

奥克托今高能炸药 及其应用

曹晓茂 李福平 主编

化学工业出版社

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 李福平

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

吴海印刷厂印装

开本：787×1092 1/32 印张：7.75 字数：184.27千字

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

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	(113)
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	(123)
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、氮缩合制 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-9601	(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^[1]。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^[8]。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1.89~1.90g/cm³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2500N·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2~4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

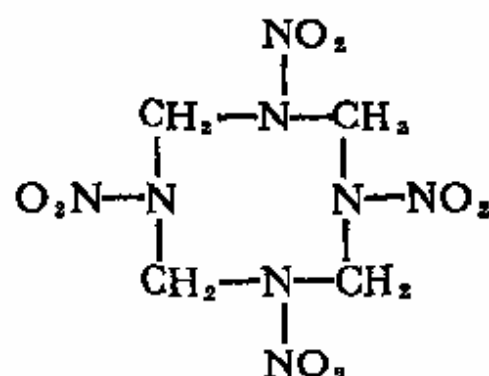
第二章 HMX的性质

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，276~28°C，276~277°C，282°C，273°C等^[2-7]。

HMX是白色晶体。分子量296.2，分子式 $C_4H_8N_8O_8$ ，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 $2225 \sim 2362\text{cal}/\text{g}$ 。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 $1.37\text{kcal}/\text{g}^{[6-10]}$ 。

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 $N_x=1.589\pm 0.002$; $N_m=1.594\pm 0.002$; $N_z=1.73\pm 0.001$ 。 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° 。

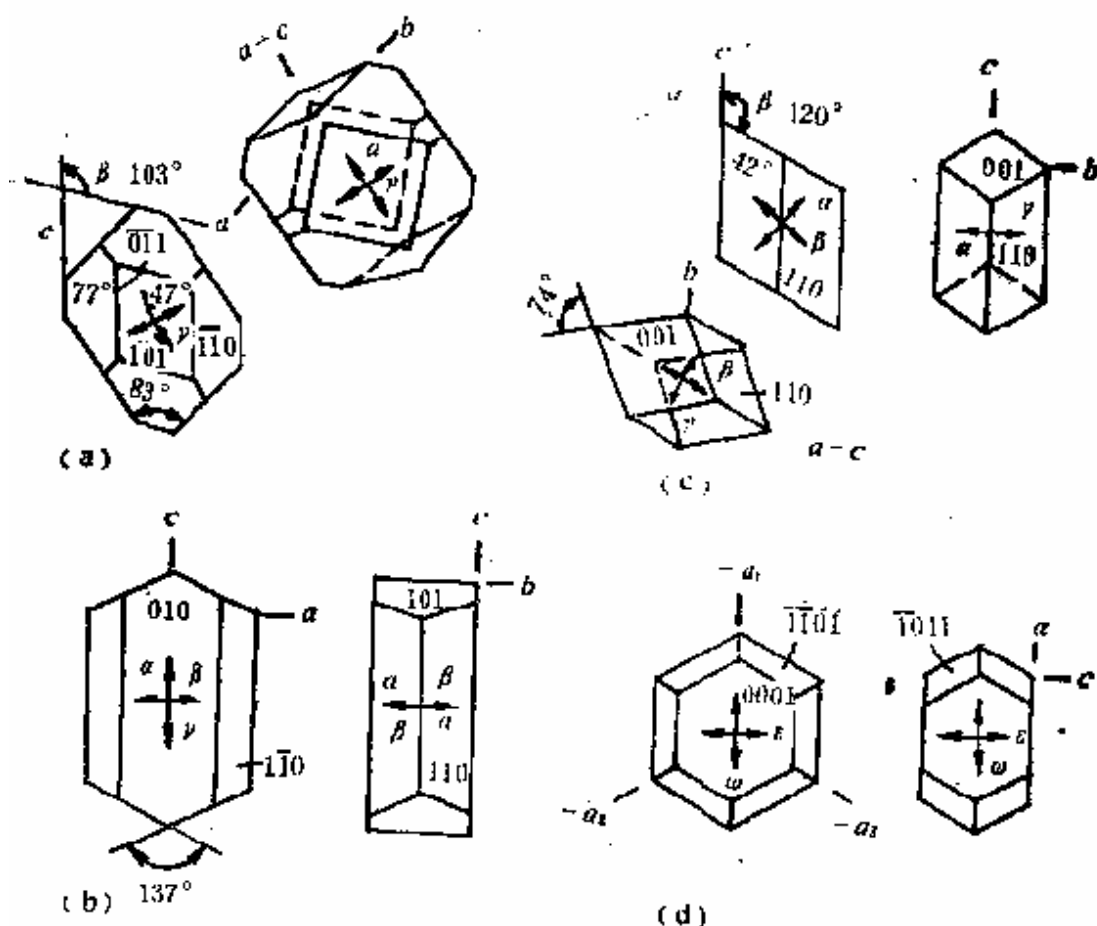


图2-1 奥克托今结晶的正投影
(a) β -HMX, (b) α -HMX
(c) γ -HMX, (d) δ -HMX

• $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$

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 $\lambda=5893\text{\AA}$ 及25°C下， α -HMX的折光率为： $N_p=1.561\sim1.565$ ； $N_x=1.56\sim1.566$ ； $N_z=1.72\sim1.74$ 。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 (\AA)	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	-16.6
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 $\lambda=5893\text{\AA}$ 及25°C下，折射率为： $N_p=1.537$

± 0.002 ; $N_x = 1.585 \pm 0.002$; $N_y = 1.666 \pm 0.002$; $N_z = 1.589 \pm 0.004$ [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 -

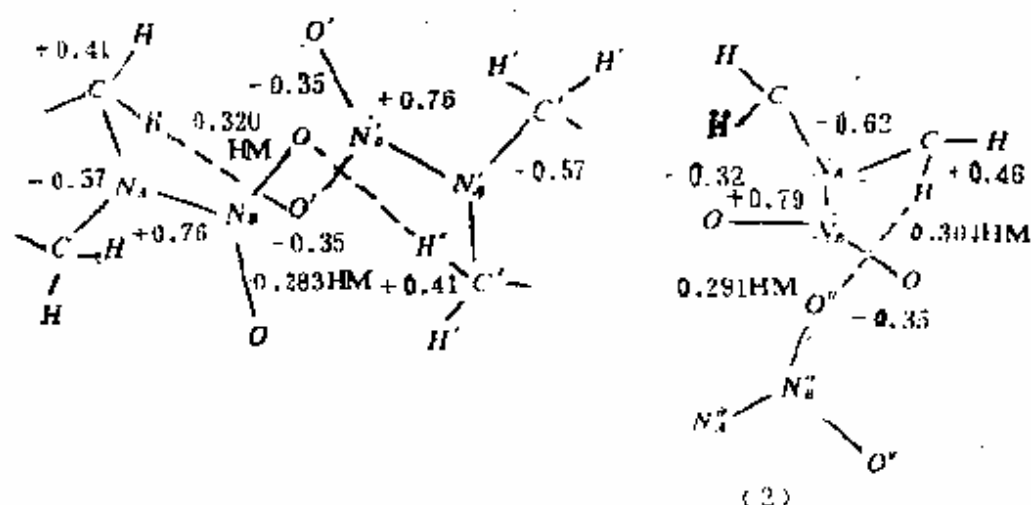


图2-3 HMX分子中的相互作用

(1) 径向硝氨基间

(2) 轴向硝氨基间

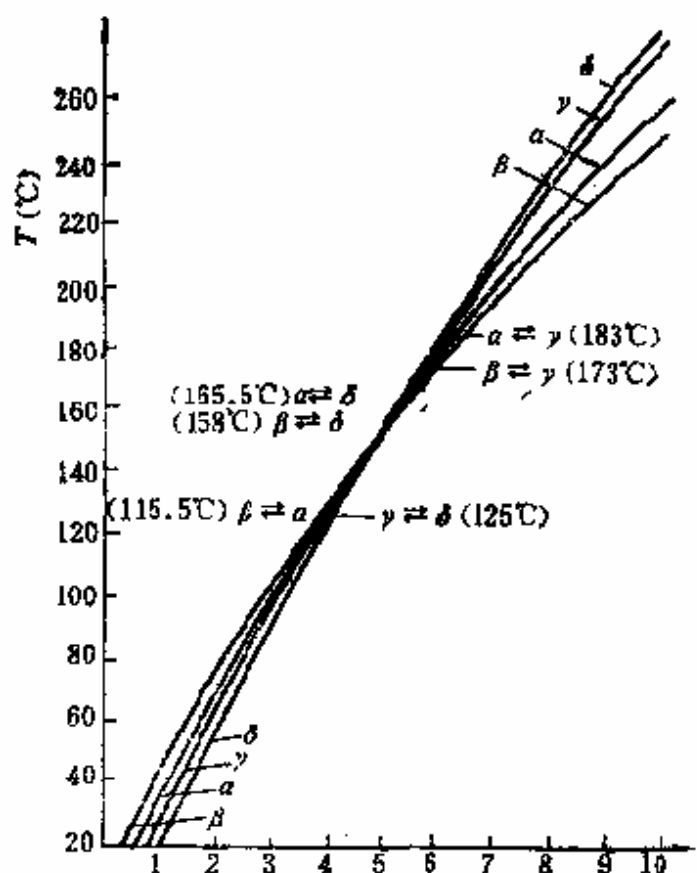
表2-3 各种晶型HMX的性能

	晶 型			
	β	α	γ	δ
存在范围 ($^{\circ}\text{C}$)	115以下	115~156	156	156~熔点
结晶密度 (g/cm^3)	1.96	1.87	1.82	1.78
相对钝感度	325	80	45	70
撞击感度 (德国法)				
撞击能 ($\text{kg}\cdot\text{cm}$)	0.75	0.2	0.2	0.1
锤重 (kg)	5	1	1	1
落高 (cm)	15	20	20	10
药粒大小 (mm)	0.5~0.125	0.01	0.01	0.02~0.06

γ -及 δ -HMX结晶的感度低。后几种结晶感度较高的部分原因是由于其较细所致。用德国法测得各种晶型的奥克托今的

摩擦感度相同^[17,26]。但红外光谱测定表明,当摩蚀时 δ -HMX转变为 α -及 β -HMX,而 γ -HMX未变化。

图2-4示出了各种晶型在不同温度下的相对安定性。图中上曲线(高于及低于交叉点)表示最安定晶型的HMX,自由能、溶解度和蒸气压最小。下曲线表示最不安定晶型的HMX。交叉点表示各种晶型具有相同自由能的温度(亦即相变点)。纯 β -、 α -、 γ -及 δ -HMX的熔点、折射率与结晶特性见表2-4、表2-5。



相对安定性

图2-4 各种晶型在不同温度下的相对安定性

表2-4 各种晶型HMX的熔点与折射率

	晶 型			
	β	α	γ	δ
熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	246~247	256~257	276~280	280~281.5
N_D	1.589	1.562	1.537	1.580
N_m	1.594	1.561	1.585	1.606
N_g	1.730	1.720	1.666	1.740

表2-5 各种晶型HMX的结晶特性

晶型	晶格参数 (\AA)			基本晶胞中的 分子数Z	密度 (g/cm^3)		单斜角
	a	b	c		计算值	实测值	
β	6.50	10.93	7.320	2	1.91	1.943	103.3
α	15.14	23.89	5.913	8	1.64	1.639	—
γ	10.95	7.93	14.610	4	1.78	1.780	119.4
δ	7.66	—	32.490	6	1.60	1.786	—

当改变温度或由适当溶剂中重结晶时, HMX的晶型发生转变。在 25°C 的不同溶剂中各种晶型转晶所需时间列于表2-6。采用差示扫描量热计测得HMX的晶型转变点(T)及晶型转变热(ΔH)见表2-7。各种晶型的比热容(25°C)及比热容与温度($-70\sim 250^{\circ}\text{C}$)的关系见表2-8。

光谱研究及介电常数的测定结果表明, HMX各种晶型是晶胞结构改变的变异体。但由于光谱为数极少未必能简单地认为HMX的各种晶型就是同质异形体。由 β -、 α -、 γ -

表2-6 HMX晶型转变所需时间

晶型转变	在各种溶剂中转晶所需时间				
	硝基甲烷 (min)	丙酮 (h)	50%丙酮 (h)	50%醋酸 (h)	水(h)
$\alpha \rightarrow \beta$	80	3h	8	48h内不变化	100h内不变化
$\gamma \rightarrow \beta$	10	3min	2	56	100
$\delta \rightarrow \beta$	0.5	5s	4min	1	2
$\gamma \rightarrow \gamma$	10	—	—	10h内不变化	—

表2-7 HMX晶型转变点及晶型转变热

晶型转变	转变点 T ($^{\circ}\text{C}$)	转变热 ΔH (cal/g)
$\alpha \rightarrow \delta$	193~201	5.97 ± 0.18
$\beta \rightarrow \delta$	167~183	7.91 ± 0.11
$\gamma \rightarrow \delta$	176~182	2.25 ± 0.08

表2-8 各种HMX晶型的比热容及其与温度的关系

晶型	25 $^{\circ}\text{C}$ 的比热容 (C_p) (cal/g · K)	比热容 (C_p) 与温度 (T) 的关系
α	0.248	$0.0991 + 5 \times 10^{-4}T$
β	0.243	$0.0936 + 5 \times 10^{-4}T$
γ	0.265	$0.1159 + 5 \times 10^{-4}T$
δ	0.313	$0.1642 + 5 \times 10^{-4}T$

HMX介电常数计算得到这三种晶型的原子极化度 P_A 值分别为5.3, 28.7及21.2 cm^3 ^[18]。由于极性基团(如HMX中的N—NO₂基团)对 P_A 的影响具有加和性,而当极性基团在结构上位置处于对称方向时,基团的原子极化度趋于抵消。因而,这三种晶型的分子构型为图2-5所示。 α -HMX的所

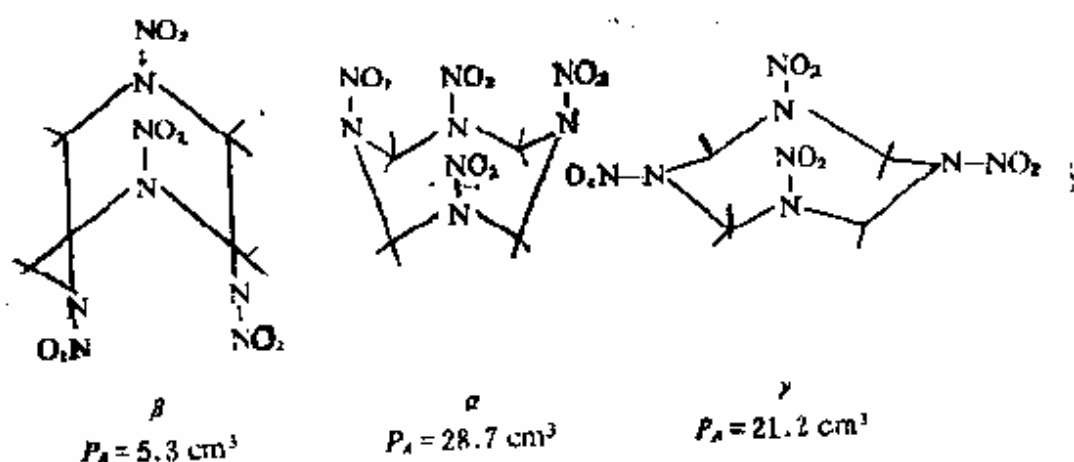


图2-5 β -、 α -和 γ -HMX的分子构型

有碳原子在一个平面上,两个氨基氮原子在此平面之上,另外两个氨基氮原子在此平面之下; α -HMX的所有碳原子在一个平面上,所有的氨基氮原子在另一平面上; γ -HMX的所有碳原子和两个氨基氮原子处于同一平面,另外两个氨基氮原子在此平面之上。这三种构型所占空间大小的顺序是 $\beta < \alpha < \gamma$ 。从吸收光谱和畸变极化度来看,几种不同晶型之间明显不同,与典型的多晶系不一样。严格地说,不同晶型HMX并非一般的多晶系,而是晶格笼化构型异构体(Lattice-Caged Conformational isomers)。三种晶型在280°C(T_1)和40°C(T_2)下的畸变极化度如表2-9所示。

表2-9 各种晶型HMX的畸变极化度

晶型 (23°C)	温度 (°C)	介电常数	密度 (g/cm ³)	$P_D(\text{cm}^2)$	$\Delta P_D(T_2 - T_1)$ (cm ²)
β $P_A = 5.3\text{cm}^2$	T_1	3.087		63.6	
	T_2	3.118	1.91	64.1	+0.5
α $P_A = 28.7\text{cm}^2$	T_1	4.671		87.0	
	T_2	4.544	1.87	85.8	-1.2
γ $P_A = 21.2\text{cm}^2$	T_1	3.868		79.5	
	T_2	3.776	1.82	78.2	-1.3

根据矢量相加原则,可采用以下键长和键角由各基团的偶极矩来计算各种晶型HMX分子的偶极矩, $\widehat{\text{CNC}}120^\circ$, $\widehat{\text{CCC}}109^\circ 22'$, $\text{C—N}0.145\text{nm}$; $\text{C—C}0.154\text{nm}$ 。计算所得 β -、 γ -及 α -HMX的分子偶极矩分别为0、9.2及15.04第拜^[12]。在二氧六环溶液中测得HMX的偶极矩为4.67第拜,与文献值4.68第拜基本一致。看来,溶液中彼此隔开的HMX分子,迅速发生结构变化,因而测得的偶极矩是溶液中各种结构HMX分子偶极矩的统计平均值。

HMX不吸湿。当空气温度为30°C及相对湿度为95%时,吸湿量为零。HMX对水及溴化硬脂酰三甲胺吸收性表明, γ -射线(尤其是有水蒸汽存在时)能增大 γ -HMX的表面活性^[20-22]。

不同温度下 β -HMX的蒸气压见表2-10。表中蒸气压是根据 $\lg P = \frac{B}{4.576T} + A$ 计算的。式中A为常数,其值为

表10 不同温度下 β -HMX的蒸气压

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	蒸气压 $\times 10^7$ (mmHg)*	质量损失 $\times 6 \times 10^8$ (g/cm ² · s)	时间 (s)	面积 (cm ²)
96.7	0.0324	3.70	456,000	6.33
108.2	0.164	4.60	860,400	6.33
116.6	0.39	1.97	424,080	2.34
115.6	0.385	1.98	424,080	2.38
115.6	0.419	2.09	424,080	2.31
129.3	2.83	4.92	145,800	2.38
129.3	2.87	4.83	145,800	2.31

* 1mmHg = 133.32Pa

16.17; B 是mol升华热, 其值为 -41890 (cal/mol); T 为绝对温度。

HMX几乎不溶于大多数有机溶剂, 如甲醇、乙醇、异丁醇、苯、甲苯、二甲苯、乙醚等, 微溶于二氯乙烷、苯胺、硝基苯、二氧六环等。HMX在水中的溶解度, $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ 时约为0.003%, 100°C 时约为0.02%。在其它溶剂中的溶解度见表2-11、表2-12、表2-13。

制造纯的单一晶型的HMX是很困难的。用肉眼看起来似乎是纯的HMX, 但通过仪器分析, 常常发现还含有其它晶型的HMX⁽¹⁰⁾。四种晶型的制备方法简介如下:

制备 β -HMX 室温下制备 β -HMX是比较容易的。将溶于丙酮(或溶于醋酸、硝酸、乙腈、硝基甲烷等溶剂)中的HMX的热饱和溶液非常缓慢冷却, 就可制得 β -HMX。搅拌有利于 β -HMX的形成。配制溶液时应特别注意不要把温度

表2-11 HMX在25°C时溶解度

溶剂	溶解度 (g/100g溶液)	溶剂	溶解度 (g/100g溶液)
乙腈	1.98	硝基甲烷	0.778
二甲替甲酰胺	4.4	硝基乙烷	0.172
二氯乙烷(70°C)	0.125	三乙基磷酸酯	1.75
丁酮	0.46	醋酸	0.037
硝基苯	0.129	乙酸乙酯	0.02
丙酮	2.2	溴乙烷	0.02
甲基异丁基酮	1.8	环戊酮	1.3
硝基甲烷	1.1	二氧六环	0.144
环己酮	5.2	氯仿	0.003
		四氯化碳	0.002

• 1cal/mol=4.1868J/mol

表2-12 HMX在不同温度下的溶解度

温度 (°C)	丙酮	溶 解 度 (%) 乙酸丁酯	苯胺	一硝基甲苯
22	2.1	—	0.14	—
27	2.65	—	0.35	—
37	3.52	—	—	—
44	4.0	0.38	—	0.89
56	4.13	—	0.49	1.23
60	—	0.57	—	—
68	—	—	0.67	—
78	—	—	0.89	—
83	—	—	1.05	—
90	—	—	1.19	—
99	—	—	1.38	—
104	—	0.77	1.51	1.6
122	—	0.88	2.09	1.98

表2-13 经5min搅拌后每100g溶剂中溶解HMX克数

溶剂	25°C	60°C	80°C	98°C
二甲亚砜	57	68		89
二甲替甲酰胺	溶剂化物			
N-甲基吡咯烷酮	溶剂化物			
二甲替乙酰胺	溶剂化物			
丁内酯	12	20		36
丙酮	2.8	4.2		
乙腈	2.0		7.3	
六甲基磷酸胺	1.4			37
环己酮	1.0			8.9

加热得过高，因在高温下其它晶型处于稳定状态。基于这一点，最好使用低沸点溶液，如丙酮等。

制备 α -HMX 从上述溶液也可以制备 α 晶型，不过结晶时的冷却速度较快。制备 α -HMX的方法是：将 β -HMX溶于沸腾的60%硝酸（90mL中溶2g HMX）或沸腾的50%醋酸中，然后在无搅拌的情况下冷却，得到 α -HMX。用水洗涤后，可在100°C下干燥，最好是在50°C下减压干燥。

制备 γ -HMX 从上述溶液中同样可制得 γ 晶型，只是冷却速度要比制 α -HMX时更快。在加热情况下，将 β -HMX溶于50%醋酸中，然后在冰浴中冷却5min，并通过充分搅拌使溶液温度在1.5~2min内降至20°C，即可析出 γ -HMX。也可以用另一种方法制备，即将HMX溶于用水饱和的环己酮中，加热。环己酮-水物系的共沸点为96°C。共沸蒸馏蒸出溶剂后，析出 γ -HMX。此外，将10克 β -HMX溶于60mL沸 騰

的环己酮中,然后在60°C下往溶液中加入50mL乙醇和210mL水,β-HMX也可转变为γ-HMX晶体,晶体在50°C下减压干燥。

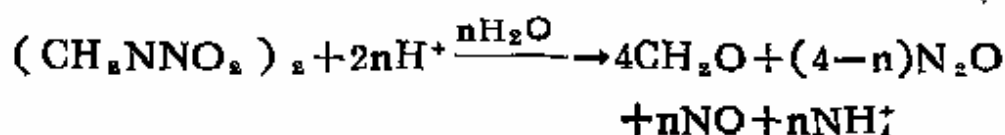
制备δ-HMX 将β-HMX加热到180°C,即可得到δ-HMX。或用能略溶HMX的溶剂如醋酸或三(β-氯乙基)磷酸酯将β-HMX重结晶,使少量上述溶液倒在冰上迅速冷却,也可得到δ-HMX,产物在真空(绝对压力5~10mmHg)下于25°C干燥8h。施奈格制得了相当稳定的δ-HMX,在室温下贮存了一年以上还是稳定的,分解温度为150°C^[23]。其方法的要点是:将150mg奥克托今溶于5mLN,N-二甲基-对-甲苯胺,在搅拌下加热到165°C,塞上反应瓶并使其在室温下冷却,数日后将溶剂倾析出,在空气中干燥至恒重。黄色结晶产物可在无水甲醇中回流数小时进行精制,得到稳定的δ-HMX。

通过加热的方法也可以制得各种晶型的HMX^[24~26]。温度高于102°C时,β-HMX转变为α-HMX,高于160°C时,α-HMX转变为γ-HMX。γ-HMX高于164°C至熔点期间,转变成δ-HMX。156°C时,α-、β-和γ-HMX均转变为δ-HMX。在无某种适当晶型品种连续及快速加热的情况下,β-HMX立即转变为δ-HMX,转变温度与加热条件及试样情况等因素有关,通常在175~185°C之间。

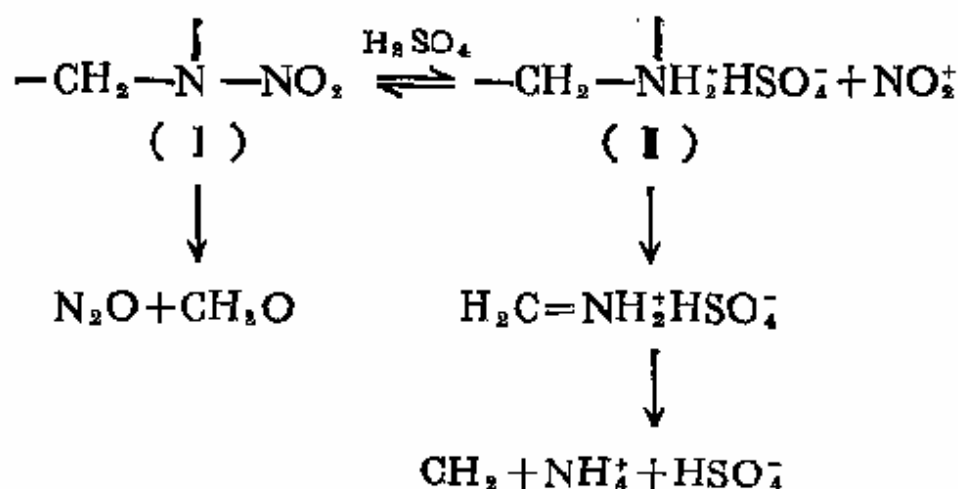
2-2 化学性质

HMX在化学上比较稳定,是反应性较低的化合物,光照下几乎不发生变化^[27]。在水、2%的硝酸或硫酸溶液中

煮沸6h也不发生可以觉察的分解。浓硫酸能分解HMX，但分解速度比RDX稍慢，分解速度随温度升高而加快。浓硫酸对HMX的分解反应与RDX相似，可能按下式反应进行：



分解反应的机理可能按下式进行：



浓硫酸能使HMX (I) 释出硝酰离子，同时得到环四甲撑四胺硫酸盐 (II)，后者进一步水解为甲醛和硫酸铵。从 (I) 也可以经分解得到甲醛和氧化亚氮。

HMX的碱性水解比酸性水解快，在1%碱溶液中长时间煮沸可使HMX完全分解。用含水丙酮的碱溶液处理HMX也发生水解，但水解速度比同样条件下RDX的水解速度慢。RDX的水解活化能为14kcal/mol，而HMX的水解活化能却大得多，其值为25kcal/mol。因此，可利用RDX、HMX水解速度的差别对RDX/HMX混合物成分进行分析，测定准确度达±0.2%。HMX水解反应与RDX类似，按下式进行：

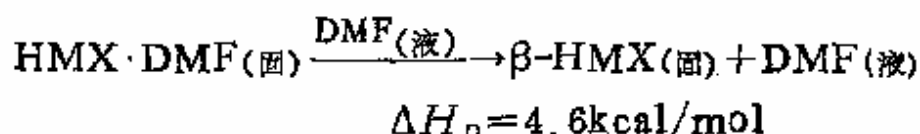
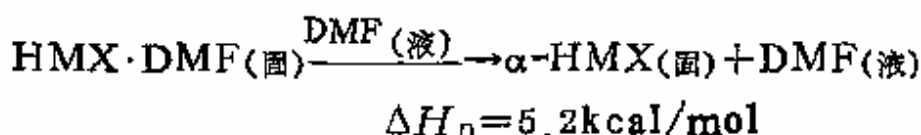


由于HMX能在碱水中水解，生产HMX的工房检修前可

用稀释的苛性碱溶液清洗设备，以除去爆炸危险物。

HMX能与许多化合物形成分子络合物。当HMX溶于某些溶剂后重结晶时，析出的晶体不是单纯的HMX，而是它与溶剂形成的络合物结晶，说明HMX能与某些溶剂发生溶剂化作用形成络合物。

最早发现的比较稳定的HMX溶剂络合物是它与二甲替甲酰胺（DMF）以mol比1:1形成的络合物HMX·DMF。这种络合物具有特殊的吸附性能、光学性能、结晶性能和颜色^[27]。在奥克托今与二甲替甲酰胺的络合物中曾测得有氢键，但氘络合物（即络合物中的氢以氘取代）的光谱分析未证实这一点。对该络合物的热化学研究表明^[28]，HMX·DMF络合物的解离热 ΔH_D 为：



从解离能看可以认为，形成HMX·DMF络合物的结合力是范德华力。

制得的第二个比较稳定HMX溶剂络合物是HMX与 γ -丁内酯形成的络合物。随后又测得了许多HMX与各种溶剂形成的溶剂化物，这些溶剂化物具有不同的分子组成、安定性和其它性能^[29]。

将HMX在加热下溶于适当溶剂中，随后缓慢冷却，即可形成溶剂化物。为了防止溶剂化物在空气中分解，将其保存在母液中。制备溶剂化物时，应迅速过滤，并首先抽吸一

定时间预先干燥，然后在真空（绝对压力为0.02~0.05 mmHg）及20°C下干燥至恒重。用这种方法制得了HMX与N，N-二甲替乙酰胺、环戊烷和N-甲基-2-吡咯烷酮形成的稳定的三分子溶剂化物。

用HMX与下述溶剂制得了不稳定的等分子溶剂化物：二甲亚砆、N-甲替乙酰胺、N，N-二甲替丙酰胺和四甲基脲。还制得了奥克托今与四甲基脲及N，N-二甲替丁酰胺的二溶剂化物。

迄今已知HMX与各种有机溶剂形成的溶剂化物有50种以上。除上述的溶剂化物外，其中的一些品种详见表2-14。

表2-14 HMX形成的一些溶剂化物

溶剂化物中的 第二组分	溶剂化物 实验式	溶剂化物 中奥克托 今分子数	干燥条件	
			温度 (°C)	时间 (h)
N-甲基-2-吡啶酮	$C_{10}H_{11}N_1O_{10}$	2	65	16
N-甲基-2-噻唑	$C_{18}H_{18}N_{19}O_{19}$	1.5	75	16
1,5-二甲基-2-吡咯烷酮	$C_{10}H_{11}N_2O_9$	1	65	2
2-吡咯烷酮	$C_8H_{15}N_2O_9$	1	70	3
2-哌啶酮	$C_9H_{17}N_2O_8$	1	80	2
N-甲基-2-哌啶酮	$C_{10}H_{19}N_2O_8$	1	50	1
N-乙烯基-2-吡咯烷酮	$C_{10}H_{17}N_2O_8$	1	20	1
N-乙酰基-2-吡咯烷酮	$C_{10}H_{17}N_2O_{10}$	2	20	48
六甲基磷酰三胺	$C_{16}H_{44}N_{14}O_8P_2$	2	20	100
八甲基焦磷酸胺	$C_{12}H_{32}N_{12}O_{11}P_2$	1	20	100
邻硝基苯胺	$C_{14}H_{12}N_{10}O_{10}$	2	50	24
2,3-二甲基苯胺	$C_{10}H_{10}N_{10}O_8$	1	20	24

续表

溶剂化物中的 第二组分	溶剂化物 实验式	溶剂化物 中奥克托 今分子数	干燥条件	
			温度 (°C)	时间 (h)
N-甲基-邻-甲苯胺	$C_{28}H_{46}N_{2.6}O_{2.4}$	1.5	20	24
N-甲基-对-甲苯胺	$C_{18}H_{27}N_{1.7}O_{1.9}$	2	20	70
苯胺	$C_{10}H_{15}N_0O_8$	1	20	24
邻-甲苯胺	$C_{11}H_{17}N_9O_8$	1	20	24
间-甲苯胺	$C_{11}H_{17}N_9N_8$	1	20	24
对-甲苯胺	$C_{11}H_{17}N_9O_8$	1	20	24
邻-苯二胺	$C_{10}H_{16}N_{1.0}O_8$	1	70	4
间-苯二胺	$C_{10}H_{16}N_{1.0}O_8$	1	60	24
对-苯二胺	$C_{10}H_{16}N_{1.0}O_8$	1	85	3
邻-甲酚	$C_{11}H_{16}N_8O_8$	1	20	24
邻-溴苯胺	$BrC_{10}H_{14}N_9O_8$	1	20	24
邻-氯苯胺	$C_{10}ClH_{14}N_9O_8$	1	20	24
邻-甲氧基苯胺	$C_{11}H_{17}N_9O_8$	1	20	24
间-氯苯胺	$ClC_{10}H_{14}N_9O_8$	1	20	24
4-氯-邻-苯二胺	$C_{10}ClH_{16}N_{1.0}O_8$	1	55	24
4-氯-间-苯二胺	$C_{10}ClH_{16}N_{1.0}O_8$	1	65	24
4-氟-邻-甲苯胺	$C_{11}FH_{16}N_9O_8$	1	20	24
2,4-二氨基甲苯	$C_{11}H_{16}N_{1.0}O_8$	1	80	24
3,4-二氨基甲苯	$C_{11}H_{16}N_{1.0}O_8$	1	70	5
2,6-二氨基甲苯	$C_{11}H_{16}N_{1.0}O_8$	1	65	24
2-氨基硫酚	$C_{10}H_{15}N_9O_8S$	1	20	24
1-萘酚	$C_{14}H_{19}N_8O_9$	1	70	50
1-萘胺	$C_{14}H_{17}N_9O_8$	1	50	24
5-氟-邻-甲苯胺	$C_{11}FH_{16}N_9O_8$	1	20	24
2-萘胺	$C_{14}H_{17}N_9O_8$	1	80	24

续表

溶剂化物中的 第二组分	溶剂化物 实验式	溶剂化物 中奥克托今 分子数	干燥条件	
			温度 (°C)	时间 (h)
1,8-二氨基萘	$C_{14}H_{10}N_2O_8$	1	60	75
苯胍	$C_{10}H_{16}N_{10}O_8$	1	20	24
1-甲基-1-苯胍	$C_{11}H_{16}N_{10}O_8$	1	20	24
对-氯苯胺	$C_{10}FH_{14}N_9O_8$	1	20	24
1,2-二氨基萘	$C_{14}H_{10}N_{10}O_8$	1	70	48
N,N-二甲基苯胍	$C_{12}H_{20}N_{10}O_8$	1	20	24
N-甲基-对-甲苯胺	$C_{12}H_{19}N_9O_8$	1	20	24
2-萘酚	$C_{14}H_{10}N_8O_7$	1	75	24

溶剂化物的红外光谱分析表明,与纯溶剂相比,溶剂化

物含有较多的极性羰基 $(+) \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C - \overset{\text{—}}{\underset{\text{—}}{O}} < (-)$ 。溶剂化物羰基附近存在的给电子性基团使溶剂化物具有较高的安定性。

溶剂化物光谱与各种晶型HMX光谱的比较可知,HMX与N-甲基-2-吡咯烷酮、环戊烷和二甲替甲酰胺形成的溶剂化物含有类似于 γ -HMX结构的物质,HMX与N,N-二甲替乙酰胺和 γ -丁内酯形成的溶剂化物具有 α -和 γ -HMX所特有的最小吸收值。

用差热分析和热解分析测定了HMX与二甲替甲酰胺溶剂化物的热安定性,在120°C时溶剂化物完全去溶剂化,形成等分子的 β -HMX与 δ -HMX的混合物,去溶剂化热为

3.2kcal/mol。奥克托今与 γ -丁内酯形成的溶剂化物在85°C时完全去溶剂化,生成 β -HMX,去溶剂化热为2.5kcal/mol。但因溶剂蒸发热的影响,测得结果偏高。HMX与N-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂化物在128°C时完全破坏,生成 β -HMX和 α -HMX的混合物(前者含量较多),去溶剂化热为2.2kcal/mol。HMX与环戊烷的溶剂化物在110°C时完全去溶剂化,生成 β -HMX,去溶剂化热为0.7kcal/mol。在溶剂化物内,

存在的羰基 $\begin{array}{c} \diagup \\ (+) \text{C} - \text{O} \diagdown \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} - \\ - \end{array} (-)$ 的极性大小与分子中给电子

基团的排列有关。由羰基极性可预测溶剂化物的安定性,其顺序为:环戊烷< γ -丁内酯<N-甲基-2-吡咯烷酮<N,N-二甲替乙酰胺<N,N-二甲替甲酰胺。

根据HMX与各种有机化物形成溶剂化物的能力,可以得出能形成溶剂化物的溶剂的一般特征^[29]。大多数能形成溶剂化物的溶剂均含有氧和氨基,含氧化合物包括羰基化合物或酚类化合物,含苯环或萘环的化合物即属后一类。形成溶剂化物的能力与上述基团在分子中的排列有关。例如,酚不能与HMX形成溶剂化物,而与甲酚形成的溶剂化物的安定性随甲基与羟基距离的增大而降低:邻甲酚形成的溶剂化物是安定的,间甲酚形成的溶剂化物是不安定的,对甲酚则不能形成溶剂化物。一般地说,胺能形成安定的溶剂化物。X-射线研究表明,各种溶剂化物的单晶结构是不同的,溶剂化物的结构是复杂的。

2-3 安定性和相容性

HMX的热安定性高，不仅是一种很重要的高能炸药，而且是一种很有发展前途的耐热炸药。它比同系物——RDX的热安定性高，其真空安定性与TNT接近（见表2-15）。表2-16列出了有关HMX的相变、蒸气压、比热容、导热系数、燃烧热、生成热、热分解动力学、真空安定性等热性质方面的物理化学数据^[81, 81]。

表2-15 HMX真空热安定性的比较^[80]

炸药品种	120°C	150°C
HMX	0.4	0.6
RDX	0.9	2.5
TNT	0.4	0.7

〔注〕表列数据为5g样品加热40h后放出的气体（mL）

表2-16 HMX热性质

相变		潜热	
类型	温度(°C)	(cal/g)	(cal/mol)
固态→固态			
$\beta \rightarrow \alpha$	102-104	2.0	0.6
$\alpha \rightarrow \gamma$	亚稳定
$\alpha \rightarrow \delta$	160-164	7.8	2.3
固态→液态			
α	256~257

相变

类型	温度(°C)	潜热	
		(cal/g)	(cal/mol)
β	246~247	50.0	17.0
γ	279~280
δ	280~281
固态→气态	...	141.4	41.89

蒸气压

温度(°C)	蒸气压(mmHg $\times 10^7$)
97.6	0.032
108.2	0.164
115.6	0.385~0.419
129.3	2.830~2.870

用最小二乘法拟合这些数据可得下式:

$$\lg P(\text{mmHg}) = 16.18 - 41890/4.576T(\text{K})$$

比热容

等压下的比热容 cal/(g·°C)	温度范围 °C
$0.231 + 5.5 \times 10^{-4}T$	$37 < T < 167$

导热系数

导热系数 cal/(s·cm·°C)	温度 °C
1.2×10^{-8}	25
9.7×10^{-4}	160

续表

燃烧热(ΔH_c°)

kcal/mol

温度($^\circ\text{C}$)

-660.7

25

生成热(ΔH_f°)

kcal/mol

温度($^\circ\text{C}$)

11.3

25

热分解动力学

分解热

活化能

指前因子

cal/g

kcal/mol

 s^{-1}

500

52.7

 5×10^{19}

热安定性试验结果

试验

结果

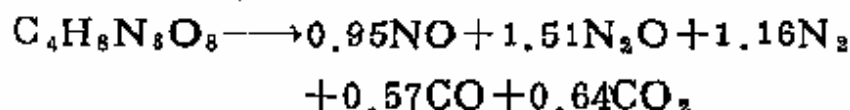
真空安定性

120 $^\circ\text{C}$ 48h后, 放出气体0.1~0.4ml/g临界温度(T_m)253 $^\circ\text{C}$ 药柱半径(a)

3.3mm

密度(ρ)1.81g/cm 3

HMX在高于熔点的温度下分解时按一级反应进行。半衰期在271 $^\circ\text{C}$ 时为216s, 314 $^\circ\text{C}$ 时为45s。根据28 $^\circ\text{C}$ 下加热2min所得气态产物的组成, 其分解反应式为:



此外, 还生成少量 H_2O 和 CH_2O 。关于HMX热分解, 产物的有关数据见表2-17~2-21^[88, 10]。

表2-17 β -HMX热分解产物质谱

M/E 无标记的HMX在285°C时的产物				带N ¹⁵ 硝基标记的HMX在230°C时的分解产物		
	195°C	78°C	室温	195°C	78°C	室温
28	7350	1550	237	618	688	167
29	104	135	570	1470	2280	560
30	2900	5740	820	110	1300	357
31	20	40	18	890	1890	198
32	20	40	27	9	9	7
44	—	12800	40	8	1357	37
45	—	110	—	7	4517	127
46	—	40	—	—	61	—

表2-18 δ -HMX的热分解产物 (1molHMX)

温度(°C)	N ₂ O	N ₂	NO	HCN	CO	CO ₂	CH ₂ O
226	2.52	0.47	0.42	0.02	0.40	0.56	1.60
234	2.63	0.54	0.37	0.01	0.32	0.48	1.20
242	2.58	0.45	0.28	0.03	0.46	0.56	1.15
250	2.58	0.48	0.50	0.04	0.47	0.41	0.87
258	2.57	0.47	0.55	0.07	0.47	0.54	0.47
285	1.60	0.93	1.20	0.52	0.42	0.30	0.86

表2-19 N^{15} 硝基标记的 δ -HMX热分解产物的含氮量

同位素	种 类	δ -HMX(%)		
		230°C	254°C	285°C
N_2O	$N^{14}N^{14}O$	—	—	—
	$N^{14}N^{15}O$	98~99	98	98
	$N^{15}N^{14}O$	—	—	—
	$N^{15}N^{15}O$	1~2	2	2
N_2	$N^{14}N^{14}$	—	—	—
	$N^{14}N^{15}$	93~100	92	95
	$N^{15}N^{15}$	0~7	8	5
NO	$N^{14}O$	0~7	0~5	0~5
	$N^{15}O$	93~100	95~100	95~100
HCN	HCN^{14}	100	100	100
	HCN^{15}	—	—	—

表2-20 β -HMX分解的气态产物

温度(°C)	N_2O	N_2	NO	CO	CO_2	HCN	CH_2O
230	2.52	0.42	0.31	0.42	0.50	0.02	0.89
254	2.49	0.47	0.53	0.47	0.53	0.06	0.56

关于HMX中键断裂的过程进行了比较深入的研究^[83]。氧化亚氮 $NN^{15}O$ 的排斥现象有力地说明了反应过程中不包括N—N键的断裂。如果大量观察任何其它的同位素($N_2^{15}O$ 、 $N^{15}NO$ 或 N_2O)，就能看到 N_2O 正是要求如此断裂的途径。例如，HMX中N—N键的断裂产生 NO_2 ， NO_2 可被产物中观察到的甲醛还原成 N_2O 。带 N^{15} 硝基标记的HMX给出 $N^{15}N^{15}O$ 。这一结论与带 N^{15} 硝基标记的HMX

表2-21 N^{15} 硝基标记的 β -HMX230°C热分解气态产物
(硝基中含99%同位素 N^{15})

组成(%)		各气态产物中同位素成分的组成(%)				
N_2O	40	$N^{14}N^{14}O$	—	$N^{14}N^{15}O$	99	$N^{15}N^{14}O$ —
NO	9.9	—	$N^{14}O$	—	$N^{15}O$	100
N_2	9.6	$N^{14}N^{14}$	—	$N^{14}N^{15}$	100	—
HCN	4.5	HCN^{14}	100	HCN^{15}	—	—
CH_2O	22.9					
CO_2	8.5					
CO	4.1					

光解（波长31,003,300 Å）实验结果是一致的。这里得到的氧化亚氮含有60~70% NN^{15}O 和30~40% N_2^{15}O ，因此，在光解作用中两种过程是同时发生的，其中之一包括了N—N键的断裂。在热分解中形成的 N_2^{15}O 是非常少的，同时，所有氮由混合同位素组成，这一事实说明N—N键的断裂很少。1个或多个C—N键的断裂是当然的，需要证明 NN^{15}O 和 CH_2O 是主要产物（见表2-18）。根据热分解的主要产物 N_2O 、 N_2 和 NO 用 N^{15} 标记的HMX的有关实验，表明热分解主要是C—N键（69.7kcal/mol）的断裂，而不是较弱的N—N键（38.4kcal/mol）的断裂。应用到 δ -HMX在三种温度下的热分解，285°C下的分解产物比率与较低温度分解产物的比率不同，而且，由于带 N^{15} 硝基的RDX在其产物中给出了相同的 N^{15} 分布，对仲硝胺来说C—N键断裂是普遍的。但也有学者认为^[84]，固体HMX分解时，原始分子中C—N键和N—N键的断裂是以两个互不相关的平行反应进行的，其中一个导致生成 N_2O 及 N_2 ，另一个导致生成 NO 。看来，关于HMX热分解中键断裂问题还不完全统一。

认为HMX的热分解机理有多种机理，现举三种示于图2-6。图中第一种机理经历分子内的氧转移到碳上，C—N键断开给出 CH_2O 和 N_2O 。质谱研究表明，在 m/e 为222和148处有峰，而在 N^{15} 标记的光谱中改变到225和150处，这些离子（带奇数的电子）分别带有3个和2个硝基，消失的无标记化合物的中性基团的质量必须是74，而消失的标记化合物的中性基团的质量必须是75，这些质量符合 CH_2NNO_2 的质量，所以第三种机理是有道理的。在这种分解机理中，

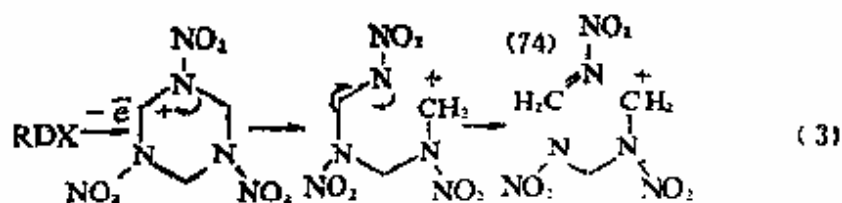
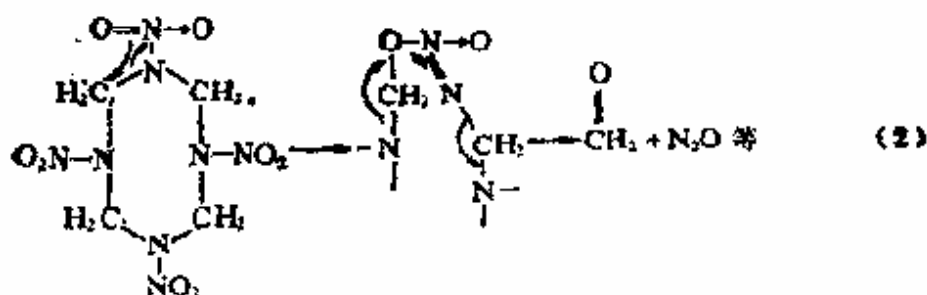
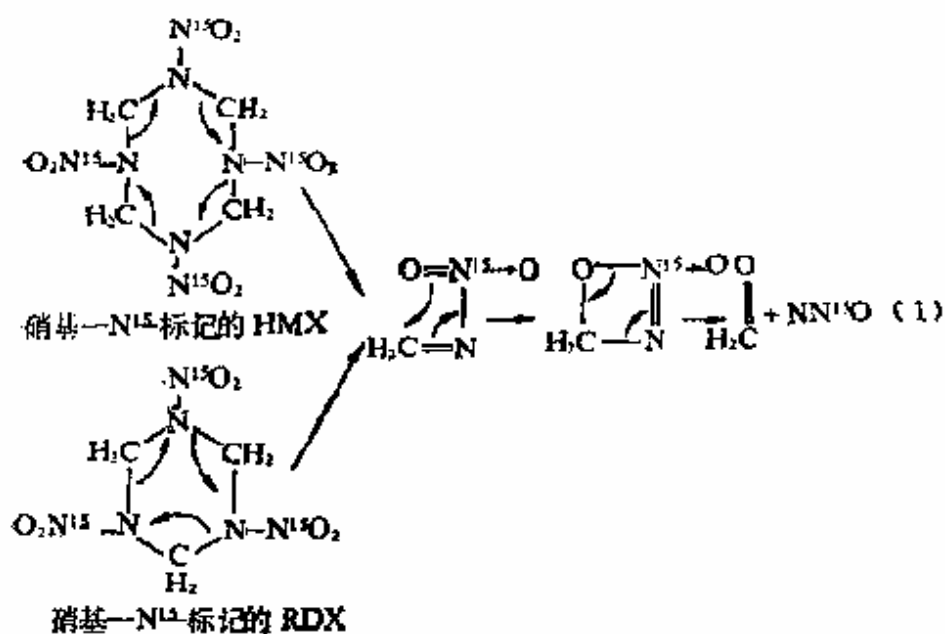


图2-6 HMX的三种热分解机理

$\text{>N}-\text{NO}_2$ 的一半被破坏，HMX的热分解是分段离解过程，不是一次离解。 $\text{>N}-\text{NO}_2$ 可以重新排列，放掉一个氧原

子, 给出 N_2O 。假设放出的氧提供给次甲基, 生成 CH_2O 。

HMX高压热分解的研究表明^[85], 在高压下, HMX热分解表现出强烈的自催化现象, 从而加速分解; 约在 $40 \times 10^5 Pa$ 以上, 随压力升高, HMX呈现出明显的二次气相反应, 即出现二次峰; 在 $10 \sim 145 Pa$ 范围内, HMX分解热焓与压力呈线性关系。高压下HMX热分解参数列于表2-22。由表可见, 压力逐渐升高, 发生最大分解时的温差(样品与标准物的温差)变大; 分解速率(s^{-1})稍有增大, 规律性不强。压力升高, 熔点前基线上移, 分解稍有加剧, 吸热小峰消失, 可能有以下原因:

表2-22 HMX高压差热分析(DTA)分解参数

压力 ($10^5 Pa$)	0	20	40	60	80	100	125	145
峰温($^{\circ}C$)	279.5	279.2	279.0	278.5	278.0	277.5	277.0	276.2
最大分解温差 ($^{\circ}C$)	1.71	2.83	3.17	3.58	4.25	4.67	5.17	5.17
最大分解速率 (s^{-1})	0.0356	0.0333	0.333	0.0365	0.0350	0.0370	0.0371	0.0375

(1) 固相分解随压力升高加剧, 单分子分解反应增强;

(2) 固相分解产物有二次反应, 其形式可以是多样的;

(3) 二次气相反应放热效应以热传导方式将热量传给未分解的固相HMX, 从而加剧分解, 这是纯粹的物理作用。

固态反应动力学告诉我们，在几千万帕压力内，对于固相自身的分解作用是可以忽略的，因而第一个原因不可能是主要的，产生上述现象的主要原因是后面两个。关于分解过程中的自催化现象是以物理作用为主还是以化学作用为主，仍是今后需要研究的问题。当压力高至 $40 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上在 HMX 分解反应后期，出现了二次峰。HMX 一达熔点，立即发生剧烈分解。高压下 HMX 分解产物（包括少量挥发分子）并不能很容易地扩散离开 HMX 液态表面，甚至吸附在表面上，发生作用，表现出明显的自催化现象。温度升高，分解量增加，气相产物亦增多。这种现象强烈到一定程度，反应热效应会再次出现较大值，产生二次峰。在压力为 $10 \sim 145 \times 10^5 \text{ Pa}$ 范围内，HMX 分解热焓随压力升高按线性规律增加，这为 HMX 在推进剂中的应用提供了能量估算方面的参考。

奥克托今热分解可用下述动力学方程表示：

$$\frac{da}{dt} = A_1 \exp(-E_1/RT)(1-a)^{n_1} + A_2 \exp(-E_2/RT)(1-a)^{n_2} a^{n_3}$$

式中 a ——分解分数

A_i ——频率因子， s^{-1} ， $i=1, 2$

E_i ——活化能， kJ/mol ， $i=1, 2$

n_i ——反应级数， $i=1, 2, 3$

第一项代表反应物单分子分解速率，第二项代表自催化作用的双分子反应速率。

差热分析理论指出：

$$\alpha = \frac{1}{A} \int \Delta T dT = \frac{S}{A}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{\Delta T}{A}$$

式中 S 为与 α 相应点以前的部分峰面积。 A 为整个峰面积， β 为加热速率。数据处理区间为： $0.1 < \alpha < 0.6$ 。动力学处理结果列于表2-23。从动力学参数的变化可以看出，压力对HMX分解的影响是有规律的，在一定的精度范围内是比较可靠的。压力升高，无论是单分子分解反应活化能还是自催化反应活化能都有所降低，尤其是单分子分解活化能。从反应级数变化可见，压力对单分子的分解级数作用不大，主要使自催化反应级数变大，而且反应更为复杂。这些情况说明，动力学数据与宏观分解现象基本一致。

除压力以外，作用时间、装药量、反应温度等对HMX的热分解均有较大的影响^[10]。

固态HMX分解时，气体产物的生成速度随时间增长而加快，其最大速度为起始速度的10倍。分解终了时，气体产物量为600cm³/gHMX，即约为8mol/molHMX。温度高于200℃时，试样发生熔化，这一点由结晶的粘结即可明显看出。在HMX分解的所有阶段，气相都是无色的，但当容器开启后，气相变成褐色，这说明产物中有NO存在。同时，气态产物具有强烈的甲醛气味。

装药密度 m/V （ m 为装药量， V 为装药容器的容积）增大，使HMX的起始分解速度减慢。当装药密度较低时，生成气态产物的起始速度与 m/V 值很有关系。在一定范围内，

表2-23 HMX高压DTA数据处理结果

压力 10^5Pa	0	20	40	60	80	100	125	145
$\log A_1 (\text{s}^{-1})$	16.55	16.12	15.68	15.68	15.03	14.48	13.85	12.32
$E_1 (\text{kJ/mol})$	272.3	255.6	255.2	226.3	221.9	209.3	200.9	171.4
n_1	1.60	1.57	1.95	1.64	1.83	1.50	1.43	1.19
$\log A_2 (\text{s}^{-1})$	14.37	13.85	14.99	13.61	13.35	12.67	12.37	10.88
$E_2 (\text{kJ/mol})$	162.4	156.1	167.5	152.7	149.6	141.1	137.0	120.5
n_2	1.24	0.609	1.55	1.29	1.54	1.76	1.70	1.86
n_3	0.493	1.95	0.654	0.702	0.968	0.843	1.03	1.06
标准差 10^{-4}	5.8	7.6	3.0	9.3	8.7	8.3	9.3	8.5

起始速度随 m/V 值的增加而下降。但当 m/V 值较大时，在加速阶段，气体产物的生成速度开始较快，不同 m/V 值下的分解曲线相交。在此阶段，细结晶HMX的分解显著缓慢，这一点是与由许多炸药所得到的类似数据相矛盾的。因此，在为了证实上述结果而进行的重复性实验中，采用了除去由于热冲击而裂开及粉碎的结晶试样。实验结果指出，经2~3h加热后，粗结晶HMX保持原有的形状和透明性，但经过20~30h加热后，放出0.5~1%的气体，试样开始混浊；而干裂的HMX要经过100~200h加热，放出5%的气体，才开始混浊。

高温下HMX的分解速度，在装药密度为 10^{-2}g/cm^3 及温度183、197、209、216、223、230°C下的热分解实验中，试样有20%分解。HMX起始分解速度与温度的关系可用阿累尼乌斯公式表示：

$$K = Be^{\frac{-E}{RT}}$$

式中， E 和 B 之值分别为37.9kcal/mol和 $10^{11.2}$ /s。HMX分解速度、加速度随温度的变化列入表2-24。表中 $\omega_{3.5}$ 为分解出3.5%气态产物时测得的速度。在183~230°C之间，加速度实际上是恒定的。在183~209°C之间，奥克托今的加速度明显大于RDX的加速度。

奥克托今热分解速度与时间的关系可用下式表示：

$$\frac{dx}{dt} = mx^n$$

式中 n 与温度无关，等于1.3~1.4， m 随温度升高而增大。

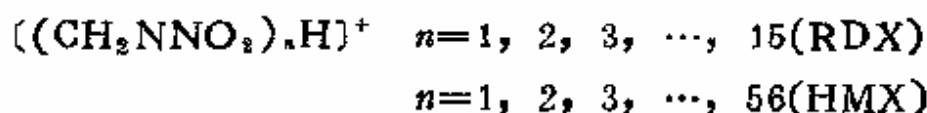
精制方法对奥克托今的热安定性有一定影响。例如，用

表2-24 HMX热分解速度、加速度随温度的变化

温度 (°C)	起始分解速度 $\omega_{\text{起始}} \cdot 10^3 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$		$\omega_{\text{a.s.}}/\omega_{\text{起始}}$	
	RDX	HMX	RDX	HMX
183	51	3.2	1.6	5.8
190	110	—	1.6	—
197	230	14	3.7	—
209	—	36	—	4.1
216	—	58	—	5.5
223	—	99	—	4.4
230	—	150	—	5.5

二甲替甲酰胺为精制溶剂，由于HMX与溶剂形成分子络合物，因而熔点略高，热安定性提高^[29]。但用丙酮重结晶的HMX，其热安定性明显下降，可能形成了另一种晶型的HMX。

HMX热分解中重氢动力学同位素效应(KIE)为2.0kh/kd(237~282°C)，而RDX的动力学同位效应为1.5kh/kd(199~216°C)。这种效应用于冲击诱导化学的实验探测^[26]。HMX和RDX群离子(Cluster ions)化学的研究表明^[37]，群离子的通式为：



群离子分布很重要的特征是丰度增加(幻数)和其单一性。这些特征归因于母体化合物凝聚相固有的分子结构和分子间的相互作用。质子化的HMX和RDX群离子的单群离解光谱表明，这些群离子可能是其气相分解中N₂O的最初来源。

HMX是以混合炸药的形式应用的,因此,必须研究它与加入物质的相容性。近些年来,采用真空安定性试验(VST)、热重量试验(TG)、差热分析(DTA)、热解气体释放量分析(PGEA)、化学反应试验(CRT)等方法测定了HMX与添加物的相容性,其结果详见表2-25~2-38^[88]。

表2-25 真空安定性试验结果

样品编号	过量放出气体 ΔV_H (mL/g)	相容性判断
No.1	-2.1	相容
No.2	-1.0	相容
No.3	1.2	稍不相容

表2-26 热重量试验结果

样品编号	过量失重(%)	相容性判断
No.1	-0.5	相容
No.2	-0.4	相容
No.3	-0.28	相容
No.4	3.7	不相容
No.5	0.7	不相容
No.6	0	相容

表2-27 差热分析试验结果

样品编号	放热峰值下降(°C)	相容性判断
No.1	27	不相容
No.2	28	不相容
No.3	44	不相容
No.4	65.2	不相容
No.5	49.6	不相容
No.6	43	不相容

表2-28 热解气体释放量分析试验结果

样品编号	放热峰温度(°C)	相容性判断
No.4	50	不相容
No.5	46	不相容
No.6	43	不相容

表2-28 化学反应性试验结果

样品编号	放出气体(mL/g)					N ₂ O	六种气 体总量	R	相容性 判断
	O ₂	N ₂	CO ₂	NO ₂	CO				
No.4	两单独	0.01	0.28	0.17	0.01	0.63	0	1.11	不相容
	混合	0	0.60	0.08	0.38	1.83	5.64	7.07	
	增加量	-0.01	0.32	-0.09	0.32	0.70	5.64	/	
No.5	两单独	0.01	0.14	0.02	0.01	0.20	0	0.39	不相容
	混合	0	0.14	0.03	0.18	0.25	2.41	3.01	
	增加量	-0.01	0	0.01	0.17	0.05	2.41	/	
No.6	两单独	0.03	0.22	0.01	0.01	0.19	0	0.45	相容
	混合	0.03	0.21	0	0	0.05	0	0.30	
	增加量	0	-0.01	-0.01	-0.01	-0.14	0	/	

表2-30 利用DT—GC判断相容性

样品	DTA分解峰 温度(°C)	GC分解峰 温度(°C)	DT-GC放热 提前度数	相容性 判断
HMX	282	280	/	
HMX-尼龙	250	249	32	不相容
HMX-125石蜡	280	282	0	相容

表2-31 不同酸碱度对PBX-HMX的影响

样品	酸碱度(%)	重量(g)	放气量mL/120°C/40h
PBX-HMX	NaOH 0.1	5	4.67
PBX-HMX	NaOH 0.05	5	3.94
PBX-HMX	NaOH 0.01	5	2.62
PBX-HMX	中性	5	1.57
PBX-HMX	H ₂ SO ₄ 0.01	5	1.96
PBX-HMX	H ₂ SO ₄ 0.05	5	10.02
PBX-HMX	H ₂ SO ₄ 0.1	5	>20

表2-32 不同酸碱度对HMX的影响

样品	酸碱度(%)	重量(g)	放气量mL/120°C/40h
HMX	NaOH 1	5	0.08
HMX	NaOH 0.1	5	0.50
HMX	NaOH 0.05	5	0.31
HMX	NaOH 0.01	5	0.21
HMX	中性	5	0.11
HMX	H ₂ SO ₄ 0.01	5	0.15
HMX	H ₂ SO ₄ 0.05	5	3.00
HMX	H ₂ SO ₄ 0.1	5	>20

表2-33 HMX与高聚物的化学反应性 ($\mu\text{L/g}$) *

名称	N_2	CO	NO	CO_2	N_2O	总量	反应能力
HMX	321	192	305	787	/		1605
F23-11	微量	/	/	/	/		
F23-12	微量	/	/	/	/		
F23-14	微量	/	/	/	/		
聚异丁烯	/	/	/	/	/		
有机硅树脂	微量	/	/	/	/		
白石蜡	微量	/	/	/	/		
TNT	微量	微量	/	微量	/		
HMX/F23-11	微量	/	/	微量	/		
HMX/F23-12	微量	/	/	微量	/		
HMX/F23-14	微量	/	/	/	/		
HMX/聚异丁烯	微量	/	/	微量	/		
HMX/有机硅树脂	微量	/	/	微量	/		
HMX/白石蜡	915	/	/	1894	/	2809	1.75
HMX/TNT	微量	/	/	微量	/		

* 实验条件: 150°C 加热2h

表2-34 HMX与高聚物的相容性 (一)

名称	重量比	真空安定性 V_H ($\text{mL}/5\text{g}/48\text{h}/120^\circ\text{C}$)		反应能力
		试验值	计算值	
HMX		0.24		
F23-11		0.35		
F23-12		0.30		
F23-14		1.15		

续表

名称	重量比	真空安定性 V_H (mL/5g/48h/120°C)		反应能力
		试验值	计算值	
白石蜡		0.55		
聚异丁烯		0.25		
有机硅树脂		2.65		
TNT		0.03		
HMX/F23-11	1:1	1.15	0.27	0.88
HMX/F23-12	1:1	5.75	0.27	5.48
HMX/F23-14	1:1	3.35	0.70	2.65
HMX/白石蜡	1:1	0.14	0.40	0.26
HMX/聚异丁烯	1:1	2.90	0.25	2.65
HMX/有机硅树脂	1:1	15.95	1.45	14.50
HMX/TNT	1:1	1.05	0.14	0.91

表2-35 HMX与高聚物的相容性(混合比1:1)(二)

样品	重量(g)	放气量	过量气体	相容性
		(mL/120°C)	(mL)	
HMX+丁腈1*	5	1.70	0.48	相容
HMX+丁腈2*	5	1.16	0.67	相容
HMX	5	0.21		

表2-36 HMX相容性的综合判断(一)

混合物 (1:1)	VST 过量气体 mL/5g/ 120°C	布氏法 过量气体 mL/g/ 120°C	DT-GC 分解峰 提前 (°C)	CRT 过量气体 倍数R	TG 过量失重 (%)	相容性 判断
HMX/F23-11	0.80	0.20	0	<1	/	相容
HMX/F23-14	2.60	0.14	0	<1	/	相容
HMX/白石蜡	0	0.10	2	3.5	0	相容
HMX/有机硅树脂	14.5	1.14	1	<1	/	相容

表2-37 HMX相容性的综合判断(二)

名称	布氏法 反应能力	VST 反应能力	CRT 反应能力	DT-GC 反应能力	相容性 判断
HMX/F23-11	0.208	0.88	<1	0	相容
HMX/F23-12	0.263	5.48	<1	0	除VST外都相容
HMX/F23-14	0.142	2.65	<1	0	相容
HMX/白石蜡	0.103	0	1.75	2	相容
HMX/聚异丁烯	0.179	2.65	<1	0	相容
HMX/有机硅树脂	1.155	14.50	<1	1	压力法VST不相容
HMX/TNT	0	0.91	0	/	相容

表2-38 HMX相容性的综合判断(三)

名称	布氏法	VST	CRT	DT-GC	综合
HMX/F23-11	相容	相容	相容	相容	相容
HMX/F23-12	相容	不相容	相容	相容	相容
HMX/F23-14	相容	中等	相容	相容	相容

续表

名称	布氏法	VST	CRT	DT-GC	综合
HMX/聚异丁烯	相容	中等	相容	相容	相容
HMX/有机硅树脂	不相容	不相容	相容	相容	不相容
HMX/白石蜡	相容	相容	中等	相容	相容
HMX/TNT	相容	相容	相容	/	相容

由表2-25~2-38可见,在HMX相容性的研究中,尽管采用的评价方法不同,但其结果基本上是一致的。HMX能与许多化合物相容,例如,TNT、聚异丁烯、白石蜡、F23-11、F23-12、F23-14等。在受试的化合物中也有不相容的。例如,有机硅树脂、尼龙等。因此,这些方法都是评定HMX相容性很重要的方法,其标准详见表2-39。然而科学是在不断发展的,还会出现更多更好的评价方法。例如,微热台法(Micro Hot Stage method)就是一种评价HMX相容性的新方法^[39]。这种方法是用测定完全熔化时间(Time to complete melting,简写TCM)研究熔点以下的高温下物质的微观热台过程来判断相容性的好坏,能稳定分解(即TCM长),说明相容性好;反之,加速分解(即TCM短),说明相容性不好。表2-39列出了HMX及其混合物在250°C的完全熔化时间。表2-40列出了评价HMX相容性标准。

表2-39 HMX及其混合物的完全熔化时间

名称	完全熔化时间	备注
HMX	45min~1h	250°C
HMX+苦味酸	3h	250°C
HMX+十二苯胺	3~15min	250°C
HMX+高氯酸铵	30s	250°C
HMX+高氯酸锂	立即	250°C
HMX+高氯酸铍	21min	200°C
HMX+高氯酸铯	3~4s	200°C
HMX	超过2h	200°C

表2-40 评价HMX相容性的标准

(1) 真空安定性试验(VST)

$$\text{mL}/48\text{h}/120^\circ\text{C}/5\text{g}$$

$$R=C-(A+B)$$

式中, R ——反应程度

A ——HMX分解气体的标准体积(mL/2.5g)

B ——添加物分解气体的标准体积(mL/2.5g)

C ——混合体系分解气体的标准体积(mL/5g)

当 R 为: 0.0~3.0mL 反应可以忽略

3.0~5.0mL 反应中等

5.0~以上mL 反应严重

(2) 化学反应性试验(CRT)

$$150^\circ\text{C}-2\text{h}$$

$$R = \frac{V_{\text{混}}}{V_{\text{药}} + V_{\text{高}}}$$

式中, $V_{\text{混}}$ ——表示混合体系放出气体总量

$V_{\text{药}}$ ——表示炸药放出气体总量

$V_{\text{高}}$ ——表示高聚物放出气体总量

当 $R < 1.5$ 体系相容

$3 > R > 1.5$ 体系界于相容与不相容之间

$R > 3$ 体系不相容

(3) DT—GC 试验

$0^{\circ}\text{C} \sim 2^{\circ}\text{C}$ 可混合使用

$3^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 允许短间接接触

$6^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ 不推荐

$15^{\circ}\text{C} \sim$ 以上 严禁接触

(4) 布氏压力法

试验温度 120°C

加热时间 48h

装填密度 $1000 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3 \sim 10 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$

炸药/高聚物 1:1

48h 的放气量减去开始时 30min 的放气量, 即为样品 48h 的真空放气量。认为开始的气体主要来源于溶剂等挥发物。

$$R = C - (A + B)$$

式中, R ——反应程度

A ——炸药分解气体的标体积($\text{mL}/0.5\text{g}$)

B ——高聚物分解气体的标准体积($\text{mL}/0.5\text{g}$)

C ——混合体系分解气体的标准体积(mL/g)

当 R 为: $0 \sim 0.6$ 反应可以忽略

$0.6 \sim 1.0$ 反应中等

$1.0 \sim$ 以上 反应严重

2-4 爆轰性能

HMX是迄今为止实际应用的炸药中爆轰性能最好的单质炸药。密度 1.84g/cm^3 时，爆速 9124m/s ，爆压 39.3MPa ，威力（铅铸扩张值） 486mL 。在密度和其它条件不同的情况下，爆轰性能的具体数据略有不同。现将有关爆轰性能的数据列入表2-41〔92, 40〕。

不同品型的HMX的机械感度有很大差别，其中 β -HMX的感度最低，详见表2-42。

表2-41 HMX的爆轰性能

爆速			
	密度(g/cm ³)		爆速(m/s)
	1.85		8917
	1.84		9124
	1.89		9110

爆压			
	密度(g/cm ³)		爆压(GPa)
	1.900		39.6
			39.3

爆发点			
在敞口情况下			
爆发点(°C)	308	327	380
延滞期(s)	10	5	0.1

续表

温度对延滞期的影响

爆发点(°C)	305	342	373	314	308	300	280	275
延滞期(s)	1.7	1.9	2.2	3.3	4.2	5.3	10.0	12.3

威力

弹道白炮试验

150% TNT

特劳泽铅铸试验

145% TNT; 486mL

猛度

粉碎砂

54.4~60.4g(TNT为48g)

自燃点(带壳)

210°C

圆筒试验结果

密度(g/cm³)

圆筒壁速度(mm/μs)

 $R-R_0=5\text{mm}$ $R-R_0=19\text{mm}$

1.891

1.65

1.86

隔板试验结果

密度

 G_{50} L_{95} (g/cm³)

(mm)

(mm)

大隔板 1.07

70.68

0.71

小隔板 1.20

8.58

0.05

1.79

4.23

0.10

1.83

4.04

0.13

楔试验结果

密度

到爆轰距离X

压力范围

(g/cm³)

(mm)

(GPa)

1.891 $\log P = (1.81 \pm 0.2) - (0.59 \pm 0.03) \log X$ $4.41 < P < 8.55$ 式中, P =压力(GPa)

续表

落锤撞击感度

工具类型	$H_{50}(\text{cm})$
12	26
12B	37

冲击雨贡组

密度 (g/cm^3)	冲击雨贡组 ($\text{mm}/\mu\text{s}$)	质点速度范围 ($\text{mm}/\mu\text{s}$)
1.903	$u_s = 2.74 + 2.6u_p^{\frac{1}{2}}$	
1.89	$u_s = (2.901 \pm 0.407) +$ $(2.058 \pm 0.490)u_p$	$0.59 < u_p <$ 1.04

式中, u_s ——冲击波速度 u_p ——质点速度 a 由等热压缩数据计算

$$u_{s1} = 2.67 + 2.6u_{p1}$$

角注“ $s1$ ”和“ $p1$ ”分别表示恒温下冲击波速度和质点速度

摩擦感度

100%(TNT7~8, RDX76%)

火花感度

电极	铅箔厚度 (mil)*	样品量 (mg)	能量 (J)	爆炸 (%)
黄铜	9	66.8	0.2	50
黄铜	10	66.9	1.03	50
钢	1	75.0	0.12	50
钢	10	75.0	0.87	50

起爆感度

极限起爆药量

0.3g叠氮化铅

* $1\text{mil} = 0.0254\text{mm}$

表2-42 四种晶型HMX的机械感度

晶型	粒度(直径以mm表示)	锤重(kg)/ 落高(cm)	撞击能 (kg·m)
β -HMX	0.5~0.125	5/15	0.75
α -HMX	0.01	1/20	0.2
γ -HMX	0.01	1/20	0.2
δ -HMX	0.02~0.06	1/10	0.1

为了便于比较,表2-43列出了四种晶型HMX对撞击作用的相对钝感度^[30,40]。

HMX溶剂络合物的撞击感度比纯HMX小得多,与用蜂蜡钝感的HMX相当。表2-44列出了一些HMX溶剂络合物40mg样品在垫砂纸和不垫砂纸的两击柱间的落锤感度。表中

表2-43 四种晶型HMX对撞击的相对钝感度

晶型	β -HMX	δ -HMX	α -HMX	γ -HMX
相对钝感度	325	75	60	45

表2-44 HMX溶剂络合物的撞击感度

样 品	2.5kg落锤50%爆炸时的落高(cm)	
	垫砂纸	不垫砂纸
标准HMX	27	37
HMX·DMF	136	127
HMX·DMA	137	371
HMX·BL	208	309
HMX·NMP	311	320cm22次中爆炸3次
HMX·CP	264	320cm下无爆炸

DMF为二甲替甲酰胺，DMA为二甲替乙酰胺，BL为 γ -丁内酯，NMP为N-甲基-2-吡咯烷酮，CP为环戊酮^[4]。

HMX的燃速与装药密度几乎无关，但随压力的变化大，详见表2-45^[42]。采用自动记录的压弹研究了加速状态下燃烧的转变条件。在稳定燃烧范围内，具有划分正常燃烧和加速燃烧（在压力增长时）的临界装药密度。燃烧的不稳定性取决于燃烧在装药深处的传播，这种传播与燃烧气态产物的有效温度有关，有效温度是由化学变化趋于完全的速度和燃烧反应的热效应所决定的。燃烧产物的有效温度越高，燃烧越容易与汽态产物在装药深处传播。奥克托今装药（药量2g，装药直径10mm）燃烧的稳定性实测结果见表2-45。燃

表2-45 HMX燃速与装药密度、压力的关系

压力(kg/cm ²)	12.5	52.0	154.0	205.0
燃速(g/cm ² ·s)				
$\rho=1.66$	0.489	1.48	3.91	5.20
$\rho=1.02$	0.480	1.43	3.31	5.13

表2-46 HMX装药的燃烧稳定性

炸药	药柱大小 (μm)	装药相对 密度 δ	比阻抗 r (mmHg/cm ³)	燃烧时间 (s)	燃烧特征 底腔破坏程度
HMX	50~100	0.96	670	0.62	正常
HMX	50~100	0.94	180	0.69	加速
HMX	50~100	0.93	110	0.54	爆炸，10破片
HMX	50~100	0.85	33	0.06	爆炸，15破片
RDX	50~60	0.98	—	0.44	正常
RDX	50~60	0.93	110	0.23	爆炸，15破片

表2-47 HMX爆燃转爆轰特性变化的参数值

参数	参数变化	筛孔 (英寸)	常量	点火切面变化	等变率	起动长度 (英寸)	起动时间 (微秒)
基线	—	0.05	无	无	无	0.6	41.7
颗粒直径	200 μ →20 μ	0.01	无	无	无	0.11	4.4
颗粒直径	200 μ →100 μ	基线条件	无	无	无	0.35	20.4
颗粒直径	200 μ →400 μ	基线条件	2×基线条件	2×基线条件	2×基线条件	0.9	90.0
颗粒直径	200 μ →1300 μ	0.10	2×基线条件	2×基线条件	2×基线条件	1.3	270.0
孔隙率	0.3→0.2	基线条件	无	无	无	0.35	19.4
孔隙率	0.3→0.5	基线条件	无	无	无	1.27	105.0
直径和孔隙率	$D=67\mu$ $\phi=0.35$	基线条件	无	无	无	0.4	21.1
直径和孔隙率	$D=67\mu$ $\phi=0.2$	0.025	基本条件/2	基线条件/2	基线条件/2	0.25	11.1
直径和孔隙率	$D=34\mu$ $\phi=0.4$	基线条件	无	无	无	0.3	13.5
燃速系数	1/2×基线条件	基线条件	2×基线条件	2×基线条件	2×基线条件	0.95	75.5
燃速系数	2×基线条件	基线条件	无	无	无	0.3	16.9

续表

参数	参数变化	筛孔 (英寸)	点火切面变化 增量	等变率	起动长度 (英寸)	起动时间 (微秒)
化学能	基线条件/1.3	基线条件	无	无	0.65	55.6
化学能	1.3×基线条件	基线条件	无	无	0.4	30.2
颗粒直径和滞后	200 μ →1200 μ	0.10	无	无	2.3	264.2
	滞后=1/10×基线条件					
滞后	1/10×基线条件	基线条件	无	无	0.7	41.7
热传导	2×基线条件	基线条件	无	无	0.65	49.5
点火(松密度)温度	311°K→322°K	基线条件	无	无	0.6	45.3
模拟粘度系数	基线条件/2	基线条件	无	无	0.6	36.3
模拟粘度系数	基线条件/4	基线条件	无	无	0.6	36.3

烧时点火药量为 1g，压力为 60Pa。表中比阻抗 r 是透气性的倒数，透气性是指在压力降为 1mmHg 下，每秒内通过长 1cm、截面积 1cm² 装药的气体体积。

由表 2-43 可见，HMX 的燃烧比 RDX 略慢，但 HMX 和 RDX 的燃烧稳定性都相当低。在扰动情况下，当装药相对密度 δ 为 0.93（比阻抗 $r=110$ ）时发生燃烧的转变。高压下 HMX 的燃烧产物主要是 N₂ 和水蒸汽^{〔43〕}。

采用计算机编码研究了 HMX 的爆燃转爆轰，其结果详见表 2-47^{〔44〕}。此外，对 HMX 的冲击波起爆、燃烧转爆轰的历程、钝感剂（如硬脂酸、石蜡、蜂蜡等）对冲击起爆的激发和传播的影响、热点起爆理论计算、燃烧转爆轰可能性的鉴定方法、高能电子起爆等有关爆炸、燃烧转爆轰等方面的一些重要问题，进行了大量的研究^{〔45〕}。

2-5 毒 性

HMX 作为一种性能最好的制式炸药越来越受到人们的重视，但其毒性如何？人们非常关心。美国进行了各方面的大量试验，证明它的毒性较小。因此，既没有制定 HMX 的工业卫生标准，也没有列入环境保护局化学物质选择一览表。在空中的最大允许浓度为 1.5mg/m³^{〔46〕}。

2-5-1 对人的影响

霍斯顿陆军弹药厂是美国唯一的 HMX/RDX 制造厂。为了评价该厂 HMX 生产过程中周围空气中的炸药对工人的影响，进行了 HMX 职业暴露研究。试验结果表明，空气中 RDX 的浓度高达 1.5mg/m³；可能 HMX 也存在于空气中，

但未测到，大概其含量太小了。与未暴露的情况相比，在这些工人中未发现血液、肝或肾有异常反应或自体免疫疾病的存在。

2-5-2 对哺乳动物的毒性

急性中毒 通过给豚鼠静脉注射发现，HMX的二甲亚砷溶液的50%致死剂量为28.2mg/kg。注射后5min死亡。

亚急性中毒 采用HMX的二甲亚砷或丙酮溶液对狗进行了亚急性中毒试验。每星期5天，每日剂量分别为289.0和17.5mg/kg，共4个星期。试验结果表明，血压、心率、呼吸率没有变化，对眼睑、角膜和视力试验的反应正常。从HMX的丙酮溶液或环己酮溶液的一次剂量或重复剂量的试验中，也未观察到兔、豚鼠或狗有中毒征兆或死亡。

但是，HMX的二甲亚砷溶液的重复剂量对兔和豚鼠的死亡率是比较高的。例如，重复1.0mg剂量33% HMX的二甲亚砷溶液后6只兔死亡，其中3只第2次剂量后死亡，1只第五次剂量后死亡，1只第六次剂量后死亡，1只第20次剂量后死亡。在同样的试验中，12只豚鼠有5只在24~48h死亡，其中4只在一次剂量405、477和546mg/kg后死亡，1只在两次剂量1126mg/L后死亡。

同时，对狗还进行了HMX的皮试。每日剂量为每千克480mg HMX的二甲亚砷溶液连续数日。试验结果表明，对狗未产生一致的明显变化，两个星期后所有狗都恢复了正常。

这些试验表明，在受试的动物中，狗的亚急性中毒最不明显，在受试的溶液中，HMX的二甲亚砷溶液的毒性较大，使用时必须小心。

慢性中毒 用HMX的三种溶液对豚鼠的皮肤或真皮内进行了6个星期的试验，每周3次。其结果没有产生比单独使用溶剂时更多的白内障。

畸形的形成性和诱变性 迄今为止，还没有研究过HMX的畸形形成性。对中型废水处理设备中流出的废水进行了爱姆斯菌诱变性试验。采用相对诱变性系数表示试验结果。当系数为1时说明没有诱变活性。测得废水的最高系数为2.07，这是由于几率偏差而造成的。

致癌性 用兔进行了亚急性经皮注射各种溶液的试验。每星期5天，共4个星期。解剖后动物的病理考察表明，未发现有肿瘤存在。

综合症性 高剂量HMX的直接症状是心血管抑郁或萎缩，其程度取决于剂量。受试者从心血管抑郁到恢复健康，会出现机能亢进和抽搐，而且对光、振动和刺激的敏感性增加。

2-5-3 对水生物的毒性

HMX对水生有机体的毒性研究结果详见表2-48。由表可见，HMX对鱼和无脊椎动物的急性中毒低。

表2-48 HMX对水生有机体的毒性

有机体	pH值	硬度(以CaCO ₃ 表示)	时间(h)	50%致死量(ppm)
水蚤 (Daphnia magna)	7.1	35	48	>32
飞奔鱼 (Gammarus fasciatus)	7.1	35	48	>32

续表

有 机 体	pH值	硬度(以CaCO ₃ 的ppm表示)	时间 (h)	50%致死量 (ppm)
蚌 蛾 (<i>Asellus militaris</i>)	7.1	35	48	>32
螅 (<i>Chironomus tentans</i>)	7.1	35	48	>32
兰 鲮 (<i>Lepomis macrochirus</i>)	7.1	35	96	>32
虹 鱼 (<i>Salmo gairdneri</i>)	7.1	35	96	>32
沟鲈鱼 (<i>Ictalurus punctatus</i>)	7.1	35	96	>32
胖头鲈鱼 (<i>Pimephales promelas</i>)	7.1	35	96	>32

HMX对胖头鲈鱼生命阶段影响的详细研究表明, 孵化后7天的鱼苗最敏感。如表2-49所示, 这个生命阶段在96h试验中水生物50%致死量的HMX浓度为15ppm。

表2-49 HMX对胖头鲈鱼生命阶段的毒性

生命阶段	50%致死量(mg/L)			
	24h	48h	96h	144h
卵	>32	>32	>32	>32
1h(孵化后)	>32	>32	>32	—
7天(孵化后)	>32	25	15	—
30天(孵化后)	>32	>32	>32	—
60天(孵化后)	>32	>32	>32	—

在目前接近10%生产能力开工的情况下，霍斯顿陆军弹药厂HMX污水对水生有机体是没有毒性威胁的。但是，随着今后生产规模的扩大，局部地区HMX浓度过高，可能会给河水中的水生有机体带来毒性的威胁。因此，大规模生产时必须对排放的水质重新进行分析，以防污染江河。

2-5-4 对微生物的毒性

迄今为止，未见到有关HMX对微生物毒性的报道。但试验证明，含HMX、RDX（可能还含有SEX、TAX等中间体）的霍斯顿陆军弹药厂废水对爱姆斯试验中的沙门氏菌应变是没有诱变效应的。

2-5-5 对植物的毒性

以细胞密度和叶绿素 a 为判据，测定了HMX对藻类的影响。结果表明，HMX增加了每毫升的细胞数，叶绿素 a 的含量也超过了控制值。同时，除个别藻类外，在受试的藻类生长中测得，浓度为10ppm的HMX作用都有重大的（95%）增加。

2-5-6 环境对HMX的作用

有关环境对HMX的作用问题，仅进行了初步的研究。预料水对HMX的命运不起重要作用，可能会发生光化学分解，但河水中的光化学反应不是重要的。有关数据表明，HMX的生物降解很慢。采用淤泥反应器只能使53% HMX被还原。

参 考 文 献

1. U S P 2 982 640. 1955
2. B.M. Dobratz. UCRL-52997, 1981. 19~55
3. 美军炸药性能手册. 中国人民解放军总字140部队译编, 1964

4. Е.Ю. Орлова И ДР. Октоген. Термостойкое В.В. 1975
5. Picatinny Arsenal. Encyclopedia of Explosives and Related Items Vol 3
6. T. Urbanski. Chemistry and Technology of Explosives Vol. II
7. Rudolf Meyer. Explosivstoffe. 1975
8. UCRL-51319
9. 国外兵器技术, 化工类5 [(80)7. 总91号]. 1980
10. 欧荣文译, 欧育湘校. 奥克托今. 北京, 国防工业出版社, 1978
11. U S P, 3 770 721. 1973
12. D.B. Parihar. Development of HMX for Utilization in Powerful Explosives. 1963
13. Cady H.H., Larson A.S., Cromer D.T. Acta Cryst, 1963, 16, 617~623
14. Elland P.R. Pepinsky Z. Kristallogra, 1965, 106, 273~275
15. Stals J. Austr. J. Chem., 1969, 22, 2505~2514
16. Choi C.S. Boutin H. Acta Cryst., B 1970, 26, 1235~1238
17. Koenen H., Ide K.H., Swart K. H. Explosivstoffe, 1961, 9(4); 30~38
18. Licht H.H. II Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives, Tyninge, May 25~27, 1970. Sweden, 1970
19. Hall P G., Horefall G.J. Chem.Soc. Perkin Translation. 11, 1973. 1281~1284
20. Castorina T.C., Haberman J. U.S. Gov. Res. and Develop. Repts., 1967, 67(15); 132~135
21. Haberman J., Castorina T.C. Sci. Tech. Aerospace Rept., 1963, 1, (24); 2036~2039; C.A. 1964, 61(8); 6249d
22. Castorina T.C., Haberman J. Smetana A. U.S. Gov.

- Res. a. Develop. Repts, 1968, 41(8): 78-81
23. Walter Selig, Explosivstoffe, 1969, 17(9): 201
 24. McCrone W.C. Appl Chem., 1950, 22: 1225~1228
 25. Teetsou A.S., McCrone W.C. The Microscope, 1968, 15: 13~19
 26. Fedoroff B.T. Encyclopedia of Explosives and Related Items, 1966, 3: 605~611
 27. Castelli A.H., Cragle D. J., Fredericks W. E. Sci. Tech. Aerospace Rept, 1963, 1(19): 1469-1463
 28. AD435, 690. 1964
 29. Selig W. Explosivstoffe, 1969, 17(4): 73, (9): 201
 30. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology
 31. B.M.Dobratz. LLNL Explosive Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Stimulants, UCRL-52997. 1981
 32. 高能炸药性能数据手册. 九〇三研究所, 1982
 33. 国外科技资料, 化工类(11), 1972
 34. Suryahararyana B.et al. Chem. a. Ind., 1967, 52: 2177-2178
 35. 姚瑞刚, 罗秉和. HMX高压热分解规律初探. 火炸药, 1986, (2): 1~4.
 36. J. phys. Chem. 1986, 90(17): 4121-6
 37. AD-p004557/5/GAR. 1984
 38. 高能炸药热安定性研究选集. 1981
 39. J. A. Kohlbeck and K. P. McCarty. Micro Hot Stage Studies of HMX Compatibility
 40. 孙荣康, 任特生, 高怀林, 猛炸药的化学与工艺学(上册). 北京, 国防工业出版社, 1981
 41. H. H. Licht. HMX and Its Polymorphic Forms (Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives). 1970. 168~79

42. Taylor J. W. Comb. a Flame, 1967, 6(2): 103—107
43. Bernecker R.R., Smith L. C. J. Phys. Chem., 1967, 71, 2381~2390
44. M. W. Beckstead et al. Convective Combustion Modeling Applied to DDT of HMX, Combustn & Flame, 1977, 30(3), 231—41
45. Defence Science Journal, 1978, 28(1): 41~50
46. 曹欣茂, 美国奥克托今的研究与发展, 210所: 技术情报专题资料(84), 1984, (8)

第三章 HMX的标准

3-1 质量标准

3-1-1 技术要求

我国曾试行过企业标准，其主要技术要求列表如下。

表3-1 我国HMX企业标准

指标名称	技术指标
外观	白色结晶
晶型	β 型
熔点 ($^{\circ}\text{C}$) \geq	273.0
水份及挥发物 (%) \leq	0.10
丙酮不溶物 (%) \leq	0.08
灰份 (%) \leq	0.05
硅土 (%) \leq	0.03
酸值 (%，以 H_2SO_4 计) \leq	0.05
丙酮不溶粒子	40目筛上无 60目筛上不大于6个
外来杂质 (个/分米 ²)	≤ 10 个

〔注〕若丙酮不溶物含量不超过硅土含量指标时，可不测灰份和硅土含量，若灰份的指标含量不超过硅土指标时可不测硅土。

其它国家的HMX质量标准详见表3-2。

表3-2 美国和日本的HMX标准

项 目	美 国	日 本
熔点 (°C)	不小于270	270以上
丙酮不溶物 (%)	不大于0.05	0.05以下
无机不溶物 (%)	不大于0.03	0.03以下
不溶粒子: U.S.NO ₄₀	无	无
U.S.NO ₈₀	不多于5	5以下
酸度 (醋酸计%)	不大于0.02	
RDX含量 (%)	I级不多于7 II级不多于2	2以下
水份%		无
晶型		β型
粒度 U.S.NO ₁₂		99以上
NO ₅₀	(见3-3部分)	40±15
NO ₁₀₀		20±10
NO ₂₀₀		10±10

3-1-2 关于各项质量指标规定的说明

(1) 外观是一种感官指标, 通过人的肉眼对产品判断确定其颜色和形状, 是否带有外界杂质。

(2) 晶型: 用偏光显微镜来测定产品的结晶形状, 与标准晶型照片相对比, 若发现典型的 α 、 γ 、 δ 型晶型不超过5个时, 此样品晶型为 β 型。

(3) 熔点: 熔点可以确定某种化合物和其纯度, 所以熔点是产品的主要质量指标, 采用毛细管法测定。美国HMX内含RDX含量A级不大于7%, B级不大于2%, 我国HMX内RDX含量均在2%以下, 其熔点为 $273\sim 274^{\circ}\text{C}$, 所以熔点规定在 273°C 以上是完全能够保证产品质量的。

(4) 水份与挥发份含量：经干燥后在产品晶体表面和晶体中尚存在的水份和其它残留的母液，但主要是水份，当产品中水份与挥发分含量偏高时会影响熔点和感度。用烘箱法测定的是水份及挥发分的结果，而用化学法（即卡尔费休法）测定的是水份含量，此法有试剂配制复杂和气味大等缺点，但可缩短分析周期，节省人力，故可选择使用。

(5) 丙酮不溶物、灰份及硅土含量：主要是测定由原料和生产过程中带入的不溶于丙酮的有机和无机可燃物及无机不燃物与砂子等杂质。这些杂质存在一定量时，会对产品的爆炸性能有影响，使产品的机械感度增高。丙酮不溶物含量实际上包括了灰份和硅土含量。

(6) 酸值：测定产品中的含酸量，酸值增高能影响产品的安定性，实际上用溶剂精制后的产品酸值很小。

(7) 不溶颗粒：主要也是检查机械杂质的含量，如不溶颗粒增多会影响产品机械感度增高和装药的安全。

(8) 外来杂质：是用肉眼观察金属盒内样品表面上的外来杂质个数，连续测定三次取其平均值。对一般颜色灰暗的粗粒结晶，不应计数。

(9) 美国HMX军用标准还规定根据粒度不同分为六个等级，按照使用要求选用不同等级粒度的产品。

3-2 分 析

用硝酸、硝酸铵和醋酸、醋酐硝化乌洛托品制备HMX时，同时生成相当量的RDX。HMX中的RDX存在会降低其热安定性与熔点，所以要严格控制HMX的纯度，需要分析

HMX的含量。HMX含量测定的方法主要有以下数种：

(1) DMF络合物法 采用HMX和二甲替甲酰胺生成络合物的方法分析HMX含量,其再现性较好,误差也较小。因为HMX与DMF络合物的重量比纯HMX大得多,所以用此法以重量测定HMX含量时准确度高。DMF与HMX的络合物具有鲜明的颜色、固定的光学性能和结晶特性,可用色谱法、比色法和光谱法分析。

根据HMX和DMF二者之间能形成摩尔比为1:1的络合物,因此当用DMF处理HMX时由于生成HMX的络合物,致使重量增加,从而可计算HMX的含量:

$$X = \frac{(G_1 - G_0) \times M_0}{G_1 \times M} \times 100$$

式中,

X —样品中HMX百分含量

M_0 —HMX的分子量

M —DMF的分子量

G_0 —样品与DMF络合前的重量(克)

G_1 —样品与DMF络合后的重量(克)

(2) 气相色谱法: 分析HMX中RDX含量

控制参数:

柱温182°C、汽化温度250°C、检测器220°C、氢气流速75mL/min、氮气流速2.5mL/min、空气流速350mL/min、灵敏度 $10^9 \times 1/4$ 、进样量2 μ L。

试样配制: 称取0.2克样品,放入10mL容量瓶中用丙酮溶解,并稀释至刻度线。

标样配制: 称取与试样中含量相近的RDX与HMX。

峰高测定：用微量注射器取2 μ L配好的试样注入汽化室内，平行测定2—3次，结果（峰高）相差不超过3%，取平均值定量计算。取标样2 μ L注入汽化室（标样中RDX与HMX都需用丙酮二次重结晶）。

$$\text{RDX}\% = \frac{H_1 \times W_{\text{标}}}{H_{\text{标}} \times W_{\text{样}}} \times 100\%$$

H_1 ——样品峰高（cm）

$H_{\text{标}}$ ——标样峰高（cm）

$W_{\text{标}}$ ——标样重（g）

$W_{\text{样}}$ ——样品重（g）

$$\text{HMX}\% = 100\% - \text{RDX}\%$$

（3）其它分析测定方法 在二甲基亚砷溶液中，用红外光谱能快而准确地测出HMX中极少量的RDX。用红外光谱还能测出 β -HMX中的 α -和 γ -HMX。x-射线结构分析用于成批生产时HMX纯度的快控制，其误差不超过3%。用差热法分析也可达到类似的分析结果。试样熔点的热分析，是可行的方法之一。HMX与RDX混合物的熔点范围如下，

HMX中RDX	0	20	30
含量(%)			
熔点(°C)	279.5~280	264~270	222.5~260.5
	40	60	70
	188.5~239.5	187.5~198.5	187~193.5
	80	90	96
	189~196.5	188.5~198.5	196~203
	99	100	
	200.8~204	203.3~205	

HMX的质谱测定法与气相色谱法相结合,能得到满意的结果。分析含HMX的多元混合物时,可用不同溶剂分别萃取各组分,然后用重量法测定各组分的含量。如测定HMX中RDX含量时,将0.2g干试样加入100mL二氯乙烷中。在室温下连续搅拌1h,然后将混合物倒入已恒重的过滤漏斗中,用真空抽出溶液。用乙醚洗涤滤渣二次,洗完后再抽吸15min,烘干滤渣,最后称量带滤渣的漏斗,未溶解的滤渣即HMX。试样中的RDX含量则按下式计算:

$$\text{RDX}\% = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100$$

M_1 ——原试样重

M_2 ——未溶解的滤渣重

3-3 军用规格

当前,HMX主要是军用。我国虽然在HMX的研究与应用上取得了很大的进展,但还未制定出它的军标。美国已有HMX的军用规格,经过多次修改,比较完善,对制定我国的HMX标准和外贸很有参考价值,现简介如下。

3-3-1 MIL-H-45444B

用MIL-H-45444B(1974.2.27)代替MIL-H-45444A(1961.4.24)。

1. 范围

1.1 本规格适用于弹药用HMX。

1.2 分类 HMX按规定分为下列级别(见6.7条):

甲级 纯度不小于93%

乙级 纯度不小于98%

2. 引用文件(略)

3. 要求

3.1 HMX即环四甲撑四硝胺,只使用 β -HMX,按照4.3.1款试验时甲级HMX的 β -HMX含量不得少于93%,乙级HMX则不少于98%。

3.2 黑索今(RDX)的含量 按照4.3.1款规定试验时甲级HMX的RDX含量不大于7%,乙级HMX的RDX含量不大于2%。

3.3 熔点 按照4.3.2款试验时HMX的熔点不低于 277°C 。

3.4 丙酮不溶物总量 按照4.3.3款规定试验时丙酮不溶物总量不大于0.05%。

3.5 无机不溶物 按4.3.4款试验时无机不溶物的含量不大于0.03%。

3.6 不溶颗粒 按照4.3.5款试验时在美国40号标准筛上不许残留不溶颗粒;在美国60号标准筛上残留的不溶颗粒数不得超过5个。

3.7 酸度 按照4.3.6款试验时酸度(以醋酸计)不得大于0.02%。

3.8 粒度 按照4.3.7款试验时HMX应符合下表所规定的粒度要求(见6.7条)。(见下页)

4. 质量保证条款

4.1 检验职责 除非合同或订单中另有规定,供方应负责实施本规格所定的全部检验要求。除非合同或订单中另有规定,供方可用适合于完成本规格检验要求的自备设施或

使用的美国 标准筛号	1类 HMX的 通过%	2类 HMX的 通过%	3类 HMX的 通过%	4类 HMX的 通过%	5类 HMX的 通过%	6类 HMX的 通过%
8				100		
12			不小于99	不小于85		不小于99
35				25±15		
50	90±5	100	40±15			不小于90
100	50±10		20±10	不大于15		65±15
120		不小于98				
200	20±5		10±10			90±15
325	8±5	不小于75			不小于98	15±10

任何其他设施，但政府不同意的除外。……

4.1.1 产品的提交（略）

4.2 检验条款

4.2.1 批的组成 一个大批应由同一制造厂根据同一规格，或同一规格修订本在一条连续生产线的操作下制得的一小批或一小批以上HMX组成。一次化学或物理操作制得的HMX量组成一小批。每个大批HMX应按标准 MIL-STD-105（视具体情况或按MIL-STD-1235）进行交验。批号编制原则及程序应符合标准MIL-STD-1168的规定。

4.2.2 检查 除去致命缺陷应100%检验外，以下各类缺陷的抽样方案和程序应按照国家标准MIL-STD-105执行。若采用承包者的抽样方案，应经政府批准，并至少要达到标准MIL-STD-105抽样方案对政府提供的保护程度。假如订购单位同意，也可按照MIL-STD-1235采用连续抽样方案。同样，根据订购单位的选择，表列各项特性的抽样方案

及可接收质量水平(AQL)也可选用: 每种严重缺陷的AQL选用0.40%, 而每种轻缺陷的AQL选用0.65% (规定作100%检验者除外)。

4.2.2.1 棉布袋 (见5.1)

缺陷分类	缺 陷	检验方法	代号	AQL%
致命缺陷	无规定			
严重缺陷				0.40
101	外来杂质	目检	01001	
102	布袋穿孔或撕裂	目检	01002	
轻缺陷	无规定			

4.2.2.2 聚乙烯袋 (见5.1.1.1项)

缺陷分类	缺 陷	检验方法	代号	AQL%
致命缺陷	无规定			
严重缺陷				0.40
101	顺整个接缝长度用手按压时接缝裂开	目检/手查	04001	
102	袋破损	目检	04002	
轻缺陷	无规定			

4.2.2.3 密封的橡胶袋或合适的防水材料袋(见5.1条)

缺陷分类	缺 陷	检验方法	代号	LAQ%
致命缺陷	无规定			
严重缺陷				0.65
101	袋口封合不当	目检/手查	02001	
102	最大毛重	称量	02002	
103	袋破损	目检	02003	
104	溶液漏加、溶剂量不足或溶液渗出	目检	02004	
轻缺陷	无规定			

4.2.2.4 密封筒 (见5.2条)

缺陷分类	缺 陷	检验方法	代号	AQL%
致命缺陷	无规定			
严重缺陷				0.40
101	密封不当	目检/手查	03001	
102	筒破损	目检	03002	
轻缺陷				0.65
201	标志遗漏、不正确 或不清楚	目检	03003	

4.2.3 抽样 从每一待试HMX小批中抽取大约300_g代表性试样。试样应按照标准MIL-STD-1235中的CSP-1方案, I级检验水平、AQL为4.0%抽取检验。如果有任 何一个试样不符合任何一项试验要求, 则试样所代表的小批应予拒收。此外, 从最后一个验收的小批至该不合格小批之间的全部小批, 均应按4.3条规定的方法进行试验。若这些 小批中有任何一个小批不符合任何一项检验要求, 则这个小批亦应拒收。另外, 当发现某一小批的任何一项不合格后, 承包者应恢复100%的检验, 直到根据 MIL-STD-1235 要求有“i”个连续小批被接收时为止。试验类别和代号列于下表。

HMX分析 (见3.1条)	严重缺陷	代号05001
RDX含量 (见3.2条)	严重缺陷	代号05001
熔点 (见3.3)	严重缺陷	代号07001
丙酮不溶物总量 (见3.4条)	严重缺陷	代号08001
不溶无机物 (见3.5条)	严重缺陷	代号09001
不溶颗粒 (见3.6条)	严重缺陷	代号10001
酸度 (见3.7条)	严重缺陷	代号11001
粒度 (见3.8条)	严重缺陷	代号12001

4.3 试验方法和步骤

4.3.1 HMX的纯度分析

4.3.1.1 用x-射线衍射法测定 α -HMX、 β -HMX和RDX含量

4.3.1.1.1 简述 α -HMX、RDX和 β -HMX的x-射线衍射图样表明对有 β -HMX存在的RDX和 α -HMX来说，其特征衍射在两个 θ 角分别为17.710度和25.10度处。RDX和 α -HMX的本底强度在2个 θ 角分别为16.90度和24.10度处测得，主要成分 β -HMX的含量用差减法确定。

4.3.1.1.2 仪器 飞利浦电子仪器x-射线衍射仪（或类似仪器），它配备着电压和电流稳定装置，闪烁检测器和铜靶管（注：x-射线衍射仪应按制造厂的说明书操作）。

4.3.1.1.2.1 仪器的最佳通用条件 x-射线管应能激发35kV和产生20mA阴极电流。使用的脉冲高度分析器必须能够让铜 K_{α} 辐射的脉冲通过。采用镍滤波片以除去铜 K_{β} 的辐射。在两种不同调定下研究分析五个标定标准来选择管电压和阴极电流。

4.3.1.1.3 标定曲线的制备

4.3.1.1.3.1 β -HMX、 α -HMX和RDX的纯化

4.3.1.1.3.1.1 β -HMX 从小批高纯度的HMX产品中抽取样品（约0.5磅*），将样品放入烧杯中，加入4份（按重量计）缓冲溶液，在90°C下加热2h。缓冲溶液为：6.0mL冰醋酸和13.6g醋酸钠稀释至1L（pH=4.6）后的溶液。用中等孔度坩埚过滤这样形成的浆状物，然后将滤出的

〔注〕1磅为0.454kg

HMX在100°C下干燥2h，再用200mL的1,2-二氯乙烷（EDC）洗涤干燥的HMX以除去残余的RDX。最后用50%丙酮水溶液洗涤HMX，并在100°C下干燥2h。

4.3.1.1.3.1.2 α -HMX 将4g纯 β -HMX加到80mL 70%（按重量计）硝酸中。然后加热至HMX溶解，再用滤纸过滤溶液并慢慢地冷却到30°C。1h后，用中等孔度坩埚过滤形成的浆状物。滤出的HMX用蒸馏水充分洗涤，在60°C真空干燥箱内干燥2h。

4.3.1.1.3.1.3 RDX 从一小批高纯度RDX中取100g样品，样品中加入4份（按重量计）缓冲溶液，一起在90°C下加热2h。缓冲溶液的制备方法如4.3.1.1.3.1.1中所述。用一个中等孔度坩埚过滤形成的浆状物，并在100°C下干燥RDX 2h。将1份（按重量计）RDX和1.5份（按体积计）二甲亚砜（DMSO）加热到92~96°C，此外，再逐渐加入1份DMSO，使所有RDX充分溶解。在92~96°C下煮解30min后，加蒸馏水直到溶液变成浑浊，再加热至溶液明净，然后将其快速冷却到室温并过滤。取少量滤渣，加以洗涤和干燥，并按4.3.1.1.3.1.3.1节中所述的EDC法进行纯度分析。上述步骤须重复进行，直到分析结果表明所得物十分纯净为止。最后再用50%丙酮水溶液洗涤RDX，并在100°C下干燥2h。

4.3.1.1.3.1.3.1 RDX的纯度分析

4.3.1.1.3.1.3.1.1 特殊试剂 特殊试剂应按下法制备：使1,2-二氯乙烷与HMX晶体在室温下接触搅拌4h就制得RDX溶液。HMX在室温（24°C）下的1,2-二氯乙烷中的溶解度是每100mL 1,2-二氯乙烷溶解0.02g。

4.3.1.1.3.1.2 步骤 RDX含量的测定方法如下：取1份按4.3.1.1.3.1.3 节方法制备的分析用样品，准确称出0.2g，放入125mL有玻璃塞的锥形烧瓶中，加入100 mL用HMX饱和的1,2-二氯乙烷，塞紧玻璃塞，并在肘节式振动机上震动1h。准确称量一个30mL多孔（细孔）烧结玻璃坩埚并将它放在吸滤瓶上。将吸滤瓶抽真空，使样品残余物从锥形烧瓶吸入坩埚。再用饱和的1,2-二氯乙烷冲洗锥形烧瓶，使其中物料冲入坩埚中过滤。坩埚中的残渣用二乙醚洗涤2次（每次100mL），在真空下抽干15min。使坩埚温度达到室温，并称量坩埚和不溶残渣重量。不溶残渣就是HMX。样品中的RDX的百分数按下式计算：

$$\frac{(W_s - W_i) \times 100}{W_s}$$

式中： W_s ——最初样品重（g）

W_i ——不溶残渣重（g）

4.3.1.1.3.2 标准混合样品的制备 标准混合样品必须经过充分混合。样品在肘节式振动机上应至少混合3h。制备5g下列配比样品时，须将 β -HMX、 α -HMX和RDX（用通过260号美国标准筛的纯品）放在250mL爱伦美氏烧瓶中混合：

β -HMX (%)	α -HMX (%)	RDX (%)
99.70	0.30	0.00
99.40	0.60	0.00
99.00	1.00	0.00
98.00	2.00	0.00
97.00	3.00	0.00

β -HMX (%)	α -HMX (%)	RDX (%)
96.00	4.00	0.00
95.00	5.00	0.00
99.00	0.00	1.00
98.00	0.00	2.00
97.00	0.00	3.00
96.00	0.00	4.00
95.00	0.00	5.00
94.00	0.00	6.00
93.00	0.00	7.00
92.00	0.00	8.00
91.00	0.00	9.00
90.00	0.00	10.00

4.3.1.1.3.3 强度的测定 2θ 角为 16.90 , 17.81, 24.10和25.10度处的强度按照4.3.1.1.4和4.3.1.1.5节所述方法测定。

4.3.1.1.3.4 标定曲线的绘制 分别在坐标纸上绘制标定曲线。

RDX—— 2θ 角在17.810度处的校正强度(每秒计数)与RDX含量(重量%)的关系曲线(实测曲线 I)

α -HMX—— 2θ 角在25.10度处的校正强度(每秒计数)与 α -HMX含量(重量%)的关系曲线(实测曲线 II)

在有RDX存在下测定 α -HMX用的校正曲线——画制25.10度处的校正强度(每秒计数)与RDX含量(重量%)的关系曲线(实测曲线 III), 这种用途样品中不含 α -HMX。

4.3.1.1.4 样品的制备

4.3.1.1.4.1 研碎样品，使其颗粒尺寸小于 $62\mu\text{m}$ 。HMX粒度要小到足以能够进行分析，因而需要在研钵中轻轻地压碎样品。重结晶的HMX需要在研钵中研磨，以减小颗粒尺寸。这可以在小研钵中以 0.1g 为1份，一份一份地研磨，从而安全地完成研磨工作。为了使槽式样品架装填适度，需要 0.4g 左右样品。

4.3.1.1.4.2 将样品压入样品架的槽内。铝制样品架（带沟槽那边向下）放在一个很平滑的表面（如抛光的不锈钢板）上，然后把样品放入样品架的样品槽内，用刮刀压紧。再加入添加的粉状样品，并把不锈钢板盖在样品槽上，用手施加压力（ $50\sim 100$ 磅就够了）。取下装有样品的样品架，检查样品架带沟槽那边样品表面。样品表面必须没有任何空穴、裂缝等。除去样品架上松散的炸药。样品架在放入衍射仪以前，其带沟槽那一面必须完全没有样品颗粒。

4.3.1.1.5 样品的分析

4.3.1.1.5.1 强度的测定 取去衍射仪上的防护罩（不做强度测量时，窗口必须始终关闭着），插入样品。样品架上的沟槽必须与测角器旋转轴上的沟槽密切配合。样品架的后面必须平贴着样品台。重新放上防护罩，放置时要小心，不要使样品移位。当电子操纵盘已准备就绪，就把拨动开关拨到上面的位置。把衍射仪调节到 2θ 角为 16.900° 。打开x射线管座上的窗口，并尽可能开到最大。30s后，将拨动开关拨到扫描位置，以便把速率计计数管的显示值记录打印下来。然后将测角器重新调整到 2θ 角为 17.810° ，再重复上述步骤。再调整 2θ 角为 24.100° ，并重复上述步骤。重新调

整 2θ 角为 25.100° 度，重复上述步骤。其后，关闭x射线管座上的窗口。当没有另外样品需要分析时，将拨动开关拨到下面位置，关闭电子操纵盘。

4.3.1.1.5.2 数据处理 记录的计数($\times 10^{-1}$)是在相应的 2θ 角度下打印出来的100s内的累计数。将打印出来的数据的小数点位置向左移一位就得到代表性的每秒计数(cps)。从 2θ 角度为 17.810° 度的每秒计数减去 2θ 角度为 16.900° 度的每秒计数，就得到和RDX含量(百分数)有关的强度值(cps值)。根据得到的这个cps值，从曲线(RDX标准曲线)上就可读出RDX的含量。从 2θ 角度为 25.10° 度时取得的cps值中减去在 2θ 角度为 24.10° 度时的cps值，所得的这个强度值(cps)与 α -HMX的含量有关；如果RDX含量大于1%，可以从曲线Ⅱ对应RDX的含量百分数得出cps读数，即求得所需校正值，再从前述cps值中减去校正值。然后由曲线Ⅱ读出与该强度(校正过的或未校正过的cps值)对应的 α -HMX含量百分数。

4.3.1.2 代用法 用EDC法分析RDX。

4.3.1.2.1 特殊试剂 特殊试剂按4.3.1.3.1.3.1.1小节所述制备。

4.3.1.2.2 步骤 RDX含量应按下法测定：准确称取0.2g干燥的试样，放入125mL带玻璃塞的锥形烧瓶中。然后按4.3.1.1.3.1.3.1.2小节所述的步骤进行测定。

4.3.2 熔点

4.3.2.1 仪器 使用费歇尔-约翰(Fischer-Johns)热态熔点仪测定熔点。

4.3.2.2 步骤 将仪器插头插入适当的电源插座

上，拨动开关拨到“接通”位置，让电流能够通到照明灯和加热器。调节放大镜，使载物台得到清楚视野点。然后取一份样品放在玛瑙小研钵中研碎，取少量（约0.05g）研细的样品放在两片干净的直径为18mm玻璃盖片之间，两片盖片应轻轻地但牢固地压合在一起，并放在载物台的圆形凹槽内，接通加热器使其加热，加热速率在达到离熔点 15°C 以前，可以很快，但到达距熔点 15°C 以后为每分钟升高约 1°C ，当样品开始熔化，看温度计并记录温度读数作为熔点。

4.3.3 丙酮不溶物测定

准确称取约10g HMX干试样，放入600mL烧杯中并加入400mL丙酮，用表面玻璃盖好烧杯，放在蒸汽浴上加热直到HMX溶解。然后将丙酮溶液通过已称重的过滤坩埚（该滤坩埚事先用丙酮洗涤、灼烧和称重）过滤。将所有不溶物倒入坩埚中时必须十分仔细。残渣用丙酮洗涤三次并进行抽吸，直到辨别不出丙酮气味为止。将坩埚放入烘箱，在 $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下烘干30min，然后放入保干器中冷却并称重。按增加的重量计算干试样中丙酮不溶物的百分含量。

4.3.4 不溶无机物的测定

将坩埚中按4.3.3款方法得到的残渣进行灼烧，然后放在保干器中冷却并重新称重，超出坩埚原来重量的那一部分重量即为干试样中不溶无机物的百分含量。

4.3.5 不溶颗粒数的测定

准确称取约50g HMX试样，倒入索格利特（soxhlet）萃取器的套管中，放入索格利特萃取器或其它合适的提取器内，往烧瓶中加入足够量的丙酮，将试样放在蒸汽浴上萃

取，直到全部HMX溶解为止。套筒中所有剩余不溶物应倒入符合RR-S-366规格要求的60号美国标准筛上过筛，并对颗粒进行计数和检查。再将颗粒扫入40号美国标准筛，对任何通不过而留下的颗粒进行计数和检查。

4.3.6 酸度的测定

准确称取约10g HMX试样，放入800mL烧杯中，加入500mL丙酮，将烧杯及其内容物放在蒸汽浴上加热，直到HMX完全溶解。再加入100mL蒸馏水，待混合液冷却后，用酚酞或甲基红作指示剂，用0.05mol的氢氧化钠滴定。同时进行空白试验，根据试剂的酸度对样品滴定的结果进行修正。酸度（按干试样以醋酸的百分含量计算）的计算方法如下：

$$\text{酸度}(\%)(\text{以醋酸计}) = \frac{6.0(V-v)N}{W}$$

式中：V——试样消耗的氢氧化钠溶液数（mL）

v——空白测定中消耗的氢氧化钠溶液数（mL）

N——氢氧化钠溶液的摩尔浓度

W——干试样的重量（g）

4.3.7 粒度的测定

粒度测定应按下述步骤进行。

4.3.7.1 分析用样品的准备 将干样品（约55g）放在一张8.5×11英寸*的称量用蜡光纸上，摇晃试样使其充分搅匀（最少摇晃20次），按标准四分法称取样品2g，称量准确度达到mg，再重复上述操作，称取2g备用样品。代表性

〔注〕1英寸=0.0254m

样品可用一种接地金属制分样器（格槽取样机）来抽取。

4.3.7.2 洗涤溶液的准备 洗涤溶液采用被 HMX 饱和（在室温下）的乙醇溶液。

4.3.7.3 仪器 机械洗筛机应按规定的装置图安装。

4.3.7.3.1 机械洗筛机和加压槽的操作 将洗涤溶液通过注液漏斗注入加压槽，注入溶液后关闭加压槽阀门。为了对槽子加压，使用一台可控式给气（空气）装置，调节该装置，使其达到1.5磅/平方英寸*。槽内的压力不得超过1.5磅/平方英寸，槽子在分析开始以前至少有2/3充满洗涤液。然后打开加压槽的底部排泄开关，使洗涤液通过喷头喷出。洗涤液通过喷头的喷出量应调节为150mL/min，筛子的转速约为20转/min，这是利用通过压气机的压力调节阀门来调节供给压气机的气体量，从而使转速保持在上述范围内。

4.3.7.4 步骤 在分析天秤上称量每个筛子（筛子事先用水和丙酮洗净并干燥），称量准确度达到mg。按照筛孔尺寸由大到小把筛子装配成套，并将其放在转动式筛架上。调节下面的喷头使其距上部筛子表面的距离在1英寸左右。用洗涤瓶中的洗液润湿上部筛子。将2g样品放入筛中，然后依次喷洗每个筛子，由最粗到最细，每个喷洗2min，每个筛子的各侧面一定要用洗瓶中洗液仔细冲洗掉。喷洗样品时，要检查筛子，以便确定是否有液体堵塞现象。液体堵塞现象可籍提起筛网，消除筛子间的液封以达到之。最后用空气烘干筛子，直到辨别不出乙醇气味为止。然后再将盛有HMX的筛子在50°C的烘箱中干燥30min，再冷却并称重

* [注] 1磅/平方英寸 = 6895Pa

(准确度达到mg)。记下每个筛上的剩留HMX重量，筛下HMX重量由差减法计算。必要时，将筛下颗粒收集到烧结坩埚内，以便使用适合于这种尺寸的某种分粒器来分析。每种筛号范围内的筛剩百分数（从筛下HMX开始），用样品重量除之并乘100得到每个筛号范围的百分数。

4.3.7.5 代用法

4.3.7.5.1 步骤 将准确称量过的约50g干试样放入600mL烧杯中，烧杯内盛有2%的适用湿润剂约300mL，如二辛基琥珀磺酸钠溶液（见6.2条）。然后使用一个装有橡皮帚的玻璃搅拌棒将混合物搅拌几分钟，使试样完全润湿并尽可能把所有团块打碎。在自来水压力下，用喷嘴（见6.3条）将此混合物全部冲入一套符合RR-S-366规格要求的8英寸美国标准筛的最上层筛中。筛子系按孔眼由大到小装配成套的，最大的筛孔放在顶上面。这种筛选装置应安装在水龙头和下水道附近，必须采取措施防止把炸药排入下水道。喷水的压力应调整到使水从2~3英寸高处与筛网大致成垂直角度喷洗试样时，喷水有可能来回洗涤样品，而不使任何炸药溅到筛子外面去。喷水应在筛网上来回移动，其速度为每秒横扫筛子直径1~2次。用橡皮帚在顶层筛上把湿润的团块轻轻地弄开，并用喷水来回冲洗筛上物，直到团块全部散开，筛上只留下个别比筛孔大的晶粒为止。橡皮帚仅用于弄开最高层筛上的团块。然后将顶层筛子移开，并往第二层筛子上的试样中加入几滴10%湿润剂溶液，再按上述方法喷水冲洗5min或一直洗到所有剩留在筛上的炸药晶体颗粒数量不变为止。其后每层筛子都重复上述步骤。全部洗完后，将留在每个筛上的剩余物分别移入各400mL烧杯中，其方法如下：

将筛网保持几乎垂直的位置，用喷头中适度的喷水从筛网上部开始，轻轻地来回喷洗，并随着晶体的往下移动慢慢向下冲洗，把筛网上的剩余晶体冲到筛网的下部。当剩余晶体集中到筛网下部时，就可以用洗瓶中的水很容易地把它冲洗到烧杯中。每一个烧杯中炸药应全数移入各个预先称量过的中等孔度的烧结玻璃过滤坩埚中。在转移炸药过程中应对坩埚加以吸滤。坩埚及其中炸药在转移完毕后还需吸滤 2min 左右。然后停止吸滤并往坩埚内的炸药中加入 15mL 无水甲醇，使无水甲醇和炸药保持接触约 5s，而后将甲醇抽吸除去。按上述方法用无水甲醇把坩埚中的炸药再洗涤一次。然后再吸滤坩埚及其中炸药直到无甲醇的气味为止，将坩埚和内含物放在 $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 15min 后取出，放在保干器内冷却后称重，测出每个筛上残留物的重量，并以 HMX 试样的干量为基础来计算通过每个筛子的百分率。

5. 交货准备

5.1 保存和包装

5.1.1 甲级包装 除订购单位另有规定外，HMX 中必须加入不少于 10%（重量计）的异丙醇水溶液，以彻底混合成浆状物或膏状物。异丙醇水溶液的配比为：异丙醇含量（重量计）为 40%，水为 60%。将这种湿润状态下的 HMX 装入 5.1.1.2 项规定的布袋中，每袋 HMX 干重不超过 50 磅。布袋放入橡胶袋、涂有橡胶的布袋或按 5.1.1.1 项叙述的双层聚乙烯袋（一层套在另一层）中。装入每一橡胶袋、橡胶布袋或聚乙烯袋中的布袋数量不得超过 6 个。内部和外面口袋都需用非金属带或绳扎紧，而两层聚乙烯袋则需分别扎牢。捆扎时必须将外面口袋的上部收拢并形成鹅颈型。

5.1.1.1 除封口不采用热封外，聚乙烯袋应符合规格PPP-B-26中Ⅰ型、Ⅰ式的要求。袋子的尺寸应足够大，以防止放入筒中和装袋时袋子撑坏。其长度能够把袋口聚拢并叠成鹅颈型扎紧即可。袋子接缝应符合接缝强度试验要求，其AQL值选用0.65%。接缝可以用拉开袋子接缝两面并用手沿接缝的整个长度按压来检查，在这种情况下，接缝任何一点产生裂口，就应拒收。

5.1.1.2 布袋 盛装50磅HMX用的布袋是用符合规格CCC-C-461的VI型斜纹棉织物制成。棉布应为白色，未上浆，或未增白，布袋尺寸建议采用宽19英寸、高29英寸。捆扎用带子可缝在袋子上，本色双纬帆布每平方码*重量不小于12盎司*者，可用来代替上述白色斜纹棉布缝制袋子。

5.2 装箱

5.2.1 甲级 大袋（装有结晶HMX干量不超过300磅）装入符合联邦法规（49CFR100-199）运输部规格（5或5B）的筒中。

5.2.2 丙级 除使用符合运输部规格21C的纤维板圆筒外，其它与甲级包装要求相同。

5.3 标志 包装筒应按联邦法规49CFR100-199的要求作标志。此外，还应按照标准MIL-STD-129作运输标志。每个包装筒要清楚地标上HMX的批号和净重。当每一包装筒所装的HMX属于一个以上的批号时，标签上要标明全部批号，筒内的每个小袋上都应清楚而牢固地标明内装物的批号。

6. 备注

〔注〕1码=0.9144m 1盎司=28.35g

6.1 订货资料 购货文件应注明:

- a. 本规格的名称、编号和制订日期。
- b. 需要的HMX的等级和类别。
- c. 验收说明书; 每批都需按军用标准MIL-STD-1171编制验收说明书。

6.2 二辛基琥珀磺酸钠为市场上能买到的操作试验(OT)用湿润剂。

6.3 可用古氏坩埚做喷头(认为有75个直径约为0.07cm小孔的4号库尔斯(Coors)瓷坩埚适合作喷头使用)。坩埚插入装有一小段玻璃管的8号单孔橡胶塞上。玻璃管上又连接着一根内径约为1cm的橡胶软管。软管不连接坩埚的一段连接在水龙头上,因而在软管另一端的古氏坩埚就成为喷头了。

6.4 六氯丁二烯和四氯乙烯在依斯特门科达克(Eastman Kodak)公司可以买到。

6.5 防水材料 下述材料性能可靠,斯科茨帕克(Scotchpak)商标的防水材料454×48,厚0.0045英寸;或斯科茨帕克商标的隔层材料140A22,厚0.0140英寸。

6.6 “x光衍射法测定有 β -HMX存在下的 α -HMX和RDX”,田纳西州金斯波特市霍斯顿(Holston)国防公司1965年11月出版,系列A,管理号20-p-28。

6.7 按照国防标准化手册4120.3-M中4-222节的分类规定,对本规格中下列编号作如下修改: MIL-H-45444A(ord)中采用的“Ⅰ和Ⅱ级”以及“a, b, c, d, e和f类”分别为“甲级和乙级”以及“1, 2, 3, 4, 5, 6类”。

6.8 γ -HMX γ -HMX的制备方法是:在500mL爱

伦美氏烧瓶中将1.0g HMX溶于280mL 50%醋酸中，溶解时用接地的加热板加热。任何晶型HMX都可使用。若用的是 β -HMX，它必须研碎，以便能够很快地溶解。当完全变成溶液时，将烧瓶放入冰水浴中冷却，同时不断搅拌。必须在3~4min将温度降低到20°C，尽可能毫不延迟地进行过滤，随即干燥结晶。用上述方法制得的 γ -HMX晶体呈板状，其感度大约为20cm。

3-3-2 修改1

本修改件是1974年2月28日制定的军用规格 MIL-H-45444B (PA) 的一个组成部分，本件业经批准，供国防部所属各部局使用。

4.2.3 款，第二句：“……4.0%抽取检验，”之后加上“视具体情况也可采用MIL-STD-105作为代替，参阅4.2.1款”。

6.7条，将第一句中“4-222节”改为“5-222.3节”。

3-3-3 修改2

本修改作为军用规格MIL-H-45444B (PA) (1974年2月28日版本)的一部分。

4.2.2 款全部删去，以如下内容代替：

“4.2.2检查：下列各类缺陷的取样方案和程序应符合MIL-STD-105 (ABC-STD-105) 的规定，但致命缺陷的检验仍应100%地进行。如采用承包者的抽样方案，则应取得政府的同意，同时对政府提供的保护程度应至少不低于MIL-STD-105的取样方案。如取得采购单位的同意，也可按MIL-STD-1235采用连续抽样方案。此外，根据采购单位的意愿，表列各项缺陷的取样方案和可接收质量水平AQL可

生产批检验
缺陷分类和试验

章款号	名 称	页 次	图 号	
4.2.2.1	布袋	第1页 (共1页)	所属组件号	
缺陷类别	检查或试验项目	抽验数	AQL 检验要求 或100% 章款号	参考段落及 检 验 方 法
致命缺陷	无规定			
严重缺陷				
101	外来物质		0.40% —	目检
102	布袋穿孔或撕裂		0.40% 5.1条	目检
103	没有捆扎或捆扎不适当		0.40% 5.1条	目检
轻缺陷	无规定			

生产批检验
缺陷分类和试验

章款号	名 称	页 次	图 号	
4.2.2.2	密封橡胶袋	第1页（共1页）	所属组件号	
缺陷类别	检查或试验项目	抽验数	AQL 检查要求 或100% 章款号	参考段落及 检验方法
致命缺陷	无规定			
严重缺陷				
101	袋口封合不当		0.65% 5.1条	目检/手检
102	袋损坏		0.65% 5.1条	目检
103	异丙醇水溶液量不足		0.65% 5.1条	目检
104	异丙醇水溶液中异丙醇量不足		0.65% 5.1条	液体比重计
105	净重		0.65% 5.1条	称重
轻缺陷	无规定			

采用：每种严重缺陷的AQL采用0.40%，每种轻缺陷采用0.65%，但规定的作100%检验除外。”

生产批检验 缺陷分类和试验

章款号	名 称	页 次	图 号		
4.3.2.3	聚乙烯袋	第1页（共1页）	所属组件号		
缺陷类别	检查或检验项目	抽验数	AQL 或100%	检查要求 章款号	参考段落及 检验方法
致命缺陷	无规定				
严重缺陷					
101	用手沿着整个接缝 长度施加压力时接缝裂开		0.65%	5.1条	目检/手查
102	袋损坏		0.65%	5.1条	目检

生产批检验 缺陷分类和试验

章款号	名 称	页 次	图 号		
4.2.2.4	捆扎的聚乙烯袋	第1页（共1页）	所属组件号		
缺陷类别	检查或试验项目	抽检数	AQL 或100%	检验要求 章款号	参考段落及 检查方法
致命缺陷	无规定				
严重缺陷					
101	袋口闭合不当		0.65%	5.1条	目检
102	袋损坏		0.65%	5.1条	目检
103	溶液数量不足		0.65%	5.1条	目检
104	溶液中异丙醇数量不足		0.65%	5.1条	液体比重计
105	净重		0.65%	5.2条	目检
轻缺陷	无规定				

生产批检验 缺陷分类和试验

章款号	名 称	页 次	图 号	
4.2.2.5	密封筒	第1页（共1页）	所属组件号	
缺陷类别	检查或试验项目	抽检数	AQL 检验要求 或100% 章款号	参考段落及 检查方法
致命缺陷	无规定			
严重缺陷				
101	密封不当		0.65% 5.2条	目检/手查
102	筒损坏		0.65% 5.2条	目检
103	异丙醇溶液从筒中漏出		0.65% 5.2条	目检
轻缺陷				
201	标志遗漏、不正确 或模糊不清		0.65% 5.3条	目检

4.2.3 款, 第2句:

在“……AQL4.0%抽取检验。”之后, 加“参见4.2.1款, 根据具体情况, 可使用该款中阐述的MIL-STD-105方案, 以代替本款所述方案。”

第5章, 整章删去, 以如下内容代替:

“5. 交货准备

5.1 保存和包装

5.1.1 甲级包装 除订购单位另有规定外, HMX 中必须加入不少于10% (重量计) 的异丙醇水溶液, 彻底混合成浆状或泥块状。异丙醇水溶液的配比为40%的异丙醇和60%的水 (重量计)。湿HMX装入符合5.1.1.2项规定的布袋中, 每袋装入量不超过50磅 (干量计)。装满的布袋放入橡胶袋、涂胶布袋或两层聚乙烯袋中。聚乙烯袋规格在

5.1.1.1项中说明，它们是将一个套在另一个上面形成双层的。内里和外部口袋都要用非金属的带子或绳索捆紧，而两层聚乙烯袋是分别捆扎的。在捆扎时，外面口袋的端都要拢成一个鹅颈状。

5.1.1.1 聚乙烯袋要符合规格PPP-B-26，Ⅱ型Ⅰ式的要求，但是封口不采用热封。袋子的尺寸应足够大，以防止放入圆筒和装袋时袋子撑裂。袋子的长度也应足够，以便在捆扎时能把口部拢在一起聚成一个鹅颈状。袋子的接缝应满足接缝强度试验的要求，试验强度为聚乙烯涂膜破坏强度的50%时，其AQL值选用0.65%，此外还应展开接缝两面，并沿着整个接缝长度用手按压以进行检查。用这种方法试验时，如接缝任一点发生破裂，就要拒收。

5.1.1.2 布袋要用不上浆、不增白的斜纹棉布制成，棉布应符合规格CCC-C-481的一般要求和以下的具体要求。

纱	粗梳纱
纱股	经纱12/1 纬纱18/1
重量	7.2±0.5盎司/平方码（本色布）
每英寸纱数（最少）	经纱78 纬纱47
编织	3×1斜纹

袋子尺寸建议采用宽19英寸、高29英寸。捆扎的带子可以缝在袋子上。另外，袋子也可用本色双纬帆布（重量为每平方码不少于12盎司）来制作。

5.2 装箱

5.2.1 甲级 外袋（装有结晶HMX干量最多不超过

300磅)必须装入包装筒中,包装筒要符合联邦法规 条例49 CFR100-199中运输部规格5或5B的要求。

5.2.2.2级 外袋(装有结晶HMX干量最多不超过225磅)必须装入包装筒中,包装筒要符合运输部规格21C的要求。

5.3 标志 包装筒要按联邦法规条例 49CFR100-199的要求打标志。此外,还要根据标准MIL-STD-129做运输标志。每一包装筒要清楚地标明所装产品的批号和净重。当筒内装的HMX属于1个以上的批号时,标签上应标明所有各批的批号,而里面的每个小袋子上则应清楚和牢固地标明所装批的批号。”

第6、7条,第1句:

删去“第4-222节”,代之以“第5-222.3节”。“本修改件页边的星号标记表示该处对上次的修改作了变动(增加、修改、修正、删节)。这样做仅仅是为了方便,对于任何不准确的地方,政府不负担任何责任。提请投标者和承包者注意,应根据本文件的全部内容来衡量其要求,而不要考虑这些页边的符号和它与上次修改的关系。”

3-3-4 修改3

本修改件作为军用规格MIL-H-45444B(1974年2月28日)的组成部分。

2.2条第2句末尾后增加上如下内容:

3 “美国材料试验学会(ASTM)

ASTM标准D882-塑料薄膜拉伸性能

(需要复制件时,请将索取单寄往美国材料试验学会,地址:19103宾夕法尼亚州,费城雷斯街1916号)”

4.2.2款, 全部删去并代之以:

* “4.2.2检查 除了致命缺陷应100%检验外, 以下各类缺陷的抽样方案和步骤应按 MIL-STD-105 (ABC-STD-105) 规定执行。如果采用承包者的抽样方案, 须经政府批准, 且至少应达到MIL-STD-105抽样方案所给予政府的保护程度。若采购单位同意, 也可使用符合 MIL-STD-1235的连续抽样方案。”

原来的款项“4.2.2.1, 4.2.2.2, 4.2.2.3, 4.2.2.4和4.2.2.5全部删去并用下面的款项“4.2.2.1, 4.2.2.2, 4.2.2.3, 4.2.2.4, 4.2.2.5和4.2.2.6”代替。

缺陷类别和试验

章款号	名 称	页 次	图 号
4.2.2.1	布袋	第1页 (共1页)	所属组件号
缺陷类别	检查或试验	抽样量 AQL 技术要求 或100% 章款号	参考段落及 检验方法
致命缺陷	无规定		
严重缺陷			
101	外来杂质	0.40% —	目检
102	布袋穿孔或撕破	0.40% 5.1条	目检
103	没有捆扎或捆扎不当	0.40% 5.1条	目检
轻缺陷	无规定		

用1977年7月颁发的DRDAR-QA160表格代替已作废的1974年2月颁发的SARPA-QA2667表格。

缺陷类别和试验

章款号	名 称	页 次	图 号
4.2.2.2	密封橡胶袋	第1页 (共1页)	所属组件号
缺陷类别	检查或试验 抽样量 AQL 技术要求	或100% 章款号	参考段落及 检验方法
致命缺陷	无规定		
严重缺陷			
101	袋口封合不当	0.65% 5.1条	目检/手查
102	袋子破损	0.65% 5.1条	目检
103	溶液量不足	0.65% 5.1条	见注
104	溶液中醇量不足	0.65% 5.1条	见注
105	净重	0.65% 5.2条	见注
轻缺陷	无规定		
备注	由承包者按照要求使用可靠的方法完成检验		

用1977年7月颁发的DRDAR-QA160表格代替已作废的1974年2月颁发的SARPA-QA2507表格。

缺陷的类别和试验

章款号	名 称	页 次	图 号
4.2.2.3	聚乙烯袋	第1页 (共1页)	所属组件号
缺陷类别	检查或试验 抽样量 AQL 技术要求	或100% 章款号	参考段落的 检验方法
致命缺陷	无规定		
严重缺陷			
101	顺整个接缝长度用手按压时接缝开裂	0.65% 5.1条	目检/手查
102	袋子破损	0.65% 5.1条	目检
轻缺陷	无规定		

用1977年7月颁发的DRDAR-QA160表格代替已作废的1974年2月颁发的SARPA-QA2567表格。

缺陷的类别和试验

章款号	名 称	页 次	图 号
4.2.2.4	捆扎好的聚乙烯袋	第1页(共1页)	所属组件号
缺陷类别	检查或试验 抽样量	AQL 技术要求 或100% 章款号	参考段落及 检验方法
致命缺陷	无规定		
严重缺陷			
101	袋子封合不当	0.65% 5.1条	目检
102	袋子破损	0.65% 5.1条	目检
103	溶液不足	0.65% 5.1件	见注
104	溶液中醇量不足	0.65% 5.1条	见注
105	净重	0.65% 5.2条	见注
轻缺陷	无规定		
备注	由承包者按照要求使用可靠的方法完成检验		

用1977年7月颁布的DRDAR-QA160表格代替已作废的1974年2月颁发的SARPA-QA2567表格。

缺陷的类别和试验

章款号	名 称	页 次	图 号
4.2.2.5	闭合前的带盖和压紧环的筒	第1页(共1页)	所属组件号
缺陷类别	检查或试验 抽样量	AQL 技术要求 或100% 章款号	参考段落及 检验方法
致命缺陷	无规定		
严重缺陷			
101	顶部凸边弯曲、变形 或有切口	0.65% 5.2条	目检
102	底部凸边压扁(环	0.65% 5.2条	目检

续 表

章款号	名 称	页 次	图 号
	形槽闭合或部分闭合)或变形		
103	筒身鼓起、有切口或凹陷	0.65%	5.2条 目检
104	盖的密封垫泄漏或破坏	0.65%	5.2条 目检
105	盖子在装密封垫处或 四周边缘弯曲、起折纹或变形	0.65%	5.2条 目检
106	压紧环损坏妨碍闭合	0.65%	5.2条 目检/手查
轻缺陷			
201	筒体外表面严重划伤或 金属被擦伤穿透镀锌层	0.65%	5.2条 目检
202	筒的凸边或盖有刻痕或 凹陷,但不影响性能	0.65%	5.2条 目检
203	压紧环弯曲或弯形	0.65%	5.2条 目检

用1977年7月颁发的DRDAR-QA160表格代替已作废的
1974年2月颁发的SARPA-QA2567表格。

缺陷类别和试验

章款号	名 称	页 次	图 号
4.2.2.6	密封的筒	第1页(共1页)	所属组件号
缺陷类别	检查或试验 抽样量	AQL 技术要求 或100% 章款号	参考段落及 检验方法
致命缺陷	无规定		
严重缺陷			
101	醇溶液从筒中漏出	0.65%	5.2条 目检/手查
102	盖子或锁紧带安装不当	0.65%	5.2条 目检
103	漏封或密封不当	0.65%	5.2条 目检
轻缺陷			
201	标志遗漏、不正确或不清楚	0.65%	5.3条 目检

用1977年7月颁发的DRDAR-QA160表格代替已作废的1974年2月颁发的SARPA-QA2567表格。

4.2.3 款第2句后增加：“参见4.2.1款，根据具体情况，可使用标准MIL-STD-105作为代替方案”。

第5章全部删去并代之以：

* “5 包装

5.1 保存和包装

5.1.1 甲级和乙级

除采购单位另有规定外，HMX的保存和包装方法如下：将干重不超过50磅的湿HMX装入5.1.1.2项叙述的布袋内，装满HMX的布袋应放入橡胶袋、上胶布袋或5.1.1.1项所述的两个套在一起的聚乙烯袋中。如有必要，外袋中应装入足够的水和异丙醇溶液，使此溶液（由40%异丙醇和60%水配制成的水溶液）至少为外袋所装物重量的10%。内袋和外袋都需用非金属带或绳子扎紧，而两层聚乙烯袋则需分别扎牢，当捆扎时，外袋上部必须收拢并形成鹅颈型。

5.1.1.1 聚乙烯袋应符合规格PPP-B-26中的Ⅱ型I式的要求，但是封口不采用热封。袋子尺寸：平直宽度约为31英寸，长约55英寸。袋子的接缝应满足接缝强度试验要求，试验强度为聚乙烯薄膜抗断强度的50%时，可接收的质量水平（AQL）为0.65%。接缝强度试验应按ASTM的D882的方法A进行，试样宽为1英寸。此外，还应展开袋子接缝两面，并沿着接缝全长用手按压以检查接缝。用这种方法试验时，如接缝有任何一处裂开，就不接收。

5.1.1.2 布袋应采用不上浆和不增白的白斜纹棉布制成，棉布应符合规格CCC-C-461的一般要求和下述各项具

体要求:

纱	粗梳纱
纱股	经纱12/1 纬纱18/1
重量	7.2±0.5盎司/平方码(本色布)
每英寸纱数(最少)	经纱73 纬纱47
抗断强度(最少)	经纱170 纬纱70
编织	3×1斜纹

袋子的尺寸建议采用:宽为19英寸,捆带可以缝在布袋上。此外,袋子也用本色双纬棉帆布(重量为每平方码不小于12盎司)来制造。

5.2 装箱

5.2.1 甲级

把按照5.1条的要求包装好的结晶HMX装入已放在筒内的外包装袋中,装入的HMX量最多为300磅(干重)。所用的筒应符合联邦法规汇编49CFR100-199条运输部规格5或5B的要求。

5.2.2 乙级

将按照5.1条的要求包装好的结晶HMX装入纤维板筒(毛重约300磅*)中,装入HMX的干重最多为225磅。所用的筒应符合运输部规格21C和下述要求。筒的内部尺寸是:直径约18.5英寸,高约26英寸。它有一个带橡皮密封圈的用

* 1磅=0.454kg

24号钢做的盖子和压紧密封环的杠杆式锁紧带，筒底至少应有2英寸高的宽凸边。全部金属件都必须热浸镀锌，而凸边应焊接而成。底部凸边应用0.028英寸厚钢材制造。顶部凸边应用0.75英寸厚钢材制造。筒身应用热熔性或热塑性胶粘带缠绕，缝隙用热密封带复盖。筒底和筒身的内表面应有一层0.02英寸厚的聚乙烯衬里。底部折边外应堵严。经过最后加工并密闭后的筒应当不渗漏，宜于盛装液体。

5.3 标志

包装筒应接联邦法规汇编49CFR100-199的要求作标志。此外，还应按照标准MIL-STD-129作运输标志。每个包装筒应当清楚地标明内容物的批号和净重。当筒内装的HMX不是属于一个批号时，标签上应标明所有各批的批号，而筒内每个小袋都应清楚而牢固地标明内装物的批号。”

6.7条，第1句中的“4-2.2.2”删去，并用“5-2.2.3”代替。

参 考 文 献

1. MIL-H-45444B 1974-02-27代替MIL-H-45444A 1961-04-24, 军用规格 HMX。兵器工业部标准化研究所，1982
2. MIL-H-45444B 修改1 1975-07-15，军用规格 HMX。兵器工业标准化研究所，1982
3. MIL-H-45444B 修改2 1977-07-12 代替修改1 1975-07-15，军用规格 HMX。兵器工业部标准化研究所，1982
4. MIL-H-45444B 修改3 1978-05-01 代替修改2 1977-07-12，军用规格HMX。兵器工业部标准化研究所，1984

第四章 HMX的制备

HMX是国外现用炸药中能量最高、爆轰性能最好、热安定性兼优的单质炸药，在火炸药领域居重要地位。在需要高能炸药的兵器中，其应用有不断扩大的趋势。但由于产率低，成本高，为RDX的5~6倍，严重妨碍了它的应用。因此，以提高产率、降低成本为核心的各种制备方法的研究是当今世界炸药领域一个非常重要的急待解决的难题，受到各国的极大重视^{〔1-56〕}。

4-1 制备方法的发展和沿革

HMX是RDX的同系物，早在1941年，加拿大W·E·贝克曼等人在用醋酐法制备RDX中分离出HMX^{〔57〕}，其结构被G·F·赖特等人证实^{〔58〕}。1942年F·C·威特莫尔和1943年W·E·贝克曼提出了制备HMX的研究报告^{〔59, 60〕}。此后其它国家也进行了一些研究。但在40年代，HMX仅作为RDX中的无害杂质而存在，并未引起人们的足够重视。直到50年代，才开始将HMX作为一种单质炸药进行研究^{〔61〕}，改变了它作为RDX生产中副产物的地位。50年代到60年代，HMX制备工艺是在醋酐法（国外称贝克曼法）的基础上进行的，直到60年代以后还在研究这种方法。该方法包括一步法、二步法、综合法等。研究的主要国家有：美国、原

苏联、法国、中国、日本、匈牙利、比利时等。美国对醋酐法生产工艺进行了深入的研究，取得了重大进展和效果。完成了以下6项技术改进：（1）使用粗醋酐代替精醋酐；（2）减少醋酐用量；（3）减少硝酸铵用量；（4）取消第一段成熟期；（5）补加乌洛托品；（6）废酸循环利用。仅采用粗醋酐和减少醋酐与硝酸铵用量三项改进即可使生产成本降低30%以上。如果继续研究改进，预期HMX生产成本还可下降^{〔88〕}。

当前世界各国采用醋酐法生产HMX，有的国家已具有一定规模的生产能力。例如，美国霍斯顿陆军弹药厂采用醋酐法生产，得到RDX和HMX两种产品。该厂有10条生产线，全动员时每年能生产炸药 2.65×10^5 千磅（约12万t），其中HMX 1.5×10^4 千磅（约6.8千t），RDX 2.5×10^5 千磅（约11.3万t）。HMX与RDX的生产比率约为6:100。但实际产量小，仅以约8%的设计能力生产，每年生产HMX约545t，RDX9,080t，共约9,625t，比一条生产线的全生产能力还小。表4-1列出了美国1967年~70年代末HMX的年产量。由表可见，年产量变化较大，70年代末高达545t，1975和1978年低到10t，最高年产量约是最低年产量的54倍。1967~1977年间，美国HMX〔（Ⅰ）级〕的总产量为1,656t^{〔88〕}。

将HMX加入混合炸药、发射药和推进剂中以提高能量，是火炸药研究与发展工作中的一个重大趋势。在石油和天然气开采的深井爆破工程中，高温安定的HMX也获得了应用。但是，现采用的醋酐法存在着对反应条件的变化敏感、与RDX共生、产率低、成本高等问题，就美国而言，

表4-1 美国1967年~70年代末HMX的年产量

年份	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973
t**	237	60	188	215	271	311	297

年份	1974	1975	1976	1977	70年代末*
t**	41	10	10	15	545

* 由生产能力的8%换算而来

** 由千磅换算为t

产率约为58%，成本每t高达2300多美元，大大限制了HMX的广泛应用。因此，自60年代末期，尤其是70年代以来，新法合成HMX的研究极为活跃。从合成的情况来看，主要分两大类，一是探索小分子合成，二是以乌洛托品为基的新法合成。

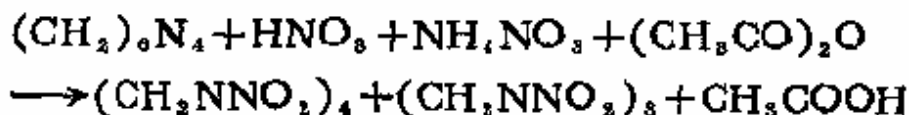
小分子合成HMX的方法很多，据不完全统计，已有十多种之多。由实验的结果可见，设想的反应大都难于实现，产率低，甚至有的不反应。但相对说来，硝基脲法进展较快，如若生产率上能有较大的提高，有可能大幅度降低HMX的生产成本。

以乌洛托品为基的新法合成分为三种，即DADN法、TAT法和DANNO法。其中DADN法进展较快，美国进行了kg级惰性载体新工艺研究，合适的载体是庚烷和氟碳化合物。由初步结果来看，前两者比较成熟，第三步难度较大。其核心问题有二：一是选择强有力的硝化剂；二是设备材料的防腐问题。因此，研究出适于第三步的硝化剂仍是今后研究的课题。如若硝化剂问题能得到合理解决，很可能用于大规模的工业生产^[64]。

尽管新法合成取得了可喜的进展，有的达到了 kg 级中试的规模，但还没有达到工业化的程度。同时，醋酐法本身也在不断改进，向连续化自动化发展。因此可以预料，目前 HMX 的各种方法还处于竞相发展的阶段，而且还会持续一个时期。一旦哪种方法能够取得重大突破，全面综合优点超过醋酐法，就会获得世界各国的广泛采用。

4-2 醋酐法

自 40 年代发现 HMX 以来，世界各国对其制法进行了大量的研究^[11~26]，但目前工业上大量生产仍采用的是醋酐法。各国制备 HMX 的特点详见表 4-2。该方法是在醋酐法制备 RDX 的基础上发展起来的，同一反应得到 RDX 和 HMX 两种产物。总的说来，反应条件剧烈，反应介质酸度强，有



利于 RDX 的生成；反应条件温和，反应介质酸度弱有利于 HMX 的生成。在一般情况下，HMX 制法中约含有 10% 左右的 RDX，但在匈牙利制造的粗制 HMX 中含有 30~40% 的 RDX。

醋酐法制 HMX 经多年的研究与改进，细分起来主要包括一步法、二步法、三步法、直接制 β -HMX 法、综合法等。从本质上来说，醋酐法制备 HMX 是乌洛托品在醋酐、硝酸、硝酸铵物系中分两段进行的，从乌洛托品到 DPT 是第一段，从 DPT 到 HMX 是第二段。最早这两段是分开的，即先用醋酐和硝酸硝解乌洛托品制得 DPT，将其分离后再

表4-2 各国制备HMX方法的特点^[65]

国家	方法	规模	得率(%)	熔点(°C)	时间
美国	二段法(加聚甲醛)	工业生产	85	278~279	50年代
美国	二段法(加三氟化硼)	可用于工业生产	278		50年代
美国	二段法间断自控	工业生产			60年代
美国	直接生产 β -HMX	工业生产	43		50年代
原苏联	一段法		60		50年代
原西德	一段法	实验室	40	250~260	1949年
日本	连续的二段法	工业生产	73		1968年
匈牙利	不用醋酸	工业生产	50~55	268	60年代
比利时	二段法				60年代
法国	二段法	工业生产	72		60年代
印度	一段法	工业生产	55~56		60年代
中国	醋酐法	工业生产			

用醋酐、硝酸、硝酸铵硝解得到HMX。这种方法得率低,约为28% (按一分子乌洛托品得到一分子HMX计)。如不分离中间产物DPT一次制出HMX,间断法能得到73%得率的HMX,连续生产的得率可达60%。后来醋酐法制奥克托今的工艺改进基本上是在一步法的基础上进行的^[66]。但印度研究的三步法首先将乌洛托品在三氟化硼为催化剂的情况下硝解为DPT,然后用过量的硝酸和醋酐进一步处理DPT和反应混合物,最后再将所得产物转化为HMX^[67]。综合工艺法(简称综合法)是同时得到RDX和HMX的方法^[68],可以将其分离,也可得到一定比例的混合物,直接应用于武器中。

4-2-1 二步法

4-2-1-1 DPT制备^[10,65,66]

首先配制好两种溶液：将201.6g乌洛托品溶于330g醋酸中；将120mL 98%硝酸在搅拌情况下慢慢地加入到360mL醋酐中，混合反应在冰-水浴上进行，温度保持在15°C以下。

在3L三颈烧瓶中倒入60mL醋酸，然后将配制好的两种溶液在搅拌情况下按比例慢慢地加入烧瓶，加料时间60min，温度保持在25~30°C。加料完后继续在此温度下搅拌30min。然后加入800mL热水（65°C），约搅拌3min后，从热混合物中将DPT晶体滤出，水洗，干燥，得到150gDPT，得率48%，熔点198°C。如果反应温度升高到65°C时，得率减半，熔点为200°C。若将乌洛托品-醋酸溶液首先全部倒入烧瓶，然后加入硝酸-醋酐混合物，DPT的得率低于20%。

4-2-1-2 由DPT制HMX^[64]

将44g硝酸铵溶于47mL 98%硝酸中。在2L三颈烧瓶内，放入100gDPT和46mL醋酐，所得浆状物加热到60°C，然后在10min内加入硝酸-硝酸铵溶液，反应温度保持在60~65°C。前5min反应激烈，放热多，后5min反应较温和。当加料到一半时，混合物成为澄清溶液，然后溶液又出现混浊。加料完后，将混合物在60~65°C搅拌1h，在3min时就有HMX晶体出现。1h后，在搅拌下快速加入450mL冷水，反应混合物冷至50°C。加水速度不能太慢，若只加入少量水会使温度急剧上升。将温度降到40°C，然后再升到90°C或稍高一些，混合物在蒸汽浴上加热12h。在煮沸过程中会冒出一些烟，其中有甲醛放出。然后在冷水浴中冷却。从混合物中滤出粗制HMX102g，熔点272~276°C，其中含HMX

84%。用丙酮重结晶后得HMX80g, 熔点 $278\sim 280^{\circ}\text{C}$ 。

关于DPT及由DPT制HMX, 还有其它一些方法^[2, 53]。鉴于这种方法没有多大发展前途, 此处从略。

4-2-2 三步法

所谓三步法就是制备HMX分三步进行(详见图4-1)^[25, 26]。第一步, 在醋酐和醋酸溶液中, 以三氟化硼为催化剂, 用硝酸铵-硝酸混合物将乌洛托品硝解为DPT; 第二步, 用过量的硝酸和醋酐进一步处理DPT和反应混合物; 第三步, 用硝酸铵-硝酸混合物和醋酐将所得产物转化为HMX。

关于硝酸铵、硝酸和醋酐浓度对HMX产量的影响问题, 进行了比较深入的研究, 其结果详见表4-3。由表可见, 物料浓度变化对HMX的产量有极大的影响。当采用8g硝酸铵、11mL硝酸和60mL醋酸时, HMX的产量最高。

具体的实验步骤简介如下:

将醋酸(110mL)、醋酐(15mL)和二乙基乙醚酸三氟化硼(2mL)加入到安装有搅拌器的不锈钢烧瓶中。将三种组分[乌洛托品(20g)冰醋酸(40mL)溶液、硝酸铵(18g)98%硝酸(11mL)溶液、醋酐(45mL)]加入到有刻度的分离漏斗中。在15min内连续按比例加入乌洛托品和硝酸溶液。在不断搅拌并使温度保持在 $45\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的情况下, 5min内加入15mL醋酐。反应混合物熟化15min。熟化后, 在10min $45\pm 3^{\circ}\text{C}$ 加入硝酸(10mL)和醋酐(30mL), 混合物再熟化10min。然后在 $45\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的情况下, 连续按比例地加入硝酸铵(8g)、硝酸(11mL)和醋酐(60mL)溶液。所得混合物熟化60min后, 加入70mL热水。整个反应

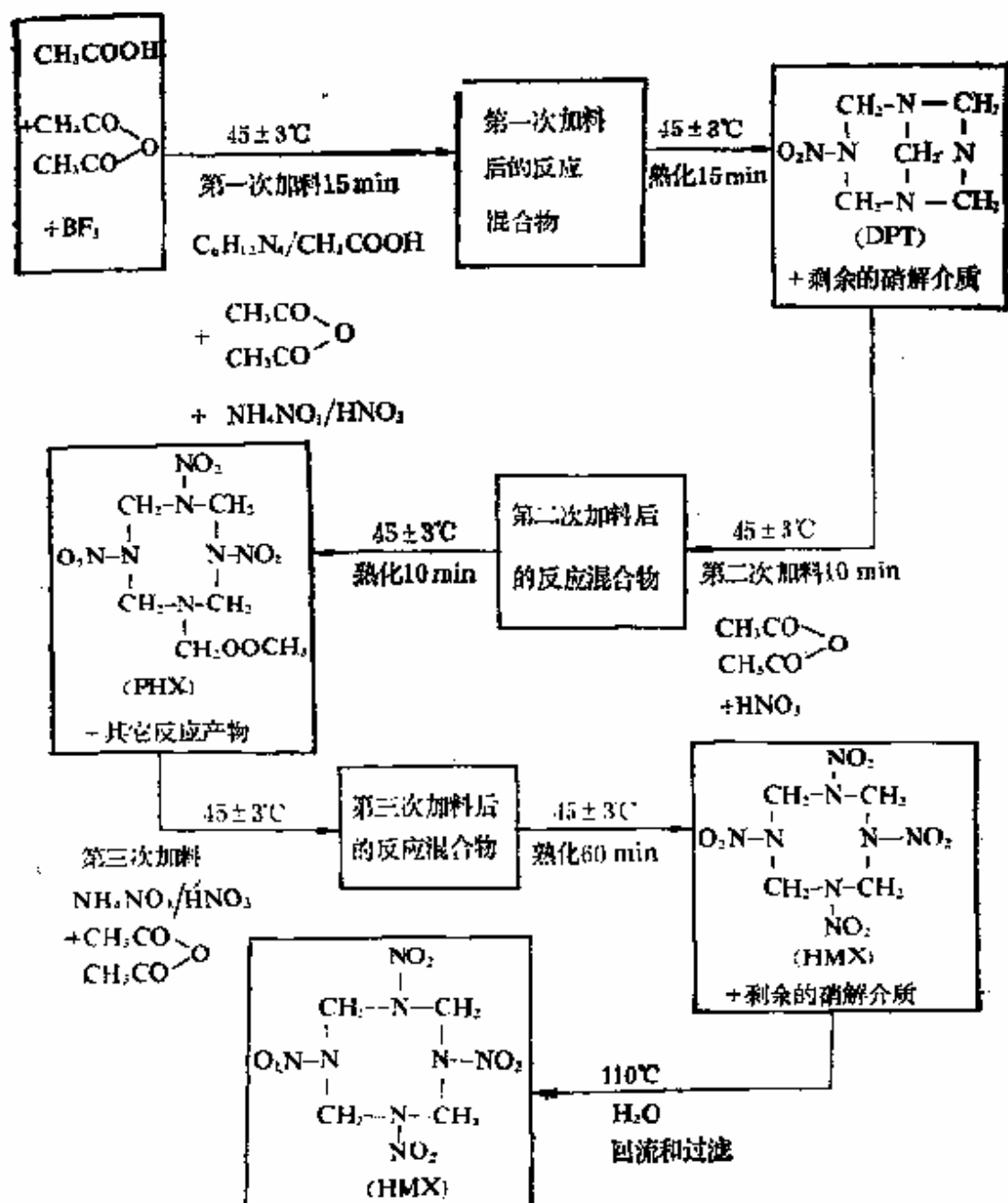


图4-1 三步法制HMX流程图

表4-3 物料浓度变化对HMX产量的影响

批号	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{g})/\text{HNO}_3(\text{mL})$ 比率	醋酐(mL)	HMX产量*(g)
A (1)	22:11	60	28.5
(2)	20:11	60	30.5
(3)	18:11	60	31.5
(4)	16:11	60	32.5
(5)	14:11	60	33.0
(6)	12:11	60	34.0
(7)	10:11	60	34.8
(8)	8:11	60	35.0
(9)	6:11	60	28.5
(10)	4:11	60	27.0
B (1)	8:15	60	26.0
(2)	8:13	60	31.0
(3)	8:11	60	36.0
(4)	8:9	60	30.0
(5)	8:7	60	24.5
C (1)	8:11	80	29.0
(2)	8:11	70	34.0
(3)	8:11	60	36.0

混合物回流30min,使不需要的产物分解,醋酐转变为醋酸。用冰冷却到20°C、过滤,用冷水洗到无酸为止。整个实验过程约需3h。

该法现处于实验室30~40g量级的研制阶段。与其改进的方法相比(详见表4-4),具有以下特点:

(1) 合成方法简单,成本低。

(2) 产率较高。粗制品的得率和纯度分别为90%和

表4-4 各种方法反应参数及得率的比较

研究者	乌洛托品 (g)	醋酸 (g)	酞酐 (g)	硝酸铵 (g)	硝酸 (g)
帕里哈(Parihar) 等人	101	951	813	218	233
皮卡德 (J.P.Picard)	101	950	813	233	218
卡斯托里娜 (Castorina)等人	101	951	813	218	233
辛(B. Singh)等人 (三步法)	100	780	805	130	235

研究者	催化剂	反应温度 (°C)	HMX粗制 得率(%)	产品纯度 (%)
帕里哈(Parihar) 等人	BF ₃	44±1	72.9	46.5
皮卡德 (J.P.Picard)	甲醛	44±1	95	90
卡斯托里娜 (Castorina)等人	多聚甲醛	44±1	90	85
辛(B. Singh)等人 (三步法)	BF ₃	45±3	90	85

85%，RDX的含量一般为12~14%。若折合为精制品，其得率约为76%，比现生产所用的方法高16%左右。

(3) 工艺较安全。虽然美国皮卡德研究的方法精制品产率高(95%)，纯度高(90%)，但得到的基本上是亚稳而敏感的 α -HMX，所采用的工艺有潜在的危险性；而三步法得到的是稳定的晶型，不存在工艺方面的危险性。

(4) 原材料用量较少。在保证获得良好产率的前提下，原材料用量显著下降，例如，硝酸铵和醋酸的用量分别

减少45%和20%。

(5) 料比较合理。采用硝酸铵与乌洛托品的摩尔比为2.2:1, 非常接近最佳化的摩尔比(2:1)。

(6) 反应温度易控制($45\pm 3^{\circ}\text{C}$; 其它改进的方法为 $44\pm 1^{\circ}\text{C}$)。

如果这种方法能顺利通过工艺定型和产品定型, 还是有一定发展前途的。

4-2-3 直接制 β -HMX法^[68, 65]

这种方法的过程是: 先将乌洛托品-醋酸溶液、硝酸铵、醋酐同时连续加入第一段第1个硝化器中, 乌洛托品-醋酸溶液的加料速度要大于醋酐的加料速度。加料时剧烈搅拌, 在 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下熟化。熟化后的反应液放入第二段第1个硝化器中, 再按比例加入硝酸、醋酐和硝酸铵, 经剧烈搅拌后, 放入第二段第2个硝化器中, 于 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下熟化。生成的产物主要是 β -HMX。

具体实验步骤举例如下:

将300mL醋酸、25mL醋酐和8g多聚甲醛加入第一段第一个硝化器中, 加热到 44°C 。然后连续加入以下三组物料:
(1) 乌洛托品90.4%醋酸溶液, 加料速度100g/min; (2) 43.6%硝酸铵和56.4%硝酸溶液, 加料速度22g/min; (3) 97.9%醋酸, 加料速度53.3g/min。在15min内加入4g多聚甲醛。将部分反应液连续放入第一段第2个硝化器中, 快速搅拌, 在15min内完全形成中间产物。再在4min内将反应液放入第二段第1个硝化器中, 同时分别以33.1g/min和76.8g/min的速度加入第二组和第三组物料。将含有HMX的反应物放入平衡罐中, 30min后放入第二段第2个硝化器中,

搅拌60min, 加入1500mL水。在98~102°C下搅拌30min, 使过剩的醋酐和不安定的副产物水解。经过滤、洗涤、干燥后, 得到986g含77.5% β -HMX和22.5%RDX的混合物, 每克乌洛托品得到0.875g β -HMX。

4-2-4 一步法

这种方法是现在采用的典型方法, 根据加料操作的不同, 曾研究过一次加料(又称一段法)^[70]、两次加料(又称二段法)^[60]、交替加料^[69]、不用醋酸等工艺方法^[65]。该法一般以醋酸为底液, 有时加入少量醋酐、聚甲醛、硝酸铵等, 将乌洛托品溶于醋酸配成乌洛托品-醋酐溶液, 将硝酸铵溶于硝酸配成硝酸铵-硝酸溶液。第一段加料是在44°C左右向底液内同时加入三种液料, 即乌洛托品-醋酸溶液的全部, 硝酸铵-硝酸溶液总量的35~40%, 醋酐总量的40~45%, 加料时间30min。加料完后保温30min, 然后进行第二次加料, 将剩余的 NH_4NO_3 - HNO_3 溶液和 Ac_2O 加入, 加料温度仍为44°C左右, 加料时间30min。加料完后在此温度下保温1h左右, 然后升温到110°C左右以热解副产物, 热解后降温过滤驱酸, 水洗, 得到粗制品HMX。最后进行转精提纯得到 β -HMX。该法有间断工艺和连续工艺两种^[66]。

4-2-4-1 间断工艺

一步法间断工艺制HMX的流程图如图4-2所示。

该工艺的料比为:

原料 HA HNO₃ NH₄NO₃ Ac₂O HOAc

摩尔比1 5~5.5 3.7~4.5 11~12 16~23

溶液浓度:

HA-HOAc溶液中HA含量10~30% (质量);

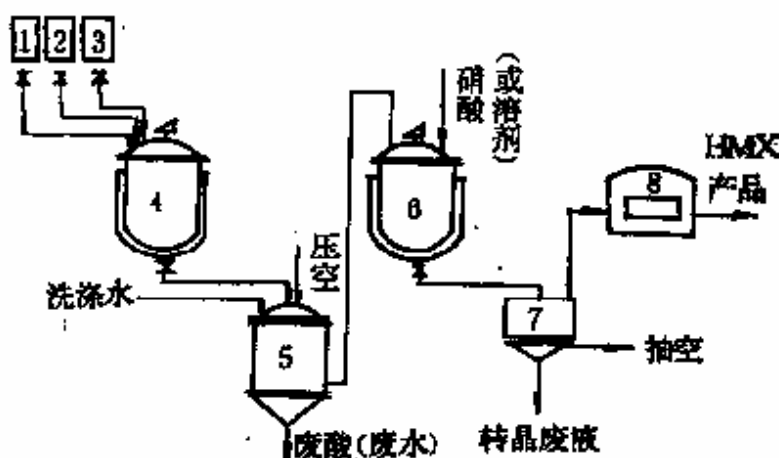


图4-2 一步法间断工艺制HMX流程图

$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3$ 溶液中质量比0.9~1.1。

底液量：除配HA-HOAc 所用醋酸外的全部醋酸作为底液。

采用间断法生产HMX的得率可达53%以上。

1967年法国报道了美国依斯特门科达克公司采用自动控制进料、出料和反应温度的间断工艺，简介如下^[71]：

在生产线上设一自动控制中心，以此来控制生产过程中的全部加料、出料、反应温度和反应时间。工艺过程中包括4个原料贮槽和4个原料加料槽，每个加料槽都分别与相应的贮槽相连。加料槽上各设有管道通向反应器，反应器又有管道连接成熟器。其工艺装置示意图见图4-3。

为了更好地控制乌洛托品的硝解反应，在硝化剂和醋酐的加料槽上设有两个以上的加料槽，用来控制不同的加料流量。大流量加料管的流量约为小流量加料管流量的2倍。各加料槽与反应器的管道连接见图4-4。

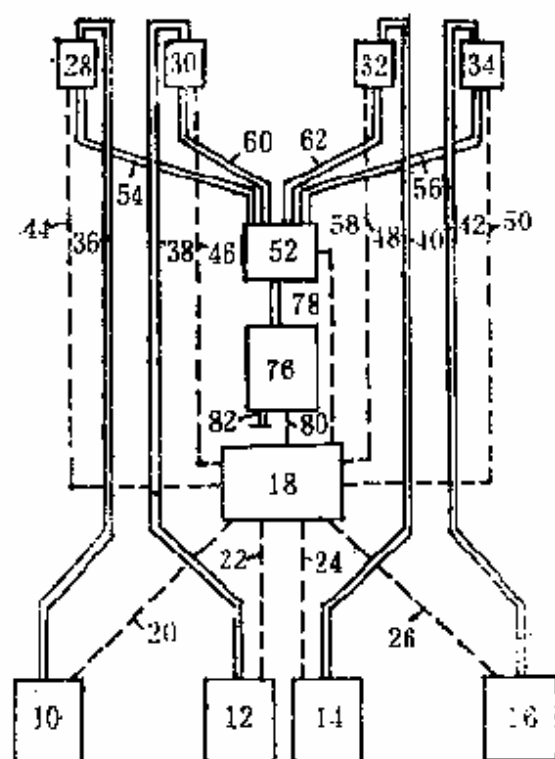


图4-3 有自控中心的间断工艺示意图

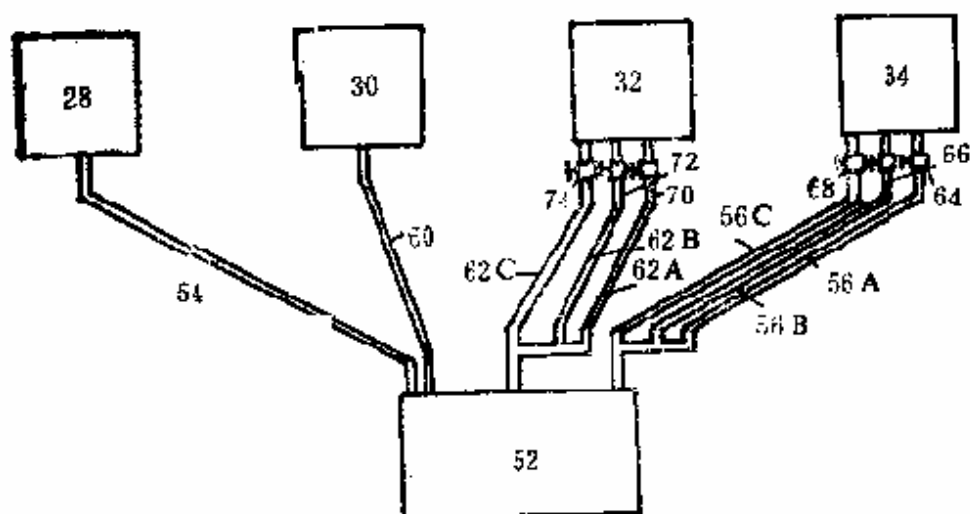


图4-4 加料槽与反应器的管道连接

操作前，各加料槽和贮槽都应装满物料，10和28内装满冰醋酸，12和30内装满乌洛托品醋酸溶液（由重量为38分的乌洛托品和62分冰醋酸配成），14和32内装满硝解剂（由564分浓硝酸和436公硝酸铵配成），16和34内装满醋酐。自控中心18发出加料信号后，醋酸和醋酐分别由加料槽28、34通过管道54和56向反应器52自动加料，醋酐的加料可略多3~5%。18通过温度自动调节装置将反应温度控制在 $45 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。当加好醋酸和醋酐时，立即将乌洛托品醋酸溶液由30经管道60加入反应器。同时，将34中醋酐装量的40%和32中硝解剂装量的40%分别经由管56A和62A加入反应器。一旦加料完毕，加料槽出口立即自动关闭。52中的反应混合物熟化5~15min（最好5min）后，再进行第二次硝解。

在第二硝解开始阶段，由于释放大量的反应热，将醋酐和硝解剂用小流量加料管道56B和62B加入反应器。约3min后，改用大流量加料管道56C和62C加料，加料时间约3min。

最后阶段的硝解，需用20min左右的时间将34和32中的原料按相同比率全部加入反应器中。

原料全部加完后，反应混合液自动由反应器52通过管道78全部排至成熟器76中，熟化45~60min后，从管道82自动排出，得到粗制 β -HMX。

出料后，通过自控中心又开始新的物料循环，生产HMX。

为保证工艺过程的顺利而有效的进行，各加料槽可按如下顺序重新装料：①28是在向反应器52加完料以后；②30是在第一次加完料之后；③32和34是在第二次加料之后。实

际上，各原料贮槽均可贮存8~20h的用量。

该工艺装置可持续3个星期，然后停止清洗检修。日产粗制HMX1666~1667kg。

4-2-4-2 连续工艺

一步法连续硝解工艺流程如图4-5所示。

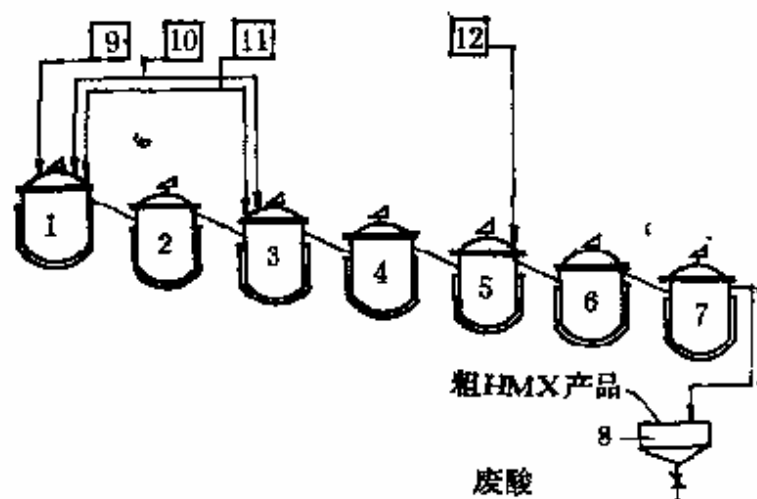


图4-5 HMX连续硝解工艺流程

1—一段硝化器, 2—二段成熟机, 3—二段硝化机, 4—二段成熟机, 5—热解机, 6—热解机, 7—冷却机, 8—过滤器, 9—HA-HOAc高位槽, 10— NH_4NO_3 - HNO_3 高位槽, 11— Ac_2O 高位槽, 12—水(或酸水)高位槽。

其工艺过程简介如下,

首先配制好溶液。在配料机中, 按计算量将经过干燥的乌洛托品加入已计量好的冰醋酸中, 经过一定时间的搅拌, 配成10%左右的乌洛托品-醋酸溶液, 打入高位槽备用。在另一配料机内, 将计算量的硝酸铵慢慢加入到98%以上的浓

硝酸中，配成1:1的硝酸铵-硝酸溶液，打入高位槽备用。

连续投料开始前，在1、2、3、4号机内加入一定量的冰醋酸底液，使其能覆盖住下层搅拌浆叶。底液中还加入冰醋酸量4%左右的醋酐。

连续硝化时，在一段硝化机连续、按比例地投入三种原料，即HA-HOAc溶液， NH_4NO_3 - HNO_3 溶液和 Ac_2O 。硝化机应具有有效的机械搅拌装置和冷却面积，以控制反应正常进行。一段硝化反应连续溢流至一段成熟机进行成熟反应，然后再溢流入二段硝化机。在二段硝化机补加入 NH_4NO_3 - HNO_3 溶液和 Ac_2O ，进行进一步的硝解反应后溢流入二段成熟硝化机（即4号机），4号机溢流出来的硝化液在5号机内加入一定量（乌洛托品的2~3倍）的水（或回收洗涤酸水），并升温以热解副产物。经5号、6号机热解后溢流入7号机进行冷却，然后将反应物过滤、洗涤，即得到粗制品HMX，熔点 $265\sim 270^\circ\text{C}$ 左右。加料速度及反应温度应严格控制，硝化机温度一般控制在 $44\pm 2^\circ\text{C}$ ，热解温度可控制在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ ，冷却机控制在 40°C 以下。投料比的范围为：

原料	HA	HNO_3	NH_4NO_3	Ac_2O	HOAc
----	----	----------------	--------------------------	-----------------------	------

摩尔比	1	5~5.6	4~4.5	12~14	20~24
-----	---	-------	-------	-------	-------

HA-HOAc溶液全部在第一段硝化投入， NH_4NO_3 - HNO_3 溶液和 Ac_2O 两种液料一段投入全量的40%，二段投入60%。

粗制HMX经精制后的产品得率在50%以上。

4-2-5 醋酐法中的影响因素

醋酐法生产HMX影响产品的质量和得率的因素是多方

面的，现就影响较大的因素如料比、浓度、反应温度、反应时间、加料控制、稳定剂和催化剂等简要讨论如下^[86]：

4-2-5-1 投料比的影响

醋酐法生产HMX和RDX的物料相同，投料比大致相似，因为同属于同一类型的反应。但由于生成HMX需要的酸度较低，反应条件较温和，所以 NH_4NO_3 的摩尔比稍大于制造RDX的摩尔比。制造HMX的后期，由于副反应产物量大，反应液较粘稠，用作溶剂的冰醋酸 的量较大， HOAc/HA 的摩尔比若小于10，就会因反应液过于粘稠影响反应操作的正常进行。但 HOAc 的投料量也不宜过大，若 HOAc/HA 的摩尔比大于10， HOAc 用量越大，HMX得率越低，其摩尔比与得率成直线下降关系。得率下降的原因可能是因醋酐用量增大，降低了反应的强度，从而反应速度下降；同时，由于大量醋酐也会因溶解一部分产物而造成得率的损失。

在醋酐法中，进行硝解的活性反应剂可能是水合硝酰离子^[72]，当醋酐-硝酸混合物中硝酸的摩尔比不大于10%时，硝解的活性反应剂可能是质子化乙酰硝酸酯^[9]。当硝酸在醋酐-硝酸中的摩尔百分数在50%以下时，溶液中会产生乙酰硝酸酯，随着硝酸量的增大， N_2O_5 量将增大而乙酰硝酸酯量下降。在一定条件下，醋酐量不变而增加硝酸料比，将使环状硝胺产物得率降低，也就是说硝酸料比增大时，作为活性硝解剂的乙酰硝酸酯浓度下降了，从而使产率下降。由此可见，醋酐在此不仅仅是起脱水作用。但是，制造HMX所用醋酐量似不应比制RDX用的多，而在此工艺中，制造HMX时醋酐用量（与HA的摩尔比为11~13）比

制造RDX时的用量（与HA的摩尔比为6~9）要大得多。其原因,是多方面的:如硝化液中的 NH_4NO_3 料比较大,它可与 Ac_2O 反应生成乙酰胺而消耗一些醋酐;再如在制HMX的反应中酯化反应所消耗的醋酐量也较大;同时,由于制HMX时反应十分粘稠,醋酐作为反应溶剂,其用量也是很大的。

4-2-5-2 物料浓度的影响

醋酐法制HMX的反应中,硝酸、醋酸、醋酐等物料浓度对反应结果有很大影响。

硝酸浓度要求在98%以上,最好高于98.5%。如此浓度的硝酸在工业上并不困难,可以作为对原料的质量要求。

醋酐浓度的影响相对要小一些,但由于醋酐浓度涉及醋酐在反应中的实际用量,所以对其浓度要有一定要求,一般要求浓度在95%左右或更高一些。如果醋酐浓度过低,将在反应过程中打乱反应液中的料比平衡,影响反应进行,降低HMX得率。

醋酸浓度对反应结果的影响很大。实践证明,在投料比 $\text{HA}:\text{HNO}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{HOAc}:\text{Ac}_2\text{O}:(\text{CH}_2\text{O})_n$ 为1:2.45:2.67:9.5:8.7:0.19及反应温度为 $44\pm 2^\circ\text{C}$ 的情况下,冰醋酸浓度与HMX得率呈线性关系,冰醋酸浓度降低1%,HMX得率将降低7%以上。

4-2-5-3 反应温度和反应时间的影响

大量实验证明,醋酐法制HMX的反应温度采用 45°C 左右为宜,在此温度下进行反应能得到最好的结果。反应温度过低,酯化副产物多,反应液过于粘稠,易于产生所谓“胶化结块”现象;反应温度过高,中间产物在转化成HMX前易于分解,同时,高温加强N-乙酰化而减弱N-硝化,因而

使得率显著降低。研究结果表明，在第一段反应时，在25~44°C的情况下均得到较好的得率，温度再升高，得率将明显下降。在第二段反应时，温度对HMX得率的影响非常显著，详见表4-5。由表可见，HMX得率随反应温度上升到44°C时达最佳值，然后得率又随温度升高而下降。实际上，反应温度为55~60°C时，反应结果液料很稀，只能得到很少产物。

表4-5 醋酐法第二段反应温度对HMX得率的影响

温度(°C)	35	40	44	47	50
HMX得率(%)	55.8	65.9	67.2	59.6	59.1

在典型的反应条件下，一段成熟反应时间30min，二段成熟反应60min已达最高得率。无论是一段或二段，延长反应时间对产品得率的提高是不利的。

4-2-5-4 加料控制的影响

上述因素选择适当之后，一般可以良好的得率得到HMX。但如果加料控制不当，往往会使得率大幅度下降，严重时甚至会出现什么固体产物也得不到的所谓“清汤”现象。在醋酐法制HMX的反应历程中，可能经历这样一连串的反应： $HA \rightarrow HA\text{硝酸盐} \rightarrow DPT \rightarrow PHX \rightarrow HMX$ 。实际上由HA到HMX的过程中，并不是像上述那样从头到尾顺利进行反应的，途中有许多矛盾在相互竞争着。例如，乌洛托品的硝解与水解；硝解与酰解；环状化合物侧链的酯化与去羟甲基反应；六元环母体的形成与八元环母体的形成；大分子的降解与小分子的再缩合等等。虽然这些反应的具体情况现在还不甚清楚，但反应过程无疑是复杂而变化多样的。如果

在任何瞬间硝解混合物内各反应物料比例不当，都可能对副反应有利。因此，正确安排加料方法和控制加料速度（特别是各反应剂之间的相对加料速度），就成为醋酐法生产HMX的一个关键问题了。在加料控制问题上，生产HMX要比生产RDX要求严格得多。

为了有利于控制加料，在工艺设计上需采用一些措施。如为了控制反应剂流量的准确稳定，可将各料液高位槽及有关管路进行恒温保温。在间断法生产HMX中由于自控中心准确控制加料，使生产保持稳定的高得率。

4-2-5-5 稳定剂和催化剂的影响

在醋酐法制备HMX的过程中，采用多聚甲醛作为稳定剂和以三氟化硼为催化剂，能使HMX得率显著提高。其理由是：在反应混合物中加入多聚甲醛，可以稳定中间产物DPT，并能强化DPT转变为HMX。由于DPT是一种较不稳定的化合物，能缓慢分解出甲醛，增加了反应物系中甲醛的浓度，就抑制了DPT的分解，因而对DPT产生了“稳定”作用。若不用聚甲醛而以气态甲醛的形式连续导入反应系统，也可得到相同的效果。要求多聚甲醛的熔点低于 125°C ，因为高熔点不易解聚产生甲醛，起不到稳定剂的作用^[78,74]。

三氟化硼能与有机物生成具有活性特性的中间络合物，使硝化反应更容易进行。在典型的醋酐法制HMX反应条件下，每10g乌洛托品加入1g三氟化硼醋酸络盐和1.7g多聚甲醛，可使HMX得率从51.7%提高到69.3%^[76]。

4-2-6 乌洛托品硝解机理的研究

乌洛托品在醋酐、硝酸、硝酸铵物系中的反应是具有十

分复杂反应机理的硝解反应，经多年来的研究，取得了一定的成效，在指导HMX科研和生产中起了一定的作用，但对其反应机理的研究还是初步的，有些问题还没有形成统一的认识，有些问题还不十分清楚，还需要继续深入进行研究〔9, 17, 18, 66〕。现就有关情况简介如下。

醋酐法制HMX是在醋酐法制RDX的基础上发展起来的。起初，为了研究醋酐法制得的RDX比直接法机械感度高的原因中发现了HMX，从此引起人们深入研究乌洛托品在硝解物系中各种物料相互作用的机理。合成HMX的成就曾一度很少，因为约在20年间醋酐法合成RDX的研究旨在寻求降低杂质HMX得率的途径。

研究表明，硝解乌洛托品时，除生成RDX外，总是同时生成1~15%的HMX，其具体含量决定于硝解方法。当仅用硝酸硝解时，RDX中约含有1%的HMX；若在醋酐硝解时，可生成15%的HMX。

在醋酐法反应系统的开始阶段，由于硝酸铵和醋酐的存在，硝酸的料比又较小，因而游离的 HNO_3 在反应液中浓度是较低的，形成乌洛托品一硝酸盐（HAMN）的几率比形成乌洛托品二硝酸盐（HADN）的几率大。而在直接硝解法中的反应系统中主要形成乌洛托品二硝酸盐。

图4-6示出了乌洛托品一硝酸在 HNO_3 、 Ac_2O 、 HOAc 中硝解的反应机理，其主要中间产物是DPT。由于硝解介质中硝酸、硝酸铵、醋酐料比的不同和反应温度的差异，可以得到以下几种比较稳定的环状和直链甲撑硝胺：HMX、RDX、1,9-二乙酰基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂壬烷（AcAn）、1,7-二乙酰基-2,4,6-三硝

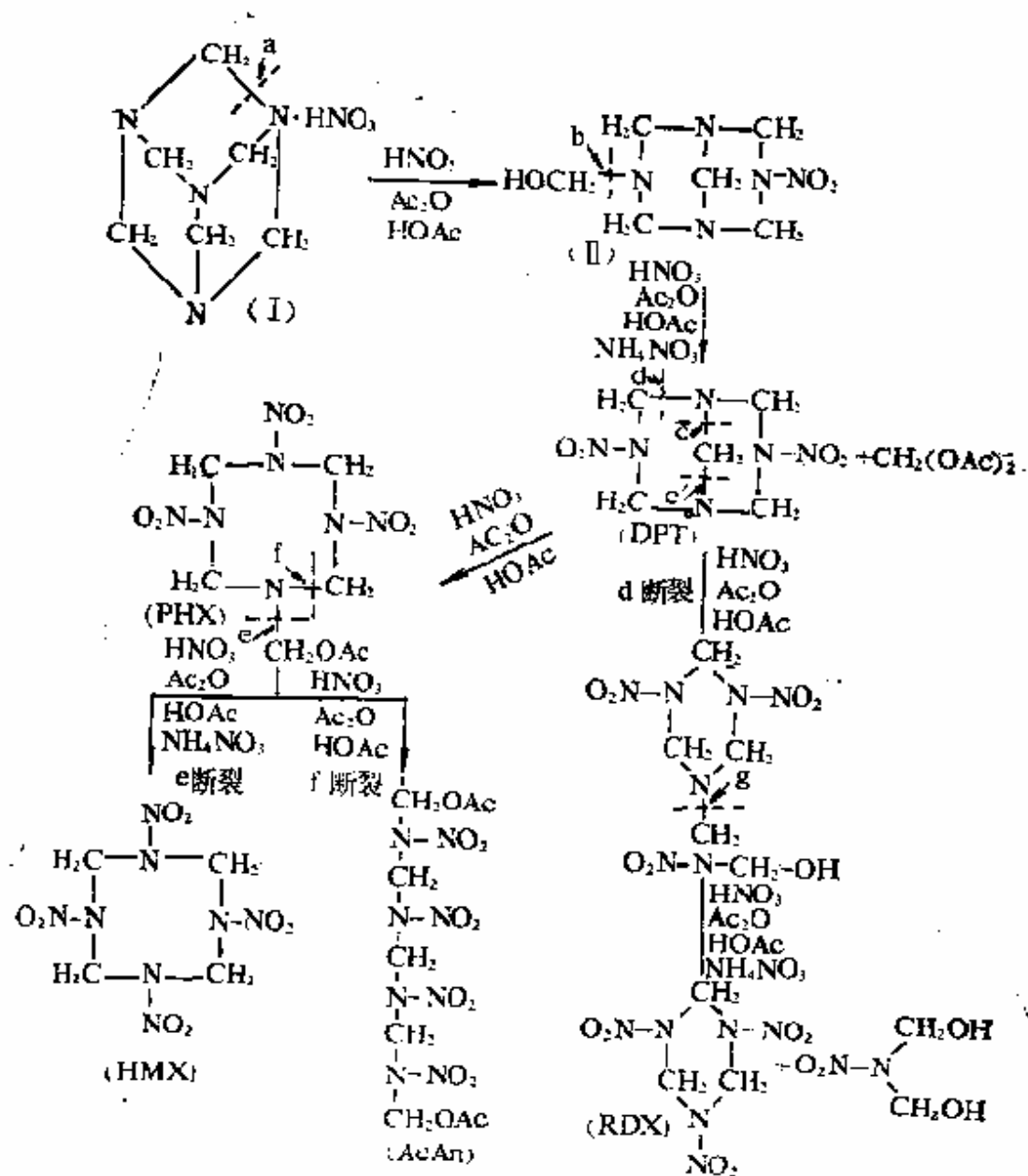


图4-6 乌洛托品一硝酸盐的硝解反应机理

基-2, 4, 6-三氮杂庚烷 (BSX)。

图4-7示出了乌洛托品二硝酸盐硝解的反应机理, 由图可见, 乌洛托品二硝酸盐有两种断键的可能性, 其一是从a处断

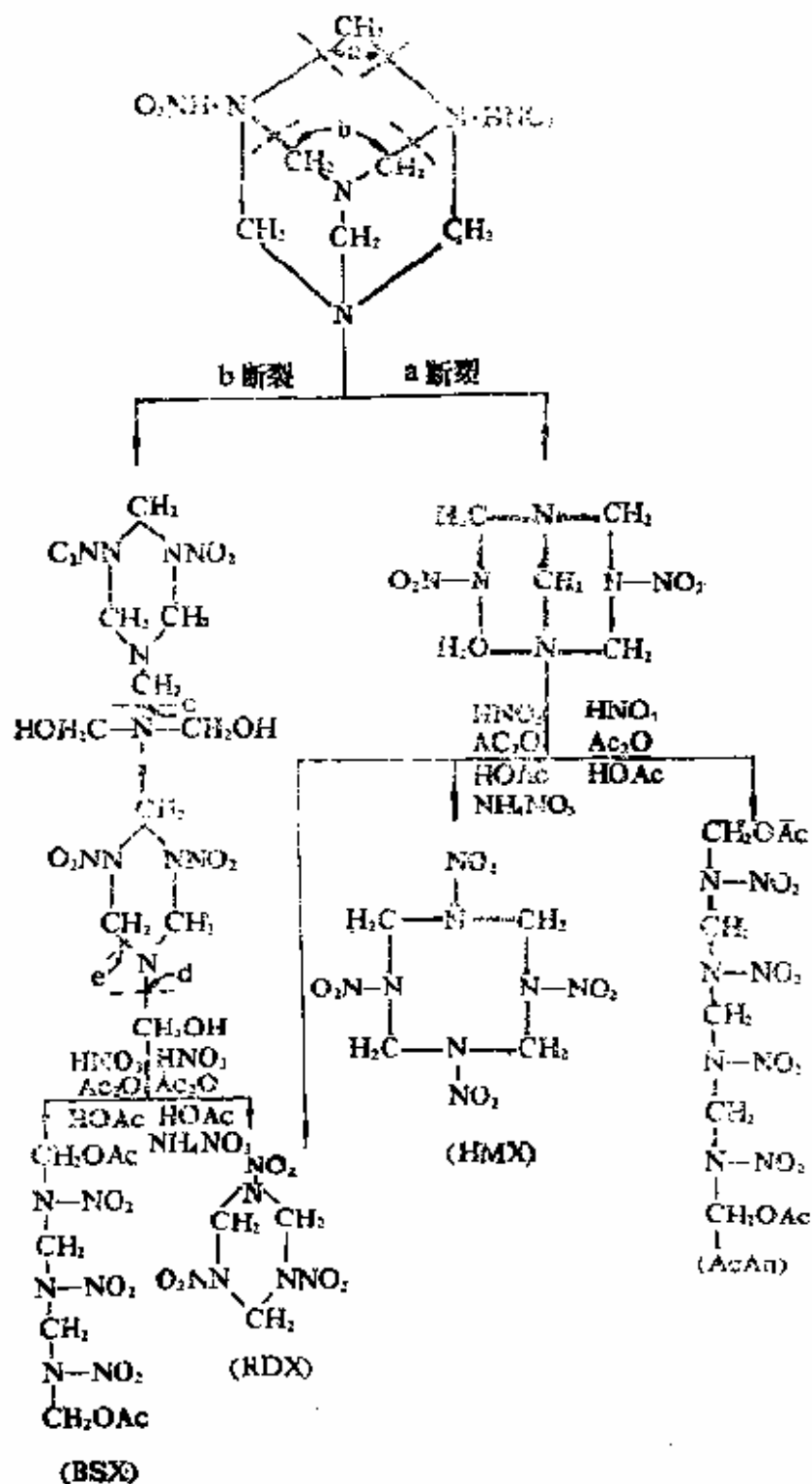


图4-7 乌洛托品二硝酸盐的硝解反应机理

裂，失去一个甲撑基而生成DPT，进一步硝解得到 HMX、RDX、AcAn等；其二是从B处断裂，形成带侧链的六元环，根据硝解条件不同进一步硝解成RDX、BSX等。醋酐法硝解过程中主要的中间产物是DPT，同时还可能形成少量的六元环中间产物。生成RDX有几种途径，但HMX却只能在一定的适当条件下通过DPT的硝解部分地生成。这说明醋酐法制RDX比较容易，得率较高，而制HMX工艺条件不易控制，产品得率较低。

环状硝胺RDX和HMX是需要的主产物，而线状硝胺BSX和AcAn是无用的副产物。因此，研究有利于生成前者的反应条件和规律是很重要的。当硝酸和醋酐的投料较小并有硝酸铵参加反应的情况下，DPT硝解的主要产物是HMX。通常认为，反应液中溶解的硝酸铵，有去羟甲基和抑制酯化的作用，反应温度较高有利于去羟甲基的反应。因此，为了减少直链硝胺的生成，除采用其它措施外，还要注意以下几点：（1）注意调整醋酐和硝酸的加料量，降低反应物料的酯化能力；（2）必须将硝酸铵尽量溶解在反应液中，充分发挥其决定反应方向的作用；（3）反应温度不宜过低，低温有利于酯化反应，形成链状化合物。

用醋酐法生产HMX时同时生成RDX。对形成八元环硝胺和六元环硝胺的规律进行了大量的研究。初步认为，在有硝酸铵存在下，反应介质酸度高或硝化剂的活性强，有利于生成RDX；反之有利于形成HMX。减少硝酸铵的用量，会使RDX的得率降低，提高HMX的得率。当每摩尔乌洛托品相应的硝酸铵用量为2mol时，HMX的得率最高。

当乌洛托品：硝酸铵：硝酸：醋酐=1：2.7：2：20（摩尔比）

时, RDX可达最佳得率——70%。继续增加硝酸铵用量, 对RDX得率几乎没有影响。当乌洛托品:硝酸铵:硝酸:醋酐=1:2.3:5.2:20(摩尔比)时, HMX可达最佳得率——25%。

当乌洛托品:醋酐:硝酸铵=1:20:3(摩尔比)时, 硝酸用量对RDX和HMX得率很有影响。当硝酸用量为6mol时, 两种产品都可达最佳得率, 同时增加硝酸及硝酸铵用量, 使二者的最佳得率均能提高。

增加醋酐用量, 可提高RDX得率。当乌洛托品:硝酸:硝酸铵=1:5.2:3(摩尔比), 醋酐用量为15~20mol时, RDX得率达最大值。继续增加醋酐用量, 不会使RDX得率继续提高, 醋酐用量为15mol时, HMX得率最高。

以上有关反应机理的探讨倾向于乌洛托品逐步降解的理论, 并进行了初步的论证。与此同时, 还提出了乌洛托品降解碎片再结合理论, 以示踪原子在反应过程中的分布来推论反应机理。所提出的机理虽有一定道理, 但却不能说明HA、DPT无选择降解所需要的条件, 也不能说明分子碎片重新结合的条件, 也未阐明副反应是什么和如何产生。然而这种理论对于由甲撑基硝胺小分子单元直接合成HMX具有一定的意义, 且取得了一定的成果。

4-2-7 中间体、副产物及其制备

从上节有关硝解机理的讨论中使我们了解到, 采用醋酐法生产HMX的反应机理复杂, 生成许多中间产物和副产物, 且其大部分是不稳定的, 难于分离出来。但是中间体乌洛托品硝酸盐、DPT、PHX及副产物BSX、AcAn等是比较稳定的, 而且与反应机理密切相关。为了不断改进醋酐法制

HMX工艺, 对这些化合物的主要特性及制备方法进行了大量的研究^[66, 76]。研究的规模和水平有的已达千克级制备水平。由这一动向可以引起人们深思, 这些中间体和副产物有无其它方面的用途。这个问题还有待于今后进一步探索和研究。

4-2-7-1 乌洛托品一硝酸盐 (HAMN)

由硝解机理研究可见, 乌洛托品在醋酐、醋酸、硝酸铵物系中的硝解首先形成乌洛托品一硝酸盐或二硝酸盐, 然后再发生进一步的硝解反应。这是因为在乌洛托品氨基氮上有一对未成键的电子, 在强酸介质中易于与质子进行加成反应, 从而也易于与酸进行成盐反应, 生成相应的盐类。

HAMN是透明的棱形晶体, 易溶于水, 与硝酸银反应生成白色沉淀, 加热时熔化, 其熔化温度范围为158~168°C, 随加热速度而异。HAMN水解后得到甲醛和氨。

HAMN的制备方法简单, 硝酸与乌洛托品水溶液反应即可制得。具体步骤如下: 将1mol 70%硝酸加入冷却的乌洛托品(1mol)水溶液中, 减压蒸发除去大部分水, 然后加入酒精, 滤去半固体物, 并将滤液再次蒸发, 得到得率为91%的HAMN^[27]。

4-2-7-2 乌洛托品二硝酸盐

乌洛托品二硝酸盐是白色的鳞状晶体, 分子式为 $(CH_2)_6N_4 \cdot 2HNO_3$, 分子量268, 熔点165°C。常温下易溶于水, 水溶液呈酸性, 放置后缓慢分解, 放出甲醛。微溶于酒精, 不溶于乙醚、丙酮、氯仿和四氯化碳。在硝酸中的溶解度随硝酸浓度变化, 在20% HNO_3 中溶解度最小, 硝酸浓度小于10%、大于30%时, 溶解度剧烈增加。在70°C

以下的热安定性较好，在70°C仅失重0.046%。

乌洛托品二硝酸盐的制法是：将40g乌洛托品溶于70ml水中，于冰浴中冷却至10~15°C，在搅拌下滴加43.5ml 70% HNO₃，保持温度不超过15°C。在5°C下冷却15min后离心分离或滤出，滤液保持在15°C以下可作下次使用。为了快速干燥，可用丙酮喷淋。产物可用乙醇、乙醚洗涤，然后在空气中晾干，得到乌洛托品二硝酸盐，得率95%左右。在制备中硝酸浓度约为35%，硝酸与乌洛托品的摩尔比以2.5~3为宜，反应温度保持在15°C以下，温度升高会使得率下降^[78]。

4-2-7-3 DPT

DPT是醋酐法制HMX工艺过程中的关键性中间产物，HMX的得率在很大程度上取决于DPT的得率，因而多年来人们非常重视研究它的基本性能和制法^[9, 10, 88]。

DPT系白色结晶，分子量218.18，熔点205~206°C，熔化时分解，继续升温将会发生爆炸，比重1.63g/cm³。易溶于醋酸，不易溶于水和大多数有机溶剂，能从丙酮、醋酸乙酯、硝基甲烷、二噁烷和醋酐中重结晶，还可溶于含少量硝酸或硫酸的水溶液中（pH值为5.6），当pH值为3.4时，重新结晶析出。DPT是一种很不稳定的炸药，撞击感度比TNT小。

制备DPT的方法很多，现举例如下：

（1）乌洛托品与浓硝酸作用^[79]

在容积为500mL的三口烧瓶或铝反应器中（装有搅拌器和温度计），加入135g（2.1mol）浓度99.6%的硝酸，然后在20~25°C下（用冰水冷却），以恒定速度加入14g

(0.1mol) 乌洛托品, 加料时间12~15min。在玻璃器皿中反应时, 为安全起见, 最好用乌洛托品二硝酸盐代替乌洛托品, 同时相应减少硝酸用量。制得的反应物继续搅拌5~15min, 然后倒入1kg冰中, 进行过滤。在冷却和搅拌下, 向冷滤液加入浓度为15~20%的氨水。当滤液pH值达5.6时, DPT 缓慢沉淀析出。当pH值达6.5时, 静置10~15min, 然后滤出沉淀。为了充分沉淀, 可往滤液中补加氨水, 直至pH值达到7。得到2.6gDPT, 产品得率12% (单分子计), 产品熔点177~179°C。

(2) 利用贝克曼反应^[60]

将67g (0.48mol) 乌洛托品溶于110g (1.8mol) 醋酸中配成溶液A; 将63g (1.0mol) 98% 硝酸在10°C以下、30min内滴加到130g (1.3mol) 醋酐内配成溶液B; 将A、B两种溶液同时滴加到由21g醋酸 (0.35mol) 和6g 聚甲醛 (0.2mol) 组成的混合物内, 加料温度25~30°C, 最后将混合物在30°C保温30min。加入65°C热水267mL, 过滤, 用冷水洗涤, 产品熔点201°C, 得率约为59%。

(3) 硫酸与乌洛托品二硝酸盐作用^[79]

以硫酸作脱水剂, 由乌洛托品二硝酸盐可制得DPT, 具体步骤如下: 在8~15°C下, 将乌洛托品二硝酸盐加入装有90% 硫酸的反应器中, 45min后将反应物倾入冰中, 过滤。用28%的氨水将滤液中和至pH达5.6~6.5, 即得到DPT, 得率31%。

(4) 醋酐与乌洛托品二硝酸盐作用^[79]

将20mol醋酐与5mol乌洛托品二硝酸盐的混合物搅拌2~3天。反应开始时温度升高, 经几h后, 温度下降。滤出

沉淀，并用水洗涤，得纯DPT 224g，滤液倒入10%醋酸中，又可析出熔点 $187 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 纯度较差的DPT。总得率为30.6%

(5) 二羟甲基硝胺与甲醛-氨混合物作用^[81]

在已冷却至 0°C 的37%的甲醛溶液(0.006mol)中，加入新制备好的二羟甲基硝胺(0.004mol)，然后加入水及缓慢滴加10%的氨水，使溶液pH值为7。反应物在 0°C 下静置40min，滤出沉淀，用冷水洗涤，在 50°C 下干燥，得到DPT的得率为83%（按甲醛计），熔点 $206 \sim 208^{\circ}\text{C}$ （熔化时分解）。

(6) 二羟甲基硝胺与甲撑二胺作用^[79]

将0.0016mol硝胺及0.0016mol37%的甲醛溶液混合，冷却后在其中加入由0.0011mol甲撑二胺硫酸盐与7.5mL水组成的溶液。冷却到 0°C ，用碳酸盐溶液中和到pH为7，产生沉淀，过40min后过滤，用10mL水洗涤并在 50°C 下干燥，得到DPT 0.085g，得率97%（按甲醛计），熔点 $206 \sim 208^{\circ}\text{C}$ 。

4-2-7-4 PHX

PHX是英文pre-HMX（前-HMX）的缩写，其化学名称为1-乙酰氧基甲撑基-3, 5, 7-三硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷，是从DPT制HMX的过渡产物。它是一种不溶于有机溶剂的晶体，当与丙酮、醋酐或硝基甲烷共热时分解并放出甲醛。

当用一当量98%硝酸和过量的醋酐与DPT作用时，立即析出很细的PHX晶体，得率80%。该反应可用下式（见下页）表示。

在醋酸、醋酐、硝酸铵溶液中进一步硝解可制得HMX；但在无硝酸铵存在时，产生直链硝胺 AcAn。其具体实验步骤是：

将2g粉状DPT悬浮于10mL醋酐中，再加入0.4mL98%硝酸。当DPT溶解后立即过滤并在滤液中加入0.10mL硝酸，便可得到PHX晶体，熔点在152°C左右。

4-2-7-5 BSX

BSX是醋酐法硝解过程中由于酯化作用而形成的一种酯产物，其结构式见图4-7。分子量354.24，白色片状结晶，熔点154~155°C。可溶于热醋酸、环己酮、丙酮、二甲替甲酰胺、乙酸乙酯等溶剂中，也可溶于醋酐法的热废酸中，难溶于冷的乙醇和乙醚中。可与丙酮、环戊酮、乙酰苯、 γ -丁内酯、二甲替甲酰胺、二甲替乙酰胺、二甲亚砜等溶剂形成溶剂化物，其大多数是针状结晶，一般都很不稳定，只有在低温并在母液中才有一定的稳定性，常温下很易解离。

BSX也是一种爆炸物，其威力为75%（TNT当量），但其机械感度稍低。当用98%硝酸硝化时，可制得1,7-二硝酰氧基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷，熔点153~154°C，是一种撞击感度很高的高威力炸药。用二氟氨基取代BSX中的硝酰氧基可得到另一种炸药1,7-二二氟氨基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷，其猛度大于太安，由于它的能量高，也可用于火箭推进剂组分。

制备BSX的方法有多种，现举例如下：

（1）醋酐法中不加硝酸铵^[83]

在醋酐法制RDX的试验中，反应温度45°C时可得到

得率为76%的RDX，但当反应液中缺乏硝酸铵时就很少得到RDX，而主要得到71%得率的BSX。同时，温度较低时，BSX的生成速度比RDX等环状硝胺的生成速度快。

(2) 醋酐和硝酸与乌洛托品作用^{〔82〕}

将120mL醋酐置于1L烧瓶中，加入45mL98%硝酸，在15~20°C下搅拌。将33.6g乌洛托品溶于55g醋酸，在15~20°C下将所得溶液于20~25min内加入烧瓶内，然后升温到75°C。当固体物质都溶解后，冷却至70°C并加晶种，在搅拌情况下将反应混合物自然冷却至室温。静置12h，反应和结晶进行完毕后过滤，用醋酸洗涤几次，产物溶于100mL热醋酸中，加入晶种并使其慢慢冷却，过滤，用醋酸洗涤，干燥后得到BSX晶体43g，得率51%，熔点153.5~154.5°C。

(3) 醋酐和硝酸与乌洛托品二硝酸盐作用^{〔29〕}

将60mL醋酐和13.8mL98%硝酸混合物用冰冷却，在搅拌下于5min内加入20.3g乌洛托品二硝酸盐。搅拌下于30min内加温到75°C，保温5min，慢慢加入100mL水，析出23.3g产物。将15g粗产物溶于100mL丙酮，加入活性炭，过滤后蒸馏除去部分丙酮。当容积达到25mL时，加入同容积的乙酸乙酯，将混合液蒸发到开始结晶，加入BSX晶种并冷却，过滤，用乙酸乙酯洗涤，得到7.6gBSX，熔点153~154°C。

(4) 醋酐、硝酸、硝酸铵与乌洛托品二硝酸盐作用^{〔57〕}

在10.4g乌洛托品二硝酸盐和6.4g硝酸铵的混合物加到25mL醋酐和6.84mL98%硝酸的混合物（用冰冷却）中，在

搅拌下于0.5h将混合物缓慢加热到75℃, 保持5min。加水后析出13.8g固体, 熔点140~145℃, 用丙酮和乙酸乙酯重结晶, 得到白色片状或小叶片状BSX, 熔点154~155℃。

4-2-7-6 AcAn

AcAn是BSX的同系物, 是醋酐法制HMX过程中的另一种直链硝胺醋酸酯, 其结构式见图4-7。分子量428, 熔点¹86.5~187.2℃。经硝化后, 可制得1, 9-二硝酰氧基-2, 4, 6, 8-四硝基-2, 4, 6, 8-四氮杂壬烷, 它是一种很强的炸药。

AcAn可从HA、DPT和PHX制得, 简要介绍如下:

(1) 醋酸、醋酐、硝酸与乌洛托品作用^[82]

在容积为1L的四颈烧瓶中加入20mL醋酸, 烧瓶置于冰浴中。在6min内将乌洛托品醋酸溶液(33.6gHA和55gHOAc)和新配的硝酸醋酐溶液(21mL 98% HNO_3 和60mL Ac_2O)于30℃下按比例加入烧瓶中, 然后继续搅拌37min, 反应物倒入烧杯中。将40mL98% HNO_3 和150mL Ac_2O 混合, 冷却, 放入烧瓶内, 然后将第一阶段的反应混合物从烧杯慢慢加入烧瓶中, 加料温度25~30℃, 加料时间3~5min, 烧杯中残料用50mL Ac_2O 冲入烧瓶。升温到70℃, 放出棕烟, 有固体生成。移去水浴, 在搅拌下使反应物冷却至室温, 静置2h, 过滤, 用HOAc洗涤, 空气干燥, 得产物41.2g, 熔点174~177℃。粗产物溶于600mL热HOAc中, 加入晶种, 缓慢冷却, 得到AcAn片状结晶, 得率32%, 熔点182~183.5℃。

(2) 醋酐、硝酸与DPT作用^[83]

将20gDPT(0.091mol)溶于438mL(4.66mol)醋酐

中，在40min内于44°C下加入140mL (3.34mol) 99.6%硝酸。反应物冷却到15°C并倒在冰上。过滤，用乙醇洗涤，空气干燥，得AcAn晶体31.7g，熔点176~178°C，得率87%。用硝基甲烷或丙酮三次重结晶，其熔点为186.5~187.2°C。

(3) 硝酸、醋酐与PHX作用^[84]

在由2mL 98% HNO₃和5mL Ac₂O组成的混合物中加入1g PHX，采取冷却措施以保持20~25°C的反应温度。30min后，将反应混合物倒在冰上，得到1.1g产物，熔点180~182°C。用丙酮重结晶后，得到0.75g产物，熔点182~184°C。

4-2-8 精制

醋酐法制HMX，产品中含有RDX，影响产品的质量和性能，必须除去，同时所得到的粗制品中的HMX是 α 、 β 、 γ 、 δ 四种晶型的混合物，其中主要是 α 型，作为炸药，只需要 β -型，因此，必须转变为 β -HMX。前者是提纯过程，后者是转晶过程。所谓精制通常包括提纯和转晶两个部分。

精制是醋酐法制HMX必不可少的工艺过程，同样受到国内外的极大重视，进行了广泛深入的研究，提出了许多提纯和转晶的方法，简要介绍如下^[4, 85, 86]。

4-2-8-1 提纯

粗制HMX产品含有HMX和RDX，这是醋酐法的固有特征。除去RDX杂质，得到纯HMX一般采用两种途径：一种是将HMX中含有少量的RDX破坏或用溶剂洗去；另一种是当RDX含量较大有回收价值时尽量设法从混合物中分离

出来，以便作为炸药使用。由于第二种途径与2-9-1节综合工艺中的分离部分内容类同，此处略去，在下节统一讨论。破坏RDX多采用碱破坏，也有用溶剂的方法洗去。

(1) 弱碱破坏

将约2g粗HMX试样放入圆底烧瓶中，加入50mL Na_2CO_3 碱液，在适当的温度下回流一定时间后过滤。最适宜的条件是：回流温度 100°C ，时间 $0.5\sim 1\text{h}$ ， Na_2CO_3 溶液浓度 0.5% 。HMX得率 74.4% ，熔点 275°C 。当 Na_2CO_3 浓度高于 1.5% 时，对HMX精制得率和纯度都有不利影响。由于HMX在碱液中也可以水解，所以采用这种方法时一定要控制好反应条件。

(2) 强碱破坏

将1025g粗制HMX放入由15g十水四硼酸钠和5L水组成的溶液中，边搅拌边加热沸腾，然后加入5N的NaOH溶液，当溶液的pH值由8.7急剧上升到9.7时，表明RDX已全部分解。从热溶液中滤出HMX，产物熔点 $279.5\sim 280^\circ\text{C}$ ，用硝基甲烷重结晶可得到熔点为 $281\sim 282^\circ\text{C}$ 的HMX。

(3) 溶剂冲洗

一般情况下，HMX在溶剂中的溶解度比RDX小。当在粗制HMX中含少量RDX时，可用溶剂，例如丙酮和对称二甲基脲洗去RDX，HMX保留，分离效果较好。

4-2-8-2 转晶

在醋酐法制得的粗HMX产品中含有各种晶型，当在溶剂中加热一定时间后，缓慢冷却到常温结晶，一般可转变为 β -HMX。

(1) 硝酸转晶

将 α -HMX置于70% HNO_3 或98% HNO_3 中,在70~80℃下搅拌转晶,可得到 β -HMX。所用硝酸用量,采用70% HNO_3 时约为HMX的10~12倍,采用98% HNO_3 时约为5~8倍。用这种方法的缺点是产品含酸量较大,精制得率较低。

(2) 溶剂转晶

在丙酮水溶液中转晶。将除去RDX的粗制HMX放入含水15~50%的丙酮水溶液中,搅拌并升温回流。在回流过程中加入少量硝酸以中和残碱,使溶液pH值保持在3~5。转晶时间约需1h,然后冷却至室温,过滤。在转晶过程中HMX含有胶状杂质容易附着在晶体表面,会使晶体外观发暗。

利用丙酮-乙酸乙酯二元混合物或丙酮-乙酸乙酯-水三元混合物作为溶剂,可得到更好的转晶效果。将热解后的粗制HMX加入混合溶剂中转晶,粗品中残留的RDX和酯类副产物及少量醋酸等可溶于溶剂中,而胶状杂质在混合溶剂中处于悬浮状态,可随同转晶后的上部母液虹吸去掉。混合溶剂的用量为HMX的5~10倍,溶剂中丙酮、乙酸乙酯、水三者之比大致为40:30:30。

(3) 废酸转晶

利用醋酐法中的一部分废酸进行转晶,不需要先将 α -HMX从废酸中分离出来, α -HMX系针状结晶,难于从硝解液中过滤出来。同时用这种方法转晶得到的 β -HMX晶体粗短,颗粒较大,平均直径大约为150 μm ,易于过滤,对于HMX中含RDX的量不大的产品,基本上除去了RDX。利用这种方法不用另外的溶剂,省去了溶剂回收费用。其具体

步骤是：将1分未稀释的硝解液（含HMX5~6%）加入到5~6分废酸中（醋酸含量最好在80~82%），加热到100℃，使HMX溶解。搅拌几分钟后冷却到30~50℃，再加入1分未稀释的硝解液和适量的水，使总酸度保持在78~82%。重复上述升温冷却过程3~5次，最后一次加热到98~100℃，保温30min，使副产物热解。加热时 α -HMX溶于废酸中，冷却时 β -HMX从逐渐增加的溶液中结晶出来。 β -HMX作为晶种留在物料中，直至最后废酸中HMX基本上转变为 β -HMX。

4-2-9 醋酐法的改进

醋酐法制HMX是当前实际采用的生产工艺，经历了几十年的研究与发展，有了很大的改进，但还存在一些严重的缺点。主要是原材料消耗量大，产品得率低，成本高，为RDX的5~6倍；反应复杂，包括着许多相互竞争的反应，如乌洛托品的硝解与水解、酞解，环状物侧链的酯化与去羟甲基反应，六元环母体与八元环母体的形成，大分子的降解与小分子的缩合等等，所以在生成HMX的同时还伴随着RDX和多种直链硝胺副产物的生成；所用原料的质量、料比、反应温度、反应时间等工艺条件的微小变化都影响着HMX的得率。因此，提高产率，降低成本是醋酐法制HMX工艺研究的中心。

醋酐法制HMX工艺研究与改进的主要途径有二，一是发展综合工艺，在一条生产线上提供HMX和RDX两种产品；二是在原有工艺的基础上对具体的工艺条件的改进。两种途径均取得了重大进展^[7, 82, 88, 4, 65]。

4-2-9-1 综合工艺

综合工艺是在醋酐法制RDX和HMX基础上发展起来的，采用一套反应系统得到RDX和HMX两种炸药。通过调整料比、改变加料方法和其它反应条件可使制每吨HMX的醋酐和醋酸用量降低三分之二左右，亚甲基利用率提高到50~60%或更高一些，从而明显降低了HMX的成本，HMX得率40%，RDX得率30%以上。这种方法分为两个部分，即硝化和分离。硝化部分是将乌洛托品溶于醋酸中，然后在50~60℃下于醋酐、硝酸、硝酸铵、醋酸物系中硝解，经保温及相应的有关处理后得到RDX和HMX的混合物。分离部分是将硝化所得的两种炸药的混合物利用其物理化学性质的差别进行分离。通过控制工艺条件，也可制得一定比例的RDX和HMX混合物，不用分离，直接装弹使用。

硝解的实验步骤举例简介如下：

在500mL烧杯内放入10g乌洛托品和4g硝酸铵粉末，加入50mL醋酸，热水浴升温，搅拌溶解，温度达65~75℃时，继续搅拌10min左右，使溶质完全溶解，缓慢降温至45℃。通过滴管加入配好的硝酸-硝酸铵溶液2mL，每次加料量是15g硝酸铵溶于20g硝酸所配的溶液，溶液的总容量为23.5mL。然后，在16min内，将21.5mL硝酸-硝酸铵溶液和36mL醋酐两种液料同时、均匀、按比例地滴加到反应液内，加料温度 $45^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。加料完后，继续约在2min内再加入14mL醋酸酐（加料总量为50mL）。在 $45\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下搅拌保温1h，然后升温到70~75℃再保温45min。加入70~80℃的热水100mL，缓慢降到室温后过滤。滤饼在70~75℃下用70%硝酸100mL处理约1h，使不安定的副产物冒烟分解。之后加入100mL冷水稀释，冷却至室温，过滤，用水洗涤呈中性，

滤出固体在60℃下烘干(约4~8h)。多次实验结果表明,平均总得率50.7%, HMX含量72.23%, HMX得率54.9%。

从实验中初步了解到影响硝解的一些因素,主要是:

(1) HMX/RDX总得率和HMX含量之间有矛盾。当总得率高时, HMX含量减少,反之亦然。看来大幅度提高HMX得率比较困难,一般在50~55%。在大酸量和BF₃作催化剂的情况下,得率约为70%,但在工业生产上难以实现。

(2) 醋酐、醋酸、硝酸浓度对总得率影响较大。浓度降低,总得率大幅度下降,这主要是由于水含量增加而引起的。

(3) 反应温度以45℃左右为宜。温度过低,产物发粘,难以过滤,说明酯化反应产物增多;加料温度过高,料液很清,得到产物很少。

(4) 反应初期物系中的硝酸量对总得率和HMX含量影响很大。硝酸加料提前越多,总得率越高, HMX含量就越低。

(5) 底液中预先加入小量醋酐总得率下降, HMX含量提高。其原因这是由于提前加入了醋酐,相当于减少了硝酸的提前量。

(6) 醋酸用量加大不仅有利于较好地控制反应温度,而且增强了反应过程中酯化的抑制作用,从而环状产物增多。

(7) 硝酸铵的加料方法对提高环状硝胺起着关键作用。反应过程中,尤其在反应前阶段缺乏溶解的硝酸铵作用

时，将会产生大量直链硝胺，大大降低HMX和RDX得率。采用下述加料方法效果较好：将一部分硝酸铵事先在较高温度下溶于乌洛托品-醋酸溶液中，其余大部分硝酸铵仍溶于硝酸铵硝酸溶液，然后缓慢降低加料温度，再开始加料。这样一来，使反应液中初期溶解的硝酸铵量大而硝酸量小，对反应有利。

(8) 适当延长保温时间有利于反应进行充分，提高产品得率。

(9) 采取适当措施减少结块。结块的产生对安全不利，同时影响与硝化液继续反应，降低得率，必须采取一定措施。主要是：改善工艺条件，减少副产物生成；加强搅拌，使小粒不易聚积成大块；必要时可暂将料液稍加热，多加一些醋酐，使大块溶解。

简单、安全、经济而有效地使RDX/HMX混合物分离的技术是实现综合工艺的另一大关键问题。现对研究的分离方法扼要介绍如下：

(1) 溶剂法

采用二甲亚砜(DMSO)作溶剂进行分离。具体步骤是：将HMX/RDX混合物于70~80℃溶于DMSO中，二甲亚砜与HMX/RDX混合物质量比为2~4。当混合物溶解后加入一定量水稀释，使溶液达到浊点，在搅拌下迅速冷却至室温，析出HMX晶体，过滤，洗涤，干燥，得到 β -HMX。然后将滤液加热，再加入一定量的水，用同样的方法可沉淀出第二批、第三批HMX。第一批沉淀出的HMX纯度最高，其中RDX含量小于5%，以后逐批沉淀物中RDX含量逐步增高。

(2) 废酸结晶法^[88]

这种方法利用RDX/HMX混合物在大量的废酸中结晶时，控制形成RDX和HMX晶体大小不同将二者分开。将粗制RDX/HMX与硝解废酸的浆液一起加入另一部分废酸中（约为原浆液的三倍，含醋酸60~86%），前者浆液中炸药与废酸之比约为1:6。所得浆液加热到100℃，保温25~60min，然后逐步冷却到80~60~30℃，在每一温度下都要保持几分钟，使RDX晶体优先长大，而HMX则保持细小结晶，由于两者晶体大小不同即可用机械方法将其分开。也可加入晶种使RDX晶体长大，限制HMX晶体长大，借此增大晶粒大小的差别，以便提高分离效果。⁷据称分离出的 β -HMX纯度最高可达95%，但经有关部门试验，未达到文献值，有待进一步试验。

(3) 机械分离法

这种方法利用HMX和RDX具有不同的结晶形状、晶粒尺寸和密度的不同用机械力将其分离。曾研究了浮选法、重力分层分离法、水析法、筛分法等，但分离效果不是很理想，且不能解决转晶问题。例如，重力分层分离法就是利用二者比重不同而分离的。RDX比重1.82， β -HMX比重1.90，可利用一种比重在1.8~1.9之间的溶液作为介质，重于该溶液的HMX下沉，轻于该溶液的RDX上浮，使RDX和HMX分开。二溴代丙烷和矿物油的混合溶剂适于作为介质，将RDX/HMX混合物放入介质中进行离心分层处理，可得到三层，上层是RDX，熔点197~200℃，下层是HMX，熔点268~269℃。

(4) 环己酮络合物法

环己酮 (CP) 可与 HMX 形成分子络合物。在限定的时间内是稳定的, 在络合物被破坏之前, 可将其与被溶解在溶剂中的 RDX 分离出来。将 RDX/HMX 混合物加到水-环己酮两相共沸混合液中, 含水量约 20%, 在 90~100°C 加热溶解, 然后冷却到室温。由于 HMX 与 CP 分子络合物在超过 30min 就可能分解, 冷却要加速进行, 冷却时 RDX 晶体析出, HMX-CP 络合物留在溶剂中。当 RDX 快速滤出后, 滤液放置 1h, 络合物分解, 第二次析出的沉淀是 HMX, 滤出 HMX 后剩下的就是含有少量 RDX 和 HMX 的 CP-水共沸物, 可以循环使用。分离纯度可达 80~88%, 适用于以 RDX 为主的 RDX/HMX 混合物的分离。溶剂可以重复使用。

(5) 二甲替甲酰胺络合物法

二甲替甲酰胺 (DMF) 能与 HMX 生成 1:1 的络合物晶体, 当与水、丙酮、甲醇等溶剂接触时络合物解离, 故可将络合物水煮分解后回收到 HMX。具体步骤是: 用适量 DMF 溶解 RDX/HMX 混合物, 于搅拌情况下在沸水浴或硅油浴上加热溶解, 使溶液变清。过滤除去杂质, 滤液继续加热至溶液变清。放置自然冷却至室温, 出现六角形晶体, 并逐渐长大。放入冰浴中冷却 10~15min, HMX-DMF 络合物晶体全部析出。抽滤, 用 DMF 液洗涤, 洗去络合物晶体上粘附的 RDX 或其它杂质。加水或 50% 丙酮水溶液进行解离, 抽滤出再生 HMX, 用热水冲洗, 得到纯净的 β -HMX。滤液加水稀释 (加水量为 DMF 的 1 倍), 抽滤, 用大量热水冲洗使含少量 HMX-DMF 络合物解离, 干燥, 得到 RDX。溶剂可蒸出水份后回收使用。这种分离方法操作简单, 分离效

果好，HMX的纯度高，且为 β -型，流散性好。

4-2-9-2 提高得率的研究

改进现行的醋酐工艺是当前提高得率降低HMX生产成本的现实途径。美国对现行工艺完成了6项改进研究，取得了重大进展和效果。如若继续研究，将会得到更好的效益〔62, 88~90〕。

(1) 取消一段成熟期

取消一段成熟期(30min)使HMX得率提高6%，每年获益8万美元。提高得率的原因正在研究中，有可能是减少了不安定的中间产物DPT的分解，提高了转化率。

(2) 补加乌洛托品

在一段加料完后补加乌洛托品，可使HMX的得率明显提高。补加乌洛托品的量为投料量的13%。提高得率的原因是充分利用了反应液中的硝酸，使中间产物生成了HMX；若不补加乌洛托品，这部分硝酸就可能使中间产物生成副产物。

(3) 用粗醋酐代替精醋酐

定型的醋酐工艺中使用98~99%精醋酐，美国投资50万美元试验改用90%粗醋酐，HMX的得率和纯度均无影响。为此这样虽然增加了废酸处理量，但省去了粗醋酐的精馏装置、操作和维修费用，总的经济效益增加了。

(4) 减少硝酸铵用量

在乌洛托品硝解反应中，硝酸铵提供生成HMX的氨基氮。经试验，减少硝酸铵用量30%和40%，对HMX得率没有影响。

(5) 减少醋酐用量

醋酐在乌洛托品硝解中主要起脱水剂的作用，但由于反应液粘稠，加入大量过量的醋酐稀释反应液使反应容易进行，醋酐又起着反应溶剂的作用。加入大量过量的醋酐增加了HMX的成本。为了降低HMX成本，美国进行了减少醋酐用量的试验，结果表明，减少醋酐用量25%，HMX得率提高10.9%，减少46%，HMX得率提高8.7%。这次改进带来的问题是HMX颗粒减小，过滤时间延长。为此，又投资25万美元，力图提高硝解过程中的成熟温度，加大HMX颗粒，缩短过滤时间。

此外美国还投资11万美元研究HMX生产废酸的循环利用问题，并计划对HMX生产过程中各种原料进料和反应液进行自动计量和控制，使料比准确可靠，硝解工艺条件稳定，有利于降低原料消耗量，提高HMX得率，减少工人与危险品的接触，实现安全生产。

上述大部分改进已进行了中试和在生产中试验，效果显著。例如，减少醋酐用量46%和减少硝酸铵用量40%，按乌洛托品消耗定额计算，HMX得率可由58%提高到66%，成本由每磅1.48美元降低到1.03美元，约降低30%〔82〕。设计两条月生产50万磅HMX生产线的工厂基建费采用粗醋酐、减少醋酐用量和硝酸铵用量的改进工艺，比采用原工艺的基建费明显减少，单一的HMX工厂降低18%，与RDX生产共用硝酸和醋酸区的综合工厂降低21%左右〔83〕。若采用自动计量和自动控制，HMX得率达到70%以上还是有希望的。

4-3 酰化-硝化法

以乌洛托品为基的新法合成统称酰化-硝化法，其中包括DADN法、TAT法和DANNO法三种^[37~50]。DADN法和TAT法有发展前途，其优点主要是：①原料方便；②醋酐用量显著减少；③得率较高，中试得率已达83%，④制造经济，便于生产；⑤制造过程中污染物减少；⑥纯度高，实验室达99%。但废酸处理量大，后工序较复杂，腐蚀较大，有待改进。酰化-硝化法^[33]的合成路线见图4-8。

美国对DADN法采用了惰性载体工艺。所谓惰性载体工艺，简要地说，就是工艺过程中使用一种合适的稀释剂，与反应物构成惰性载体工艺系统。这种稀释剂既不与反应物反应，又能在反应完后回收和循环使用。也就是说，惰性载体工艺是一种特有的安全系统，从炸药生产的角度来看，有以下特点：

①有爆炸危险的产物分散在惰性载体中，不会传播爆轰；

②非常粘稠的流体分散在惰性载体中，使流体的粘度降低，便于泵送和混合；

③有高度腐蚀的流体分散在惰性载体中，使其腐蚀性有所降低；

④反应过程中产生的热量分散在载体中，使载体能起到散热装置和热交换介质的作用，因而使物系的温度易于控制。

美国对该工艺进行了详细的经济分析，制定了经费和进

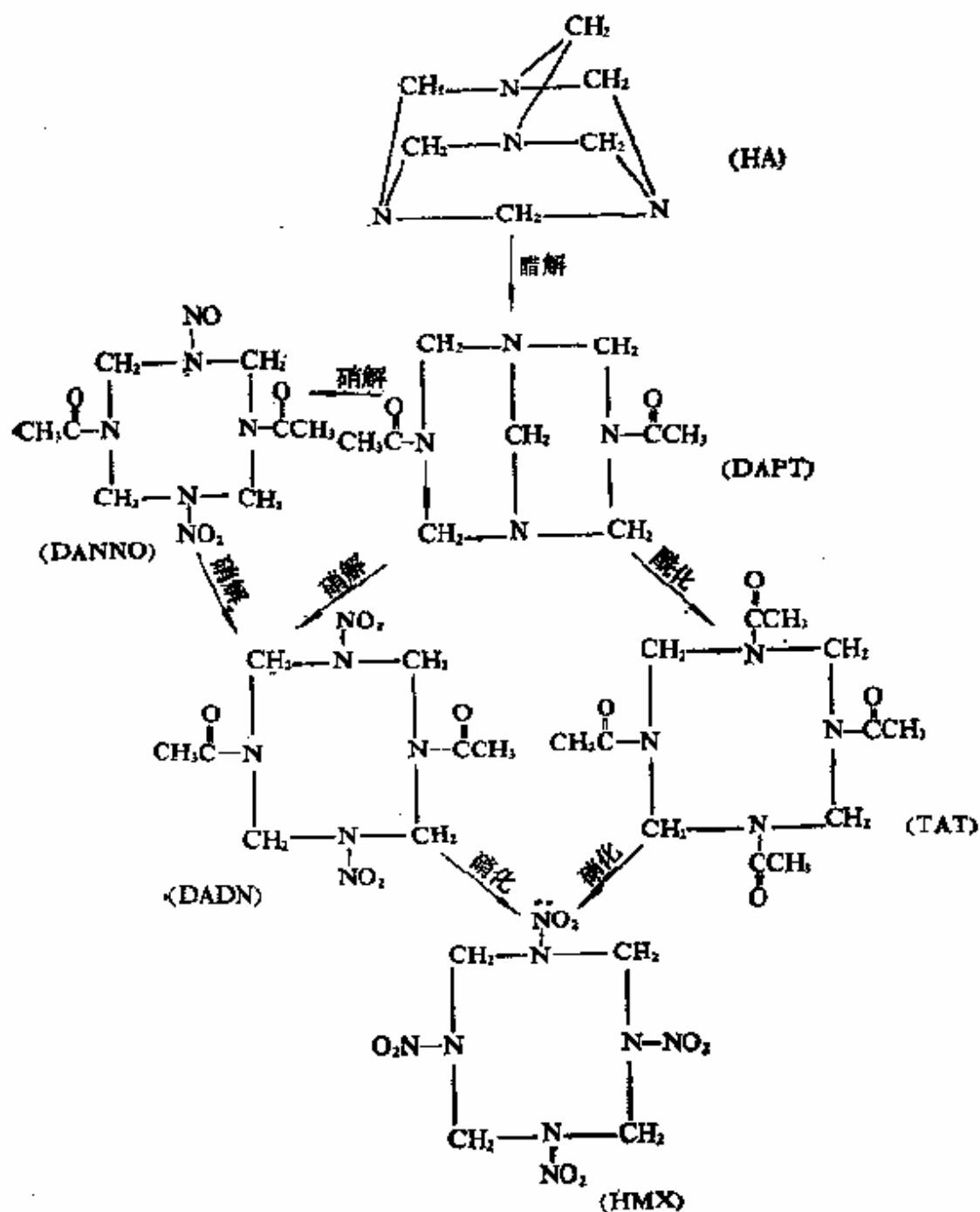


图4-8 酰化-硝化法合成HMX路线

度计划。如能按计划实现，将会使生产工艺最佳化，生产成本可比目前的醋酐法生产工艺降低40%以上。

4-3-1 DANNO法

这种方法由四步组成：（1）由乌洛托品（HA）生成DAPT（1，5-二乙酰基-3，7-桥甲撑-1，3，5，7-四氮杂环辛烷）；（2）由DAPT生成DANNO（1，5-二乙酰基-3-硝基-7-亚硝基-1，3，5，7-四氮杂环辛烷）；（3）由DANNO生成DADN（1，5-二乙酰基-3，7-二硝基-1，3，5，7-四氮杂环辛烷）；（4）DADN硝解成HMX。（1）、（3）、（4）步与DADN法相同，请参见本节3-3。第二步的得率为95%。

这种方法的优点在于用 $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_4$ 或红色发烟 HNO_3 进行硝化，可省去DAPT转变为DADN所需要的硫酸。但其得率和纯度比DADN法低。HMX的粗品得率虽然可达90%，但粗品中含有40%以上的部分硝化物。而且分段硝化。使DANNO硝解为HMX的工艺更为复杂。看来这种方法没有很大的发展前途。

4-3-2 TAT法

TAT法包括由乌洛托品生成TAT（1，3，5，7-四乙酰基-1，3，5，7-四氮杂环辛烷），然后硝化成HMX两大步。TAT有两种合成方法，一种是由乌洛托品直接合成，另一种是分两步合成：第一步由乌洛托品生成DAPT，第二步将DAPT转化为TAT。由于第二种方法中的第一步与DADN法中的第一步完全相同，为了避免重复，这里只叙述第二步，即由DAPT转化为TAT。鉴于TAT硝化为HMX与DADN硝化成HMX基本相同，因而TAT法中的最后一

步，即由TAT转化为HMX，请参见DADN法的第三步。

4-3-2-1 由乌洛托品直接合成TAT

霍奇 (E. B. Hodge) [91, 92] 提出，乌洛托品与醋酐在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 下反应，能直接合成TAT。



生成TAT所需的时间随温度而变化。一般地，在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 下约0.5h或1h就够了。

关于乌洛托品与醋酐的比例，虽然摩尔比1:2就够了，但为了保证完全反应，最好采用过量的醋酐。因此，一般采用摩尔比为1:5~10。

反应完全进行后，加入大量水使过量酸酐水解。然后在减压下蒸发溶剂，从异丙醇（或甲醇或乙醇）中重结晶，得到TAT固体。

4-3-2-2 DAPT转化为TAT

早在本世纪40年代初，就有人研究在无水条件下由乌洛托品与醋酐制备TAT的方法，但其得率总是很低。如通过在 90°C 下加热 DAPT 与含小量乙酰氯的醋酐 90mln，获得TAT的得率为20%。为了提高TAT的得率，使反应在沸腾的氯仿溶剂（沸点 61°C ）中进行，得到高达35%的得率，但其结果不再重复。

直到70年代中期，西尔 (V. I. Siele) 通过 DAPT 与醋酐、乙酰氯和醋酸钠在稀释的有机溶剂存在下反应，以最高得率89%得到TAT。

虽然对此反应还缺乏深刻的了解，但认为在醋酸钠存在下，DAPT与醋酐和乙酰氯反应机理基本上分三步进行：第一步，打开DAPT的桥甲撑键，与加入的乙酰氯形成1, 3,

5-三乙酰基-7-氯甲基八氢化四氮辛因；第二步，1, 3, 5-三乙酰基-7-氯甲基八氢化四氮辛因与醋酸钠反应，生成1, 3, 5-三乙酰基-7-醋酰基甲基八氢化四氮辛因；第三步，1, 3, 5-三乙酰基-醋酰基甲基八氢化四氮辛因经醋解生成TAT。

实验过程中应注意以下问题：

(1) 加料次序

最好将乙酰氯逐渐加入到其它反应剂中。除了乙酰氯应当在醋酸钠和DAPT混合后加入外，反应物可以任何次序一块混合，以避免大量支反应和副产物的形成。因此，在加入醋酸钠以前将乙酰氯加入到DAPT时，TAT得率较低（30%）。反应最好在无水情况下进行，但如果DAPT、乙酰氯和醋酸钠一块混合后再加入水，对得率没有什么影响。然而，当醋酸钠的水溶液加入到DAPT和乙酰氯的混合物时，无TAT生成。很明显，在这样的条件下，水优先与1, 3, 5-三乙酰基-7-氯甲基八氢化四氮辛因反应，阻止后者与醋酸钠反应形成1, 3, 5-三酰基-7-醋酰基甲基八氢化四氮辛因。

(2) 料比

反应物的用量可在很宽的范围内变化。根据图4-9示出的反应机理，生成每摩尔TAT在理论上各需1mol乙酰氯、醋酐和醋酸钠，但一般采用大大超过（如50~200%）理论上所需的摩尔数。

(3) 反应温度

该反应能在室温（约20℃）下非常迅速地进行。若采用较低的温度（如0~10℃或更低），则需要低温下操作所

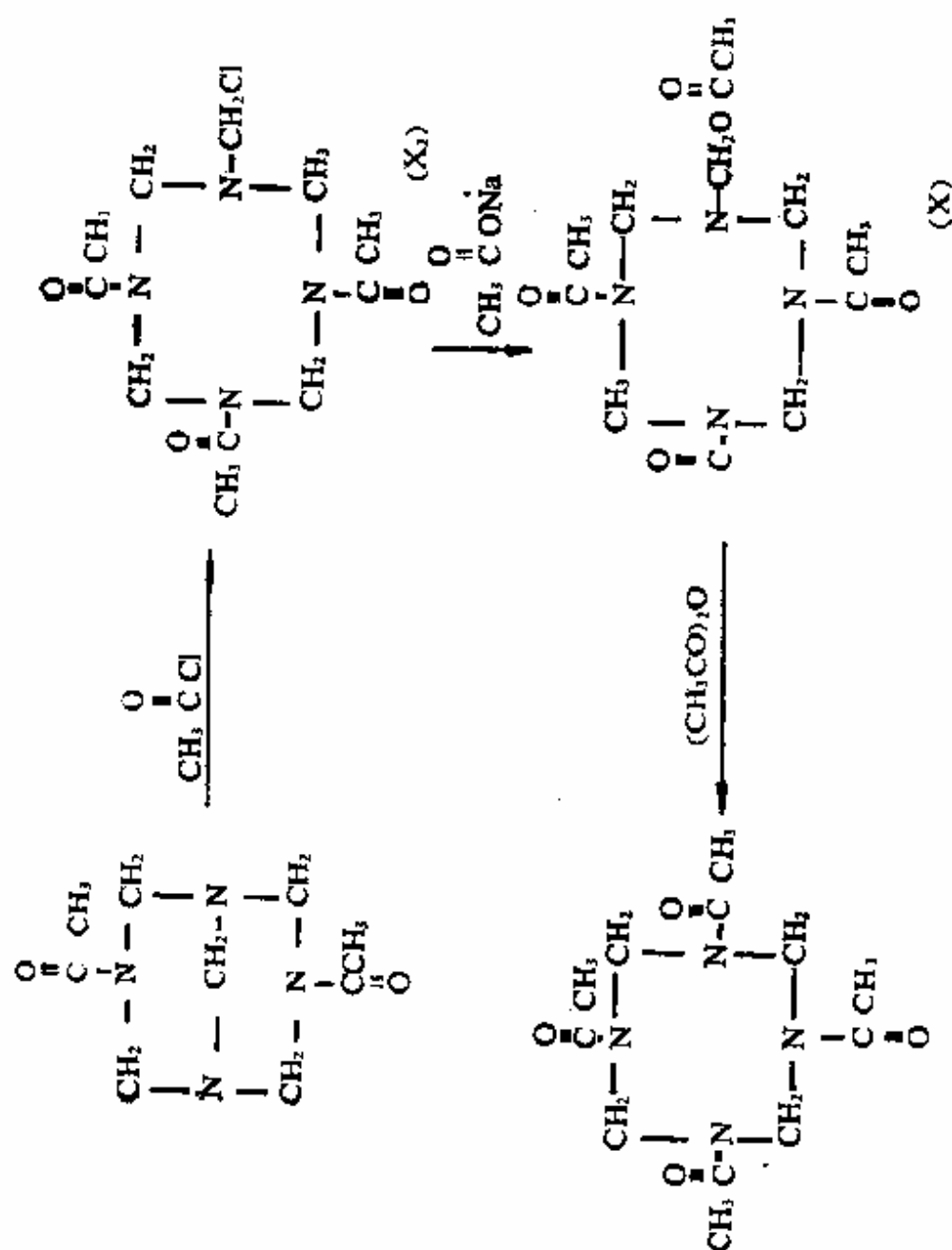


图4-9 DAPT转变为TAT的反应机理

需的昂贵的冷冻设备。若在高于室温（如 50°C ）下进行，则大大加速了高温下不希望的支反应，其结果降低了 TAT 的得率。

（4）稀释剂

为了使反应物容易搅拌，使用了充足量的液体有机稀释剂。合适的有机稀释剂有：冰醋酸、醋酐、甲苯、石油醚、氯仿、二氯甲烷、四氯甲烷、氯苯等。

4-3-3 DADN法

DADN法分三步进行，第一步，乌洛托品生成DAPT，第二步DAPT转化成DADN（1, 5-二乙酰基-3, 7-二硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷）；第三步，将DADN硝化为HMX。

尽管自70年代以来对这种方法的研究极为活跃，但其中间体如DAPT的合成早在1936年已开始研究。用乌洛托品与醋酐在无水条件下制备DAPT得率总是很低。多米尼克威斯（Dominikewicz）在无水乙醚中获得30%的得率。巴斯勒（G. C. Bassler）在氯仿中得到10~19%的得率。阿里斯托夫（Aristoff）在无任何溶剂和稀释剂的情况下进行反应，获得的最大得率为6.5%。70年代以来发表了一系列的资料，得率明显提高，合成路线和方法不断成熟和完善^[93]。

在DADN法中，采用惰性载体工艺进行了实验室规模的研究，研究了反应条件如温度、摩尔料比、反应时间、惰性载体相容性、材料的腐蚀性等，并把实验室研究中取得的数据直接应用到中试计划。成功地论证了中试中每一化学过程使用惰性载体工艺的可能性，研究了许多类型的硝化介质，认为其中较好的有两种：其一是 N_2O_5 - HNO_3 物系；其二是多磷酸- HNO_3 物系。两种都进行了实验室规模的试验，对后种还

进行了中试。至于哪种好，是否还有比它们更好的硝化物系，仍是今后研究的课题。

中试取得的主要成果是：

(1) 以中试规模制得 90kg(200磅)DAPT，试验进行 78min，以 20kg/h (45磅/h) 的速度和 109% 的得率得到 DAPT。

(2) 以中试规模得到 16kg (35磅) DADN，试验进行 2h40min，以 3.9kg/h (8.5磅/h) 的速度和 86.5% (以乌洛托品为基) 的得率得到 DADN。用 93% H_2SO_4 代替 98% H_2SO_4 ，不需要发烟硫酸。

(3) 以中试规模制得 4.5kg (10磅) HMX。试验进行 2h，以 1.6kg/h (3.5磅/h) 的速度和 67.5% (以 DADN 为基) 的得率得到 HMX。

但还需要进一步使中试最佳化，特别是第三步的硝化剂问题、废酸处理问题、设备防腐问题，要详尽研究。

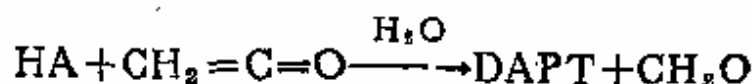
除在四氮辛因环上引入乙酰基外，还可引入丙酰基、正-丁酰基、异-丁酰基、己酰基、辛酰基、苯酰基等。

4-3-3-1 乌洛托品转化为 DAPT

制备 DAPT 有两种方法：一种是乌洛托品与乙烯酮反应；另一种是乌洛托品与醋酐反应。

(1) 乌洛托品与乙烯酮反应

在有外加的酸接合剂存在下，乌洛托品与乙烯酮在水介质中反应，生成 DAPT，最高得率 64%。



以无机氮化物如氢氧化铵、碳酸铵、醋酸铵等作为酸接合剂特

别有利,因为氨化物与反应中生成的甲醛反应,形成附力亿的乌洛托品,后者再与乙烯酮反应,因而提高了DAPT的得率。

尽管理论上每摩尔乌洛托品生成DAPT需要2mol 乙烯酮,但通常采用每摩尔乌洛托品 4~10mol 乙烯酮,以保证乌洛托品完全反应和补偿乙烯酮的损失,从而能提高DAPT的得率。

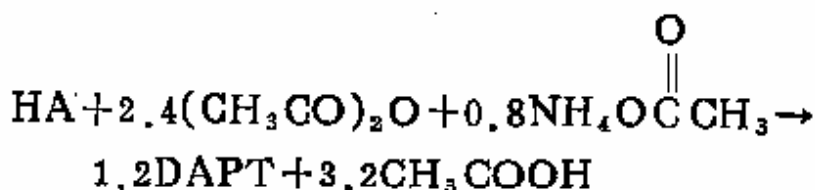
用乙烯酮合成DAPT一般在0~50°C之间进行,最好在30°C以下。50°C以上会增加支反应,因而增加了副产物的形成,降低了DAPT的得率和纯度。0°C以下的温度虽然可采用,但需要的冷冻费用大。

完成酰化反应所需的时间可在很宽的范围内变化,这取决于许多因素,例如反应时间、乙烯酮用量、特别是乙烯酮加到乌洛托品中的速度等。

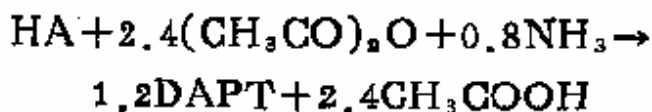
虽然对乙烯酮与乌洛托品在水存在下的反应本质不大了解,但却提供了一种不用醋酐制备DAPT的有价值的方法。

(2) 乌洛托品与醋酐反应

乌洛托品与醋酐和醋酸铵反应制得DAPT。



加入醋酸铵能使乌洛托品与醋酐反应形成的甲醛反应,生成附加的乌洛托品。若采用氨,则总反应式为:



通过实验室规模的研究,建立的摩尔比为:乌洛托品/醋酐/醋酸铵/水=1.0/2.6/0.8/3.9,反应温度 20~25°C,反应

时间少于10min,以乌洛托品为基的摩尔得率为110~115%。

在实验室研究的基础上,进行了惰性载体工艺的中间试验。以庚烷为载体,采用了两种工艺流程。第一种如图4-10所示,使用了一个分散器。第二种如图4-11所示,使用了双

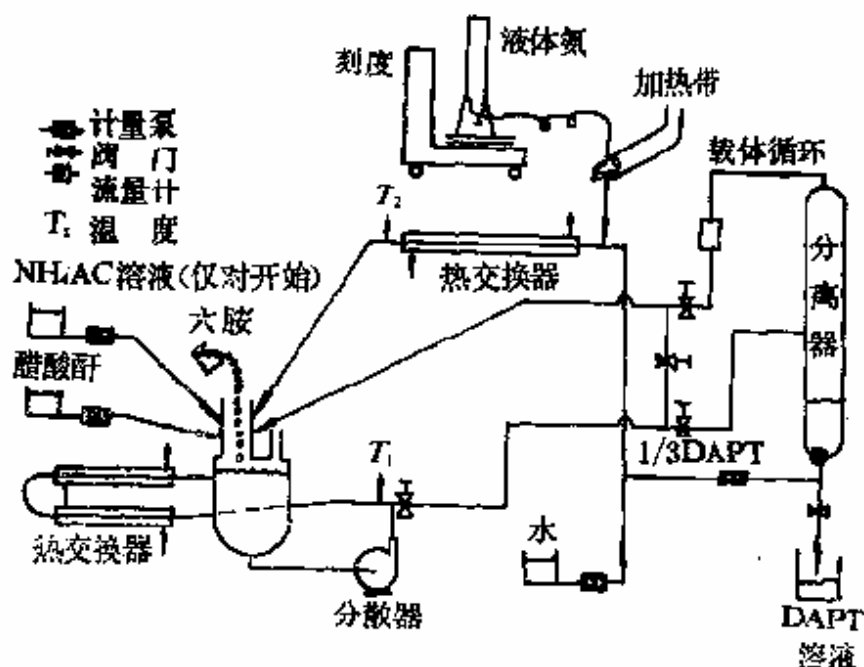


图4-10 DAPT制造(单分散器)

分散器。用第二个分散器更好地控制了反应时间。由第一个分散器流出的少量未反应的组分,几乎全部被第二个分散器作用掉,因而提高了得率。显然第二种流程比第一种好。

试验结果表明,在双分散器系统中进行反应的得率高达109%。生产速度20kg/h(45磅/h),试验时间78min,生产出64kg(142磅)42%DAPT溶液,反应温度稳定在25°C。主要工艺参数说明如下:

生产速度

图4-11所示的设备最高生产速度是上述试验结果的几倍。本步和其它两步的惰性载体设备的生产能力尚未确定。

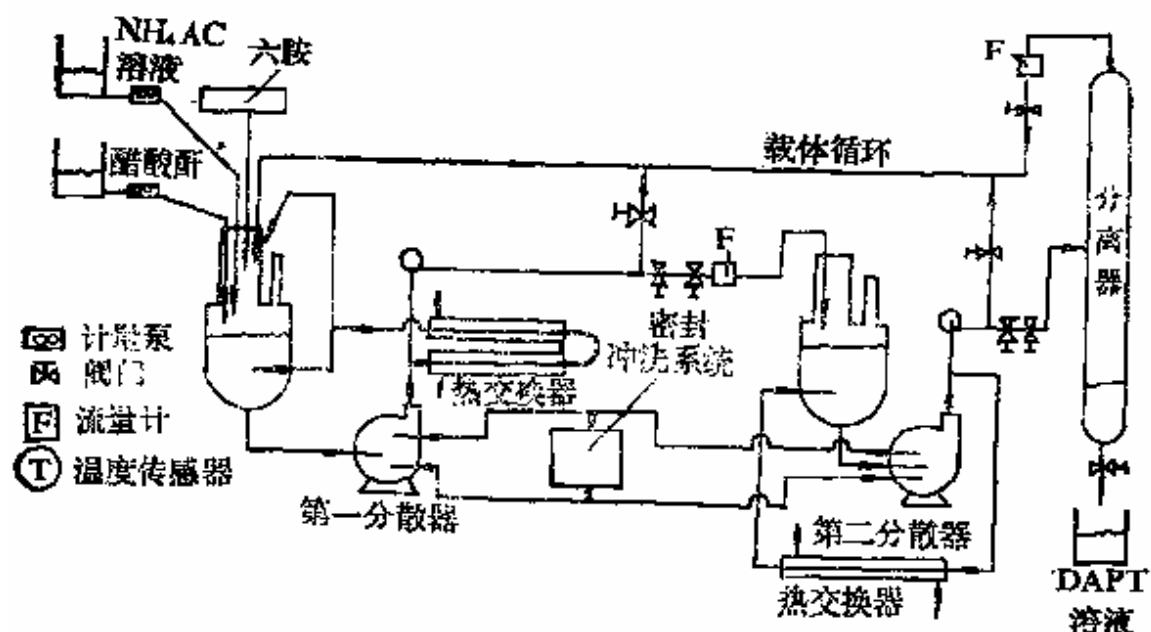


图4-11 DAPT制造（双分散器）

降温

该步反应是放热的，因而需要采取降温措施。由于反应在惰性载体中进行，用庚烷来降温的效果好，对每次试验的温度控制非常一致。

粘度

乌洛托品固体、酞酐和醋酸铵的混合物的粘度很高。在一般情况下用水来降低粘度，但在惰性载体工艺中粘度不是一个问题，因为反应物容易分散在载体中，形成低粘度的悬浮液，使反应的水量最佳化的研究与粘度无关。

反应时间

反应时间是由物料在分散器中平均停留时间来控制的。如果分散器的体积为 10L，流入和流出分散器的流速为 1L/min，那么，物料在分散器中的平均停留时间为10min。分散器体积和流速是用来提供所需反应时间的工艺因素。第

一个分散器的平均停留时间为20min, 第二个为10min。

分离

反应完成后, 连续的液流通过小口径的管道由分散器流入横截面积相当大的分离器中。湍流立即停止, 低密度的载体按重力分离, 上升, 在体系中循环使用。产物从分离器的底部引出, 并使产物/载体界面保持在预定的水平线上。载体与产物的密度大不相同(分别为0.69和1.15), 结果载体庚烷十分彻底地从DAPT水溶液中分离出来, 且无明显损失。如果DAPT溶液中含有少量庚烷, 也会在下一步得到回收。

封闭冲洗

为了给分散器泵提供连续而清洁的载体流, 采用了封闭冲洗系统。它由分离泵、供料箱、过滤器和热交换器组成。这样一来, 防止了任何有危险可能的流体从漏洞进入封闭系统, 不致造成意外的事故。

DAPT的回收

在DAPT硝化为DADN中获得的数据说明, 如果硝化前将DAPT从醋酸-水溶液中分离出来, 就可在经济上获得有效的收益。

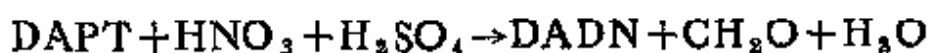
试图通过真空蒸馏法除去水和醋酸。小量实验的DAPT回收率为91%(熔点 191°C), 大量提纯的得率低, 最好的回收率只有63%。

为了获得高产率的纯DAPT, 必须设计在高温下暴露时间最短又能闪蒸出水和醋酸的设备。真空喷雾干燥是可能被选择的设备。

此外还发现, 甚至在环境温度下, DAPT溶液会随时间分解, 必须在 0°C 贮存。

4-3-3-2 DAPT转化为DADN

DADN 法合成 HMX 的第二步是将 DAPT 转化为 DADN。乌尔班斯基(Urbanski)和贝克曼(Bachmann)曾提出用 $\text{N}_2\text{O}_4\text{-HNO}_3$ 将DAPT转化为二乙酰基硝基亚硝基衍生物，接着用过二硫酸盐将亚硝基氧化成硝基。看来这种方法不是经济而方便的方法。后来有人提出用硝硫混酸直接将DAPT硝化成DADN。



硝化过程中还发生了生成亚硝化产物的副反应。DAPT 未完全硝化，一个亚硝基代替了一个硝基，



形成1, 5-二乙酰基-3-硝基-7-亚硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷(DANNO)。该反应的发生会降低第三步DADN转化为HMX的得率。

在实验室规模的研究中，获得的最高得率为100%。

同时，以庚烷为载体进行了大量的惰性载体工艺实验室规模的硝化研究。为了获得高得率，经实验证明，应注意以下几个问题：

①无论是纯DAPT或其溶液，必须在 0°C 贮存，否则DAPT会分解，降低DADN的得率。

② $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 摩尔比初步定为10/22.5。硝酸降低到某一数值是可能的，也是经济的，但硫酸已接近最佳值。

③用纯DAPT比DAPT溶液得到的DADN得率高，酸用量少。

④反应温度一般采用 30°C 。在 $30\sim 43^\circ\text{C}$ 之间，反应温

度对得率无明显影响。当温度由 40°C 升到 45°C 时，能使反应时间从20min降到10min。

⑤硝化粗制DAPT时，有强烈的放热产生。这是溶液中的水和混酸中的硫酸之间的稀释热所致。硝化末了产生的放热是硝酸和甲醛之间反应的缘故，可通过加入尿素来解决。在惰性载体工艺中硝化，既不出现放热现象，也不需要加入尿素。

⑥在15~20min的范围内，反应时间不会影响得率。

⑦用93% H_2SO_4 代替98% H_2SO_4 ，获得的得率与采用98% H_2SO_4 的没有区别。

在实验室研究的基础上，还以庚烷为载体，进行了中试。采用了单分散器系统和双分散器系统，见图4-12和图4-13。中试结果表明，双分散器系统比单分散器系统优越。

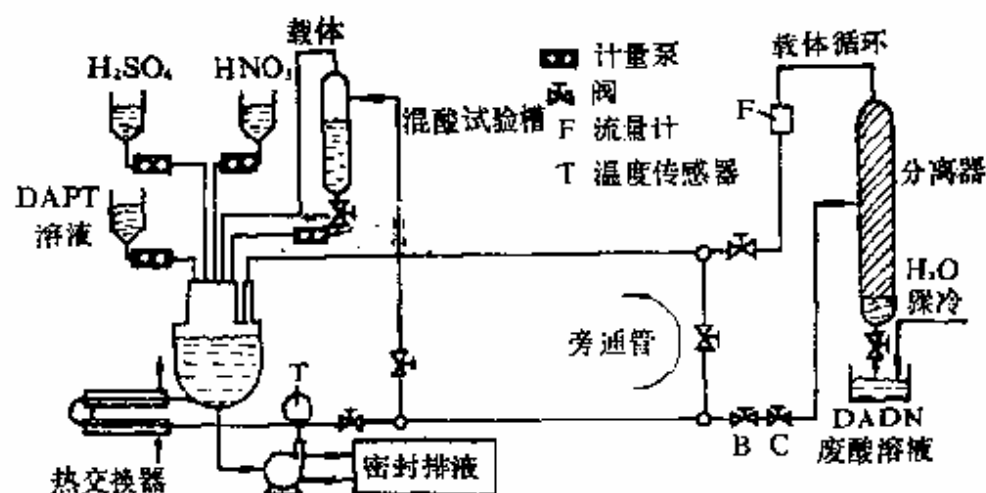


图4-12 DADN制造(单分散器)

单分散器系统

整个系统的温度控制在 30°C ，平均停留时间10min。载体与物料的比值越高，得到的生产速度越高。硝化期间由于

甲醛的产生而出现泡沫。当泡沫在反应器中引起故障时，回流载体减少泡沫，排除产生的故障。

双分散器系统

为了提高得率，使部分反应的物质如 DADN 转化为

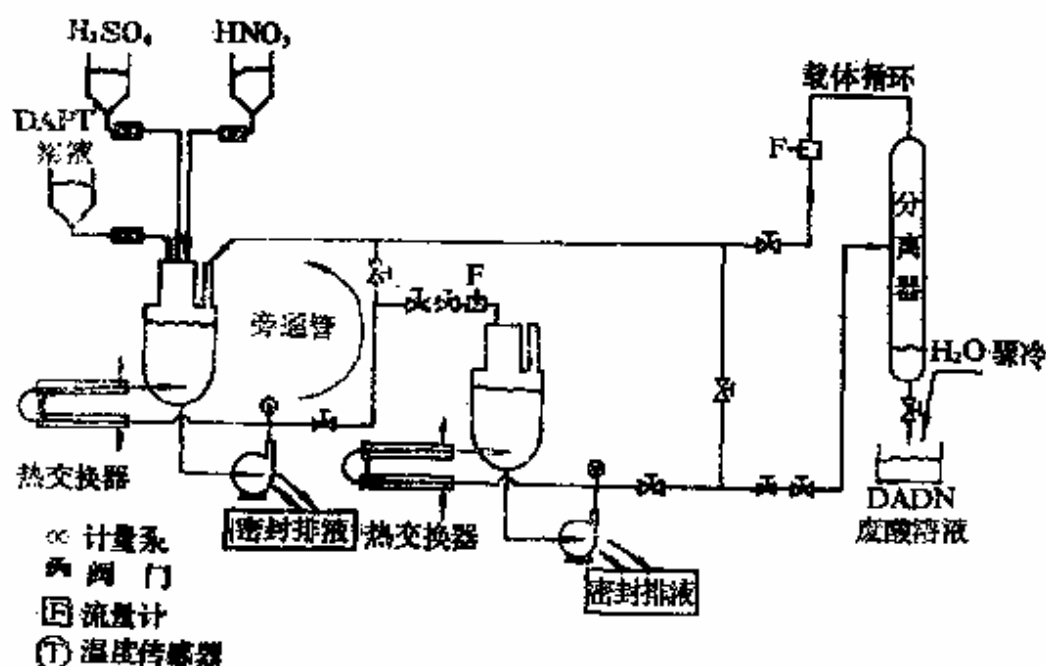


图4-13 DADN制造（双分散器）

DADN，采用了双分散器系统。由于使用了两个分散器，反应时间较长，能使反应温度降低到 30°C 以下，而不至于降低得率。采用了 93% H_2SO_4 和 0°C 贮存的 DAPT 溶液，在 26°C 下进行反应，试验期间未发生分解。第一个分散器中平均停留时间 20min，第二个为 10min。产品生产速度 4.5kg/h (10磅/h)，纯度 99%，得率 85.5%。

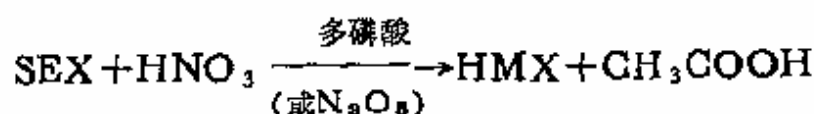
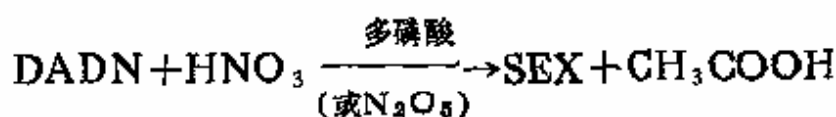
4-3-3-3 DADN转化为HMX

将中间体 DADN 或 TAT 转化为 HMX 的关键是硝化剂的选择。早在 1943 年巴斯勒 (G.C. Bassler) 试图用 100%

HNO_3 在 $-30^\circ\sim-50^\circ\text{C}$ 、硝酸铵和醋酐的混合物在 70°C 及100% HNO_3 和醋酐在 $0^\circ\sim 25^\circ\text{C}$ 分别处理TAT获得HMX,但未成功。

70年代以来,对硝化剂问题进行了较详细的研究。研究的硝化物系有:(1) HNO_3 /发烟 H_2SO_4 ; (2) HNO_3 / H_2SO_4 ; (3)溶于硝基甲烷的 HNO_3/SO_3 ; (4)硝酸盐/ HNO_3 ; (5) $\text{HNO}_3/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$; (6) $\text{HNO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$; (7) $\text{HNO}_3/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$; (8) N_2O_5 /硝基甲烷; (9) $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$; (10) HNO_3 /多磷酸。经初步试验,用前种硝化物系未得到HMX;用(3)~(8)得率低,在经济上不合算;唯有最后两种得到的得率较高,因而进行了比较详细的研究。由试验结果可见,以 $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ 为硝化剂得到的最高得率为80%;用 HNO_3 /多磷酸得到高达80~99%的得率。但由于 N_2O_5 和多磷酸的成本高,看来后两种也不是很理想的硝化物系。因此,还有待研究出新的尽可能经济的硝化剂。

DADN与 HNO_3 /多磷酸(或 N_2O_5)反应分两步进行。第一步,一个乙酰基被一个硝基取代,形成中间体1,3,5-三硝基-7-乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(SEX);第二步,另一个乙酰基被硝基取代,生成最终产物HMX。



以98.7% HNO_3 、114.8%多磷酸采用惰性载体工艺将DADN硝化为HMX进行了实验室规模的研究。研究的主要

问题有二：一是载体的选择，二是反应变量的研究。

研究的载体有：四氯化碳、硝基乙烷、硝基甲烷和氟碳化合物（fluorinerts）。由于四氯化碳沸点（ 76°C ）非常接近反应温度（ 65°C ），硝基甲烷和硝基乙烷与 HNO_3 /多磷酸起反应，因而前三种作为载体是不合适的。高沸点的氟碳化合物，如FC-77、FC-40和FC-48（沸点分别为97、155和 174°C ），不含C—H键，不与 HNO_3 /多磷酸作用，作为载体非常合适。尽管氟碳化合物与反应混合物具有相同的密度，有难于分离的一面，但当用水骤冷后就能得到极好的分离。

研究的反应变数有反应时间、反应温度以及反应期间加入过量的 HNO_3 /多磷酸能否提高得率的问题。为了保持密闭体系中的低压力，看来 65°C 是60min反应时间的最佳温度。加入过量的 HNO_3 /多磷酸对得率没有提高。

在实验室研究的基础上，采用双分散器系统（见图4-14）以间断和连续操作进行了中间试验。由于采用了很强的硝化介质 HNO_3 /多磷酸，试验装置的结构材料的选择是一个重要问题。经试验，除聚四氟乙烯外，所有材料都失败了。看来，聚四氟乙烯是很有希望的选择对象。

4-3-3-4 转晶提纯

按上述工艺制得的HMX主要是 α 型的，必须经过重结晶提纯。采用溶剂/非溶剂沉淀技术，将粗制HMX在惰性载体工艺中间装置中进行了一系列的试验，其工艺流程如图4-15、4-16所示^[39]。得到军用级纯度和颗粒的 β -HMX，如1，5级产品。改变工艺条件可制得2级、6级和1级HMX颗粒。改变的工艺条件包括：（1）溶剂和非溶剂的不同配

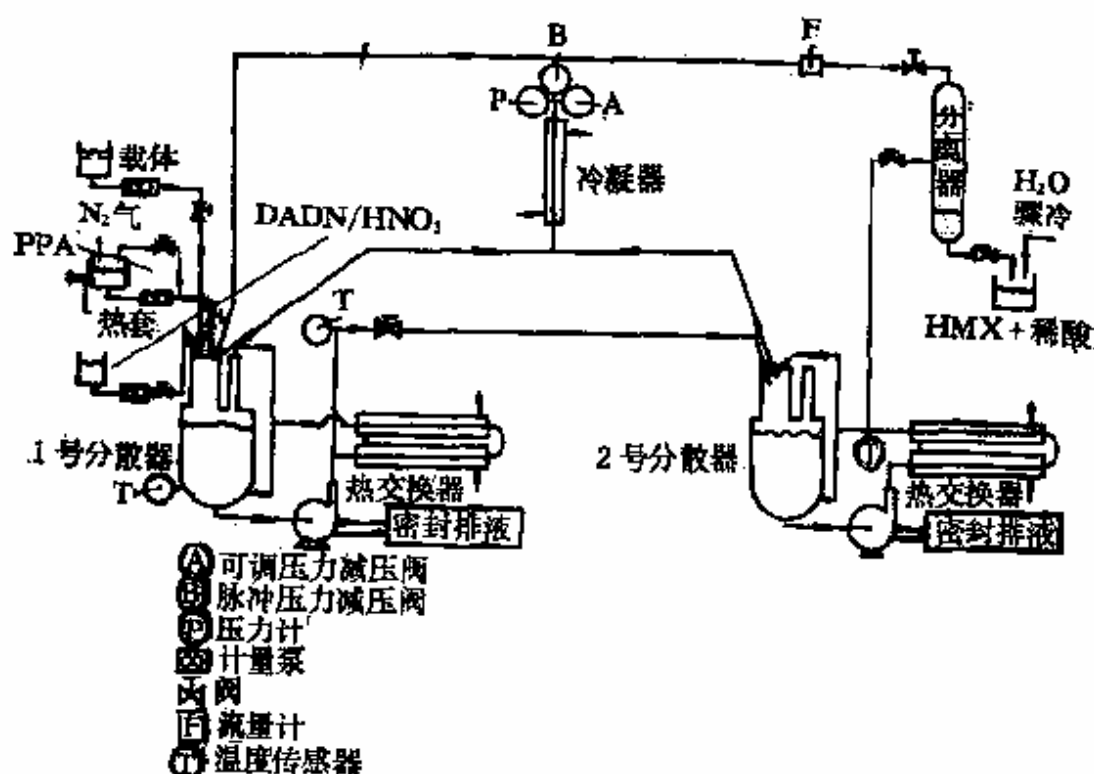


图4-14 HMX制造（双分散器）

比，（2）温度；（3）过滤和洗涤能力；（4）晶体生成和核晶过程变化；（5）再循环溶液中HMX的浓度。

同时，还提出以下进一步的研究：

（1）通过采用高温、控制冷却速度和放入晶种来增加HMX的晶体大小；

（2）增添连续过滤和水洗；

（3）鉴定循环溶液，其中包括鉴定HMX的微量饱和量；

（4）鉴定可能使用的结构材料。

以上DADN法的研究和试验充分说明，在由DADN三步合成HMX过程中应用惰性载体工艺，试验安全，载体与产物得到完全分离，损失极少。为了改进该工艺，使其早日

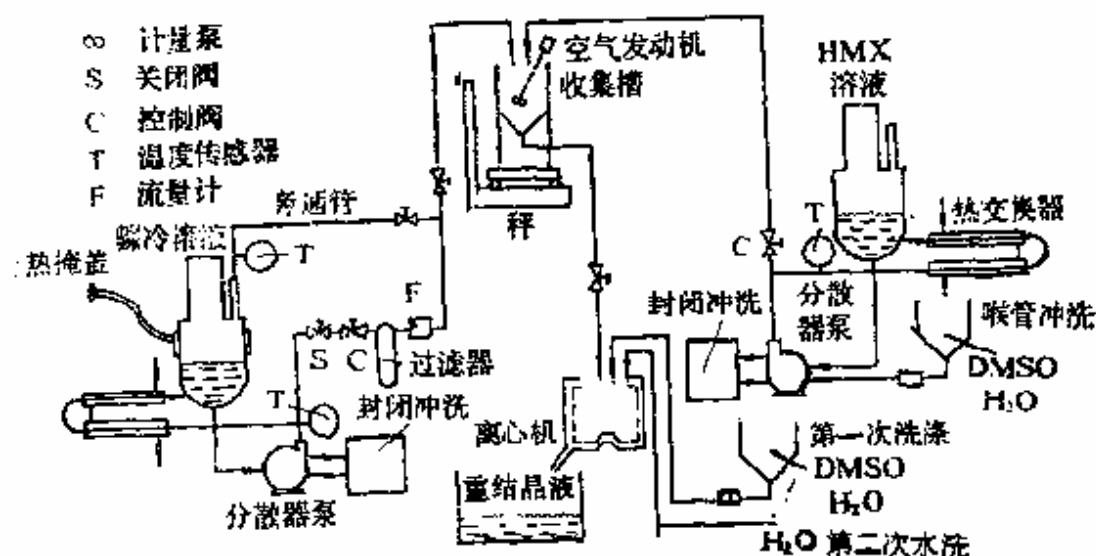


图4-16 HMX重结晶收集槽

用于生产，还有以下问题需要进一步研究：

(1) 将惰性载体工艺中试装置建成能重复中试生产条件的完全自动化的系统；

(2) 在中试装置中进行研究，使三步化学反应最佳化，为中间生产线的设计提供设计参数；

(3) 继续进行实验室规模的研究，以改进工艺条件，特别是第三步的工艺条件；

(4) 要研究出比 HNO_3 /多磷酸更经济的确化物系；

(5) 要特别努力研究从废酸中回收多磷酸的经济方法，因为它是该工艺中费用最大的一项；

(6) 研究第一步产生的DAPT的提纯方法，因为它对降低HMX成本有贡献；

(7) 研究回收第二步中形成的甲醛使其能用于工艺过程开始的方法。在工艺过程的开始，甲醛发生化学反应，生

成更多的乌洛托品,这不仅使理论得率从120%提高到140%,而且会消除处理甲醛中产生的污染问题。

4-3-3-5 DADN-HMX法惰性载体工艺展望

美国对DADN法惰性载体工艺制造HMX及其重结晶进行了极为详细的经济分析^[40]。在一系列的假定条件下,评价了现行工艺和最佳工艺月产227t(50万磅)和907t(200万磅)HMX的生产成本、主要费用和18年工艺发展及制造方案的计划费用。

所谓现行工艺,是在实验室中试的基础上对工艺条件进行了改进,防止第三步硝酸的损失。

最佳工艺与现行工艺的主要区别是:

(1)用除去醋酸、醋酸铵和水的方法提纯DAPT,在粉碎时无DAPT的损失。明显地降低了DAPT反应为DADN所需要的硫酸量,适当减少了硝酸的用量。同时,硝化纯DAPT使得率由81.8%提高到95%。

(2)回收DAPT-DADN硝解中产生的甲醛,然后再复用于乙酰化阶段,与醋酸铵反应生成乌洛托品。

(3)由于提纯了DAPT,因而减少了DAPT-DADN硝化阶段所需要的硫酸和硝酸的用量,降低了酸浓缩设备的费用和大小,降低了操作费用,减少了污染负荷。

在研究基本费用的工艺系统中,采用的生产线流程如图4-17所示。三步化学反应的每一步都在双分散器中进行。每对的第二个分散器内的产物流入分离器中。每一分散器由分散器桶、热交换器和泵组成,每对泵都适合于密封排液系统。图中其它设备是外围设备和内连自来水工程。

惰性载体工艺适用于很简单的遥控和自动控制,人员可

大大减少,一人在中心控制室能操纵全厂。月产227t HMX 生产线,无论是现行工艺或最佳工艺,估计整个厂(包括酸厂)每班总共需要10人操作和工人管理。月产907t的厂由4条月产227t的生产线组成。由于实行联合操作,能节省大量劳力。估计现行工艺每班需20人操作和6人管理,最佳工艺每班需18人操作和6人管理。

由于工艺的不断改进,估计得率会有明显的提高(见表4-6),如果能实现最佳工艺,HMX的粗制得率可由现行工艺的78.5%提高到105%,精制得率可由现行工艺的75.5%提高到104%。同时,生产成本大大降低。月产227t的生产成本可由现行工艺的1692美元/t(0.7655美元/磅)降低到1535美元/t(0.6968美元/磅);月产907t的生产成本可由现行工艺的1455美元/t(0.6601美元/磅)降低到1282美元/t(0.5819美元/磅)。由此看来,倘若大规模地采用月产907t的惰性载体工艺生产HMX后,生产成本可比目前的生产工艺降低40%以上^[40]。

表4-6 惰性载体工艺各步摩尔比得率

步骤号	步骤名称	理论得率 (%)	中试得率 (%)	现行工艺得率 (%)	最佳工艺得率 (%)
1	HA-DAPT	120	110	110	130
2	DAPT-DADN	100	78	81.8	95
1-2	HA-DADN	120	85.8	90	123.5
3	DADN-HMX	100	75	85	85
4	HMX重结晶	110	99	99	99
1-3	HA-HMX	120	64.4	76.5	105
1-4	HA-重结晶	120	63.8	75.5	104

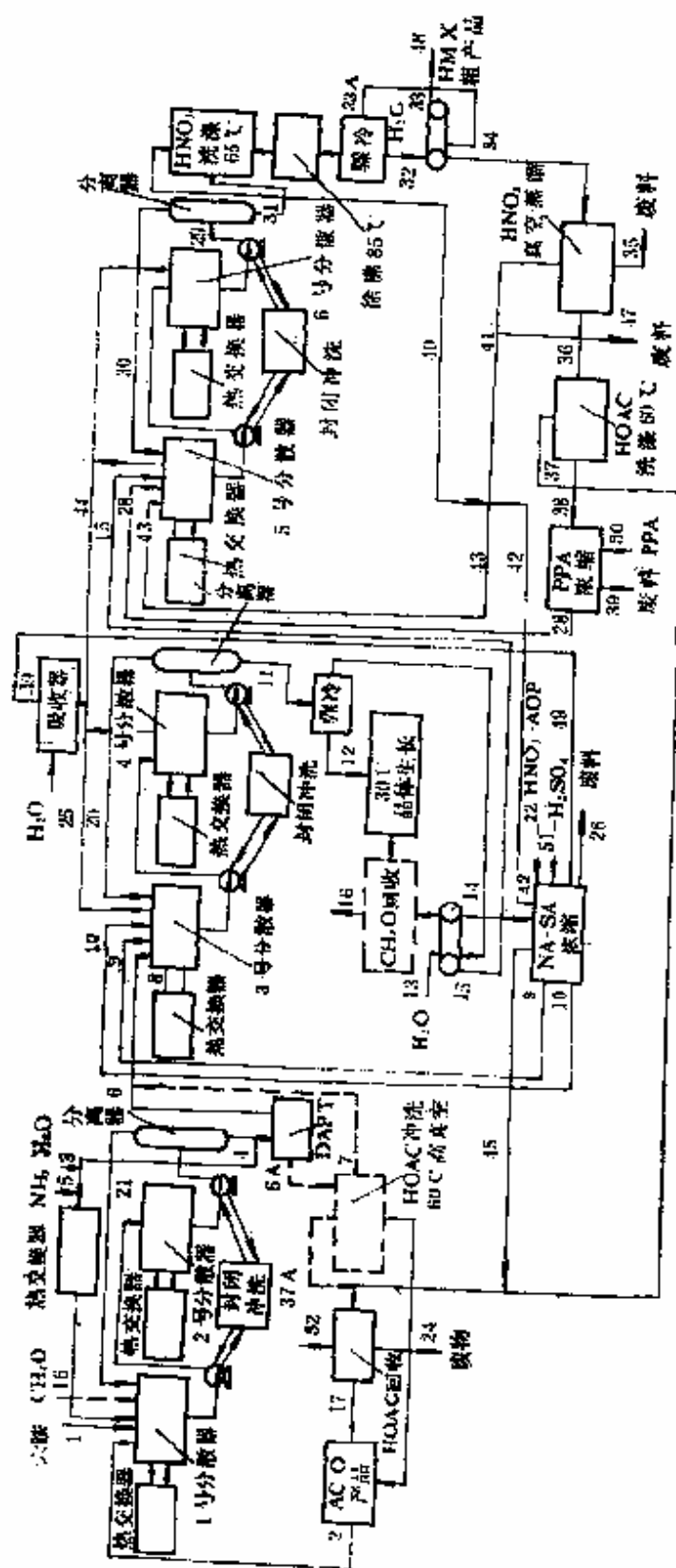


图4-17 采用DADN法月产22tHMX制造厂流程简图

采用惰性载体工艺 DADN 法制造 HMX，不仅提高了得率和降低了成本，而且设备费、循环费、总的年度费、折旧费、固定年度费和年度固定折旧费都比目前的生产工艺低。因此，美国对此工艺非常重视，制订了 18 年（1975~1993）工艺进度计划和每个阶段在各种情况下的计划费用，仅研究与发展阶段的费用达 1000 万美元。

从以上情况可以看出，在 HMX 的新法合成中，DADN 法惰性载体工艺制造 HMX 优点突出。如若第三步的硝化剂问题的研究能得到重点突破，这种工艺有可能被大规模的工业生产所采用。因而这种新工艺是有很大大前途的。

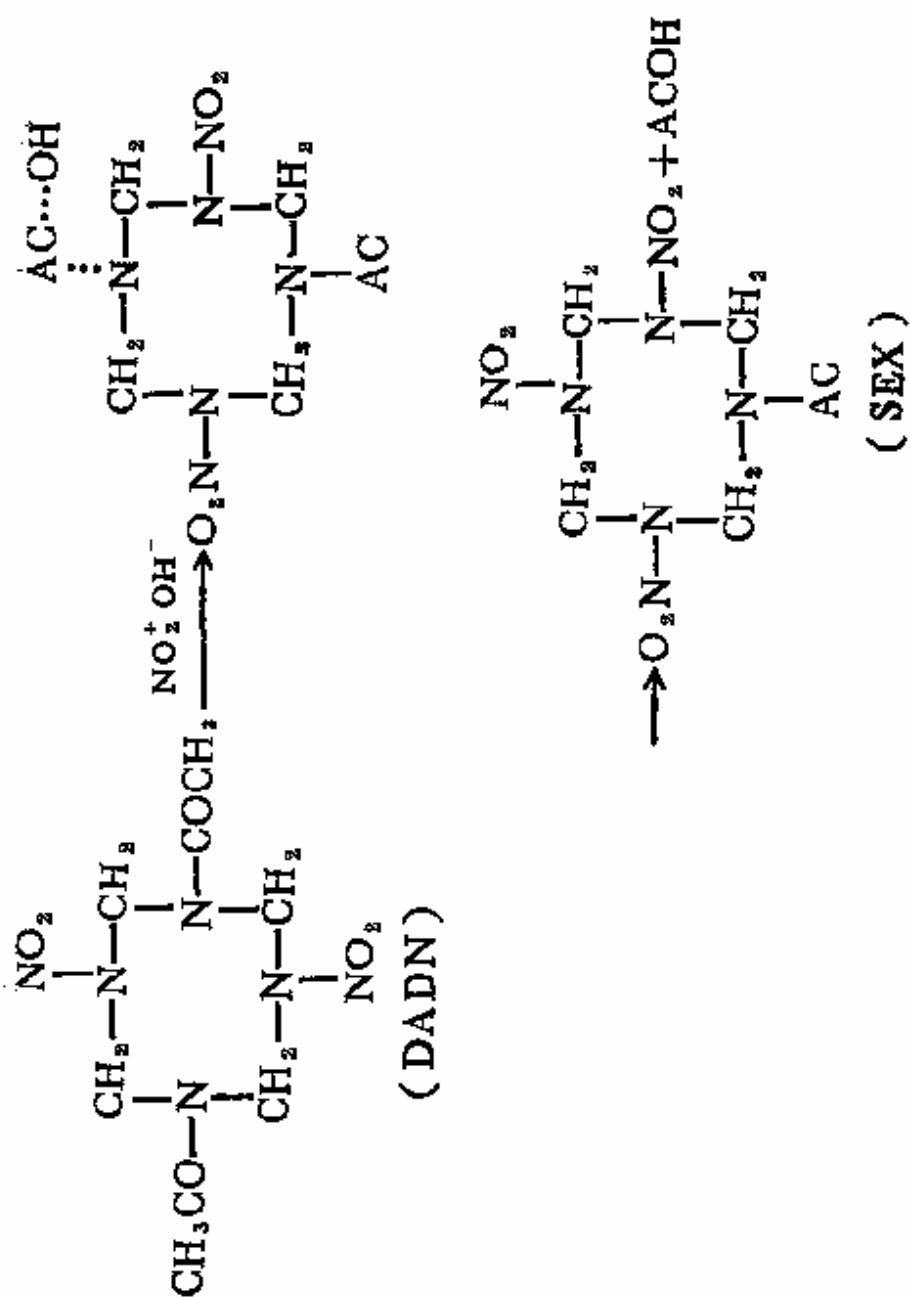
4-3-4 DADN 法和 TAT 法的反应机理

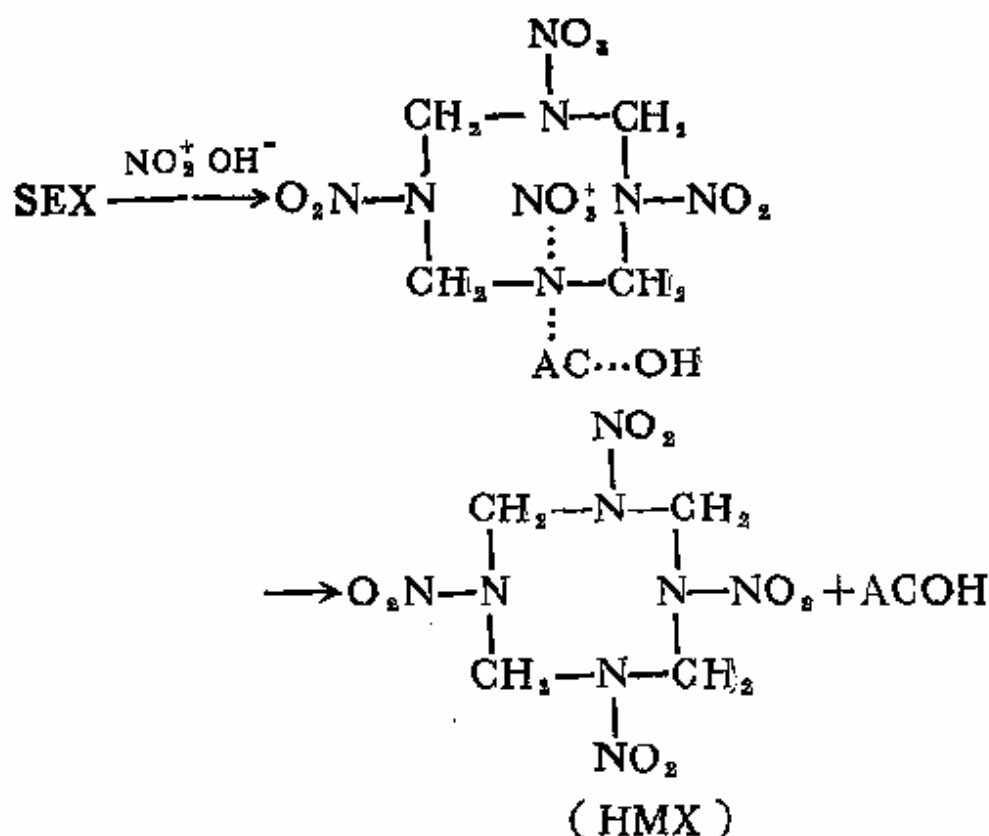
酰化硝化法制 HMX 是 70 年代发展起来的新方法，在研究其工艺问题的同时，对其反应机理开展了一些研究工作。虽有一定的进展，但还是不充分的，有的问题还没有统一的认识，有待于进一步研究^[4, 94]。

4-3-4-1 DADN 法反应机理

在乌洛托品制 DAPT 的反应中，由于酰解产生的甲醛与醋酸铵再结合，使甲撑基得到充分利用，使乌洛托品转化为 DAPT 的理论得率达 120%。但实际上固体 DAPT 的得率不高，这是由于在高温下发生分解，即使在室温下长期放置也会发生分解。只有在 0°C 左右贮存才不会发生分解。

在 DAPT 的硝解中，首先生成双季铵盐。然后亲核试剂 NO_2^- 进攻桥上的甲撑基，生成 DADN。由于有少量 NO^+ 阳离子存在，还会有 DANNO 生成。季铵盐的生成，导致了四氮杂双环选择性断键，形成八元环衍生物，而不形成六元环衍生物。

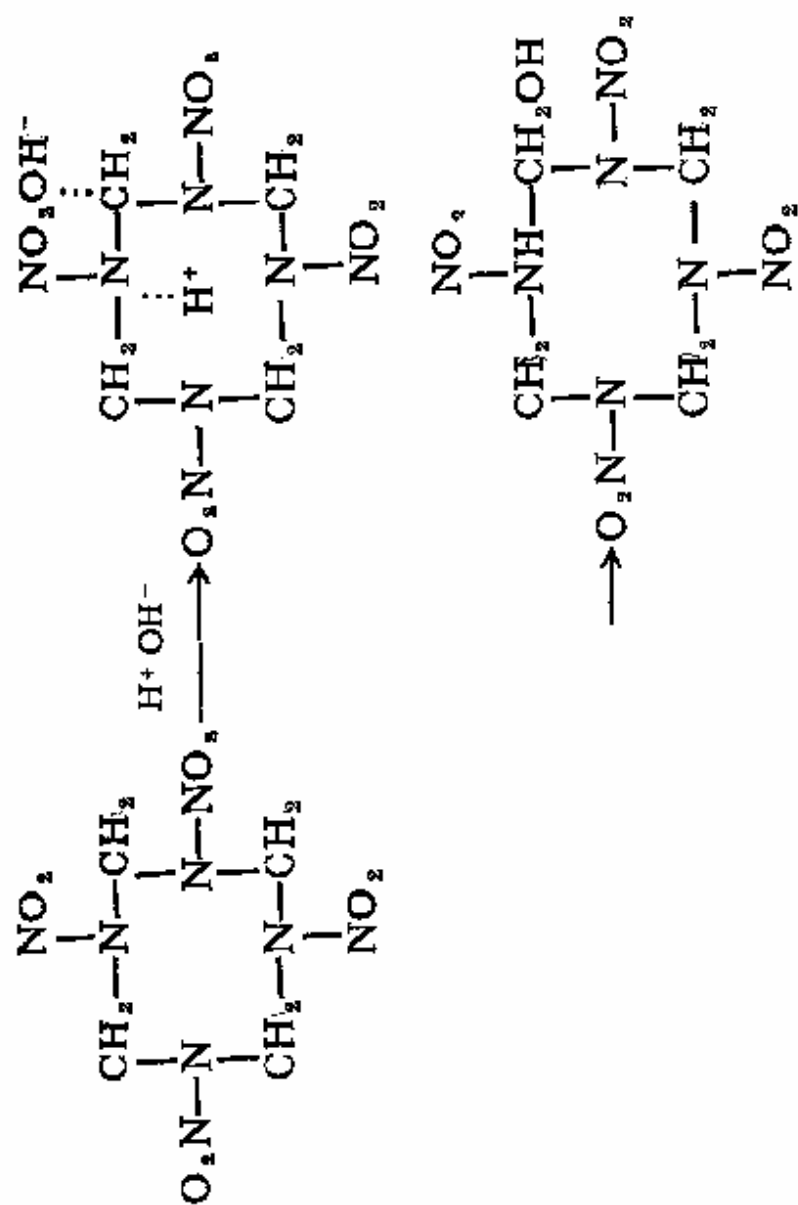


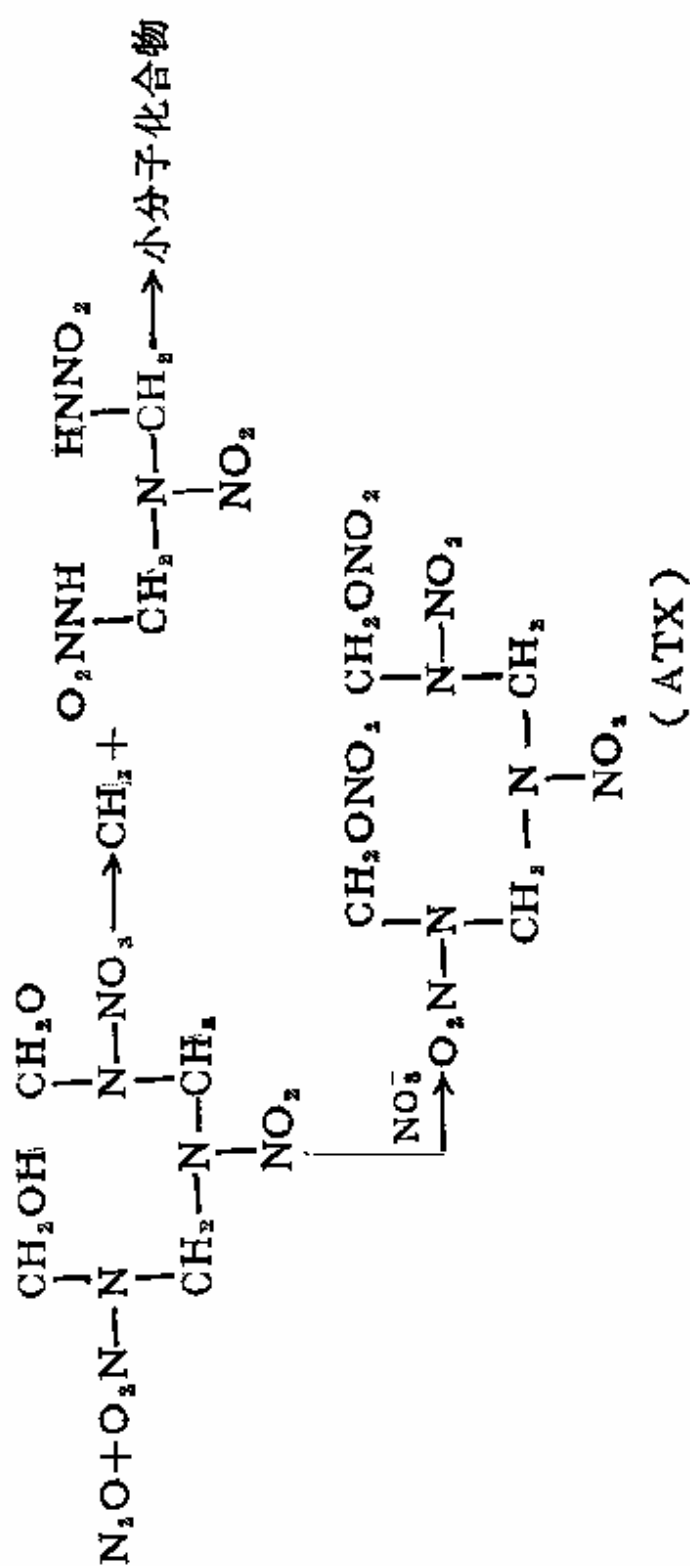


DADN硝解为HMX可能是按上述历程进行的，酰基逐步被硝基取代。

DADN的硝解属于仲胺的硝解。由于氮原子上带有吸电子基团，使氮上碱性降低，亲核能力下降，再加上空间位阻的原因，使仲胺的硝解比较困难，尤其是最后一个酰基的硝解要求硝解剂具有更强的硝化能力。

在硝解过程中，除发生硝基取代反应外，还伴随着破坏反应的发生，两种反应速率随硝解介质中酸碱催化能力强弱的不同而不同。在酸性介质中环稳定性的次序是：DADN > SEX > HMX。DADN反应液在室温下放置一个月后再稀释，DADN的得率不降。SEX也能从硝硫混酸中制得，唯独HMX在室温下放置在硝硫混酸中发生分解现象。因此，在酸性介质中，HMX被破坏的可能性最大，其机理可能是：





4-3-4-2 TAT法反应机理

乌洛托品酰解为TAT的反应是一个分两次逐步降级的反应，而不是先解离为碎片，再由碎片组合为TAT。

西尔(V.I.Siele)提出乙酰氯法制TAT的反应机理，如图4-9所示。他认为DAPT经过两个中间体 X_2 和X才变成TAT的。

但我国学者认为^[94]，上述机理中的 X_2 的存在是没有根据的，这种机理只适于无水条件。西尔(V.I.Siele)发表的方法是在无水体系中于20°C反应1h后，立即加入大量的水，此后又反应了1h。在这种情况下，由X转化为TAT的反应，在未加入水以前基本上没有进行。加水以后X被酰化才得到TAT。

由DAPT制TAT的各种方法的反应条件有很大差别，但反应机理是相同的。只是在由DAPT转化为中间体时，乙酰氯法是法一个快速反应过程，而醋酐法则是一个较慢的反应。在生成中间体过程中，可能经历了双季铵盐的过渡态：双季铵盐在桥环两端都显正性，使桥环上的碳显正性，极易受亲核试剂的进攻而断键。对乙酰氯法来说，乙酰氯很容易与叔胺生成季铵盐，体系中 CH_3COO^- 立即进攻生成X。对于醋酐来说，它虽然也能与叔胺生成季铵盐，但反应活性比乙酰氯小，加之在体系中也并没有较多的 CH_3COO^- 存在，反应自然难于发生。因而在醋酐法中，为了使DAPT变成中间体，必须采用较强的反应条件和较长的反应时间。

TAT硝解为HMX的反应条件与DADN硝解为HMX基本类似，因而反应机理也可能是酰基逐步被硝基所取代。

4-4 其它合成法

除上述方法合成HMX外，还有硝酸法、硝基脲法和小分子缩合法。在醋酐法和酰化硝化法中都需要大量的醋酐，为避免使用醋酐和少用醋酐而降低成本，发展了这三种方法。在这些方法中，硝基脲法进展较快，达到了千克级的工艺水平。但总得率偏低，工艺过程较长，这是今后注意改进的方向。

4-4-1 硝酸法

硝酸法制HMX分为两步：第一步，将乌洛托品与浓硝酸或硝酸和硝酸铵反应，经氨水中和后制得DPT，得率50%左右；第二步，将DPT用硝酸和硝酸铵硝解为HMX，得率为54%左右，熔点 270°C 。由乌洛托品制HMX的总得率为25%^[4,95]。第一步请参阅本章DPT制备部分和相关文献^[96]。现就第二步的有关情况讨论如下。

对DPT转变为HMX的硝酸-硝酸铵物系硝解试验表明，在 5°C 摩尔比为 $\text{DPT}:\text{HNO}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3=1:40:5$ 的情况下，HMX精品得率可达52.9%。

硝酸-硝酸铵是一种比较简单的硝化剂，可采用直接转晶一次制备 β -HMX。具体步骤是：将10gDPT在低温下快速加入搅拌着的硝酸-硝酸铵反应液（ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3=58\text{mL}/18.4\text{g}$ ）中，于 5°C 保温1h后，滴加20mL水，搅拌45min，再滴加10mL水。硝酸浓度降为74%左右，冒出大量的硝烟，温度升至 80°C 。待温度出现降低趋势时，用 70°C 水浴保温1h，检查晶形。补加15mL水，硝酸浓度降为68%。

冷却15min后，过滤，洗涤，烘干，得精品 6g，得率 44.1%，熔点 276°C （分解）。

同时，对硝酸-硝酸铵-氧化镁、硝酸-硝酸铵-尿素等硝化剂物系也进行了试验，但不如硝酸-硝酸铵物系的效果好。

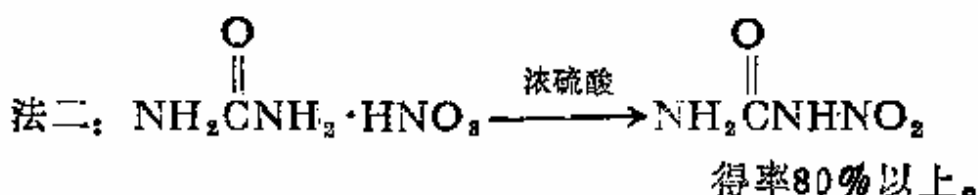
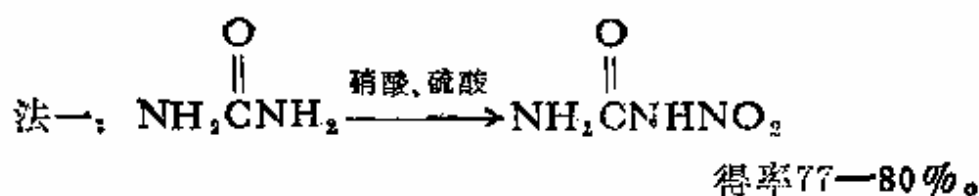
4-4-2 硝基脲法

硝基脲法以硝基脲、甲醛、 NH_3 为原料，经中间体DPT转变为HMX。纯 β -HMX总得率达16.3%，HMX+RDX的总得率达20.6%。从原材料成本的初步估算表明，有可能使HMX的成本降低^[4]。

我国科技人员自70年代以来，对此法开展了广泛的研究并提出，如能找到某种反应过程中能不断产生出硝酰胺的廉价源泉或载体，并能创造出某种条件使新生的硝酰胺立即转化为一种较为稳定的中间体，则将有可能发明制备 β -HMX的一种新方法。此想法终于于1976年获得成功^[102]，即利用廉价的尿素制备硝基脲，以硝基脲作为硝酰胺廉价方便的源泉，制得DPT，再经 HNO_3 - NH_4NO_3 硝解成 β -HMX。1982年美国公布了硝基脲制备DPT的专利^[98]。这说明我国的硝基脲法（亦称尿素法）研究的成功实际上先于美国。同时，从发表的文献看，在研究的内容上我国比美国全面、广泛、深入，在规模上比美国大，美法DPT的制备料比大，周期长，得率偏低。但是，两国研究方法的指导思想是一致的，DPT的质量是类同的。

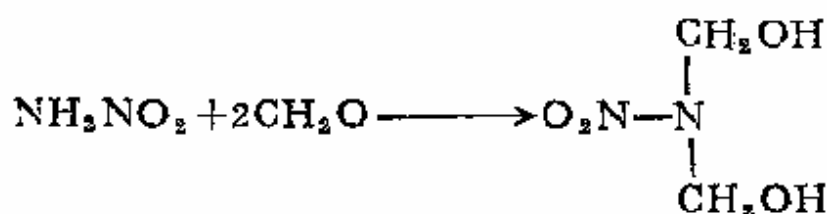
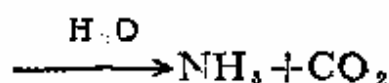
4-4-2-1 基本原理

硝基脲的制备

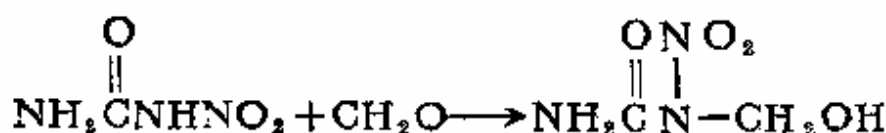


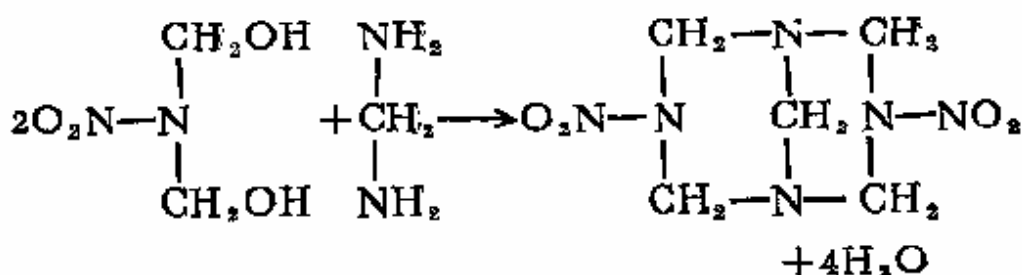
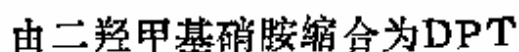
由硝基脒制备DPT

硝基脒本身是一种爆炸物，但其撞击感度和摩擦感度均为0%，纯态的硝基脒熔点为158.4—158.8℃，易水解，并具有在水溶液中易降解重组为 NH_2NO_2 的特性。

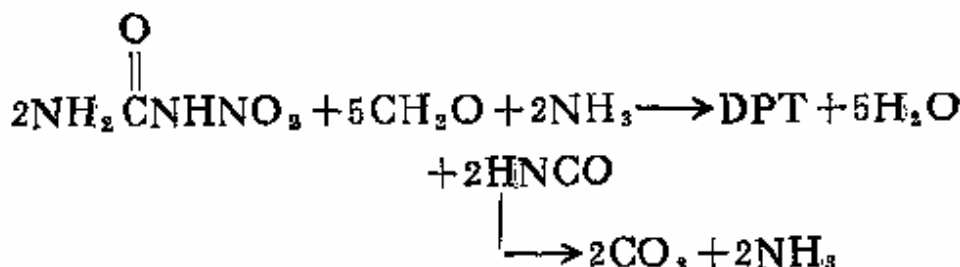


或

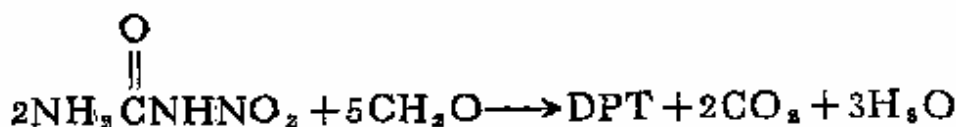




总反应式为:



或为、



4-4-2-2 硝基脲的制备

硝基脲的制备方法可以尿素或硝酸脲为原料，合成方法比较简单。

以尿素为原料制硝酸脲^[97]将尿素溶于浓硫酸或含游离

SO₃的硫酸中，所得溶液与硝酸和含游离SO₃的硫酸混合物混合，在反应器中进行化学反应的速度以使反应温度保持在-5°C~10°C为宜，反应混合物在容器中停留5~30min。然后用水稀释反应混合物，并使温度保持在约0~10°C，以得到硝基脲沉淀。

我国采取以下步骤研究了硝基脲的制备。将180g工业品尿素逐渐加入到浓硫酸中。待尿素全溶后，滴加98%硝酸137mL。硝酸加毕后，降温到5°C以下，并保温50min。将硝化液倒入1100g冰水中，温度不超过15°C，离心驱酸，水洗涤后甩干。用非水滴定法测出湿品硝基脲的含量和酸值。实际得率为77—80%（以尿素计）。若烘干后硝基脲的熔点为148°C以上，水重结晶后其熔点在150°C以上。

以硝酸脲制硝基脲 将200g干燥过的硝酸脲逐份地加入搅拌着的300mL浓H₂SO₄中（ $d=1.84$ ），混合物的温度保持在0°C以下。最后部分加入后，将冷却的乳状混合物放置1min，然后倾倒入1L的冰水中。过滤，尽量抽干，得到细粉状沉淀，不经干燥，立即溶于沸酒精中。液体冷却，沉淀出珍珠色叶状物，得率90%。

4-4-2-3 用硝基脲、甲醛、氨缩合制DPT⁽⁸⁸⁾

将10.5g(0.1mol)硝基脲与60mL(0.8mol)37%甲醛水溶液混合，加热到45°C，搅拌直至硝基脲完全溶解。冷却到25~30°C，加入5%NaOH水溶液，使pH=2~3，CO₂气体开始激烈放出，搅拌反应混合物直到停止放出CO₂。将溶液加热到65°C，继续搅拌1h，CO₂气体进一步放出。溶液冷却到室温，加入43%NH₄OH使pH=6~7。DPT从溶液中析出，抽滤分离。滤液继续与氨水作用又产生沉淀。如此重复进行，直到

DPT不再析出。合并沉淀析出的DPT，干燥称重，得到5.8gDPT，以硝基脲计的得率为52%。也可以用硝酸铵代替氨进行缩合反应。

我国研究了以下DPT的制备方法：于3000mL三口烧瓶中加入750mL工业甲醛和1400mL水，并加热，逐渐加入200g硝基脲，搅拌，降温，滴加氨水，抽滤，洗涤，鼓风干燥。所得DPT熔点192—194°C，产率53—58%（以硝基脲计），丙酮不溶物含量小于2%。DPT母液经硫酸解析法处理，80%的甲醛可回收循环使用，副产物硫酸铵符合工业品质量要求，其它成CO₂、N₂O等气体排出。

此外，利用其他的硝酰胺母体也能制得DPT，且得率能提高到75—80%。

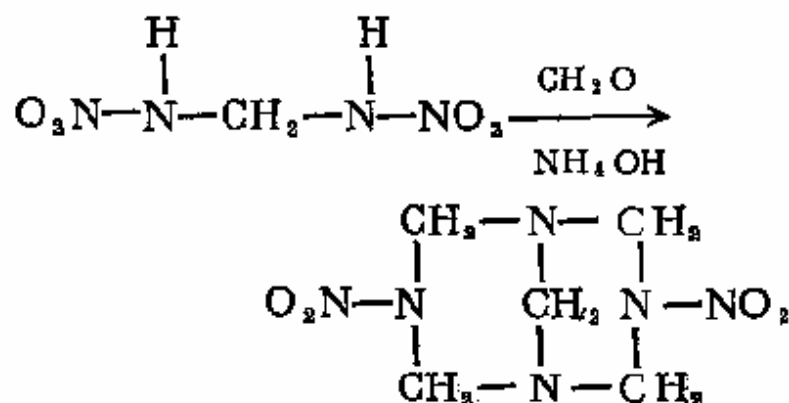
这种方法是基于含有硝酰胺的母体在甲醛溶液中于一定温度下降解时，所释放出的硝酰胺，立即生成较稳定的二羟甲基硝胺。二羟甲基硝胺不能单独稳定地存在，无法从溶液中分离出来。但在过量的甲醛溶液中具有一定的稳定性，且其稳定性与溶液的pH有很大关系（见下表）。

表4-7 在不同pH的溶液中二羟甲基硝胺的分解速度常数(80 °C)

二羟甲基硝胺分解时溶液的pH值	二羟甲基硝胺分解速度常数 $K(\text{min}^{-1})$
3.0	1.39×10^{-3}
4.5—5.3	4.76×10^{-3}
5.5—6.4	2.67×10^{-2}

二羟甲基硝胺在pH值为3—4的甲醛溶液中较为稳定。由此含有硝酰胺的母体在甲醛溶液中降解时，可获得较高得率的二羟甲基硝胺，进一步于较低温度下与亚甲基二胺缩合成DPT。

亚甲基二硝胺在水中与氨及甲醛作用也可制得DPT。



关于DPT的熔点，不同资料报导的也并非一致，如下表所示。

表4-8 DPT的熔点

资 料 名 称	熔点 (°C)
炸药及相关物大全 Vol 5 E 92	208—208 (分解)
加拿大研究杂志 27B p 219	203—206 (分解)
炸药的化学与工艺学 II 90	213
美国专利 U.S.P 2, 678, 927	222~223及204~205

这些差异主要是由于制备方法和测试方法不同所致。为此，对DPT的熔点需制定出一个统一的测定方法。

我国制定的方法如下：

取少量DPT样品于一洁净的表面皿上，用洁净的小玻璃棒将样品捣碎研细。将毛细管（外径1.0—1.2mm）开口端插入样品粉末多次，装入样品后，用长50cm、内径约1cm的玻璃管直立于表面皿或瓷板上，将毛细管从上端投下，共6—7次。使药粉装得紧密、均匀、药柱高约2—3mm。

改良的赫息堡式熔点测定器内的传热介质为硅油，在温度计插入端再放一空试管，以空气作为直接传热介质。调节电压，使温度上升，搅拌速度中等。待温度升至160°C时，将毛细管样品放入空气浴，控制升温速度在 $3.0 \pm 0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

在熔点前几度，药柱逐渐呈土黄色，有的会出现红棕色小斑点，象是液滴。然后，小点逐渐增多，并开始在局部出现空洞。空洞由小变大，变化不是瞬间的，约几秒钟。最后，药柱基本消失，残留红棕色的痕迹于毛细管壁上。以刚开始出现空洞时的温度作为DPT样品的熔点。

4-4-2-4 DPT硝解为HMX

DPT硝解为HMX可采用多种硝化剂来完成，现主要介绍如下^[101-104]。

（1）纯硝酸硝解

将DPT于0°C投入97%以上的工业硝酸中，加完料于5°C保温30min，最后将反应物倾入冰中，过滤沉淀物，将所得沉淀与70%硝酸共热，直到停止放出褐色气体为止，将反应物冷却、过滤、水洗、干燥，按DPT计， β -HMX的得率为理论得率的28—30%。^[4]

在纯硝酸中硝解DPT，尽管温度控制在5°C，但反应液保温若超过50min，硝解液就会自动分解。

(2) 硝酸-硝酸铵作硝解剂

采用硝酸-硝酸铵物系进行硝解，料比为，

$\text{DPT}:\text{NA}:\text{AN}=1:40:5$ (摩尔比)

$=0.046\text{M}:1.84\text{M}:0.23\text{M}$

$=10\text{g}:115\text{g}:18.4\text{g}$ (重量比)。

具体的实验步骤是：在安装有温度计和搅拌器的三颈烧瓶中加入77mL100%的硝酸。冷却到0°C左右后加入18.4g硝酸铵，温度开始上升。降温到0°C左右快速加入DPT，在硝化温度5°C±1°C下保温1h。然后将硝化液倒入400g细冰中，静置15min，过滤。用85%的硝酸进行转晶，其用量为每克湿粗品3mL计，重量比约为1:4.5左右。以DPT为基的得率为36.7% (不含RDX) 及41% (其中约含1/4RDX)。以硝基胍计，β-HMX总得率16.3%，(HMX+RDX)总得率达20.6%。

我国将DPT加入98%以上硝酸-硝酸铵溶液中，待加完料保温30min，采用直接结晶法析出β-HMX，水洗、干燥，得率约47%。

采用硝酸-硝酸铵作硝化剂，其硝解液是比较安定的，反应液在25°C保温30min后，分别在70°C、60°C、50°C、40°C、30°C静止保温，让其慢慢自动分解，测定其分解延滞时间。

由下表所列数据表明硝解液分解速度符合化学动力学中范特哈夫近似规则：温度每升高10°C，反应速度大约增加到原来的2~4倍。(即 $K_{T+10}/K_T=2\sim4$)

硝解液在正常硝解温度下(30°C以下)，放置9~10h，硝解液是安全的。

表4-9 硝酸液分解时间与温度的关系

温度 $T(^{\circ}\text{C})$	70°		60°		50°		40°		30°	
分解时间	12'	14'	28'	30'	71'	81'	205'	280'	576'	598'
$\tau(\text{s})$	13'		29'		76'		232'		587'	
$\log \tau$	1.11		1.46		1.88		2.34		2.77	

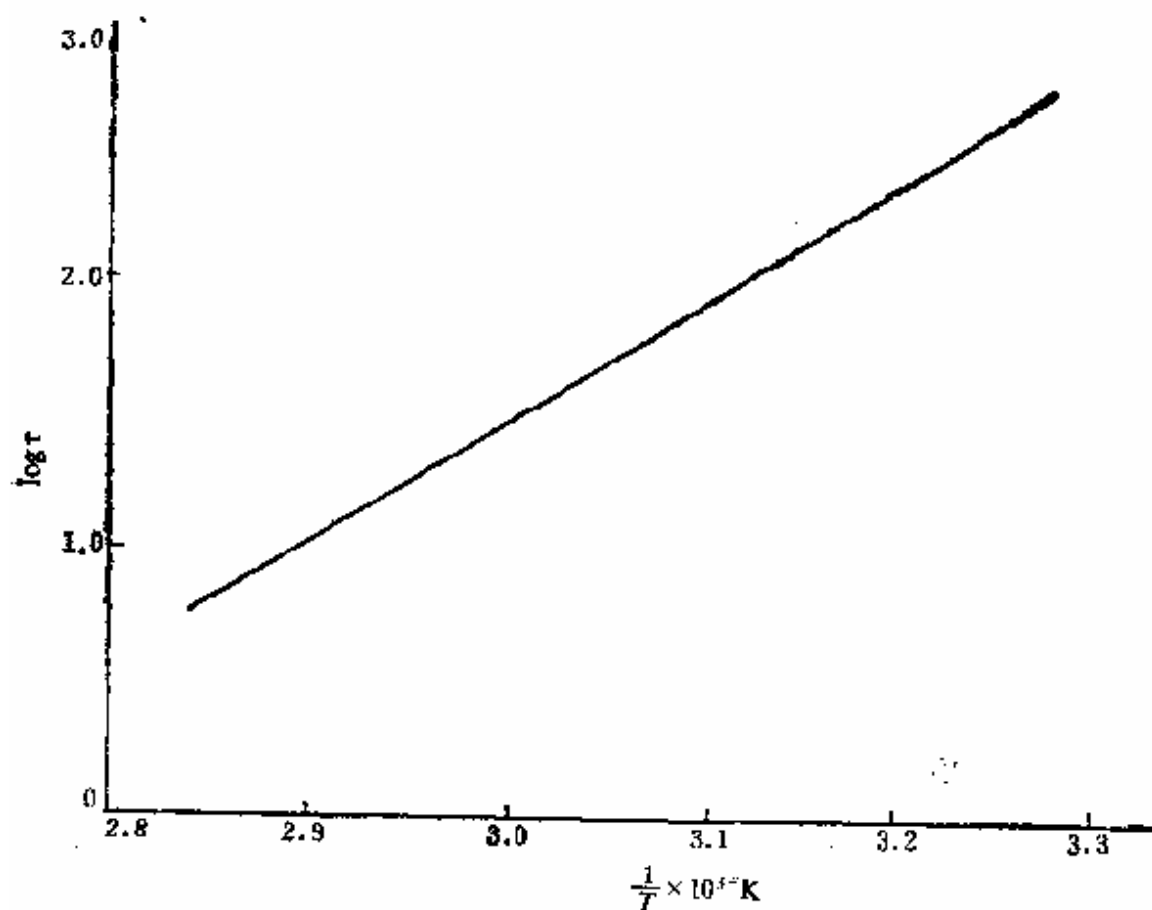


图4-18 $\log \tau$ 随温度的变化

(3) 硝酸-硝酸铵镁复盐作硝解剂

预先制备无水铵镁复盐，其硝酸镁与硝酸铵之比为4:6。

将DPT于0°C投入一定比例的硝酸-硝酸铵镁复盐组成的硝解剂中硝化，加完料于25°C保温30min，采用直接结晶法析出 β -HMX，得率为53%。

(4) 硝酸-硝酸钾作硝解剂

利用硝酸钾溶于硝酸，与硝酸组成复盐改变整个硝解剂的酸度。

将DPT于0°C投入硝酸-硝酸钾溶液中，加完料于25°C保温30min，采用直接结晶法，析出 β -HMX得率可达46%。

(5) 硝酸-硝酸钾-硝酸铵镁复盐作硝解剂

单纯利用硝酸钾降低体系酸度比使用纯硝酸好，但随着反应的进行，体系中水份逐渐增加，影响硝化能力，因此适量添加一些脱水剂——铵镁盐。

将DPT于0°C投入一定比例的硝酸-硝酸钾-硝酸铵镁复盐组成的硝解溶液，加完料于25°C保温30min采用直接结晶法析出 β -HMX，得率达50%。

(6) 硝酸-硝酸铵钙复盐作硝解剂

硝酸铵钙复盐与水组成带10份结晶水的复盐，为了保持体系中有较多的 $[\text{NO}_3^-]$ 离子，试用了无水硝酸铵钙复盐。

将DPT于0°C投入硝酸-硝酸铵钙复盐溶液中，加料完毕于25°C保温30min，采用直接结晶法析出 β -HMX得率达47%。

(7) 对某些硝酸盐的尝试

锂与镁有着相似的性质，硝酸锂与水结合形成

$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。硝酸铍与水结合形成 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，从脱水角度可作为硝解辅助剂添加于硝酸。

实验方法同上。

DPT用硝酸-硝酸锂硝解时 β -HMX得率为22%。

DPT用硝酸-硝酸铍硝解时 β -HMX得率为37%。

(8) 硝酸-三氧化硫作硝解剂

根据文献^[108]报导， HNO_3 - SO_3 硝解剂的特点为：① NO_2^+ 的浓度随 SO_3 含量增加而增加，当 SO_3 含量大于30%时，硝化能力大于任何比例的硝硫混酸。② HNO_3 - SO_3 硝化酸的组份，除 HNO_3 分子外，还有 NO_2^+ 、 HSO_4^- 和 HS_2O_7^- ，未发现 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 和 H_2SO_4 ，因此可认为其酸度较小，适用于胺类硝化。

若采用 HNO_3 - NH_4NO_3 - SO_3 硝解剂时， β -HMX得率达39%。

若用 HNO_3 - SO_3 作硝解剂时， SO_3 含量较高时，DPT在加料时易冒火花，经试验效果不佳。

在 HNO_3 - SO_3 溶液中， SO_3 含量为6.7%时， β -HMX得率达32%； SO_3 含量达24%时， β -HMX得率则为零。这说明 HNO_3 - SO_3 硝解剂不适用于DPT硝解。

上述介绍的硝解剂均为硝酸-硝酸盐体系，它们的特点是：有一定的脱水及硝化能力；与硝酸组成复盐降低体系的酸度。经过有限量工作，DPT硝解到 β -HMX的得率仅在50%左右。

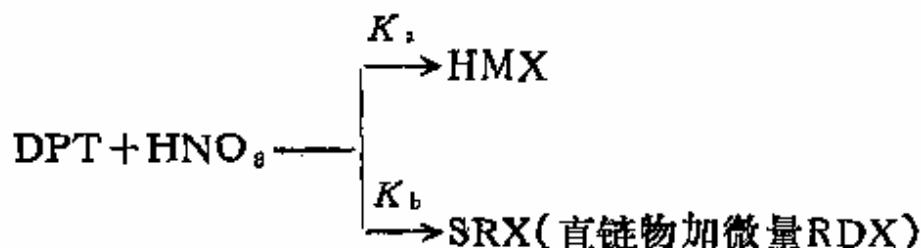
DPT硝解过程中存在着酸解 $[\text{H}^+]$ 与硝解 $[\text{NO}_2^+]$ 的竞争反应，按目前公认的机理，选用酸度低、有一定硝解能力的硝解剂，例如硝酸-硝酸盐。它比纯硝酸、硝硫混酸硝解所

得 β -HMX得率虽然有所增加,但比硝酸-醋解法还有一定的差距;DPT与DAPT在同一硝解剂-硝硫混酸中硝解效果明显不同,这显然与DPT、DAPT的结构有关,以至于在同一硝解剂中,硝解历程也会发生明显的差别,因此选择硝解剂的同时,不能忽视结构与机理的研究。

4-4-2-5 DPT硝解动力学研究

从化工反应动力学的基本原理出发,采用化学分析法,对DPT硝解成 β -HMX的反应动力学进行初步的研究,测定硝酸-硝酸铵体系中DPT硝解反应的速度常数和反应级数。

(1) DPT硝解反应速率公式的推导^[10]



DPT在 HNO_3 - NH_4NO_3 体系中, HNO_3 一般过量10倍以上,因此硝酸的浓度变化可忽略不计,DPT硝解反应是一个复杂平行反应,其副产物有RDX及各种直链化合物、甲醛等,将其归成一类以SRX代表。

根据反应式:

$$-\frac{d[\text{DPT}]}{dt} = K_1[\text{DPT}][\text{HNO}_3] + K_2[\text{DPT}][\text{HNO}_3]$$

$$= (K_1 + K_2)[\text{DPT}][\text{HNO}_3]$$

$[\text{HNO}_3]$ 大量过剩,又令 $K_0 = K_1 + K_2$

$$-\frac{d[\text{DPT}]}{dt} = K_0[\text{DPT}]$$

$$\frac{d[\text{HMX}]}{dT} = K_s [\text{DPT}]$$

$$[\text{DPT}] = [\text{DPT}]_0 - [\text{HMX}] - [\text{SRX}]$$

根据平行反应的特点:

$$\frac{[\text{HMX}]}{[\text{SRX}]} = \frac{K_a}{K_b}$$

$$[\text{SRX}] = \frac{K_b}{K_a} [\text{HMX}]$$

$$[\text{DPT}] = [\text{DPT}]_0 - \frac{K_a + K_b}{K_a} [\text{HMX}]$$

$$\frac{d[\text{HMX}]}{dT} = K_s [\text{DPT}]_0 - K_p [\text{HMX}]$$

$$\frac{d[\text{HMX}]}{K_p dT} = K_s / K_p [\text{DPT}]_0 - [\text{HMX}]$$

$$\therefore [\text{HMX}]_\infty = K_s / K_p [\text{DPT}]_0$$

$$\therefore \frac{d[\text{HMX}]}{K_p dT} = [\text{HMX}]_\infty - [\text{HMX}]$$

$$\frac{d[\text{HMX}]}{[\text{HMX}]_\infty - [\text{HMX}]} = K_p dT$$

$$\ln[\text{HMX}]_\infty - \ln([\text{HMX}]_\infty - [\text{HMX}]) = K_p t$$

(2) 反应级数、反应速率常数及反应活化能

控制不同的反应时间, 终止DPT的硝解反应, 取得各时刻HMX的重量, 由 $-\ln([\text{HMX}]_\infty - [\text{HMX}]) \sim t$ 作图, 结果

表明，呈一条直线，故为一级反应。

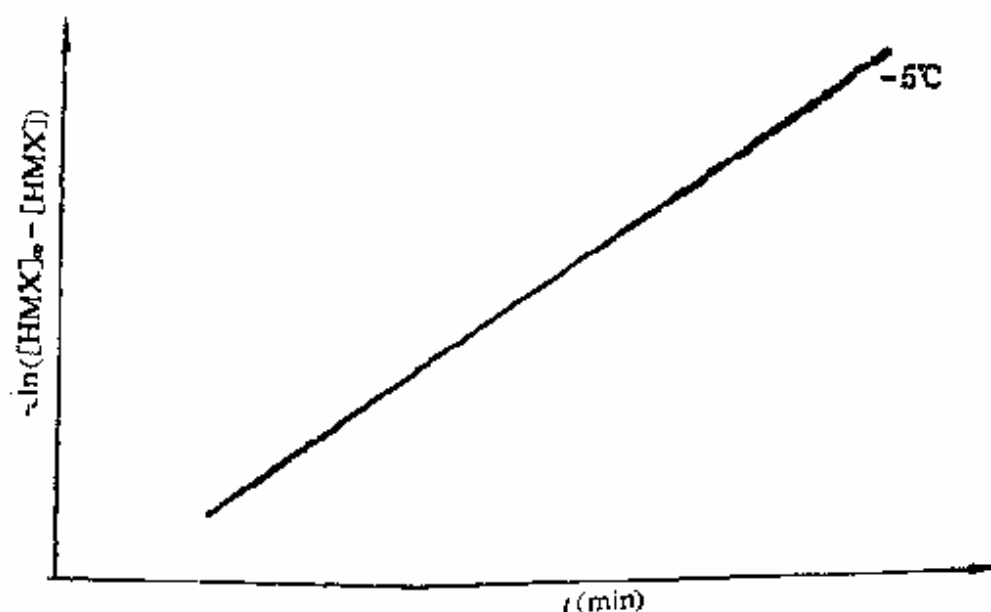


图4-19 -5°C 时， $-\ln([HMX]_{\infty} - [HMX])$ 与 t 的关系

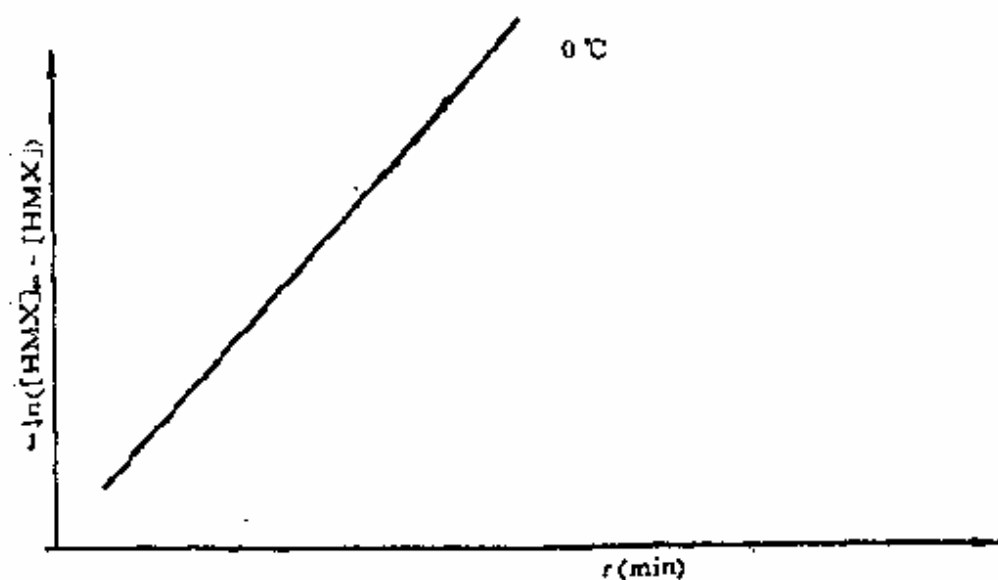


图4-20 0°C 时， $-\ln([HMX]_{\infty} - [HMX])$ 与 t 的关系

由作图求得斜率及公式直接计算得出 \overline{K}_t ，

$$K_p = 0.0826 \quad -5^{\circ}\text{C}$$

$$K_p = 0.1067 \quad -0^{\circ}\text{C}$$

由于 HNO_3 是大过量的，所以称为平行的一级反应。

由于硝基脲法原料低廉丰富，反应平稳，如若能使得率大幅度提高并使工艺步骤简化，很可能用于工业化生产，具有很大的发展前途。因此，投入一定的力量集中研究是值得的。

4-4-3 小分子缩合法

70年代以来，国内外研究与探索了小分子缩合法制HMX。由实验结果看，设想的反应大都难以实现，得率低，甚至有的不反应。但从合成的角度来看，却证明了由小分子合成八元环不仅是可能的，而且对今后炸药合成研究有参考价值^[98]。

4-4-3-1 磺酰二胺与甲醛反应

赖特 (Wright)^[99]研究了磺酰二胺与甲醛的反应，并想将反应产物进行硝解，但在种种硝解条件下，难于硝解为HMX，见图4-18 (1) ~ (2)。

4-4-3-2 双(羟甲基)甲撑二硝胺与甲撑二硝胺的缩合反应

索洛蒙 (Solomon)^[100]研究了这两种直链硝胺的缩合反应，直接生成HMX，但未报道反应条件和得率，见图4-21 (3)。

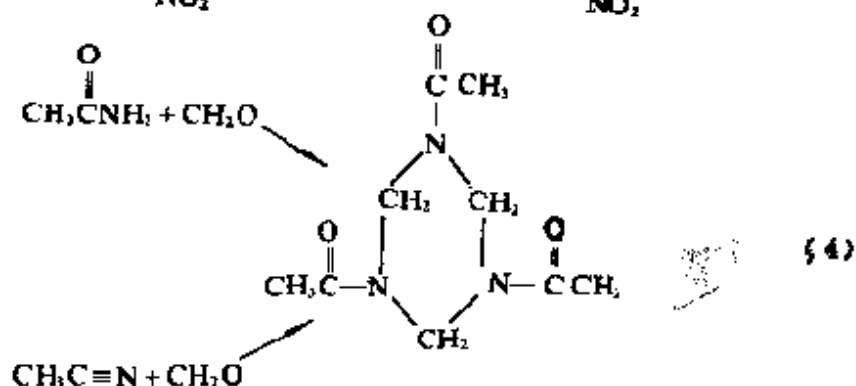
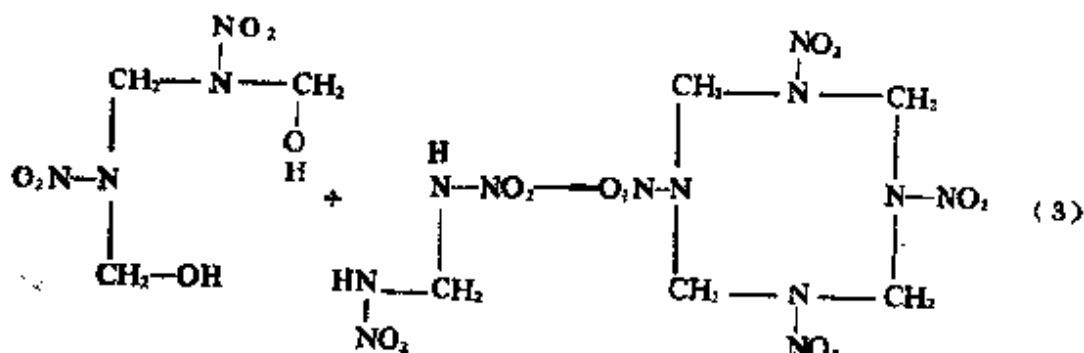
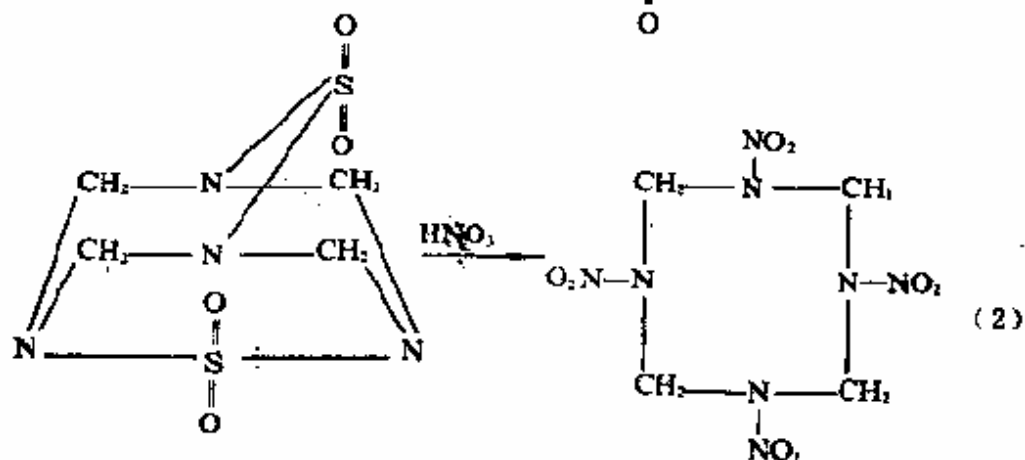
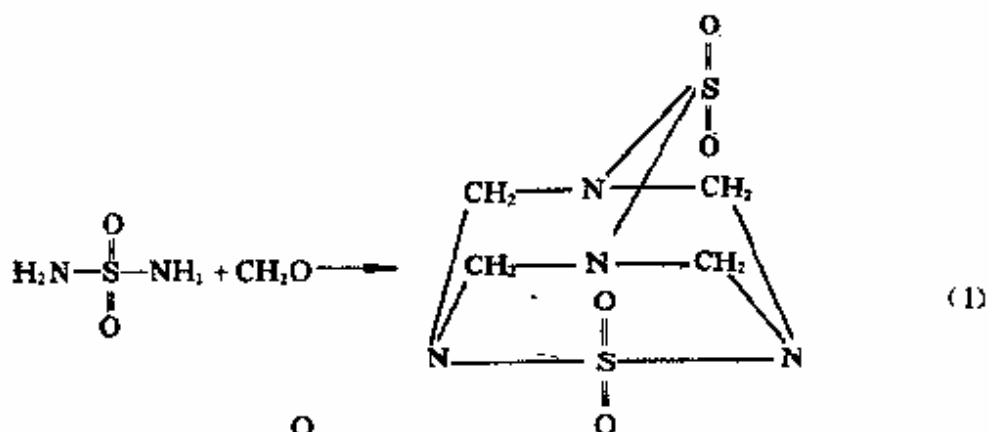


图4-21 HMX小分子缩合法反应(1)~(4)

4-4-3-3 高压下三嗪转化为环辛四嗪

由酰胺-三嗪法和腈-三嗪法很容易得到三嗪，见图4-18(4)。前者得率高达90%，后者为85%。美国斯坦福研究所提出在高压下试图将密集度较小的分子1, 3, 5-三乙酰基-1, 3, 5-三氮杂环己烷 (TRAT) 转变为1, 3, 5, 7-四乙酰基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷 (TAT) 的设想，并在1.8MPa压力和100°C下，分别进行了5h和16h的实验。结果是，TRAT未转变为TAT，只形成小量的线性产物。在目前的情况下，即是在酸、碱或中性条件下，在更高的温度（如130°C）和1406kg/cm²（20000磅/英寸²）表压下，也不能得到八元环。

4-4-3-4 甲撑二乙酰胺与甲醛及其衍生物的反应

库恩 (C.L. Coon) 等人^[34]不仅考察了甲撑二乙酰胺 (MBA) 与聚甲醛的反应，而且还研究了与福尔马林酸式亚硫酸甲醛钠 (Sodium formaldehyde bisulfite)、甲醛缩二甲醇和甲撑二醋酸酯的反应性。

与甲醛/硼酸的反应

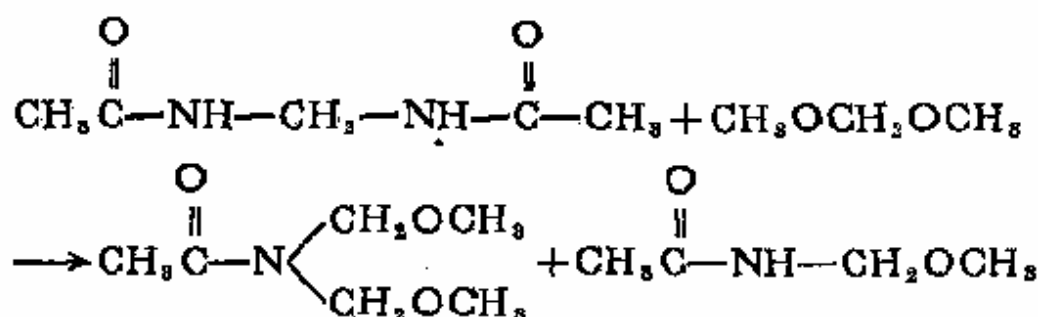
N, N'-二取代的脲类似于甲撑二酰胺，在硼酸存在下与甲醛缩合，生成氧杂二嗪。那么，甲撑二乙酰胺与甲醛在硼酸存在下是否能形成氧杂二嗪或环辛四嗪呢？进行了三次实验，只得到六元环产物TRAT，无氧杂二嗪或八元环产物。

与酸式亚硫酸甲醛钠反应

将甲撑二乙酰胺与酸式亚硫酸甲醛钠的混合物回流1h。经分析鉴定，甲撑二乙酰胺是唯一的有机产物，说明未发生反应。

与甲醇缩醛反应

为了排除反应混合物中水的干扰，采用以甲醇缩甲醛作为甲醛的来源。将甲撑二乙酰胺、过量的甲醇缩甲醛和催化量的65%发烟硫酸与三氯甲烷组成的混合物回流19h。经分析，产物是双（甲氧甲基）乙酰胺和甲氧甲基乙酰胺。

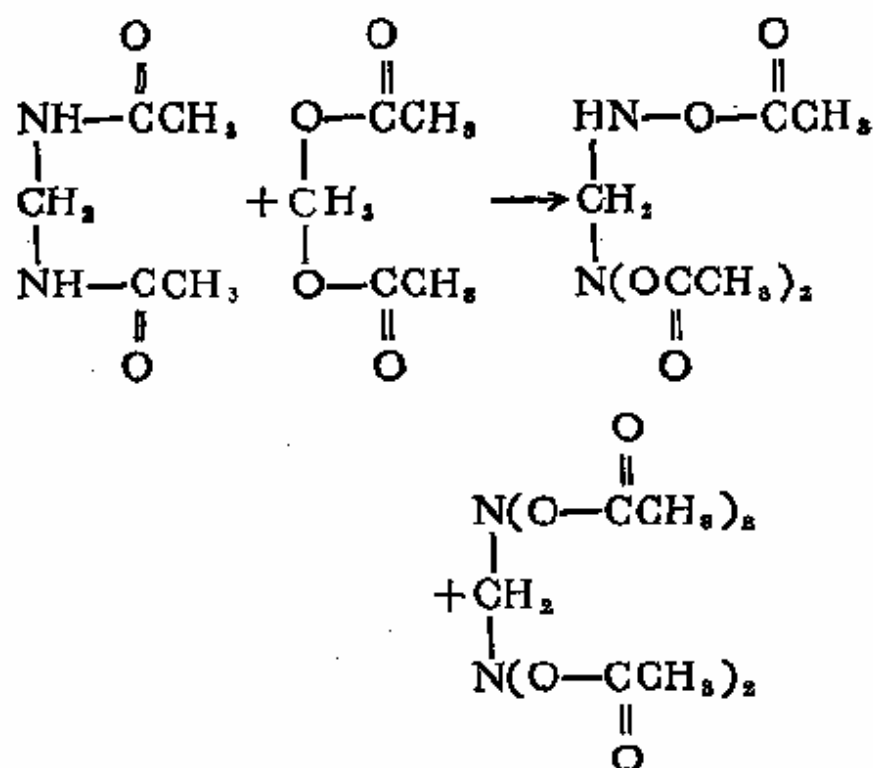


为了寻求高压反应工艺，在中性条件下将等摩尔量的甲撑二乙酰胺和甲醇缩甲醛在不锈钢容器里的甲苯中于105~180°C范围反应。几次实验表明，除了在温度高于150°C和反应时间至少为两天的反应外，其余不发生反应。经核磁共振分析得知，有痕量的1, 3, 5-三乙酰基-1, 3, 5-三氮杂戊烷，几乎所有的甲撑二乙酰胺得到回收。很明显，除了酸催化的反应外，甲醇缩甲醛决不会与甲撑二乙酰胺反应。使用酸催化的反应产物主要是双（甲氧甲基）乙酰胺，它是合成四嗪环的一种原料。

与甲撑乙二酸酯反应

象甲醇缩甲醛一样，甲撑乙二酸酯是无水甲醛的来源，为了排除反应介质中水的影响，研究了甲撑二乙酰胺与甲撑乙二酸酯的反应。反应在氯代烷和醋酐中进行。实验结果说明，在氯代烷烃的所有实验中，甚至在使用酸或碱催化剂的情况下，无反应发生。在醋酐中反应，生成甲撑二胺三醋酸

酯和甲撑二胺四醋酸酯。



这些反应性研究说明，甲撑二乙酰胺与甲醛及其衍生物有的反应，有的不反应，但均未得到八元环产物。

4-4-3-5 甲基磷酰胺与双（氯甲基）乙酰胺、甲醛及其衍生物的反应

研究甲基磷酰胺与双（氯甲基）乙酰胺、甲醛及其衍生物的反应的目的是想通过这些反应合成HMX的母体桥式1, 3, 5, 7-四氮辛因（tetrazocine）（即1, 5-二乙酰基-2, 4, 6, 8-四甲撑甲基磷四胺）和四甲撑二（甲基磷）四胺。

与双（氯甲基）乙酰胺反应

通过甲基磷酰胺与双（氯甲基）乙酰胺反应，想合成桥式1, 3, 5, 7-四氮辛因（见图4-19(5)）。在吸气器真空下，将其混合物加热到60°C，1h后无反应发生，18h后反应

物分解。由于在环化条件下原料和产物分解，未达到预期目的。

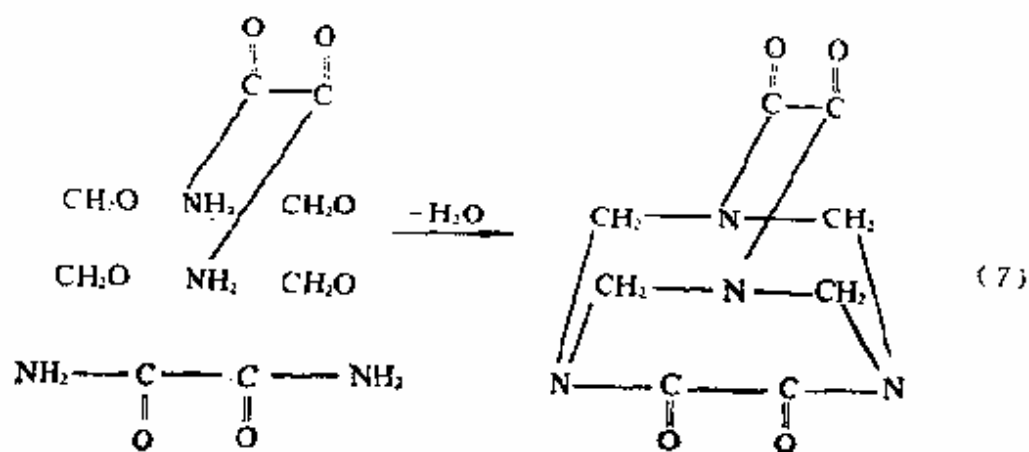
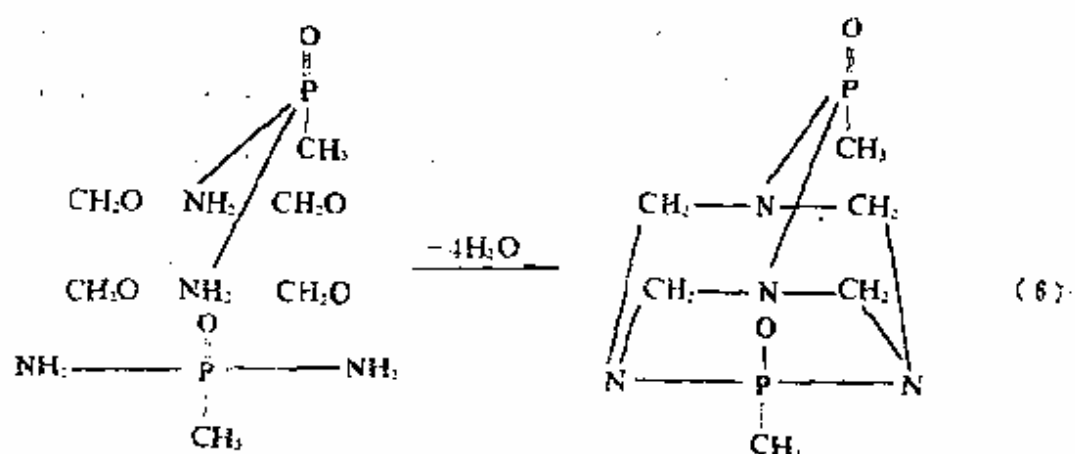
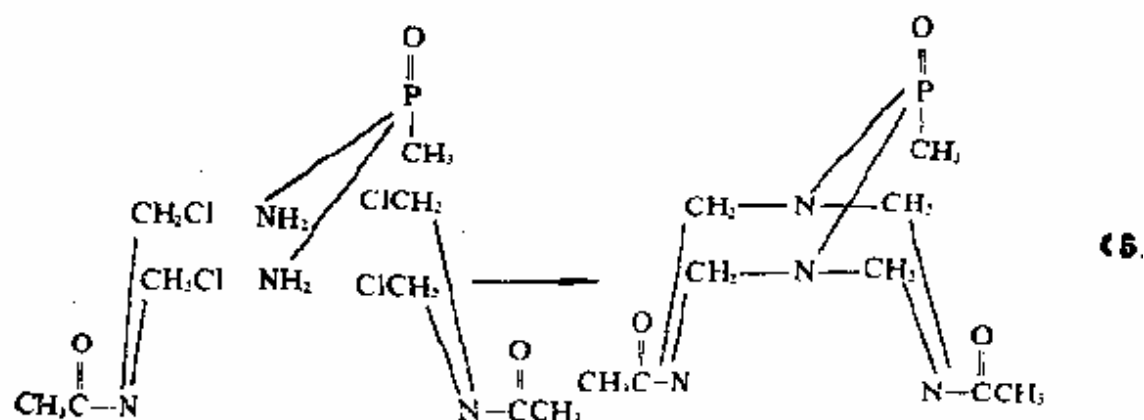


图4-22 HMX小分子缩合法反应(5)~(7)

与甲醛及其衍生物反应

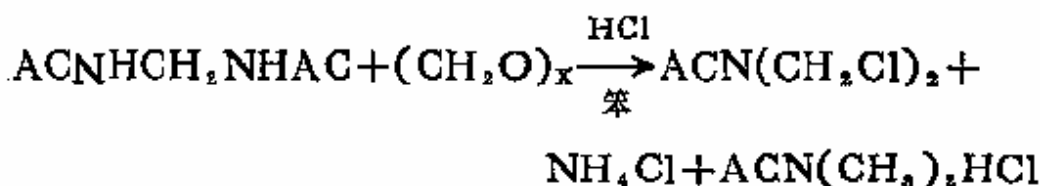
试图通过甲基膦酰胺与甲醛及其衍生物反应，合成四甲撑二(甲基膦)四胺(见图4-19(6))。甲基膦酰胺与聚甲醛两次探索性反应实验结果指出，未有四甲撑二(甲基膦)四胺的生成。考虑到反应中有水生成和甲基膦酰胺易水解之故，因而采用二甲醇缩甲醛作为无水甲醛的来源。用过量的二甲醇缩甲醛和有催化剂发烟硫酸存在下进行反应，结果仍未达到目的。

4-4-3-6 N, N'-双(羟甲基)草酰胺的反应

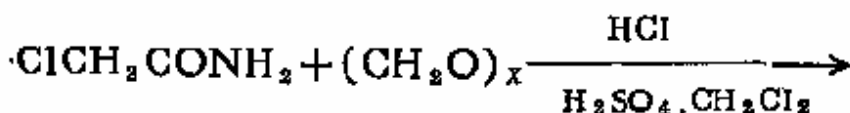
乙撑二酰胺与甲醛反应生成1, 4, 6, 9-四氮四环(4, 4, 1, 1, 4, 9)十二烷。如果草酰胺进行类似的缩合反应，就可得到HMX母体1, 4, 6, 9-四氮-四环(4, 4, 1, 1, 4, 9)十二烷四酮(见图4-19(7))。经实验表明，未达到合成八元环的目的。

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

1973年库恩(C. L. Coon)等人首次提出双(氯甲基)酰胺的合成和以双(氯甲基)乙酰胺(BCMA)为原料合成HMX母体TAT。合成双(氯甲基)酰胺的方法有二：一是甲撑二酰胺与甲醛和HCl反应，

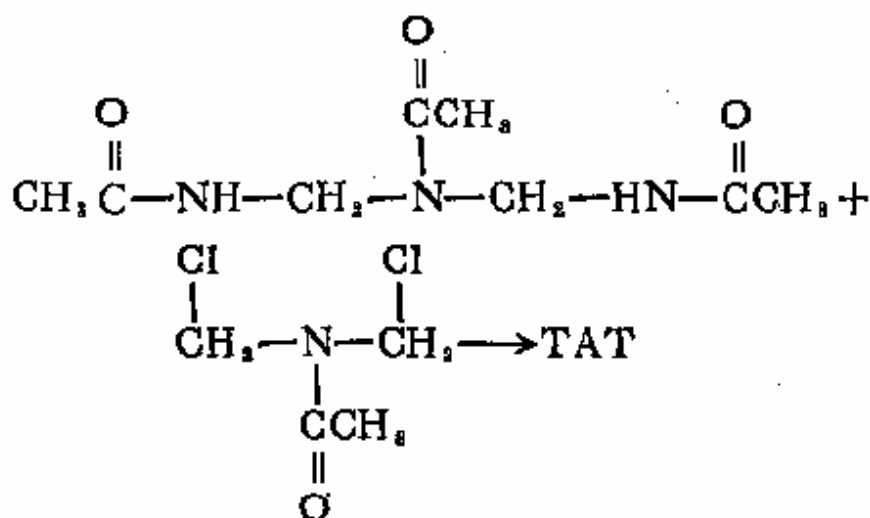


二是在酸催化剂存在下酰胺与甲醛和HCl反应。





通过双(氯甲基)乙酰胺与1, 3, 5-三乙酰基-1, 3, 5-三氮杂戊烷, 合成1, 3, 5, 7-四乙酰基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷。10多次的试验表明, 得到了HMX母体TAT,



而且是主要产物。但同时生成大量的三嗪TRAT, 二者之比始终为3:2。看来这种方法不能制得纯TAT。

4-4-3-8 双(甲氧甲基)酰胺与酰胺的反应

双(甲氧甲基)酰胺与酰胺反应合成TAT是引人注目的, 因为缩合后的副产物是非酸性的, 见图4-20。实验证明, HCl酸性副产物对环辛四嗪环的稳定性是有害的。

在无酸作催化剂的情况下, 将双(甲氧甲基)酰胺与酰胺在三氯乙烷或四氯乙烷溶剂中进行试验的产物核磁共振光谱结果表明, 可能有环辛四嗪的存在。

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

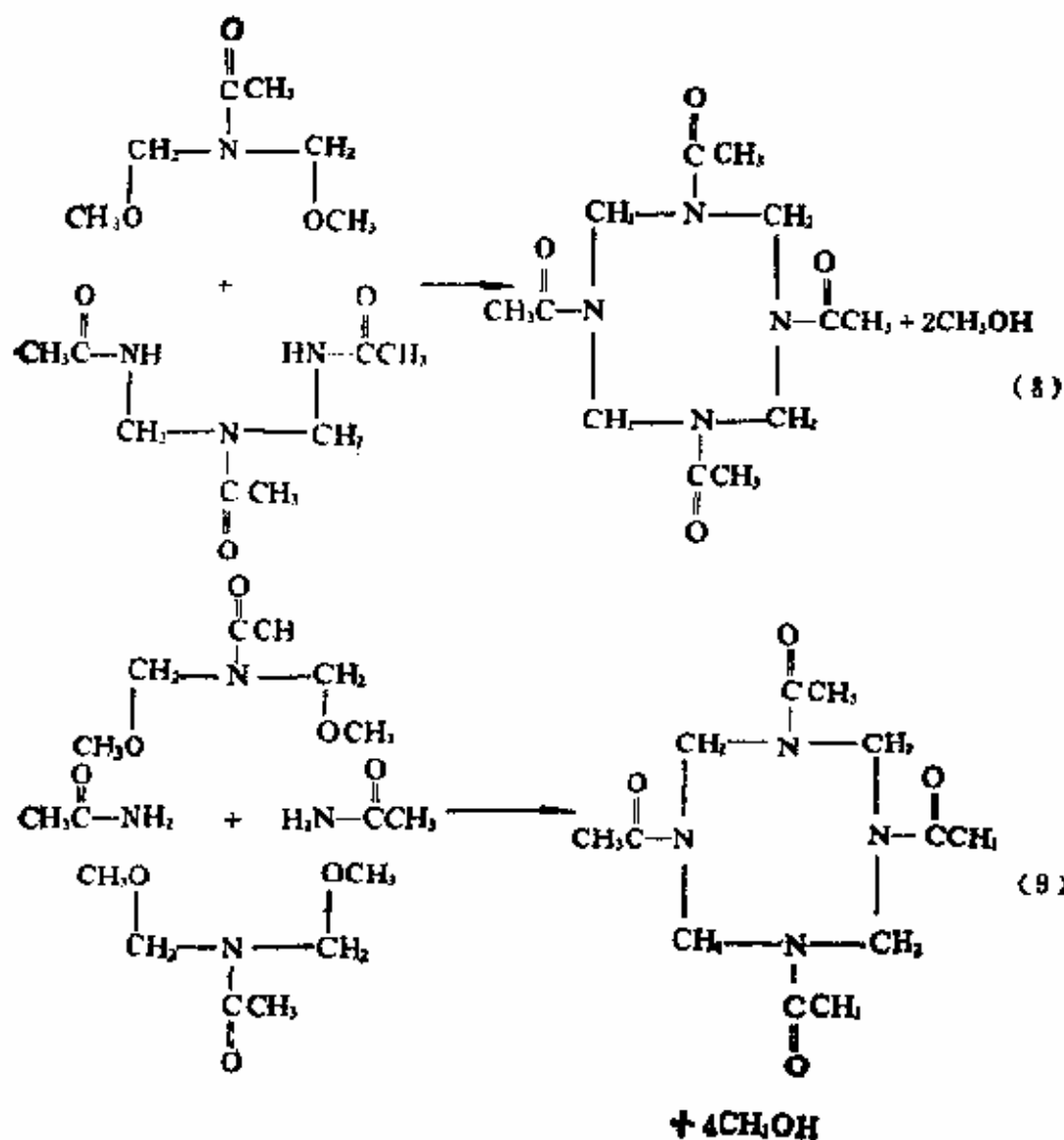


图4-23 HMX小分子缩合法反应(8)~(9)

库恩 (C.L. Coon) 等人提出, 甲撑-双-三氯乙酰胺和三氯乙酰胺基乙酰胺基甲烷分别与甲醛反应生成八元环, 见图4-21。实验结果表明, 二者均不与甲醛反应, 这是出乎意

外的。因为甲醛与三氟乙酰胺反应比乙酰胺容易，所以人们预料甲醛与甲撑-双-三氟乙酰胺和三氟乙酰胺基乙酰胺基甲烷反应比甲撑二乙酰胺容易。推测二者对甲醛的惰性可能是由于以烯醇式或氢键式存在所致。

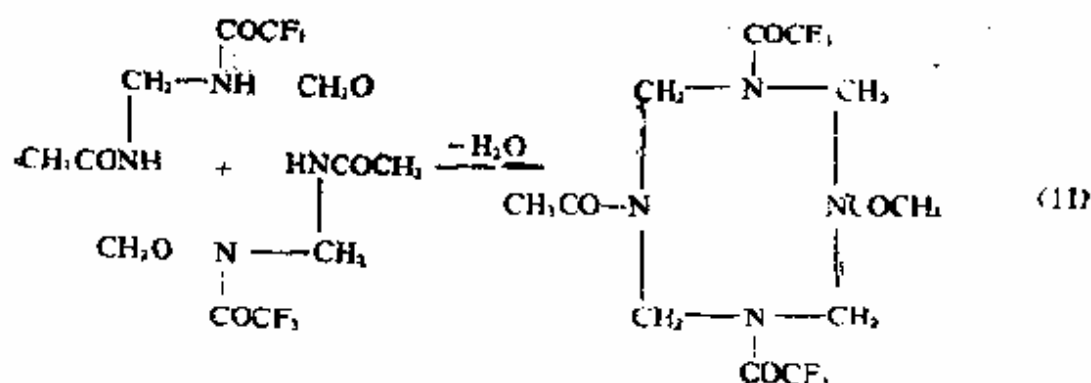
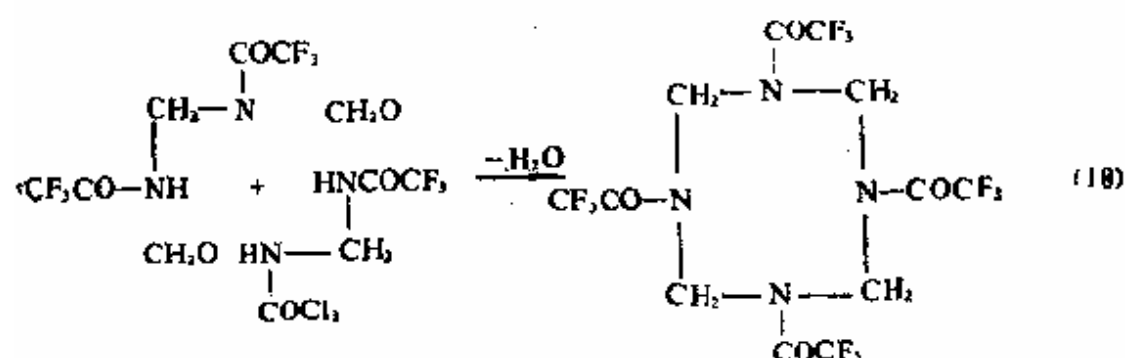


图4-24 HMX小分子缩合法反应(10)~(11)

4-4-3-10 硝胺与氯甲基硝胺的缩合反应

美国匹克汀尼兵工厂通过选择性的硝胺与氯甲基硝胺缩合制HMX。这种方法的根据是甲硝胺与氯甲基硝胺反应，以90%以上的得率得到2,4-二硝基氮杂戊烷。



如果甲撑二硝酸胺与双(氯甲基)甲撑二硝酸胺进行类似的反应, 就有可能得到HMX, 见图4-22(12)。于是, 以二噁烷为溶剂, 在环境温度和500mmHg真空下分别进行了24h和72h的实验。核磁共振分析表明, 第一个实验中无反应发生, 第二个实验中双(氯甲基)甲撑硝酸胺稍有减少, 但无HMX生成。由于甲撑二硝酸胺和双(氯甲基)甲撑二硝酸胺都是固体, 必须在溶剂中反应, 因而要继续研究适于这种缩合的溶剂。

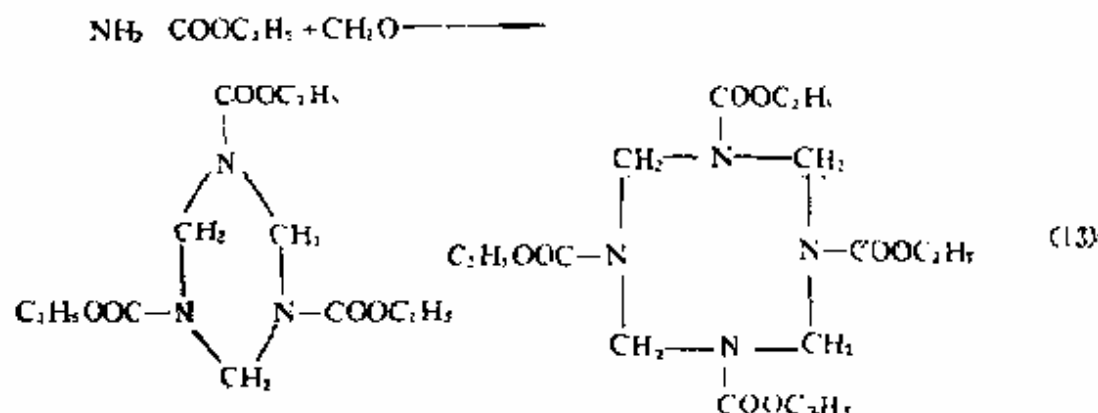
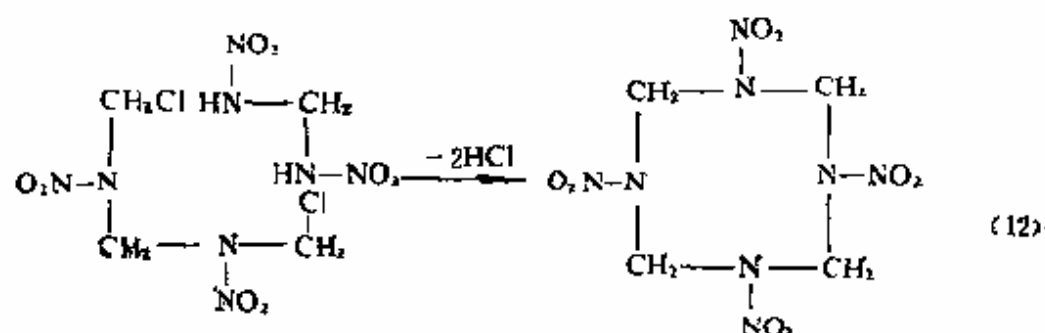


图4-25 HMX小分子缩合法反应(12)~(13)

4-4-3-11 氨基甲酸乙酯与甲的缩合

氨基甲酸乙酯与甲醛在适当的实验条件下缩合，得到1, 3, 5-三嗪和1, 3, 5, 7-四氮辛因，见图4-22 (13)。在酸催化下两种产物可以互变。进一步的硝化问题，未见报道。

4-4-3-12 甲撑二硝胺的钡盐与硫酸次甲酯的缩合

甲撑二硝胺的钡盐与硫酸次甲酯进行缩合反应，有可能形成HMX，这种想法有可能进行探索研究，见图4-23。

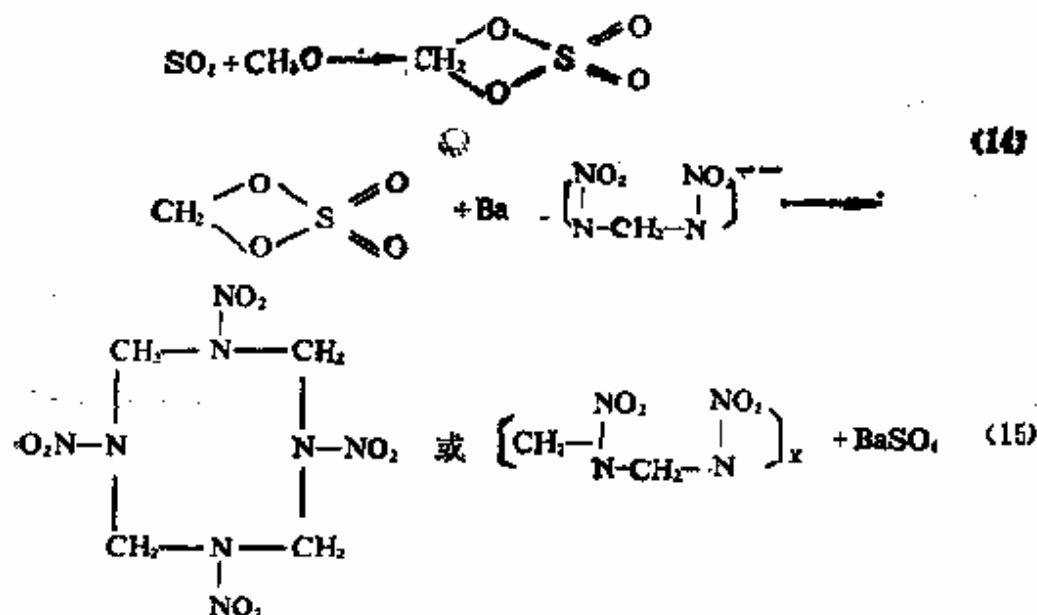


图4-26 HMX小分子缩合法反应(14)~(15)

以上对HMX的制备仅作了全面概要的介绍。有些制备方法虽然国内进行了一些研究并取得了可喜的进展，鉴于读者均能理解的原因，只作了概述或未录入本书。随着炸药科学及其相关科学技术的发展，文中所述的制法必将随之而发展。同时可以预料，随着科学技术的进步，还有可能出现比上述制备方法更好的方法，期待着炸药科学技术工作者努力

开发和进取。

参 考 文 献

1. Quantitative Preparation of HMX Polymorphs and Their Solubility Behavior. *Indian J. Technol.*, 1981, 19 (7), 295~8
2. 王绍芳, 近十年来国内外研制奥克托今的概况和几点看法. 国外兵器技术化工类, 总133号, 1985
3. 曹欣茂, 美国HMX的研究与发展, 现代兵器, 1984, (7)
4. 奥克托今综合工艺研究技术讨论会报告. 火炸药, 1979, (2)
5. AD-A 080891. 1980
6. 探索奥克托今反应历程, 改进硝解工艺. 火炸药, 1983, (4), 58~59
7. 瞿美林, 努力降低奥克托今生产成本. 国外兵器, 1979, (5): 43~44
8. 曹欣茂, 美国火炸药工业现代化的重要步骤——设计新的RDX/HMX. 火炸药, 1985, (4)
9. Е. Ю. Орлова. Октоген-Термостойкое Взрывчатое Вещество, 1975
10. 欧荣文译, 欧育湘校, 奥克托今. 北京: 国防工业出版社, 1978
11. USP. 3 322 251
12. 瞿美林, 改进的具克曼法. 国外兵器, 1979, (1)
13. R. A. Strecker. Studies on Improved HMX Synthesis; Proceedings of the eleventh Symposium on Explosives and Pyrotechnics, 1981. 35-1~35-4
14. AD-A 0 99536, 1981
15. HMX和RDX合成. 国外科技资料, 化工(74), 1978
16. RDX和HMX的生成机理. 国外科技资料, 化工(56), 1976
17. 张宇建, 乌洛托品的硝解. 1980
18. 陈星等, 在硝酸-硝酸盐体系中DPT硝解反应的探索. 火炸药, 1986,

(3)

19. USP, 4 086 228. 1975
20. 提高HMX得率的制造工艺. 国外兵器技术, 化工 [(80)16, 总100]. 1980, 31~32
21. 吴家榕等. 硝酸盐法合成DPT的研究. 火炸药, 1985, (1), 3~9
22. 陈尚令译. 奥克托今综述. 国外兵器技术, 化工 [(80)1, 总85], 1980, 12~23
24. C.L.Coon. AD-A 005854. 1974
25. 曹欣茂. 三步法合成奥克托今. 火炸药, 1984, (6)
26. Synthesis of Cyclotetramethylene Tetranitramine by Three-Stage Method. Def. Sci. J., 1982, 32 (4), 297~301
27. USP, 3 849 414
28. U.I. Siele. The Preparation of 3,7-diacyl-1,3,5,7-Tetraazabicyclo (3,3,1) nonanes. J.Heter. Chem., 1974, 11 (2), 237~239
29. U.I. Siele. USP, 3 939 148. 1976
30. C.L.Coon. USP. 3 978 046. 1976
31. C.L.Coon. AD-743 243. 1972
32. B.S.Thyagarajan. Synthesis of Hexahydro-1, 3, 5-Tri-Carbalkoxy-S-Triazines, Octahydro-1, 3, 5, 7-Tetracarballoxy Tetrazocine and Their Interconvertibility. J of Heter. Chem, 1974, 11 (6): 937~943
33. E.B.Hodge. USP, 3 978 047
34. 7-Nitro-1, 3, 5-Triaza Adomantane and Derivatives Adamantanes with Anhydrides. J.Org.Chem. 1972, 37 (2), 320
35. USP, 3 987 034. 1976
36. 孙秋良. 黑索今、奥克托今新的制备方法. 火炸药, 1987, (3)
37. HMX新合成法. 国外科技资料, 枪炮类, 1973, (42)
38. AD-A023273. 1976
39. AD-A023274. 1976

40. AD-A023275. 1976
41. USP, 3 926 953, 1975
42. Synthesis of 1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane Derivatives.
J.Heter. Chem, 1973. 725~730
43. PB-247986
44. PAT-Appl-529988/GA, 1974
45. USP, 3 850 923, 1974
46. LA-5638-MS. 1974
47. USP, 3 979 379, 1978
48. PB-281959, 1976
49. V.I.Siele. Alternative Procedures for Preparing HMX.
Propellants Explos 1981, 6(3): 67~73
50. V.I.Siele. AD-A083793, 1979
51. AD-A080981
52. USP, 4 432 902, 1984
53. 制备HMX的几种可供选择的方法. 火炸药, 1982, (5)
54. 宁培毅等. 奥克托今的三种新制法. 国外兵器, 1981, (12)
55. UCRL-52000-82-8, 1982
56. 宁培毅等. 美国继续研究奥克托今的新法合成. 现代兵器, 1982, (6)
57. W.E.Bachmann & J.C.Chemkan, J.Am.Chem. Soc. 1949,
71, 1842~1846
58. G.F.Wright, et al, . Can. J. Res. 17B, 1949, 218
59. F.C.Whitmore. The Preparation of HMX, OSRD Div8-102
M1., 1942, 652
60. W.E.Bachmann. The Preparation of HMX. OSRD Div8-102
M2, 1941
61. A.Popoluto. Behavior and Utilization of Explosive in
Engineering Design, 1972
62. 翟美林. 美国奥克托今肼酞法生产工艺取得重大改进. 国外兵器动态,
1983, (4)
63. 曹欣茂. 美国奥克托今的生产能力和产量. 国外兵器动态, 1984,

(21)

64. 曹欣茂等. 在奥克托今硝解和重结晶中惰性载体工艺的应用. 国外科技资料化工类(78), 1978
65. 国外炸药装备、生产和科研概况. 国外科技资料, 化工类(43), 1975
66. 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
67. 曹欣茂. 印度研究三步法合成奥克托今. 国外兵器动态, 1984, (27)
68. USP, 3 770 721. 1973
69. H.K.Acharya, Defense Sci, J, New Delhi, 1964
70. Hullmuth, Fischer, Ber. 1949, 82, 192~193
71. 美国Eastman Kodak公司. 法国专利1476116. 1967
72. H. Feuer. The chemistry of Nitro and Nitroso Compounds, Part 1
73. USP, 2, 983, 725. 1960
74. T.C. Castorina et. al., PATR 2481. 1958
75. 高以良和雄·岡崎一正. 工业火药, 1976, 36(2)
76. AD-A146377. 1983
77. R.P.Linsted, et.al., OSRD 950. 1942
78. W.E.Bachmann. OSRD 820. 1942
79. W.S. Chute et. al. Can. J. Res., 27B, 1949. 218~237
80. W.E. Bachmann. J. Am. Chem. Soc., 1951, 73: 2777
81. H.H. Richmond et. al. J. Am. Chem. Soc. 1948, 70: 3659~3665
82. W.E. Bachmann. OSRD 5186. 1945
83. A.F. McKay et. al. 《Can. J. Res. 27B, 1949, 462
84. W.E. Bachmann, et. al. J. Am Chem Soc. 73, 1951, 2773
85. USP, 3 637 668. 1972
86. Processing Propellant Explosives and Ingredients Symposium. 1977
87. AD-A07064. 1979
88. 火炸药, 增刊, 1980

- 89. 国外兵器技术, 化工类94号
- 90. AD-A083793, 1979
- 91. USP, 3 878 047, 1976
- 92. J. Org.Chem., 1972, 37(2), 320
- 93. 曹欣茂, 国外奥克托今的新法合成, 国外科技资料, 化工类(84), 1978
- 94. 陈驹等, 用核磁共振研究乌洛托品的乙酰解反应, 火炸药, 1981(3)
- 95. 火炸药情报研究学术讨论会资料汇编, 1985, 206~207
- 96. 王万顺等, “硝酸法制10⁴总结”, 1970
- 97. USP, 3 098 872, 1963
- 98. USP, 4 338 442, 1982
- 99. RDX-HMX-seminar.Picatinny Arsenal, 1970
- 100. RDX and HMX Chemistry Symposium, 1972
- 101. 陈里等, 采用无醋酐的硝化剂硝解DPT成HMX, 1977—1978
- 102. 火炸药, 1979, (2)
- 103. 张宇健等, 非醋酐介质中硝解DPT制备HMX的研究, 1981
- 104. 陈里等, DPT硝解剂的研究, 1983
- 105. 刘鸿等, 用拉曼光谱研究硝化剂的组成与反应, 陕西兵工1981, (4)
- 106. 陈里等, 在硝酸-硝酸铵体系中DPT反应动力学半的探讨, 1983—1984

第五章 HMX的应用

HMX是现有单质炸药中密度高，爆速高和爆压大的一种能量最大的炸药，并具有优良的耐热性能和贮存稳定性，因此HMX也是综合性能最好的炸药之一，这就是本世纪60年代以来，HMX能以迅速发展的重要原因。现主要用于制备高能量的混合炸药如PBX-9501、LX-14、Octol、HTA-3等；高强度的PBXN-101、PBXC-113；高能低感的HMX-TATB低易损性炸药；能承受高温的耐热炸药；安全、简便和可靠的起爆药剂；高能固体推进剂、无烟或少烟的固体推进剂；高能低烧蚀固体发射药，耐热火药等。人们采用这些高能炸药和推进剂与发射药，装填新型高威力的导弹、火箭弹、航空炸弹、鱼雷、核弹、炮弹，用于中、远程导弹的推进系统、火炮发射系统、宇宙飞船的推进装置、石油射孔弹、挠性导爆索、非电导爆管、钻探取芯装置中。新武器和民用器具由于采用了HMX，获得了高威力和优良的综合性能，将装备提高到新的设计水平，受到军事技术界的普遍重视。预计随着HMX制备的改进，得率提高和成本下降，HMX的应用范围还将迅速扩大〔1-19〕。

5-1 HMX在压装高能炸药中的应用

以高聚物作粘结剂，将HMX包覆并制作造型粉（mol-

ding Powders)，进行模压成型，可获得高能量和低感度（机械感度）的装药，用来装填各种类型战斗部极为适合，特别明显地提高了聚能破甲效果并增加了杀伤爆破威力，将武器的战术技术性能指标提高到了一个新水平。如对装甲钢板的破甲可达装药口径的10倍。以HMX为基的压装高能炸药的配方主要有以下几种。

5-1-1 PBX-9404

(1) 配方	HMX	94%
	NC	3%
	CEF	3%
	DPA	0.1% (外加)

其中，NC 硝化棉（粘结剂）

CEF 三（β-氯乙基）磷酸酯（增塑剂）

DPA 二苯胺（稳定剂）

(2) 性能

外观	白色或兰色固体颗粒
原子组成	$C_{1.40}H_{2.75}N_{2.57}O_{2.80}$ $Cl_{0.08}P_{0.01}$
密度	
理论密度	$1.865g/cm^3$
实际装填密度	$1.831 \sim 1.844g/cm^3$
熔点	$250^{\circ}C$ (大于 $250^{\circ}C$ 时分解)
导热系数	$0.432 W/(m \cdot K)(21^{\circ}C)$
线膨胀系数	$5.06 \times 10^{-5} 1/K [50.6\mu m/(m \cdot K)]$ ($219 \sim 239K$) $5.8 \times 10^{-5} 1/K [58.0\mu m/(m \cdot K)]$

(250~347K)

玻璃化温度	239K
比热容	1130J/(kg·K)(20°C)
生成热	0.331kJ/mol
爆热	5770kJ/kg(H ₂ O液) 5940kJ/kg(H ₂ O气)
爆压	37.5GPa(密度为1.840g/cm ³)
圆筒试验	1295kJ/kg...6mm } (密度 1620kJ/kg...19mm } 1.843g/cm ³)

落锤撞击感度 (H_{50})

34cm.....5kg落锤	12型工具
35cm.....5kg落锤	12B型工具
33~48...2.5kg落锤	12型工具
35~57...2.5kg落锤	12B型工具

滑块撞击感度

撞击角度(度)	落高(m)	化学反应级别
0.24(14°)	0.38	6
0.79(45°)	1.07	6

间隙试验感度(50%爆炸)

	间隙(mm)	密度(g/cm ³)
LANL小尺寸	2.2~2.7	1.850
LANL大尺寸	57.61	1.841

爆速	8800m/s (密度1.84g/cm ³)
板痕深度	10.9mm
真空安定性试验	1g 试样 120°C 48h 放出气体体积3.2—4.9cm ³

PBX-9404是早期研究的一种高能塑料粘结炸药，曾用于核弹中，但由于化学安定性和使用安全性欠佳，目前已由其它高能炸药所取代，仅作为标准配方，进行性能比较。类似的炸药配方还有LX-09、LX-10、PBXN-2等。

5-1-2 PBX-9501

(1) 配方

HMX	95%
Estane	2.5%
DNPAF	2.5%

其中，Estane 热塑性聚酯型聚氨基甲酸酯
 DNPAF 双(2, 2-二硝基丙醇)缩甲醛和
 双(2, 2-二硝基丙醇)缩乙醛的
 混合物(1:1)

(2) 性质

外观	灰白色固体颗粒
原子组成	$C_{1.47}H_{2.88}N_{2.80}O_{2.69}$
理论密度	1.855g/cm^3
实际装填密度	1.843g/cm^3
熔点	$>240^\circ\text{C}$ 分解
导热系数	$0.454\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})(55^\circ\text{C})$
线膨胀系数	$5.51 \times 10^{-5}/\text{K}(211 \sim 344\text{K})$
比热容(计算值)	$1130\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})(20^\circ\text{C})$
生成热	9.5kJ/mol
爆热(计算值)	$6650\text{kJ/kg}(\text{H}_2\text{O液})$ $6030(\text{H}_2\text{O气})$
爆压(计算值)	28.0GPa (密度 1.84g/cm^3)

圆筒试验	995kJ/kg...6mm	} 密度1.843g/cm ³
	1022kJ/kg...19m	

落锤撞击感度 (H_{50})

44cm...5kg落锤	12型工具
80cm...5kg落锤	12B型工具
42~57cm...2.5kg落锤	12型工具
41~84cm...2.5kg落锤	12B型工具

西桑撞击感度 极限速度约61m/s, 一旦超过此极限速度, 反应就在一狭窄的范围内变得剧烈起来, 但小反应不会变成大反应

滑块撞击试验

撞击角度 (度)	落高 (m)	化学反应级别
0.24 (14°)	3.05	3
0.79 (45°)	3.05	0
(压制件)0.24 (14°)	0.53	3
0.79 (45°)	2.16	3

间隙试验感度 (50%爆炸)

间隙	(mm)	密度 (g/cm ³)
	1.3~1.8	1.843
LANL	2.7~3.6	1.676
	0.76~0.97	1.700

爆速 8830m/s (密度1.84g/cm³)
7470m/s (密度1.67g/cm³)

真空安定性试验 1g试样, 120°C,
48h放出气体体积0.8cm³

PBX-9501炸药, 采用活性增塑剂, 能量为塑料粘结炸药中最高的一种, 与PBX-9404相当, 但由于比PBX-9404炸药有较好的热安定性和处理安全性, 故在核弹和反坦克导弹中获得了实际应用。下面以美国专利 3778319 (1973年) 公布的数值, 将PBX-9501与PBX-9404性能对比数据列于表5-1。

表5-1 PBX-9501和PBX-9404性能对比

	PBX-9501	PBX-9404
理论密度(g/cm ³)	1.855	1.865
实测密度(g/cm ³)	1.843	1.844
ρD^2 (Pej)	1.008	1.000
爆速(m/s)	8830	8800
平板凹痕试验(cm)	1.011	1.00
19mm圆筒试验(kJ/kg)	1022	1000
真空安定性试验 (cm ³ /g—120°C/48h)	0.8	3.5
差热放热峰(°C)	240	180
撞击感度(12型/12B型)(cm)	44/80	42/47
砂纸摩擦试验(45°、H ₅₀)(m)	7.62	1.22
	(过压490Pa)	(过压560Pa)
小型间隔试验(黄铜厚mm)	1.524	2.464
最小起爆药量(mg)	67	24
火花感度(J)	0.88	0.53

现以PBX-9501炸药为例, 将高能压装炸药造型粉的制备方法简介如下: HMX单质炸药的感度高, 成型性能差,

难于压成高质量的产品，只有用弹性或塑性高聚物包覆单质炸药晶体颗粒表面，制成造型粉后才便于成型和处理，该工序即为造型粉制备工序。造型粉制备方法很多，常用水悬浮法，如以PBX-9501为例，即先将弹性体粘合剂Estane 5703-F-1称取397g，在4.7L的1, 2-二氯乙烷中浸泡12h，加入DNPAF443g，搅拌、加热、形成溶胶后配用。

再将14.6kg的粗细配备好的(3:1)HMX颗粒，加入91L水，在造粉锅内，搅拌成悬液，加热升温至60°C。继续搅拌下加入0.6L的甲苯，用以控制悬浮液的粘度和形状。

接着将粘合剂溶胶加热到50°C，徐徐加入悬浮液中，并将悬浮液加热至85°C，在搅拌下抽空排气，保持余压40kPa，此时粘合剂包覆于炸药颗粒表面，溶剂挥发，经一定时间处理，降低悬浮液温度至50°C，过滤，所得造型粉于60°C烘箱中干燥，即形成15.8kg产品。

造型粉并不是应用武器的成品，它必须在适合的压机中模压成所需形状的药柱或装填于武器的战斗部或炮弹内，在14MPa的压力下，将预热100°C的造型粉压制成高密度的成型药柱，当压制过程中采用真空和保压措施后，药柱密度为理论密度99%。

5-1-3 LX-14

该炸药是应用于导弹和核弹的代表性的高能塑料粘结炸药，能量与PBX-9501炸药处于同样水平，但综合性能更优越，因此在常规兵器中应用更广泛。

(1) 配方

HMX	95.5%
-----	-------

(2) 性能

外观	白色中带有少量淡紫色斑点固体颗粒
原子组成	$C_{1.52}H_{2.92}N_{1.64}O_{2.65}$
密度	
理论密度	1.849g/cm^3
装填密度	1.833g/cm^3
熔点	$>270^\circ\text{C}$ 分解
导热系数	$0.439\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})(20^\circ\text{C})$
线膨胀系数	$4.85 \times 10^{-5} \text{ 1/K}[48.5\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ (小于239K) $5.58 \times 10^{-5} \text{ 1/K}[55.8\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ (大于239K)
比热(计算值)	$6590\text{kJ/kg}(\text{H}_2\text{O液})$ $5950\text{kJ/kg}(\text{H}_2\text{O气})$
爆压	37.0GPa (密度 1.835g/cm^3)
圆筒试验	$985\text{kJ/kg}\cdots 6\text{mm}$ $987\text{kJ/kg}\cdots 19\text{mm}$ } 密度 1.835g/cm^3
落锤撞击感度	(H_{50}) $53\text{cm}\cdots 2.5\text{kg}$ 落锤 12型工具 $51\text{cm}\cdots 2.5\text{kg}$ 落锤 12B型工具
西桑撞击感度	极限速度约为 48m/s , 比较容易着火, 产生剧烈反应或爆轰反应的几率很低
滑块撞击感度	
撞击角度(度)	落高(m) 化学反应级别

0.24(14°)	0.38	3
0.79(45°)	1.52	4

间隙试验感度(50%爆炸)

间隙(mm) 密度(g/cm³)

LANL小尺寸1.5~2.0 1.833

爆速 8837m/s(密度1.833g/cm³)

真空安定性试验 1g试样 120°C 48h放出气体体积
0.025~0.03cm³

(3) 用途 由于该炸药能量高,密度大,安全性好,感度低,美国现用于陶改和陶-I型反坦克导弹和蝮蛇反坦克火箭弹的战斗部中,在最佳炸高的条件下,破甲深度可达口径的10倍($\phi 110 \sim \phi 112\text{mm}$,破甲深度为1200~1300mm)。

5-1-4 聚奥炸药

该炸药为一种能量高,热安定性和药柱强度良好的塑料粘结炸药^[11]。

(1) 配方

HMX	98%
粘合剂	3.3%
钝感剂	0.7%

(2) 性能

理论密度	1.871g/cm ³
实测密度	1.845g/cm ³
线胀系数	$4.74 \times 10^{-5}(\text{K}^{-1})$
比热容	1.04kJ/(kg·K)

导热系数	0.377W/(m·K)
真空安定性试验	0.12(cm ³ /g-120°C/48h)
热失重	0.74%(120°C/48h)
爆发点	315°C (5s)
抗压强度	33.42MPa
抗拉强度	4.88MPa
泊桑比	0.302
落锤撞击感度	30%
摩擦感度	12(%)
爆速	8860m/s
爆压	38.3GPa
多方指数	3.00
板痕试验	160%(TNT=100)
平板飞片速度	4540(m/s)

5-1-5 LX-11和PBXN-3

(1) 配方与性能

表5-2 LX-11和PBXN-3的配方和性能

		LX-11	PBXN-3
配方	HMX	80	88
%	Viton A*	20	/
	Zytel-63	/	14
外观		白色固体颗粒	白色固体颗粒
性能	原子组成	C _{1.62} H _{2.13} N _{2.16} O _{2.16} F _{0.70}	/
	密度g/cm ³	1.87~1.88	1.734

续表

	LX-11	PBXN-3
熔点°C	大于250分解	202~216
线胀系数 1/K	5.6×10^{-5} (219~249K)	/
	8.3×10^{-5} (261~247K)	/
玻璃化温度K	245	/
比热容(计算值) J/(kg·K)(20°C)	1260	/
生成热kJ/mol	128.6	/
性能 爆速m/s	8320($\rho=1.87\text{g/cm}^3$)	8390($\rho=1.734\text{g/cm}^3$)
爆压(计算值)GPa	31.0	/
爆热kJ/kg	4690(H_2O 液) 4850(H_2O 气)	/
落锤撞击感度% (10kg) H_{50}, cm (5kg)	59(12型工具)	/
间隙试验(50%爆炸)mm LANL小尺寸	1.1~1.7	100 7.366
真空安定性试验 ($\text{cm}^3/\text{g}-120^\circ\text{C}/48\text{h}$)	0.02~0.1	0.05~0.13
爆发点(5s)°C	/	330
用途	用于传爆药柱	装“响尾蛇导弹” 第Ⅱ代战斗部 AIM-C-90, 也用于 手枪弹头装药

[注] VitonA 全氟丙烯/偏氟乙烯共聚物 Zytel-63 63尼龙

(2) 特点

LX-11和PBXN-3除有较高的能量外, 还有优良的机械强度, 用于结构复杂的产品如连杆破片战斗部和长棒型装

药，除模压制作外还可压伸成型。

5-1-6 含铝压装高能炸药

炸药中添加适量的铝粉，能有效地提高炸药的爆热，有利于扩大杀伤半径，增大炸药对外作功能力，并能增加爆炸后效作用，铝粉含量一般为5%~40%，这也是提高炸药能量的有效途径。主要配方及性能列举如下：

(1) HAV-10、HAV-20和HAV-40

表5-3 HAV-10、HAV-20和HAV-40的配方和性能

		HAV-10	HAV-20	HAV-40
配方 %	HMX	74.7	65.7	51
	铝粉	10.6	18.9	40
	Viton A	14.7	16.4	9
性能	外观	灰色固体	灰色固体	灰色固体
	压装成型密度 g/cm ³	1.930	1.990	2.00
	爆速m/s	8300	8160	700
	爆热kJ/kg		6700	
用途		用于装填导弹战斗部，对空小口径弹	用于装填导弹战斗部，对空小口径弹	用于装填导弹战斗部，对空小口径弹

(2) PBXN-102和PBXC-105

表5-4 PBXN-102和PBXC-105的配方和性能

		PBXN-102	PBXC-105
配方 %	HMX	62.0	59.0
	铝粉	20.0	23.0
	Laminac*	18	18

续表

	PBXN-102	PBXC-105
密度g/cm ³)	1.798	1.80
熔点°C	242	245~250
落锤撞击感度H ₈₀ , cm	28(美矿务局仪器)	>28(12型工具)
性能 枪击感度%	10爆炸, 90部分爆炸	/
爆速m/s	7559	7512
真空热安定性(cm ³ /g -120°C/48h)	0.41	0.50
用途	用于MK-80系列小型 航弹装药, “响尾蛇” 导弹战斗部	用于“响尾蛇” 战斗部

* Laminac为不饱和聚酯苯乙烯

(3) 其它含HMX-AI的压装高能炸药

表5-5 其它含HMX-AI的压装高能炸药

		A-590	RX-04- BN	RX-25- AA	RX-04- BO	A-591	RX-18- AB
配方	HMX	80.3	79.0	22	72.7	69	51
	铝粉	5.9	6.6	10	13.3	17	20
	PB	13.8	14.3	/	/	14	/
	Viton A	/	/	10	14.0	/	/
%	AP	/	/	58	/	/	/
	EDNP	/	/	/	/	/	29
性能	密度g/cm ³	1.66	1.913	1.97	1.964	1.67	1.67
	爆速m/s	8190	8410	8540	8310	8050	7450

5-2 含HMX的浇铸PBX和挤铸PBX炸药

将50~90% HMX与常温下液体树脂或含能液体粘合剂混合, 采用浇铸固化或挤铸成型的工艺, 可获得质地均匀、密度高、重现性好的成型药柱, 不易出现TNT为基的热熔性炸药的疵病(如缩孔、空心、气孔、龟裂、渗油、贮存尺寸变化以及在弹体内易自身旋转), 能制备复杂构型的成品, 与弹壳粘结牢固, 耐老化性能好, 能量较高, 有优良的机械强度, 炸药机械感度低, 耐热性好, 能承受较高的气动加热的考验, 也能承受较高的发射载荷, 有较好的安全性和安定性, 但该类炸药也有周期长, 价格高的缺点。应用范围目前仅限于聚能装药, 各类导弹, 空-地、空-空、舰-舰、空-舰以及水下武器的装药。主要配方有PBX-N-101、PBXC-113、Sylgard-HMX、RX-08-AZ系列等。

5-2-1 PBXN-101

配方

HMX	82%
Laminace	18%

配方中Laminace为不饱和聚酯的混合物。其中含Laminace 4116 42% (外加环烷酸钴0.08%), Laminace 4134 30%, 苯乙烯28% (外加甲基乙基甲酮过氧化物0.24%)。Laminace 4116为丙二醇、顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸酐共聚物, Laminace 4134为二甘醇、顺丁烯二酸酐和己二酸共聚物。

本配方为浇铸固化成型, 密度 1.696g/cm^3 , 爆速7947

m/s, 最大抗压强度(20°C) 60.0MPa, 落锤撞击感度(10kg) 84%, 摩擦感度72%, 自燃温度237°C, 真空热安定性试验: 1g试样 120°C48h 放出气体体积为0.17cm³, 收缩率小于2%, 不产生裂缝。主要用于MK-73标准反辐射导弹和百舌鸟导弹战斗部的装药。

5-2-2 Sylgard-HMX

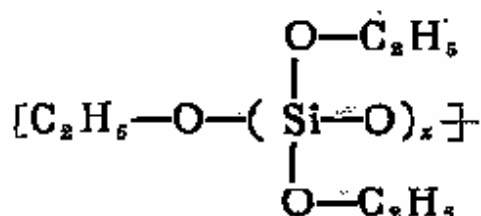
该炸药有良好的爆炸性能和优良的热稳定性, 能承受高速飞行中气动加热的考验。同时装药不出现裂缝, 也不与外壳脱离出现缝隙。

配方

HMX 85%

Sylgard 15%

其中, Sylgard为乙氧基硅酮树脂



将树脂45g加入捏合锅内, 与255gHMX混合35min, 然后以真空振动浇铸到模具内, 进而固化成形。下面列举三种含HMX浇铸PBX炸药的性能。

由于浇铸PBX炸药使用了弹性粘合剂, 因此在使用和贮存中都具有良好的安定性和安全性, 国外将它列为典型的不敏感炸药, 即低易损性炸药, 这类炸药可承受较大的机械撞击、子弹射击和破片冲击作用, 同时对火花、热冲击以及爆轰波的作用也不敏感, 特别是当外界作用发生反应时, 也不易转为爆轰, 这是该类炸药的特点。炸

药配方中除用不饱和聚酯外，还用聚氨酯、端羧聚丁二烯、端羟基聚丁二烯以及聚苯乙烯与聚丁二烯嵌段共聚物 克兰顿 (Kraton)等。

表5-6 含HMX浇铸PBX炸药的性能

	Sylgard-HMX	PBXN-101	PBXC-113
自燃温度(°C)	248	237	242
循环到149°C(300°F) 的次数n	10	3	10
失重密度(%)	0	0.06	1.0
装填密度(g/cm³)	1.67	1.67	1.70
爆速(m/s)	7760	7900	8060
收缩(%)	≤0.2	2	1~1.5
裂缝试验	无裂缝	裂缝	较小裂缝

表5-7 挤铸PBX炸药 (含HMX)

	RX-08-AZ	RX-08-BA	RX-08-CA	RX-08-CB	RX-08-EL	RX-08-FN	RX-08-FO	RX-25-BG
HMX	80.0	78.0	75.0	70.1	75.9	74.0	73.0	40
FEFO	16.84	18.6	21.25	25.3	22.2	/	/	26.2
AFNOL	3.16	3.4	3.75	4.6	/	/	/	/
PVF	/	/	/	/	0.6	2.0	0.3	2.0
PCL	/	/	/	/	1.0	2.4	2.7	1.9
N-100	/	/	/	/	0.3	0.6	0.6	0.7
FeAA	/	/	/	/	微量	微量	微量	微量
AF	/	/	/	/	/	/	/	9.9
TMETN	/	/	/	/	/	20.8	/	/
NP	/	/	/	/	/	/	22.9	/
AL	/	/	/	/	/	/	/	19.8

【注】 FEFO	双(2-氟-2, 2-二硝基乙基)缩甲醛
N-100	三官能团异氰酸酯
PvF	聚乙烯醇缩甲醛
PCL	聚己酸内酯
TMETN	三羟甲基乙烷三硝酸酯
FeAA	乙酰丙酮铁
AFNOL	2, 2, 8, 8-四硝基-4, 6-二氮杂-1, 9-壬二醇和 4, 4-二硝基庚二酰氯及 1, 1, 1-三羟甲基丙烷的共聚物
Al	铝
AP	过氯酸铵
NP	硝基聚氨酯

5-2-3 挤铸PBX炸药

该类炸药配方见表5-7。

该类炸药通过捏合后,经 $(3.4\sim 15.0)\times 10^6\text{Pa}$ 的压力,挤入弹体或模具内,获得密度为理论密度98%的成品,特别是该炸药质地均匀,晶粒较细,爆轰波阵面平滑,有利于提高和稳定聚能破甲的穿深,在炸高为6倍口径时,穿深比B炸药提高20%,超过奥克托儿(Qctol)70/30的穿深。美国用于装填M₁。导弹战斗部。

表5-8 几种HMX-ONTA炸药与不加ONTA的高能炸药性能比较

HMX	86	29	92.5	37
ONTA	0	57	/	55.5
KelF粘结剂	/	/	7	7
液体粘合剂	14	14	/	/
石墨	/	/	0.5	0.5

续表

密度(g/cm ³)	1.708	1.697	1.89	1.89
爆速m/s	8380	8380	8690	8360
C.G.T(隔板数)	170	115	/	/
撞击感度CSF(J)	/	/	3.6	8.8
摩擦感度CSF(N)	/	/	210	326

5-2-4 含HMX耐热不敏感炸药

(1) HMX-ONTA

ONTA为5-氧代-3-硝基-1, 2, 4-三唑。该炸药感度低(对撞击、摩擦、火焰、热冲击等)又有较高的爆速。当与HMX混合后, 既可明显地降低感度, 又能提高耐热性, 是一种理想的不敏感混合炸药。(单质炸药ONTA的性能见表5-6), 可用于石油深井射孔弹和核弹、炮弹中。

(2) HMX-TATB混合炸药

TATB是三氨基三硝基苯, 也是一种能量较高感度极低, 安定性优良的单质炸药, 由它与HMX(或RDX)组成塑料粘结炸药是当前非常重要的不敏感混合炸药。据报导该类混合炸药比其它塑料粘结炸药安全100倍。TATB具有下列特点: 热安定性优良, 受意外点火时不易爆炸, 抗冲击起爆性能高, 强度高, 成型稳定性好, 同时爆轰性能和加工性能也较好。

表5-9 ONTA、TATB、HMX和RDX的性能比较

	ONTA	TATB	HMX	RDX
间隙试验(隔板数)	260	190	305	310
30kg落锤无反应落高(m)	>4	>4	0.5	/
摩擦感度(N)	O(858N)	O(858N)	175	133
自燃温度(°C)	280	350	270	220

表5-10 HMX-TATB不敏感炸药

	X-0396	X-0397	X-0398	PBX-9503	RX-26-AW	RX-26-AY	RX-26-AF
HMX	25.0	25.0	25.0	15.0	49.74	48.20	4.27
TATB	70.0	70.0	70.0	79.8 (超细)	47.10	45.63	45.62
Kraton	5.0	5.0	2.24		3.16		
油	/	/	2.76				
Kel-F800				5.0			
染料				0.2			
Viton A						6.17	
Estane							4.11
撞击感度 H_{50} cm (12 型/12B型)	320/320	320/320	320/ 320炸	200	61/70	54/64	70/90
间隙试验 mm	1.657	16.38	17.30	/	/	/	/
枪击试验 (m/s)	不爆轰 (1359)	爆轰 (1346)	不爆轰 (1350)	/	80 (875.8)	92 (826.3)	67 (827.5)
摩擦感度							
13.3kN	/	/	/	/	0	0	/
17.8kN	/	/	/	/	1/3燃	1/3燃	/
22.2kN							
真空安定性 (cm^3/g - 120°C/48h)	0.2	0.2	0.2	/	0.004 (0.25g)	0.015 (0.25g)	0.033 (0.25g)
理论密度 g/cm^3	1.871	1.826	1.821	/	1.854	1.912	1.870
实测密度 g/cm^3	/	/	/	/	1.814	1.873	1.845
爆速m/s	/	/	/	/	/	/	/
爆压GPa	28.0	26.4	27.5	/	/	/	/

HMx-TATB不敏感炸药分为PBX-9503、X系列、RX系列和高能低感系列。

表5-11 高能低感聚奥苯炸药

	1*	2*	3*
HMx	89.2	87	91
TATB	5	7	3.5
粘结剂	4.2	4.2	3.9
钝感剂	1.6	1.6	1.6
撞击感度 H_{50} cm	>100	>130	≥81
间隙试验mm	/	/	/
落锤撞感% (10kg)	0~4	0~4	4~8
摩擦感度%	6	5	9
真空安定性($\text{cm}^3/\text{g}-120^\circ\text{C}/48\text{h}$)	0.34	0.47(5g)	0.31(5g)
理论密度 g/cm^3	1.877	1.874	1.878
实测密度	1.849	1.845	1.85
爆速 m/s	8712	8712	8804
爆压GPa	35.6	35.2	36.2

该炸药具有高能低感的特点，用于多种核弹中，如美国的核航弹、巡航导弹、MX导弹，以及正在研制的穿地弹和珠导弹的核弹头等。

5-3 HMX在熔铸炸药中的应用

以HMX为主体，与熔融TNT液体组成悬浮液，进行浇铸成型，同样也可获得一系列高密度、高能量的炸药。它们与压装高能炸药不同，兼有TNT的优点与缺点，可以装填任

意形状的弹种，尤以大口径导弹和炮弹为宜，特别是药室内带有预制破片和聚能破甲战斗部，以及自锻破片成型战斗部装药等。由于该炸药装药方便，成型周期短，价格较廉，因此应用较广。

5-3-1 熔奥梯炸药 (Octol)

主要有Octol-70/30和75/25两种，它们的主要配方与性能列入表5-12。

表5-12 熔奥梯炸药的配方与性能

	Octol-70/30	Octol-75/25
HMX	70	75
TNT	30	25
分子量	265	276
氧平衡(CO ₂ /CO)%	-38/-7.5	-35/-6.3
外观	浅黄色	浅黄色
密度(理论/实际) g/cm ³	1.819/1.80	1.832/1.81
线膨胀系数(K ⁻¹) (-20°C~+20°C) (%/°C)	27.5×10 ⁻⁶ 2.75×10 ⁻³	3.38×10 ⁻² 3.38
抗压强度MPa	10.41	9.24
抗张强度MPa	1.17	1.8
极限变形%	2.26	2.43
破裂功kJ/m ²	128	108.4
弹性模量MPa	504.7	428.2
射流粘度S	5.9	6.0
燃烧热kJ/kg	11389	11196
爆热kJ/kg	4494	4732
比容cm ³ /kg	847	830

续表

	Octol-70/30	Octol-75/25
爆发点(5s)°C	335	350
自燃点°C	108	100
真空安全性试验 cm^3		
(5g, 120°C, 40h)	0.76	0.65
(1g, 120°C, 48h)	0.1~0.4	/
撞击感度 cm	45.72(2kg, 匹克汀 尼兵工厂仪器)	43.18/41 (5kg, H_s 0.12型仪)
摩擦感度	不反应	不反应
起爆感度g(PbN_3)	0.3	0.3
后座感度%	(密度1.72g/ cm^3 , 71°C) (密度1.80g/ cm^3 , 71°C)	
	压力551.8MPa 0.1	压力524.0MPa 0.0
	834.3MPa 0.0	压力665.03MPa 0.1
	820.5MPa 50	50
	1213.5MPa 99.9	压力1027.4MPa 99.9
滑块撞击感度		
反应级别	/	0(撞击角14°, 落高0.762m)
(ϕ 27.94cm, 10.43kg)	/	6(撞击角14°, 落高1.067m)
枪击感度%	/	70爆炸
	/	30无反应
间隙试验	/	百分数 间隙 密度
		(mm) g/ cm^3
小尺寸(浇铸)	/	1.1 0.56~0.71 1.81
大尺寸(结晶HMX)	/	1.4 47.32 1.815
大尺寸(规则HMX)	/	0.7 49.45 1.822
200g砂弹试验		
(碎砂量g)	58.4	62.1

续表

	Octol-70/30	Octol-75/25
破片速度m/s (距离6.1m)	1759.3	1764.8
地坑破片试验 (M1, 105榴弹)	4467	5008
弹道臼炮试验 (TNT=100)%		
爆速(m/s)(无外壳, 42.54cm)	8377(密度1.80g/cm ³)	8480(密度1.81g/cm ³)
板痕试验(mm)		10.06

用途 应用于导弹战斗部,特别是聚能和杀伤战斗部如霍特、XM207陶、“龙”式、M131橡树棍式等反坦克导弹、MK-118反坦克火箭弹,以及空-空、空-地和地-空导弹战斗部。

5-3-2 HTA-3

表5-13 HTA-3炸药

配方	HMX	49%
	TNT	28%
	Al	22%
性能		
分子量		91
氧平衡%		-51(CO ₂ 计) -27(CO计)
外观		灰色
装填密度		1.90g/cm ³

续表

抗压强度	15.58MPa
极限变形	2.81%
破裂功	229kJ/m ³
弹性模量	615.03MPa
射流粘度	24.85
爆热	4979kJ/kg
比容	680L/kg
爆发点(55)	370°C
撞击感度(2kg匹厂仪)	43.18cm
摩擦感度	无反应
枪击感度	90%爆炸
起爆感度(PbNa)	0.3g
后座感度	当压力8205MPa 反应率为0, 密度1.92g/cm ³
真空安定性(5g, 120°C, 40h)	0.37cm ³
爆速	密度1.90g/cm ³ 时为7866m/s
弹道白炮(TNT=100)	120%
200g砂弹试验	碎砂量61.3g
用途	主要用于空-空、舰-舰导弹战斗部和 鱼雷装药

5-4 HMX在起爆器材中的应用

HMX在起爆器材中除用作一般的扩爆药外, 还用于制作挠性导爆索和非电导爆管中。这些器材具有起爆能力大, 作用可靠, 使用方便和安全的特点, 因而应用较为广泛。

首先介绍导爆索的构造和作用, 它是以HMX为芯, 外缠纤维线或套以软金属管或塑料管, 用以起爆雷管和炸药。

以尼龙管内装HMX的导爆索为例，每米含8.5gHMX，爆速7120m/s，可耐热205°C—1h，177°C—24h，该导爆索除用于引爆传爆外，还可用于爆炸切割金属板或金属管。

非电导爆管，不同于导爆索，它的构造是由塑料制成的透明管，该管的外径为 $\phi 2.95 \pm 1.0\text{mm}$ ，内径 $\phi 1.35 \pm 0.10\text{mm}$ ，在塑料管内壁涂有一薄层HMX与Al粉的混合物，两者比例为91/9，当用点火枪引爆混合物后，形成管道效应，爆轰波沿管内稳定传播，引爆其它炸药和雷管。装药量为每米0.02g，爆速 $1950 \pm 50\text{m/s}$ ，特点是在塑料管外部无爆炸效应，音响小，使用安全，不受周围杂散电流影响，可在工程爆破中大量使用。

5-5 HMX在 高能固体推进剂中的应用

由于HMX具有高能量和高密度，又具有优良的热安定性，因此，80年代以来，采用HMX制备高能固体推进剂和无烟推进剂，成为研制和生产装备的主攻方向，获得了高比冲的改性双基推进剂、无烟改性双基推进剂、少烟复合推进剂，用以装备战略导弹和大型助推器，而少烟复合推进剂适合战术武器的应用。

5-5-1 HMX改性双基推进剂

该类推进剂如FKM推进剂的配方和性能介绍如下。

配方	HMX	20~30%
	NC	14~32%
	NG	10~33%
	AP	5~20%

Al 17~28%

配方中还加入少量甘油三醋酸酯、间苯二酚和2-硝基二苯胺。其中，NC为硝化棉、NG为硝化甘油、AP为过氯酸铵。

此药的比冲为2461~2501N·s/kg，用于“海神”潜地导弹第二级发动机中。类似的推进剂配方CYI-75型含HMX为19.5%，其装填密度1.738g/cm³，特征速度1616~1618 m/s，火焰温度3086~3820K，比冲250/N·s/kg，燃速7.26 mm/s，美国已用于侦察兵运载火箭第三、四级发动机中。

5-5-2 交联改性双基推进剂

表5-14 交联改性双基推进剂

代 号	VRP	VTG	VTQ
HMX	43.0	40.5	54.0
AP	8.0	10.0	4.0
粘合剂	30.0	30.0	23.0
Al	19.0	19.5	19.0
自燃温度°C	210	210	200
比冲N·s/kg	2599~2648		

在此配方中，粘合剂由NC、聚乙二醇己二酸酯和六亚甲基二异氰酸酯以及NG组成。

交联改性双基推进剂比改性双基推进剂有较好的力学性能和贮存稳定性。美国已用交联改性双基推进剂装备“三叉戟”远程导弹、“民兵”-Ⅱ导弹和“三叉戟-Ⅱ”导弹的发动机中。

5-5-3 无烟改性双基推进剂

表5-15 无烟改性双基推进剂

配 方	I	I
NC	27.5	35.0
NG	35.5	28.5
HMX	30.0	30.0
改良剂	8.0	6.5
性能		
密度 ρ/cm^3	≥ 1.66	1.747
比冲 $N \cdot s/kg$	2255	2367
燃速 mm/s	26	/
特点	无烟、无晶析，密度和能量高于双基药	
用途	用于制导兵器发动机和各类燃气发动机中	

5-5-4 含HMX复合推进剂

在复合推进剂的配方中，加入一定量的HMX，可以增加密度提高能量，将比冲由2350 $N \cdot s/kg$ 提高到2400~2489 $N \cdot s/kg$ （Nitraine配方）；另外，复合推进剂引入HMX，可制得少烟复合推进剂，且力学性能优良，以用于战术导弹发动机中。配方如表5-16所示。

少烟复合推进剂现已用于SRAM、MX、HVM、SAM-D、VT-1导弹发动机中。

5-5-5 HMX在NEPE推进剂中的应用

NEPE是含硝酸酯聚醚增塑剂的推进剂，它也是目前能量最高和综合性能最好的用于装备的固体推进剂，现已用于

MX导弹和侏儒导弹的发动机中。配方中选用了HMX。

表5-16 少烟复合推进剂

设计配方	I	I	II
AP(粗)	25	0	25
AP(细)	12.5	0	12.5
HMX	37.5	75	37.5
HTPB	12.5	12.5	12.5
Al	8	0	0
Cat	2	2	2
性能	高能	少烟	高能与少烟兼有

〔注〕HTPB 端羟基聚丁二烯 Cat 燃速催化剂

5-6 HMX在发射药中的应用

HMX为氧化剂组成复合发射药，具有爆温低，火焰温度低，火药力高，兼有高能低烧蚀的优点，适合制作高能航炮、坦克炮和大口径炮用发射药，同时HMX还可制作耐热火药，以适合深井取芯之用。

5-6-1 硝化纤维素-HMX发射药

表5-17 硝化纤维素-HMX发射药

	改性IMR	改性M18	20% HMX
HMX	15.0	15.0	20.0
NC(13.15%N)	85.0	65.0	49.0
NG	/	10.0	/

续表

	改性IMR	改性M18	20%HMX
TMETN	/	/	25.0
三乙二醇二硝酸酯	/	/	5.0
苯二甲酸二丁酯	/	9.0	/
乙基中定剂	/	/	1.0
二苯胺	0.7(外)	1.0	/
硫酸钾	1.0(外)	/	/
火焰温度K	3039	2819	3038
火药力kJ/kg	1048.3	1048.9	1110.7
爆热kJ/kg	3097.9	3430.9	3970.6
比容 cm^3/kg	929.6×10^3	1002.8×10^3	984.5×10^3
(L/kg)	(929.6)	(1002.8)	(984.5)

5-6-2 乙基纤维素-HMX发射药

表5-10 乙基纤维素-HMX发射药

	1	2	3	4	5	6	7
HMX	21.5	37.5	50.0	50.0	25.0	25.0	50.0
NC(含N=12.6)	17.5	12.5	/	/	/	/	/
乙基纤维素	/	6.0	20.0	15.0	17.5	15.0	17.5
乙二硝酸双氨基胍盐	58.5	40.0	/	/	/	/	/
三氨基胍硝酸盐 (TAGN)	/	/	25.0	30.0	55.0	55.0	30.0
异癸酸壬酯	2.5	4.0	5.0	5.0	2.5	5.0	2.5
火焰温度K	2284	2214	2035	2154	2001	1978	2193
火药力kJ/kg	1048.0	1012.4	912.3	979.8	922.1	911.1	994.5

5-6-3 合成粘合剂-HMX发射药

表5-19 合成粘合剂-HMX发射剂

		HES8031	Comp49	Comp26
HMX	84	87	84(E级)	80(E级)
Hycar1051①	15.8			
烃类粘合剂		13		
Hycar 2121-X-66②			15.84	5.94
--Luperco(ATC)③	0.2			
水杨酸			0.16	0.06
苯二甲酸二辛酯				450
一硝基二苯胺				0.50
火焰温度K	2311		2628	3025
火药力kJ/kg	1001.3			1171.7
爆热kJ/kg	3514.6			
比容cm ³ /kg	1169.8×10 ⁻³			
(L/kg)	(1169.8)			
燃速mm/s			96.52	

(注) ①Hycar 1051 80%丁二烯和40%丙烯酸酯共聚物

②Hycar 2121-X-66 聚丙烯酸橡胶

③Luperco ATC 由过氧化苯酰与磷酸三苯酯组成

5-6-4 耐热火药

配方	HMX	85±0.5%
	KClO ₄	12±0.5%
	氟橡胶	3±0.5%

在210°C下加热2h失重0.35%，加热3h失重0.47%。另外药粉在饱和水蒸汽下放置5h，吸湿量为0.02%。该药用于

井深5000~6000m, 井温不大于210°C的石油工业深井取芯之用。

参 考 文 献

1. AD-764340, 1971
2. USP, 4 115 167, 1978
3. USP, 3 778 319, 1973
4. UCRL-52997, 1981
5. UCRL-51819, 1974
6. AD-P005302
7. 曹欣茂. 国外炸药发展中的某些动向, 1991.
8. 钟一鹏等. 国外炸药性能手册. 北京: 兵器工业出版社, 1990
9. 陆安舫等. 国外火药性能手册. 北京: 兵器工业出版社, 1991
10. 郑孟翔等. 炸药性能及测试技术. 北京: 兵器工业出版社, 1990, 6
11. 董海山等. 高能炸药及相关物性能. 科学出版社, 1989
12. (美) Ronald W. James, 推进剂和炸药. 李洪辉译. 北京: 国防工业出版社, 1981
13. 曹欣茂. 不敏感炸药制品研究, 1991
14. Rudolf Meyer Explosives, 1977
15. 火炸药手册, 第一分册和第二分册, 第五机械工业部第204研究所, 1981
16. 胡雅达. 民用爆破器材的现状和发展, 1988
17. 国外塑料粘结炸药的现状及其发展动向. 火药与炸药, 1987, 12
18. 孙国祥. 高分子混合炸药. 北京: 国防工业出版社, 1984
19. 塑料管非电导爆系统研制技术报告. 华东工程学院, 1978
20. 中国兵工学会火炸药学会第三届学术年会论文集(1), 1989

责任编辑：李 明

ISBN7-80038-856-2/TQ·22
定价：7.40元