

多磷酸法由 DPT 制备 HMX 研究

吴美珏

(南京理工大学, 南京 210094)

摘要 本法采用新型硝化剂 $\text{HNO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 硝解 DPT 制备 HMX, 并用日立 635 型高效液相色谱仪测定硝解混合物 HMX/RDX 中的 HMX 含量, 确定 HMX 得率。实验结果表明: 本法制得的 HMX 得率大于 60%, 已接近用醋酐法由 DPT 制备 HMX 的得率, 这是非醋酐法制备 HMX 取得的新进展。

关键词 多磷酸 硝化剂 DPT HMX

1 引言

奥克托今(HMX)是目前综合性能较好的高能炸药。近几十年来, 各国均大力研究新法制备 HMX 以降低其成本, 采用 TAT 法、DADN 法、DANNO 法、醋酐综合法和非醋酐法制 HMX, 都取得了某些进展^[1,5]。本文介绍的多磷酸法是非醋酐法制备 HMX 的方法之一。

该法采用新型 $\text{HNO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 硝化剂, 代替 $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O-HAc-NH}_4\text{NO}_3$ 硝化剂硝解 DPT 制备 HMX, HMX 得率高于 60%, 已接近醋酐法由 DPT 制备 HMX 的得率^[1]。这不仅节省了昂贵的醋酐, 而且不致出现醋酐法中的“清汤”现象, 从而降低了生产 HMX 的成本。

笔者的制法是用 $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 硝解 DPT 后产生 HMX 和大量的直链硝胺, 用 NH_4NO_3 和 P_2O_5 来调整硝解液的酸度, 使部分直链硝胺参与乌洛托品(HA)等硝解中的缩合作用而产生 HMX 和 RDX, 从而提高了 HMX 总得率^[2]。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

实验用的硝酸由工业硝酸蒸馏而得, 浓度在 98% 以上(除去前馏份), DPT 中不含 RDX, 其余原料均为化学纯。

所用仪器为日立 635 型高效液相色谱仪; 色谱柱为 $\varnothing 4\text{mm} \times 150\text{mm}$ 不锈钢, 使用 GYT-ODS 填料 ($10\mu\text{m}$), 移动相为 50% (体积) 甲醇水溶液; 0.5~1.0mg 样品配成 10ml 甲醇溶液, 进样 $5\mu\text{l}$; HMX 先出峰, RDX 后出峰; 由峰面积计算 HMX 含量。

2.2 典型实验

在 $0 \pm 2^\circ\text{C}$ 下, 用 $13.5\text{ml HNO}_3^{(\text{A})}$ - $2\text{gNH}_4\text{NO}_3^{(\text{A})}$ 硝解 $2\text{g DPT}^{(\text{A})}$ [3,4]。然后, 升温至 20°C , 保温 30min (称为一段)。不分离并在硝解液中依次加入 $\text{HNO}_3^{(\text{B})}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3^{(\text{B})}$ 和 P_2O_5 后于 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 下再加入 2g DPT 或 HA 或同时加 HA 与 $1,7$ -二乙酰氧基- $2,4,6$ -三硝基- $2,4,6$ -三氮杂庚烷(BSX)或加乌洛托品二硝酸盐($\text{HA} \cdot \text{DN}$), 最后于 70°C 或 80°C 下搅拌保温 30min (称为二段), 倒入冰水中稀释得 HMX 和 RDX 混合物, 过滤, 水煮(除去直链物), 洗涤, 干燥, 称重并取样分析混合物中 HMX 含量, 计算出 HMX 得率(以 DPT 计)。

3 结果与讨论

3.1 二段加 DPT

在二段反应中加入 2g DPT , 实验结果见表 1。

表 1 分段硝解 DPT 制 HMX

Table 1 Preparation of HMX by stepwise nitrolysing DPT

序号	$\text{HNO}_3^{(\text{B})}$ (ml)	$\text{NH}_4\text{NO}_3^{(\text{B})}$ (g)	P_2O_5 (g)	HMX 和 RDX		HMX 产量 (g)	HMX 得率/(%)	
				总量/(g) ¹⁾	HMX 含量 (%)		按一段 DPT 计	按总 DPT 计
1	10	10	4	2.6	65.58	1.71	62.9	31.5
2	10	15	5	2.7	49.00	1.32	48.5	24.3
3	10	20	6	2.8	57.22	1.60	58.8	39.4
4	14	10	6	2.7	80.65	2.18	80.1	40.1
5	14	15	4	2.5	65.20	1.63	59.9	30.0
6	14	20	5	2.6	65.10	1.69	62.1	31.1
7	20	10	5	2.4	59.52	1.43	52.6	26.3
8	20	15	6	2.5	56.19	1.40	51.5	25.8
9	20	20	4	2.4	53.52	1.29	47.4	23.7

注: 1) 总量中除去 HMX , 剩下的为 RDX , 由此可计算出 RDX 得率, 表中省略此项(以下同)。

从表 1 可以看出, 单从一段投入 DPT 来计算, HMX 得率明显提高; 但再加上二段的 DPT 按总投入 DPT 来计算, HMX 得率则明显下降^[3], 这说明在二段加入的 DPT , 只有少量 HMX 生成。

3.2 二段加 HA

将二段加 DPT 改为加 HA , 其余操作同前, 其结果见表 2。

表2 DPT和HA分段硝解制HMX

Table 2 Preparation of HMX by stepwise nitrolyse DPT and HA

序号	HNO ₃ ^(B) (ml)	NH ₄ NO ₃ ^(B) (g)	P ₂ O ₅ (g)	HMX和RDX 总量/(g)	HMX含量 (%)	HMX产量 (g)	HMX得率 (%)
1	10	10	5	4.5	28.56	1.29	47.4
2	10	15	10	4.0	31.16	1.25	46.3
3	10	20	15	4.0	39.29	1.57	57.7
4	15	10	15	3.5	42.76	1.50	55.1
5	15	15	5	4.5	31.10	1.40	51.5
6	15	20	10	4.2	39.04	1.64	60.3
7	20	10	10	4.3	36.04	1.55	57.0
8	20	15	15	3.8	44.72	1.70	62.5
9	20	20	5	4.2	36.18	1.52	55.9

此时只用2g DPT和2g HA,就能产生比2g DPT单独硝解时HMX的得率高出10%以上,这是利用DPT在一段硝解产生的直链硝胺参与二段HA硝解中的缩合作用,以增加HMX总得率的结果^[2]。在适当调整HNO₃^(B)、NH₄NO₃^(B)和P₂O₅比例后,HMX得率明显提高(最高达62.5%)。

3.3 二段法同时加HA和BSX

为验证HA硝解过程中存在缩合作用,在二段加入2g HA同时加入BSX(因为BSX较易制备)^[5]来增强二段的缩合作用,进一步提高HMX得率,其结果见表3。

表3 在二段同时加入HA和BSX时对HMX得率的影响

Table 3 Effect of addition of both HA and BSX in two stepwise on the yield of HMX

序号	BSX加入量和时间	HMX和RDX 总量/(g)	HMX含量 (%)	HMX产量 (g)	HMX得率 (%)
1	先加3g BSX,后加HA	4.6	33.7	1.55	57.0
2	先加3g BSX,后加HA	5.3	30.7	1.63	59.9
3	先加3g BSX,后加HA	4.9	34.9	1.53	56.4
4	先加HA,后加3g BSX	4.4	67.7	1.66	61.0
5	先加HA,后加3g BSX	4.0	66.1	1.57	57.7

从表3可以看出HMX得率不受HA和BSX加料时间的影响且其得率没有增加,但改变二段保温温度(由70℃升至80℃)后,HMX得率明显增加了,见表4。说明BSX在高温下脱酯后其缩合作用增强,增加的HMX是由BSX参与HA硝解中的缩合作用而产生的,这进一步说明了在HA硝解中存在着缩合作用^[2]。在HA硝解断链后,必须创造一个缩合的条件,以补偿所断裂的两个键,相当于每次只断裂一个键,而生成HMX,直链硝胺的存在就起到这种补偿作用,使断键与缩合处于动态平衡,有利于HMX的生成^[5]。

表 4 在 80℃ 下保温时 HMX 得率

Table 4 Yield of HMX under maintaining temperature at 80℃

序号	HMX 和 RDX 总量/(g)	HMX 含量/(%)	HMX 产量/(g)	HMX 得率/(%)
1	5.8	30.7	1.78	65.5
2	6.0	29.6	1.77	65.1

3.4 二段加 HA·DN

HA·DN 是 HA 和 HNO₃ 作用的产物,我们用 HA·DN 代替 HA 进行研究,结果见表 5。实际上加入 HA 后也是先生成 HA·DN,3.8g HA·DN 相当于 2g HA 的作用,所以 HA·DN 和 HA 产生相同的效果,只是以 HA·DN 代替 HA 后,有一部分热量先放出,使硝解反应中放出热量减少,反应温度较易控制^[6]。

表 5 HA·DN 对 HMX 得率影响

Table 5 Effect of HA·DN on the yield of HMX

序号	HA·DN 加入量 (g)	保温温度 (℃)	HMX 和 RDX 总量 (g)	HMX 含量 (%)	HMX 产量 (g)	HMX 得率 (%)
1	3.8	60	3.5	40.4	1.35	49.6
2	3.8	60	3.2	42.4	1.30	47.8
3	3.8	70	3.7	48.1	1.78	65.4
4	3.8	70	3.8	48.4	1.84	67.6
5	3.8	80	5.3	38.1	1.67	61.4
6	3.8	80	5.2	39.9	1.70	62.5

3.5 HNO₃-NH₄NO₃-P₂O₅ 硝解体系的特征

本研究用磷酐 P₂O₅ 代替了醋酐,在 HNO₃-NH₄NO₃-P₂O₅ 硝解体系中各组分有着不同作用。

P₂O₅ 有很强的吸水性^[7],其脱水能力比醋酐强,它能从硝酸中夺取化合态水,使硝酸脱水变成硝酐 N₂O₅,它可以生成 NO₂,提高了硝酸的硝化能力。同时 P₂O₅ 与水作用生成多磷酸,它为中强酸,相对于硝酸而言为弱酸,在体系中起调节酸度的作用。

硝酸铵也具有调节酸度的作用并提供 HMX(和 RDX)生成所需的胺基氮^[8]。

因此,在 HNO₃-NH₄NO₃-P₂O₅ 硝解体系中,由于 P₂O₅ 的存在增加了体系中 NO₂⁺ 浓度,使硝化能力增强,同时由 P₂O₅ 生成的多磷酸和加入的 NH₄NO₃ 降低了硝解体系的酸度,使硝解条件缓和,有利于 HMX 生成^[8,9]。

4 结 论

4.1 本研究说明用 HNO₃-NH₄NO₃-P₂O₅ 作为硝解剂制备 HMX 是可行的,其 HMX 得率高于 60%,接近醋酐法制 HMX 的得率,既可节约昂贵的醋酐,又可克服“清汤”现象。

4.2 本法制得的 HMX,仍含有大量的 RDX,二者可以混合使用,相当于醋酐法综合工艺,也可以分离出 HMX 和 RDX 单独使用,其分离方法已有报道^[10]。

4.3 本研究证明 HA 硝解中存在着缩合作用,硝解断键和缩合处于动态平衡,利用直链

硝胺参与缩合作用有利于 HMX 生成。

参 考 文 献

- 1 曹欣茂等主编. 奥克托今高能炸药及其应用. 北京:兵器工业出版社, 1993. 106
- 2 奚美虹. 利用 DPT 硝解的直链副产物增加 HMX 得率. 3rd ISPE, 北京, 1995. 280
- 3 陈 里. 非醋酐法合成 HMX——DPT 硝解部分初步研究. 火炸药, 1979(2):57
- 4 陈 里等. 在硝酸-硝酸盐体系中 DPT 硝解反应的探索. 火炸药, 1986(3).
- 5 孙荣康. 猛炸药化学与工艺学(上册). 北京:国防工业出版社, 1981. 600~617
- 6 Gilpin V, Winkler C A. Can. J. Chem., 1952, 30:743
- 7 武汉大学、吉林大学等校编. 无机化学(下册). 第 2 版. 北京:人民教育出版社, 1984. 130
- 8 Bachmann W E, Jener E L., et al. Cyclic and Linear Nitramines Formed by Nitrolysis of Hexammine. JACS, 1951, 73:2769~2773
- 9 Wright G F, et al. Nitrolysis of Hexamthylenetramine I, Can. J. Res. 1949, 27B:462
- 10 储绍华. 醋酐法制备奥托今/黑索今研究(分离部分). 火炸药, 1979(2):25

PREPARATION OF HMX FROM DPT BY USING POLYPHOSPHORIC ACID

Xi Meihong

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

ABSTRACT A new method is developed to prepare HMX by nitrolysis of DPT with nitrating agent $\text{HNO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-NH}_4\text{NO}_3$. The content of HMX in HMX/RDX mixture obtained from the nitrated products were determined by means of Hitachi 635 type HPLC. The results indicate that the yield of HMX by this method is approaching to that from nitration with acetic anhydride. This is a valuable progress in HMX synthesis without using acetic anhydride.

KEYWORDS DPT, HMX, nitrating agent, polyphosphoric acid.



作者简介 奚美虹(Xi Meihong), 生于 1940 年, 现为南京理工大学化工学院副研究员。长期从事含能材料和精细化工科研及教学工作, 并发表论文十余篇, 曾获国家发明四等奖。