

奥克托今高能炸药 及其应用

曹欣茂 李福平 主编

兵器工业出版社

TQ564

C-884

奥克托今高能炸药 及其应用

主 编	曹欣茂	李福平
副主编	郑世宗	叶毓鹏
	温 刚	
编 辑	李永庆	陈 里
	奚美虹	陈兆银

兵器工业出版社

(京)新登字049号

内 容 简 介

本书全面系统地论述了奥克托今的性质、质量标准、分析、制备和应用。题材新颖，内容丰富，概括了国内外多年来的研究成果和实践经验，不仅对从事火炸药与弹药的科研、设计、生产、使用、教学等方面的广大科技工作者和管理干部有重要的参考价值，而且有实用价值。

奥克托今高能炸药及其应用

主编 曹欣茂

李福

*

兵器工业出版社 出版发行

(北京市海淀区车道沟10号)

各地新华书店经销

昊海印刷厂印装

*

开本：787×1092 1/32 印张：7.75 字数：164.27千字

1993年11月第1版 1993年11月第1次印刷

印数：1~1000 定价：7.40元

ISBN 7-80038-656-2/TQ·22



前 言

奥克托今 (HMX) 是国内外现用单质炸药中能量最高、综合性能兼优的炸药, 是当今世界尖端武器和高性能常规武器优先选用的品种。它不仅用来制备各种高能混合炸药、高能固体推进剂和高能发射药, 而且在民用爆破工程、深井石油开采和卫星发射中使用, 并获得了满意的效果。因此, HMX的研究与发展受到世界各国的普遍关注和重视。

《奥克托今高能炸药及其应用》一书是我国出版的第一部奥克托今炸药技术专著。全书约14万字, 题材新颖, 内容丰富, 全面系统地概括了国内外多年来的研究成果和实践经验, 不但对从事火炸药与弹药的科研、设计、生产、使用、教学等方面的科技人员和管理人员有重要的参考价值, 而且有实用价值, 将对我国奥克托今的研究和应用起到有力的推动作用。

《奥克托今高能炸药及其应用》在编写过程中得到了北方化学工业总公司及其有关厂、所、院校的领导和专家的关心和支持, 我们对此深表感谢。

编者

1993年 1月

ABF-56/08

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 HMX的性质	(4)
2-1 物理性质	(4)
2-2 化学性质	(19)
2-3 安定性和相容性	(26)
2-4 爆轰性能	(50)
2-5 毒性	(57)
2-5-1 对人的影响	(57)
2-5-2 对哺乳动物的毒性	(58)
2-5-3 对水生物的毒性	(59)
2-5-4 对微生物的毒性	(61)
2-5-5 对植物的毒性	(61)
2-5-6 环境对HMX的作用	(61)
第三章 HMX的标准	(65)
3-1 质量标准	(65)
3-1-1 技术要求	(65)
3-1-2 关于各项质量指标规定的说明	(66)
3-2 分析	(67)
3-3 军用规格	(70)
3-3-1 MIL-H-45444B	(70)
3-3-2 修改1	(88)
3-3-3 修改2	(88)
3-3-4 修改3	(93)

第四章 HMX的制备	(101)
4-1 制备方法的发展和沿革	(101)
4-2 醋酐法	(104)
4-2-1 二步法	(105)
4-2-1-1 DPT 制备	(105)
4-2-1-2 由DPT制HMX	(106)
4-2-2 三步法	(107)
4-2-3 直接制 β -HMX 法	(111)
4-2-4 一步法	(112)
4-2-4-1 间断工艺	(112)
4-2-4-2 连续工艺	(116)
4-2-5 醋酐法中的影响因素	(117)
4-2-5-1 投料比的影响	(118)
4-2-5-2 物料浓度的影响	(119)
4-2-5-3 反应温度和反应时间的影响	(119)
4-2-5-4 加料控制的影响	(120)
4-2-5-5 稳定剂和催化剂的影响	(121)
4-2-6 乌洛托品硝解机理的研究	(121)
4-2-7 中间体、副产物及其制备	(126)
4-2-7-1 乌洛托品一硝酸盐 (HAMN)	(127)
4-2-7-2 乌洛托品二硝酸盐	(127)
4-2-7-3 DPT	(128)
4-2-7-4 PHX	(130)
4-2-7-5 BSX	(132)
4-2-7-6 AcAn	(134)
4-2-8 精制	(135)

4-2-8-1	提纯	(135)
4-2-8-2	转晶	(136)
4-2-9	酞酐法的改进	(138)
4-2-9-1	综合工艺	(138)
4-2-9-2	提高得率的研究	(144)
4-3	酰化-硝化法	(146)
4-3-1	DANNO 法	(148)
4-3-2	TAT法	(148)
4-3-2-1	由乌洛托品直接合成 TAT	(149)
4-3-2-2	DAPT转化为TAT	(149)
4-3-3	DADN 法	(152)
4-3-3-1	乌洛托品转化为DAPT	(153)
4-3-3-2	DAPT转化为DADN	(158)
4-3-3-3	DADN转化为HMX	(160)
4-3-3-4	转晶提纯	(162)
4-3-3-5	DADN-HMX法惰性载体工艺展望	(165)
4-3-4	DADN法和TAT法的反应机理	(168)
4-3-4-1	DADN法反应机理	(168)
4-3-4-2	TAT法反应机理	(173)
4-4	其它合成法	(175)
4-4-1	硝酸法	(175)
4-4-2	硝基脲法	(176)
4-4-2-1	基本原理	(176)
4-4-2-2	硝基脲的制备	(178)
4-4-2-3	用硝基脲、甲醛、氨缩合制 DPT	(179)
4-4-2-4	DPT硝解为HMX	(182)

4-4-2-5	DPT 硝解动力学研究.....	(187)
4-4-3	小分子缩合法.....	(190)
4-4-3-1	磺酰二胺与甲醛反应.....	(190)
4-4-3-2	双(羟甲基)甲撑二硝胺与甲撑二硝 胺的缩合反应.....	(190)
4-4-3-3	高压下三嗪转化为环辛四嗪.....	(192)
4-4-3-4	甲撑二乙酰胺与甲醛及其衍生物的反 应.....	(192)
4-4-3-5	甲基胂酰胺与双(氯甲基)乙酰胺、 甲醛及其衍生物的反应.....	(194)
4-4-3-6	N, N'-双(羟甲基)草酰胺的反应	(196)
4-4-3-7	双(氯甲基)酰胺与1, 3, 5-三乙酰 基-1, 3, 5-三氮杂戊烷的反应.....	(196)
4-4-3-8	双(甲氧甲基)酰胺与酰胺的反应.....	(197)
4-4-3-9	甲撑-双-三氟乙酰胺和三氟乙酰胺基 乙酰胺基甲烷与甲醛的反应.....	(197)
4-4-3-10	硝胺与氯甲基硝胺的缩合反应	(199)
4-4-3-11	氨基甲酸乙酯与甲醛的缩合	(201)
4-4-3-12	甲撑二硝胺的钡盐与硫酸次甲酯的缩 合	(201)
第五章	HMX 的应用	(207)
5-1	HMX 在压装高能炸药中的应用	(207)
5-1-1	PBX-9404	(208)
5-1-2	PBX-9501	(210)
5-1-3	LX-14	(213)

5-1-4	聚奥炸药	(215)
5-1-5	LX-11和PBXN-3	(216)
5-1-6	含铝压装高能炸药	(218)
5-2	含HMX的浇铸PBX和挤铸PBX炸药	(220)
5-2-1	PBX N-101	(220)
5-2-2	Sylgard-HMX	(221)
5-2-3	挤铸PBX炸药	(223)
5-2-4	含HMX耐热不敏感炸药	(224)
5-3	HMX在熔铸炸药中的应用	(226)
5-3-1	熔奥梯炸药 (Octol)	(227)
5-3-2	HTA-3	(229)
5-4	HMX在起爆器材中的应用	(230)
5-5	HMX在高能固体推进剂中的应用	(231)
5-5-1	HMX改性双基推进剂	(231)
5-5-2	交联改性双基推进剂	(232)
5-5-3	无烟改性双基推进剂	(233)
5-5-4	含HMX复合推进剂	(233)
5-5-5	HMX在NEPE推进剂中的应用	(233)
5-6	HMX在发射药中的应用	(234)
5-6-1	硝化纤维素-HMX发射药	(234)
5-6-2	乙基纤维素-HMX发射药	(235)
5-6-3	合成粘合剂-HMX发射药	(236)
5-6-4	耐热火药	(236)

第一章 绪 论

奥克托今 (Octogen), 代号为HMX (高熔点炸药), 化学名称为1, 3, 5, 7-四硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷, 又名八氢化-1, 3, 5, 7-四硝基-1, 3, 5, 7-四吡辛因, 简称环四甲撑四硝胺, 分子式为 $C_4H_8N_8O_8$, 是一种白色的结晶颗粒。HMX具有高密度、高能量和优良的热安定性的特征, 是当前综合性能最好的一种高能单质炸药。

HMX首先由贝克曼 (W. E. Bachmann) 等人于1941年从制备黑索今(RDX)的产物中发现和分离出来。起初, 未引起人们对它的重视, 直到50年代初, 才发现HMX有比RDX更大的优点, 于是开始注意研究它的制备方法^[2]。美国于1952年以醋酐法制备了HMX并正式投产, 接着原苏联、法国、瑞典、中国、日本、匈牙利、比利时相继建立起HMX的制备方法。到1977年以后, 美国可年产HMX6000~7000t, 实际控制生产量为545t多。当前世界各国生产HMX的主要方法为醋酐法, 其得率低, 仅为58%。醋酐法又可分为二步法、三步法、一步法、直接法(β -HMX)和综合法。于70年代又出现了酰化-硝化法、硝酸法、硝基脲法以及小分子缩合法。这些方法的研究, 主要是提高HMX的得率, 降低成本, 改善反应条件, 增加生产的安全性。到目前为止, 已取得了一些可喜的进展, 如HMX的得率由58%提高到66%, 当采用自动控制和计量时, 则可望达到70%。

HMX是一种多晶型的物质，具有 α 、 β 、 γ 、 δ 四种晶型，各种晶型具有各自的物理性质，晶型之间可以互相转化，在 115°C 以下是 β -HMX晶型的稳定区，一般列出的HMX的性能数据均指 β 型。HMX在化学上比较稳定，是一种热安定性优良的单质炸药，因此可以用它制备耐热炸药和火药。它与大多数物质相容，并且在贮存过程中不易发生变化^[3]。同时HMX的毒性小于RDX和梯恩梯（TNT）。

HMX具有迄今为止最高的爆轰能量，当密度 $1.89\sim 1.90\text{g/cm}^3$ 时，其爆速为 9110m/s ，爆压为 39.5GPa 。因此可以用来制备各种高能炸药、高能固体推进剂和高能发射药，如以HMX为基的各种塑料粘结炸药PBX-9404、PBX-9501、LX-14等，均为目前能量最高的混合炸药，已用于核武器、各种导弹战斗部和火箭战斗部中。如用于聚能破甲战斗部中可将破甲深度提高达口径的10倍，HMX还可用于制备比冲达 $2500\text{N}\cdot\text{s/kg}$ 以上的高能固体推进剂、无烟的改性双基推进剂、少烟的复合推进剂、高能低烧蚀的固体发射药，以及安全、简便和使用可靠的非电导爆管等。这些推进剂广泛应用于战略导弹和战术导弹，以及宇宙飞船的推进装置中。高能低烧蚀固体发射药已用于各类炮管的发射中（如航炮、坦克炮以及大口径炮等）。HMX除了在尖端武器和高性能常规武器中使用外，还在民用爆破工程、深井石油开采和卫星发射中使用，获得了满意的性能。

由于HMX制备的得率低，因此成本较高，国际上HMX的价格比RDX贵 $2\sim 4$ 倍，国内则为RDX的8倍，这极大地妨碍了HMX的扩大应用，故提高HMX的得率乃是今后着重解决的关键问题。

参 考 文 献

- 1 曹欣茂. 国外奥克托今的新法合成. 210所: 国外科技资料, 化工类(84), 1978
- 2 孙荣康等. 猛炸药的化学与工艺学(上册). 北京: 国防工业出版社, 1981
- 3 钟一鹏等. 国外炸药性能手册. 北京: 兵器工业出版社, 1990. 6

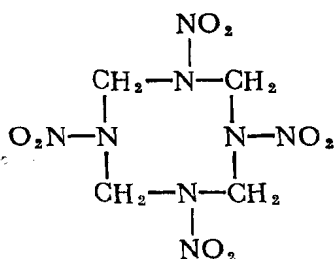
第二章 HMX的性质

HMX今是迄今为止国内外现用炸药中综合性能最好的单质炸药。密度高，爆轰性能优良。它熔点高，热安定性好。以HMX为基的混合炸药放入玻璃管中，在 250°C 的熔融金属浴中加热，需经46min发生爆炸，而以RDX今为基的混合炸药在同样情况下12min就爆炸了^[1]。尤其是在今后发展高性能的不敏感炸药和耐热炸药装药中，更加显示出HMX优良性能的重要性。因此，国内外对HMX的性能研究非常重视。

2-1 物理性质

HMX是常用的几种单质炸药(TNT、RDX、HMX、太安等)中熔点最高的炸药，HMX熔化时分解，熔点 278°C 。由于测定熔点的方法和具体操作的步骤不同，文献中还有其它一些有关熔点的报道，例如， 285°C ， $276\sim 28^{\circ}\text{C}$ ， $276\sim 277^{\circ}\text{C}$ ， 282°C ， 273°C 等^[2-7]。

HMX是白色晶体。分子量296.2，分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$ ；元素组成C16.3%，H2.7%，O43.2%，N37.8%。分子结构式为：



理论最大密度 $1.905\text{g}/\text{cm}^3$ ，表现密度 $1.89\text{g}/\text{cm}^3$ 。蒸气压 (100°C) $3 \times 10^{-9}\text{mmHg}^*$ 。比热容随温度略有不同，详见表2-1。生成热 $17.93\text{kcal}/\text{mol}$ 。燃烧热 $2225 \sim 2362\text{kcal}/\text{g}$ 。爆热按液态水计算值为 $1.62\text{kcal}/\text{g}$ ，实测值为 $1.48\text{kcal}/\text{g}$ ；按气态水计算值为 $1.48\text{kcal}/\text{g}$ ，实测值为 $1.37\text{kcal}/\text{g}^{[8 \sim 10]}$ 。

表2-1 HMX的比热容

温度 ($^\circ\text{C}$)	20	75	85	90	100	150
比热容 ($\text{cal}/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$)**	0.265	0.288	0.288	0.290	0.295	0.315

• $1\text{mmHg} = 133.3\text{Pa}$

• $1\text{cal}/\text{g} \cdot ^\circ\text{C} = 4.1868 \times 10^3 \text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$

已知HMX有四种晶型，即 α -HMX、 β -HMX、 γ -HMX和 δ -HMX。其中 β -HMX在常温下是稳定的， α -和 γ -HMX是亚稳的， δ -HMX是不稳定的。工业上只有 β -HMX符合使用要求，因为 β -型不仅常温下稳定，而且机械感度比其它晶型小。在生产过程中一般出现的是 α 和 β 两种晶型，因为在 150°C 以下其它晶型是不稳定的^[11]。为了确保HMX的安全要求，有人提出 β -HMX中 α 型不得超过两千万分之一^[12]。四种晶型的正投影见图2-1。

β -HMX在 156°C 以下稳定，是单斜晶系的大棱柱结晶，

单斜角 103° 。(101)晶面与 $(10\bar{1})$ 晶面角为 83° 。在 $\lambda=5893\text{\AA}$ 及 250°C 下, β -HMX的折射率为 $N_x=1.589\pm 0.002$; $N_m=1.594\pm 0.002$; $N_g=1.73\pm 0.001$ 。 β -HMX分子折光度 R 的计算值为58.0, 实测值为56.1。光轴角 $2E$ 为 33° , $2V$ 为 20° 。

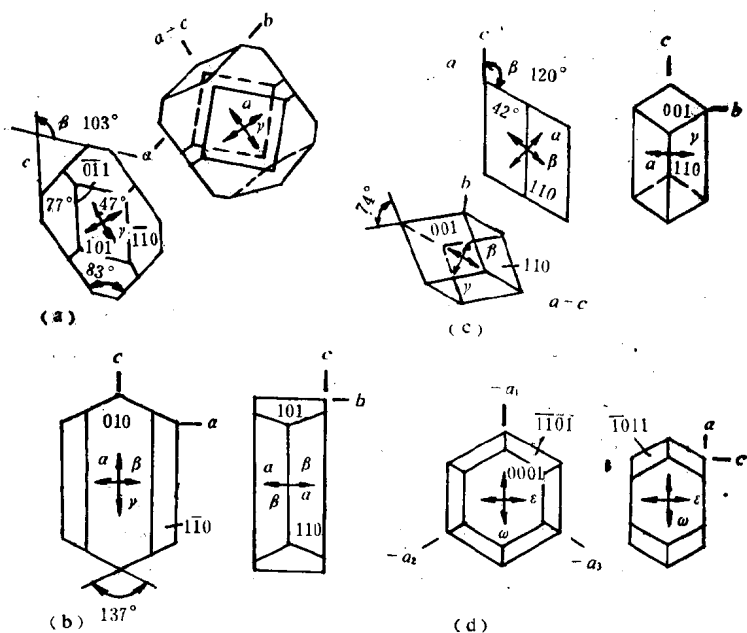


图2-1 奥克托今结晶的正投影
(a) β -HMX; (b) α -HMX
(c) γ -HMX; (d) δ -HMX

• $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$

α -HMX是不明显的针状结晶或斜方晶系的棱柱状结晶，常温下亚稳定，115~136°C间稳定。(110)晶面与($\bar{1}10$)晶面间棱柱晶面角为116°。(101)与($\bar{1}01$)晶面间的晶面角为43°。其光学性能随结晶而异，甚至同一结晶的一端与其相对端的光学性能也不相同。在 $\lambda=5893\text{Å}$ 及25°C下， α -HMX的折光率为： $N_p=1.561\sim1.565$ ； $N_m=1.56\sim1.566$ ； $N_g=1.72\sim1.74$ 。克分子折光度 R 的计算值为58.0，实测值为55.7。光轴角 $2V=10^\circ\sim30^\circ$ (红色)； $2E=-8^\circ\sim30^\circ$ (浅兰色)。 α -HMX两种不同结晶的光轴角 $2E$ 列入表2-2。

表2-2 α -HMX两种不同结晶的光轴角 $2E$

波 长 (Å)	光轴角 $2E$	
	结晶1	结晶2
7000	17.5	23.0
6400	17.0	20.0
6000	15.5	16.5
5800	10.0	10.0
5600	0.0	1.5
5400	-9.2	-9.0
5100	-17.5	-16.5
4500	-25.5	—

〔注〕双折射符号为正。

γ -HMX是单晶系闪光的大结晶，常温下亚稳定，只有在156°C左右极窄的温度范围内才是稳定的。(110)晶面与($\bar{1}10$)晶面间的晶面角[投影于(001)晶面上]为74°， $\angle\beta=120^\circ$ 。在 $\lambda=5893\text{Å}$ 及25°C下，折光率为： $N_p=1.537$

± 0.002 ; $N_m = 1.585 \pm 0.002$; $N_g = 1.666 \pm 0.002$; $N_n = 1.583 \pm 0.004$ [在 (001) 晶面上]。克分子折射度 R 的计算值为 58.0, 实测值为 55.4。光轴角 $2V = 75^\circ$ 。

δ -HMX 是六方晶系的细针状结晶, 常温下不稳定, 在 $156 \sim 279^\circ\text{C}$ (熔点) 间是稳定的。在 $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ 及 25°C 下, 克分子折射度 R 的计算值为 58.0, 实测值为 55.9。

不同晶型的分子结构不同^[13~14]。 β -HMX 和 α -HMX 的分子结构见图 2-2。图中标有原子间距和键角, 标于括弧内的原子间距是根据电子顺磁共振得到的。

各种晶型 HMX 晶体结构的研究表明, 在 HMX 分子中存在着径向及轴向排列的硝基。相邻 HMX 分子中硝氨基间的静电相互作用, 是造成轴向硝基在静电上具有不利构型的原因^[15]。通过偶极矩、电离势、键能、电荷分布及键级的计算指出, 在 HMX 中存在着分子间氢键 $\text{CH}_2 \cdots \text{O}$ 。由于 HMX 分子中径向硝氨基电荷的相互作用, 使其显著靠近。HMX 中 $\text{C}-\text{O}'$ 原子间距为 0.320 nm (见图 2-3(1)), 证明径向硝氨基之间存在着较弱的 $\text{CH}_2 \cdots \text{O}'$ 氢键。HMX 中轴向与径向硝氨基间的 $\text{C}-\text{O}''$ 原子间距为 0.304 nm (见图 2-3(2)), 证明这些硝基间存在着较强的 $\text{CH}_2-\text{O}''$ 氢键。近期的研究指出, HMX 分子中亚甲基与硝基间的分子内距离比仅考虑范德华力所计算的距离要短得多, 说明 HMX 分子中存在着较强的分子内氢键^[16]。

在熔点至室温范围内, 四种晶型的比重、撞击感度、安定性、折射率、溶解度等均有差异^[10]。各种晶型 HMX 的性能见表 2-3。

具有圆弧角的 β -HMX 结晶的感度比细针状结晶的 α -