

文章编号: 1006-9941(2013)03-0294-03

LLM-105 炸药制备工艺改进

邓明哲, 周杰文, 王伯周, 叶志虎, 田战怀

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了降低 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105)的制造成本,以 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ)为原料,高浓度双氧水为氧化剂,合成了 LLM-105。探讨了 50% 和 85% 浓度双氧水对 LLM-105 氧化反应的影响。三氟乙酸用量较原方法减少 50%。用正交实验优化了 LLM-105 氧化合成工艺。确定的最佳工艺条件为: $n(\text{ANPZ}) : n(50\% \text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 6$, $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 5$ (g : mL), 反应温度 25 ~ 30 °C, 反应时间 24 h。LLM-105 的收率为 95%, 纯度为 98%。用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析、质谱表征了其结构。

关键词: 有机化学; 炸药; 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105); 氧化工艺改进; 三氟乙酸

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.003

1 引言

在常用的钝感单质炸药中, TATB 能量最高, 机械感度较低, 热安定性较好。研究感度相当于 TATB, 能量高于 TATB 的新型单质炸药是炸药合成的主要方向。美国劳伦斯利佛摩尔(LLNL)国家实验室 1995 年报道的新型单质炸药 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105), 其密度为 $1.913 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 分解温度(DSC) $\geq 354 \text{ }^\circ\text{C}$, 撞击感度 $H_{50} > 117 \text{ cm}$, 爆速 $8560 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 33.4 GPa, 能量比 TATB 高 25%, 是目前合成的钝感耐热炸药中能量最高的化合物^[1]。

LLM-105 是一种耐热高能钝感炸药, 可用在某些特殊用途的武器中, 如要求具有抗过载能力的钻地武器中代替 TATB 作传爆药或者主装药, 也可用在石油深井射孔等方面^[2]。目前报道的 LLM-105 合成路线基本相同^[3-7], 氧化反应试剂都是采用三氟乙酸(TFA)和 30% H_2O_2 , TFA 用量达到 $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 10 \sim 15$ 。由于 TFA 价格较高, 使用量大, 因此 LLM-105 制造成本较高。

为此, 本课题组选用较高浓度(50%, 80%)的 H_2O_2 作氧化剂, 以 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ)为原料, 研究了 LLM-105 炸药的制备工艺。

收稿日期: 2012-05-29; 修回日期: 2012-12-25

作者简介: 邓明哲(1972-), 男, 高级工程师, 主要从事耐热炸药及催化剂研究。e-mail: zhoujiwen@189.cn

2 试验

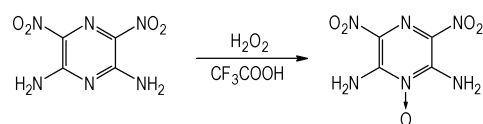
2.1 试剂与仪器

H_2O_2 (50%, 85%) 和 TFA 均为工业级, 西安化学试剂厂; ANPZ, 自制。

NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV 500 型(500MHz)超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; GCMS-QP2010 型质谱仪, 日本岛津公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXEM-NTAR 公司。

2.2 试验方法

合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

将 20.0 g (0.1 mol) ANPZ 加入 100 mL TFA 中, 在磁力搅拌下, 冰水浴冷却下滴加 40.8 g 50% H_2O_2 。控温在 25 ~ 30 °C, 反应 24 h, 然后过滤, 水洗至中性, 再用丙酮淋洗一次, 干燥得 LLM-105 产物 21.3 g, 产品收率为 98.6%。

DSC: $356.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 9.064, 8.784 (d, 2H, NH); IR (KBr 压片, cm^{-1}) ν : 1616, 1454, 1379 (ν_{ring}); 1565, 1337 (ν_{NO_2}), 890 ($\delta_{\text{N-O}}$); 3422, 3403, 3282, 3226,

1647 (v_{NH_2}); Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_4$: C 22.23, H 1.870, N 38.89; Found: C 22.28, H 1.860, N 39.07; MS m/z (%): 216 (M^+ , 66)。

2.3 纯度测定

采用核磁共振法对 FID 信号进行傅里叶变换,通过相位校准、基线校准、化学位移校准、标峰、积分等得到各组分定值峰强度。采用公式(1)得到 LLM-105 纯度:

$$w_i = \frac{I_i M_i / n_i}{I_i M_i / n_i + I_j M_j / n_j} \times 100\% \quad (1)$$

式中, w_i 为试样中 LLM-105 的质量分数,%; I_i 为试样中 LLM-105 定值峰的积分强度; I_j 为试样中 ANPZ 定值峰的积分强度; M_i 为试样中 LLM-105 的分子量,216; M_j 为试样中 ANPZ 的分子量,200; n_i, n_j 分别为物质 LLM-105 和 ANPZ 定值峰的所属基团的质子数,4。

3 结果及讨论

3.1 50% H_2O_2 对反应的影响

选择 H_2O_2 用量(A)、TFA 用量(B)和反应时间(C)三因素进行试验,见表1。

以 ANPZ 为 20.0 g(0.1 mol)计, H_2O_2 投料量按照 $n(\text{ANPZ}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 4, 1 : 6, 1 : 8$, 即 27.2, 40.8, 54.4 g; TFA 投料量按照 $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 3, 1 : 5, 1 : 7$, 即 60, 100, 140 mL; 反应时间为 12, 18, 24 h。

从正交试验结果来看,对产物纯度影响最大的是 TFA 用量,反应时间次之,影响最小的为 H_2O_2 用量。

从图1可看出, H_2O_2 用量三个位级纯度之和差别较小; TFA 用量纯度之和呈上升趋势,但是位级2和位级3纯度之和差别较小;反应时间与产物纯度之和也呈上升趋势,以位级3位最高。结合表2可知, H_2O_2 用量为 $n(\text{ANPZ}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 4$, 即 27.2 g 较好,但是考虑到氧化反应的彻底性和反应收率的提高,选择 $n(\text{ANPZ}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 6$, 即 H_2O_2 用量 40.8 g 为宜。

在氧化反应中, TFA 作为强酸反应介质和反应溶剂,提高 TFA 用量有利于提高产物纯度和反应收率,但是由于 TFA 价格昂贵,增加其用量显然对成本不利。而从表2可以看出,当 $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) \geq 1 : 5$ 时, LLM-105 收率增加趋势平缓,所以选择以 $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 5$ 即 TFA 100 mL 为宜。

氧化反应时间对产物纯度影响也非常大,因为该氧化反应的反应速率较慢,反应时间较短,不利于反应的彻底性。可从表2中看到,随着时间的增加,产物纯

度和收率也随之提高。所以,反应时间以 24 h 为佳。

确定最佳工艺为, $n(\text{ANPZ}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 6$, $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 5$, 反应时间 24 h。

表1 因素水平表

Table 1 Factor level table

Level	factor		
	A $m(\text{H}_2\text{O}_2)$ /g	B $V(\text{TFA})$ /mL	C t /h
1	27.2	60	12
2	40.8	100	18
3	54.4	140	24

表2 正交试验表

Table 2 The orthogonal test table

No.	A	B	C	product/g	purity/%	yield/%
1	1	1	3	21.2	96.3	97.7
2	1	2	1	21.0	96.9	97.2
3	1	3	2	21.2	97.2	97.7
4	2	1	2	20.7	66.5	95.8
5	2	2	3	21.3	96.7	98.6
6	2	3	1	20.4	97.0	94.4
7	3	1	1	21.1	71.6	97.7
8	3	2	2	21.3	96.4	98.6
9	3	3	3	21.3	96.7	98.6
K_1	290.4	301.7	332.8			
K_2	260.2	386.8	356.9			
K_3	264.7	387.7	386.5			
range	30.2	86.0	53.7			

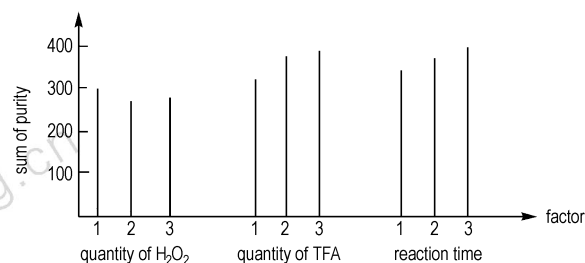


图1 纯度趋势图

Fig. 1 The trend of purity

3.2 85% H_2O_2 对反应影响

增加 H_2O_2 的浓度,可以减少 TFA 的用量,有利于降低生产成本。根据 50% H_2O_2 对氧化反应影响因素试验结果,选择 85% H_2O_2 , ANPZ 根据 50% H_2O_2 对氧化反应影响因素试验, $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 3$, 反应时间为 24 h, 改变 $n(\text{ANPZ}) : n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 进行试验。试验结果见表3。

从表3可看出,当 $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 3$, 反应时间为 24 h 时,增加 H_2O_2 用量有利于提高产品

纯度和收率,而且 TFA 用量可以减少。但是,85%的 H_2O_2 市场价格是 50% H_2O_2 的 5~6 倍,使产品成本大幅提高,不利于工业化。因此经过多次实验研究表明用浓度为 50% H_2O_2 作为氧化剂比较适宜。

表 3 85% H_2O_2 对反应的影响

Table 3 Effect of 85% H_2O_2 on reaction

$n(\text{ANPZ}) : n(\text{H}_2\text{O}_2)$	product/g	purity/%	yield/%
1:6	20.9	97.5	96.8
1:8	21.0	98.0	97.2

4 结 论

(1) 采用超导核磁共振仪测试 LLM-105 产品纯度,建立了 LLM-105 炸药含量测定的分析方法。

(2) 改进了氧化制备 LLM-105 的工艺,采用 50% 的工业 H_2O_2 作氧化剂,三氟乙酸用量较原方法减少了 50%,极大地降低了 LLM-105 合成成本。

(3) 优化了氧化反应条件,获得最佳工艺条件: $n(\text{ANPZ}) : n(50\% \text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 6$, $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 5$,反应温度 25~30 $^\circ\text{C}$,反应时间 24 h。

参考文献:

- [1] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药[J]. 含能材料, 2003,11(4): 227-230.
WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003(4): 227-230.
- [2] 黄忠,刘永刚,聂福德,等. 新型钝感炸药 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪的合成及表征[C]//2005 年火炸药学术研讨会论文集, 2005: 84-87.
- [3] 叶志虎,邓明哲,梁玉杰,等. LLM-105 的合成[C]//2005 年火炸药学术研讨会论文集, 2005: 30-33.
- [4] 李海波,程碧波,李洪珍,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成[J]. 有机化学, 2007,27(1): 17-19.
LI Hai-bo, CHEN Bi-bo, LI Hong-zhen, et al. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007(1): 17-19.
- [5] 刘进全,陈树森,欧育湘,等. 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105)的合成[J]. 化学通报, 2006, 69(2): 151-153.
LIU Jin-quan, CHENG Shu-sen, OU Yu-xiang, et al. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Chemistry*, 2006, 69(2): 151-153.
- [6] 李海波,聂福德,李金山,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成及其晶体结构[J]. 合成化学, 2007, 15(3): 296-297.
LI Hai-bo, NIE Fu-de, LI Jing-shan, et al. Synthesis and crystal structure of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of synthetic chemistry*, 2007(3): 296-297.
- [7] 郭峰波,刘玉存,刘登程. 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪合成工艺优化[J]. 火炸药学报, 2006 29(1): 17-19,22.
GUO Feng-bo, LIU Yu-cun, LIU Deng-chen. Optimization of the synthetical craft of 2,6-Diamino dinitropyrazine oxide [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006 29(1): 17-19,22.
- [8] 周小清,程碧波,黄靖伦,等. LLM-105 炸药合成中三氟乙酸的回收新技术[J]. 含能材料, 2012,20(4): 501-501.
ZHOU Xiao-qing, CHENG Bi-bo, HUANG Jing-lun, et al. A new recovered technique of trifluoroacetic acid in the synthesis of LLM-105 explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012,20(4): 501.
- [9] 王友兵,葛忠学,王伯周,等. 细颗粒 LLM-105 的制备及其热性能[J]. 含能材料, 2011,19(5): 523-526.
WANG You-bin, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou, et al. Preparation and thermal properties of fine LLM-105 with different crystal form [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011,19(5): 523-526.
- [10] 李海波,程碧波,刘世俊,等. LLM-105 重结晶与性能研究[J]. 含能材料 2008,16(6): 686-688.
LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LIU Shi-jun, et al. Recrystallization and properties of LLM-105 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008,16(6): 686-688.

Preparation Improvement of LLM-105 Explosive

DENG Ming-zhe, ZHOU Jie-wen, WANG Bo-zhou, YE Zhi-hu, TIAN Zhan-huai

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to reduce the manufacture costs of 1-oxide-2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine (LLM-105), LLM-105 was synthesized using 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine (ANPZ) as starting material and high concentration hydrogen peroxide (H_2O_2) solution as oxidizing agent. The effect of 50% and 85% concentration of H_2O_2 on the oxidation reaction of LLM-105 was discussed. Trifluoroacetic acid (TFA) used was reduced 50% compared with the original method. The synthetic technology of LLM-105 oxidation was optimized by an orthogonal test. The optimum processing conditions were determined as: $n(\text{ANPZ}) : n(50\% \text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 6$, $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 5$ (g : mL), reaction temperature 25~30 $^\circ\text{C}$ and reaction time 24 h. The yield of LLM-105 is 95% and the purity 98%. Its structure was characterized by IR spectrometry, elemental analysis, NMR spectrometry and MS.

Key words: organic chemistry explosives; LLM-105; oxidation improvement; trifluoroacetic acid

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.003