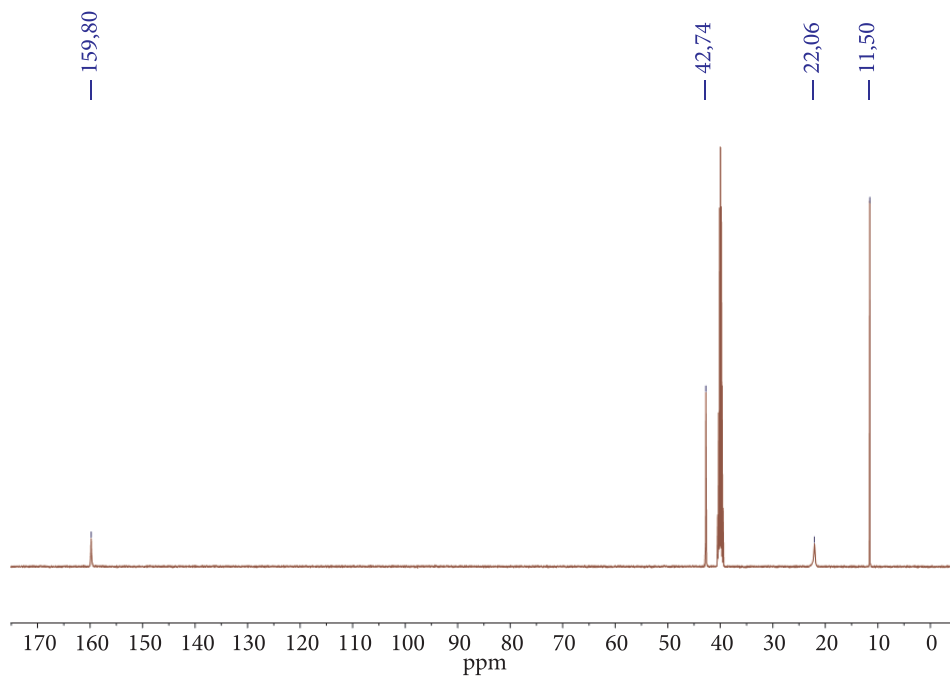
Widma magnetycznego rezonansu jądrowego rejestrowano dla homogenicznej próbki rozpuszczonej w deuterowanym dimetylosulfotlenku (d_6 -DMSO). Podczas badań stosowano spektrometr firmy Bruker model Avance III HD o częstotliwości rezonansowej dla protonów wynoszącej 500 MHz. Wszystkie widma rejestrowano w temperaturze otoczenia (25°C) techniką impulsową, a uzyskane wyniki poddawano automatycznej transformacji Fouriera.

Na widmie ^1H NMR (rys. 2) obserwuje się następujące sygnały charakterystyczne pochodzące od dziesięciu protonów o przesunięciach chemicznych: 0,87 ppm, 1,50 ppm, 3,11 ppm, 7,9 ppm i 8,53 ppm. Sygnały z zakresu 0,87-3,11 ppm pochodzą od jąder atomowych wodoru z grupy n-propylowej. Sygnały 7,9 ppm oraz 8,53 ppm pochodzą od nierównocennych protonów z grup aminowych. Pik o przesunięciu chemicznym około 2,5 ppm to resztkowy sygnał rozpuszczalnika (DMSO).

Na widmie ^{13}C NMR (rys. 3) obserwowano cztery piki pochodzące od jąder atomowych węgla w cząsteczce PrNQ o przesunięciach chemicznych: 11,50 ppm, 22,06 ppm, 42,74 ppm, 159,80 ppm. Sygnały z zakresu 11,50-42,74 ppm pochodzą od jąder atomowych węgla z grupy alkilowej. Sygnał 159,80 ppm pochodzi od jądra atomowego węgla połączonego z grupami aminowymi. Sygnał o przesunięciu około 40 ppm pochodzi od rozpuszczalnika (DMSO).

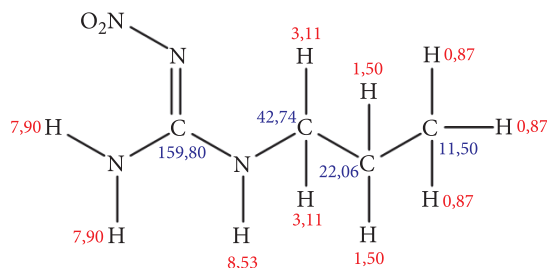


Rys. 2. Widmo ^1H NMR 1-propylo-2-nitroguanidyny



Rys. 3. Widmo ^{13}C NMR 1-propylo-2-nitroguanidyny

Po przeanalizowaniu widm NMR dla 1-propylo-2-nitroguanidyny potwierdzono strukturę tego związku oraz na rysunku 4 podano przypisanie sygnałów do poszczególnych jąder.

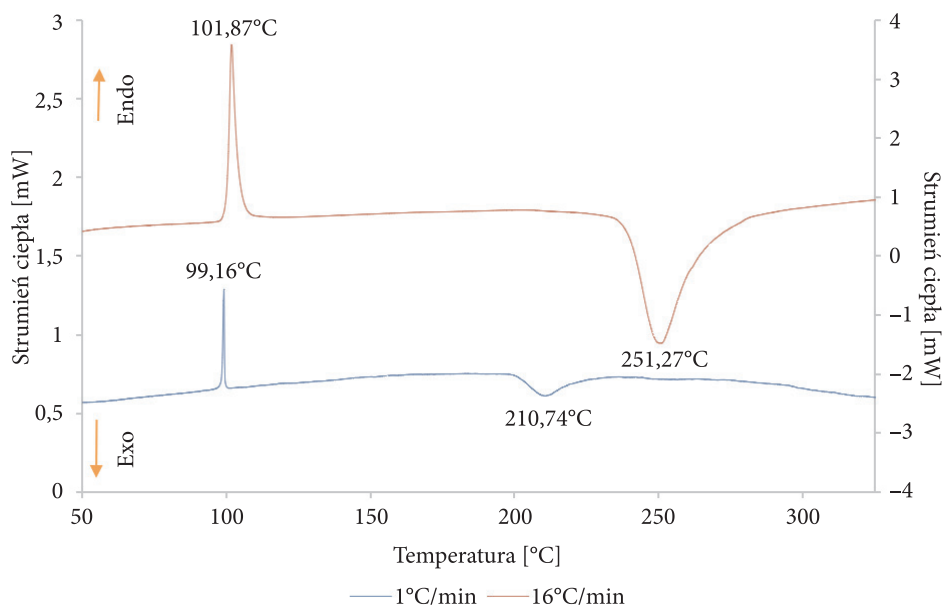


Rys. 4. Wartości przesunięć chemicznych odpowiednich jąder w cząsteczce 1-propylo-2-nitroguanidyny

2.5. Badanie techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej

Badanie DSC wykonano, używając aparatu STA 449 F5 Jupiter firmy Netzsch. Pomiar przeprowadzono w atmosferze azotu z natężeniem przepływu 50 ml/min. Próbkę o masie 0,2 mg ogrzewano z szybkością 1-16°C/min do temperatury 400°C. Uzyskane przykładowe krzywe DSC dla szybkości ogrzewania 1 oraz 16 K/min przedstawiono na rysunku 5.

Na krzywych DSC zarejestrowanych dla dwóch różnych szybkości ogrzewania obserwuje się jeden ostry sygnał endotermiczny oraz jeden szeroki sygnał egzotermiczny. Ostry sygnał endotermiczny można przypisać do efektu cieplnego towarzyszącego topnieniu próbki PrNQ. Zmiana szybkości ogrzewania z 1 do 16 K/min spowodowała przesunięcie maksimum piku DSC o ok. 2,7 K w kierunku wyższych temperatur, co jest zjawiskiem normalnym. Szeroki sygnał egzotermiczny obserwowany powyżej 200°C obrazuje rozkład egzotermiczny PrNQ. Szerokość sygnału wyrażona zakresem temperatur pomiędzy jego początkiem a końcem wskazuje, że proces rozkładu PrNQ jest powolny, a autokatalityczny charakter rozkładu jest słabo zaznaczony.



Rys. 5. Krzywe DSC uzyskane dla PrNQ przy różnych szybkościach ogrzewania

2.6. Badanie gęstości po zaprasowaniu i odlaniu

Próbki o masie 30,0 g prasowano w matrycy o średnicy 30,0 mm przy nacisku stempla prasy 3 tony/cm². Po wyjęciu wyprasek pozostawiono je na 2 godz. w celu odprężenia, a następnie zmierzono ich masę oraz objętość. Otrzymano gęstość średnią 1,32 g/cm³. Wartość ta jest zbliżona do gęstości 2,4-dinitroanizolu (1,34 g/cm³), ale mniejsza od 2,4,6-trinitrotoluenu (1,71 g/cm³) [4].

Próbkę PrNQ o masie 50 g stopiono w zlewce umieszczonej w łaźni glicerynowej, a następnie odlano do ogrzanej do temp. 80°C rurki miedzianej (średnica 25 mm, wysokość 40 mm). Połowę wysokości rurki, licząc od dołu, okręcono węzłem z PCW (średnica 10 mm), przez który przepuszczano wodę o temperaturze 20°C, by wymusić kontrolowaną krystalizację stopu PrNQ. Po 10 minutach od rozpoczęcia chłodzenia węzownicę z PCW przesunięto o 20 mm do góry i chłodzenie kontynuowano przez 30 min. Następnie otrzymany odlew wyjęto z rurki, zważono, zwymiarowano i obliczono gęstość. Gęstość średnia obliczona dla trzech otrzymanych ładunków wynosiła 1,27 g/cm³. Gęstość ładunków odlewanych zwykle jest niższa niż gęstość materiału prasowanego, co obserwuje się między innymi dla trotylu (gęstość odlewanej trotylu wynosi 1,57 g/cm³ [10]).

3. Wnioski

Na podstawie analizy uzyskanych wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

1-propylo-2-nitroguanidyna otrzymana według oryginalnie zmodyfikowanej procedury syntetycznej wykazuje wysoką czystość (powyżej 99,5%), którą potwierdzono, prowadząc analizy technikami spektroskopowymi oraz techniką analizy termicznej (DSC). Zakwaszanie mieszaniny poreakcyjnej powoduje podwyższenie wydajności otrzymywania PrNQ i praktycznie nie wpływa na czystość produktu.

Wyniki badania wrażliwości PrNQ na bodźce mechaniczne wskazują, że można zaklasyfikować ten związek do grupy małowrażliwych materiałów wysokoenergetycznych. Wrażliwość na uderzenie PrNQ jest porównywalna dla wartości referencyjnych podawanych dla 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzenu (TATB, 50 J [2]).

PrNQ można elaborować metodą odlewania w stanie czystym, ale preferowane jest zastosowanie kontrolowanego i wymuszonego chłodzenia elaborowanego korpusu. Ze względu na właściwości wybuchowe czysta PrNQ raczej nie znajdzie zastosowania jako samodzielny materiał wybuchowy. Wyniki przeprowadzonych testów wskazują, że badana pochodna nitroguanidyny może być zastosowana jako topliwa osnowa kompozytów wybuchowych.

Formowanie ładunków z czystej PrNQ jest możliwe, a otrzymane wypraski wykazują dobrą trwałość mechaniczną. Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane podczas testów odlewania oraz prasowania, można przypuszczać, że granulaty otrzymane metodą odlewania można formować następnie metodą prasowania. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych badań.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować prof. S. Cudziło i prof. S. Popielowi za inspirujące dyskusje.

Źródło finansowania pracy — praca powstała przy wsparciu MON RP w ramach projektu GB-MON 13-994.

Artykuł wpłynął do redakcji 14.04.2022. Zatwierdzono do publikacji 5.05.2022.

Mateusz Szala <https://orcid.org/0000-0002-6928-2689>

Tomasz Gołofit <https://orcid.org/0000-0001-7594-1145>

LITERATURA

- [1] AGRAWAL J.P., *High-energy materials*, Wiley-VCH, Weinheim 2010.
- [2] MEYER R., KOHLER J., HOMBURG A., *Explosives*, Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- [3] SUNAHARA G. I. (ed.), *Ecotoxicology of explosives*, CRC Press, London 2009.
- [4] RAVI P., BADGUJAR D., GORE G., TEWARI S., SIKDER A., *Review on melt cast explosives*, Propellants, Explos., Pyrotech., 36, 2011, 393-403.
- [5] DAVIS T., LUCE S., *Alkyl-nitroguanidines*, J. Am. Chem. Soc. 49, 1927, 2304-2310.

- [6] RODRIGUEZ P., MUNSON C., GIRI L., BLAUDEAU L., *Experimental Determination of Physical Properties of 1-Propyl-2-Nitroguanidine (PrNQ)*, Report ARL-TN-0927, 2018.
- [7] PHILIP L., GREEN F., Final report for SERDP WP-2209 *Replacement melt-castable formulations for Composition B*, Report LANL-ARDEC, LA-UR-17-24143, 2019.
- [8] CETNER W.P., *Preparatyka materiałów wybuchowych i produktów pośrednich*, Wydawnictwo MON, Warszawa 1986.
- [9] Polska Norma PN-EN 13631-4:2004, *Materiały wybuchowe do użytku cywilnego. Materiały wybuchowe kruszące, Część 4: Oznaczanie wrażliwości na uderzenie*.
- [10] URBAŃSKI T., *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, tom 1, Wydawnictwo MON, Warszawa 1954.

M. SZALA, K. SKROBISZ, T. GOŁOFIT

Synthesis and Properties of 1-propyl-2-nitroguanidine

Abstract. The synthesis of 1-propyl-2-nitroguanidine (PrNQ) was performed, according to an originally modified procedure, and ca. 160 g of PrNQ was obtained in a single run. The purity of it is sufficient for further research. The structure of PrNQ molecule has been confirmed by using nuclear magnetic resonance spectrometry (NMR). The melting (99°C) and decomposition (200°C) points were determined by using differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 1°C/min. Mechanical sensitivity tests showed that PrNQ is an energetic material with impact sensitivity similar to the sensitivity of one of the least-sensitive explosives, i.e., 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB). It has been shown that PrNQ can be elaborated by cold pressing or melt-cast technique.

Keywords: explosives, explosive composites, melt-cast matrix, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy

DOI: 10.5604/01.3001.0016.1381

