

无氯 TATB 的合成及其热分解动力学

马晓明, 李斌栋, 吕春绪, 陆明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:为解决传统 TATB 合成中氯杂质的影响,以间苯三酚为原料,经过五氧化二氮硝化、甲基化和氨气氨化得到 TATB,综合收率为 92%,用核磁共振光谱、红外光谱和质谱等进行了表征。采用有机溶剂法精制获得高纯度无氯 TATB,收率 75%。用 DSC 及 TG 分析了 TATB 的热性能,根据 Ozawa 公式计算出 TATB 的热分解活化能和指前因子分别为 135.28 kJ/mol 和 $2.340 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。

关键词:有机化学; TATB; 钝感炸药; 间苯三酚; 热分解动力学

中图分类号: TJ55; TQ226

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2009)06-0024-04

Synthesis and Thermal Decomposition Kinetics of TATB without Chloride

MA Xiao-ming, LI Bin-dong, Lü Chun-xu, LU Ming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to solve the influence of chloride in the traditional synthesis of TATB, taking phoroglucinol as primary material, 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) was synthesized by nitration with N_2O_5 , methylation and amination, and its structure was identified by NMR, IR and MS. The effect of amination reaction on the yield and thermal decomposition property of TATB was investigated, the total yield of crude TATB was 92%. High-purity TATB was obtained by organic solvent recrystallization with yield of 75%. Thermal properties of TATB was analyzed by DSC and TG, the thermal decomposition activation energy and pre-exponential factor of TATB obtained by Ozawa's equation are $E_{\text{TATB}} = 135.28 \text{ kJ/mol}$, $A_{\text{TATB}} = 2.340 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Key words: organic chemistry; TATB; insensitive explosive; phoroglucinol; thermal decomposition kinetics

引言

三氨基三硝基苯(TATB)是性能良好的高能钝感炸药,已得到广泛应用。TATB 的含氯量一直是人们关注的问题,含氯量对 TATB 的热安定性有明显影响^[1],其中杂质 NH_4Cl 的分解产物对接触材料有较强的腐蚀作用^[2],对药柱成型、药柱强度、金属弹体等也有不良作用。因此,研究无氯 TATB 合成新方法具有重要意义。

从 20 世纪 70 年代末期开始,国内外开始无氯 TATB 的合成研究。Estes^[3-4]以三硝基三丙氧基苯为中间体合成出无氯 TATB。Atkins 和 Nielson^[5]以 TNT 为原料,在二氧六环中与 H_2S 反应产生 4-氨基-2,6-二硝基甲苯,再用硝磺混酸硝化制得五硝基苯胺,然后在苯、氯化甲撑或其他合适的溶剂中与 NH_3 反应得到 TATB。魏运洋^[6-7]以廉价的苯甲酸为原料

经硝化、Schmidt 反应、硝化和氨化 4 步反应成功合成出 TATB。Anthony J. Bellamy 等人^[8]开发出一条合成无氯 TATB 的新路线,以间三苯酚为原料,经过硝化、烷基化、胺化合成 TATB, TATB 的综合收率为 87%,初始分解温度为 346℃,但与传统生产法相比其热稳定性和纯度不理想。本研究参考文献^[8]探索了无氯 TATB 的合成路线及热分解动力学。

1 实验

1.1 实验及仪器

试剂:间苯三酚,工业品;质量分数 98% 的浓硫酸,分析纯,扬州沪宝化学试剂有限公司;质量分数 95% 的硝酸,分析纯,南京化学试剂有限公司;盐酸,分析纯,扬州沪宝化学试剂有限公司;原甲酸三甲酯,分析纯,Alfa Aesar。

收稿日期:2009-09-12; 修回日期:2009-11-19

作者简介:马晓明(1984—),男,博士研究生,从事含能材料合成研究。

仪器:美国 Nicolet Instrument Corporation 公司的 Nexus870FT-IR 型红外光谱仪;美国 Finnigan 的 Tsq Quantum Ultra Am 液-质联用光谱仪;德国 Bruker 公司的 Bruker DRX500MHz 核磁共振仪;瑞

士 METTLER TOLEDO 公司的 TGA/SDTA851^o 型热分析仪。

1.2 TATB 的合成路线

TATB 的合成路线如下:

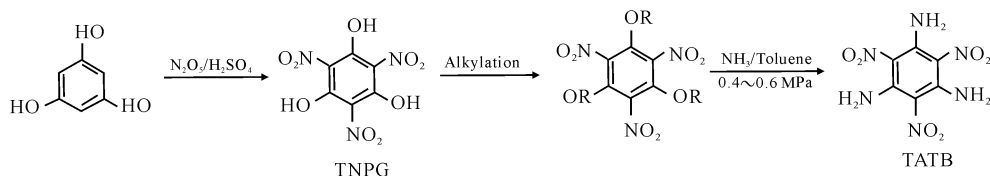


图1 TATB 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of TATB

1.3 1,3,5-三羟基-2,4,6-三硝基苯(TNPG)的合成

在 1,3,5-三羟基苯(2.52g,20mmol)和质量分数 98% 的硫酸(20mL)的混合体系中缓慢滴加 N_2O_5 (10.8g,0.1mol) 的硫酸溶液(100mL),温度低于 $-5^{\circ}C$ 反应 2h,将反应液倒入冰水中,待冰块融化后过滤出产生的黄色沉淀,用浓度 3mol/L 的冷盐酸洗涤,干燥得到产物 1,3,5-三羟基-2,4,6-三硝基苯 4.375g,收率 96.8%;HPLC 检测无杂质;m.p.: 166.2~167 $^{\circ}C$ (文献值^[8]:165.3 $^{\circ}C$)。

1H NMR(CH_3Cl), δ : 4.5(3H,OH); FT-IR(KBr), ν (cm^{-1}): 3667, 3580, 3425, 3126, 1637, 1589, 1541, 1453, 1425, 1377, 1319, 1222, 1183, 922, 700。

1.4 1,3,5-甲氧基-2,4,6-三硝基苯的合成

在 30mL 原甲酸三甲酯中,加入 5.22g(20mmol)1,3,5-三羟基-2,4,6-硝基苯,溶解后在 95~100 $^{\circ}C$ 加热 4h。蒸馏甲醇和甲酸甲酯(b.p.: 65~78 $^{\circ}C$) 的共沸混合物,在 105~110 $^{\circ}C$ 下继续加热 1h,收集进一步蒸馏得到的馏出物,液相温度超过 100 $^{\circ}C$ 后停止反应。冷却后,浓缩该红色溶液得到 1,3,5-三甲氧基-2,4,6-三硝基苯 5.85g,收率 97%。用甲醇重结晶红色产物,得到黄色晶体。m.p.: 73.4~74 $^{\circ}C$ (文献值^[8]:73.8 $^{\circ}C$)。

1H NMR(CH_3Cl), δ : 3.977(9H, OCH_3); FT-IR(KBr), ν (cm^{-1}): 3460, 2960, 2881, 1593, 1542, 1461, 1350, 1197, 1126, 1103, 941, 887, 844, 717, 663, 634。

1.5 TATB 的合成

室温下在高压反应釜中,加入溶有 1,3,5-三甲氧基-2,4,6-三硝基苯(2.0g,6.6mmol) 的甲苯(50mL)溶液,在 0.4~0.6MPa 压力下通入氨气,反应 4h 后将多余的氨气通入水槽中。过滤出黄色沉

淀,用甲苯(25mL),丙酮(30mL \times 2),去离子水(40mL \times 2),乙醇(20mL)洗涤。干燥得到 TATB 1.62g,收率 95%。

MS(m/z): 258.1(M^+); 1H NMR(DMSO- d_6); δ : 3.329(m,6H, $-NH_2$); FT-IR(KBr), ν (cm^{-1}): 3320, 3216, 1604, 1571, 1444, 1217, 1166, 781, 727, 694。

1.6 TATB 的精制

浓硫酸法:称取 1g TATB 粗产物,溶于 20mL 质量分数为 98% 的浓硫酸中,将 TATB 的硫酸溶液缓慢滴至 100g 冰块上,析出黄色固体,过滤,水洗,干燥得 TATB 0.98g,收率 98%。

有机溶剂法:称取 1g TATB 粗产物,溶于 200mL 的 DMSO(或者 250mL DMF)中,加热至沸腾使 TATB 完全溶解,趁热过滤,收集滤液,冷却至室温,析出固体,过滤,水洗,干燥得 TATB 0.76g,收率 76%(DMF 重结晶得 TATB 0.75g,收率 75%)。

1.7 热性能测试

DSC 测试:试样量 2mg 左右,升温速率 20 $^{\circ}C/min$,氮气保护,流速 20mL/min,扫描范围 50~500 $^{\circ}C$ 。

热失重测试:试样量 2mg 左右,在氮气流中以 10、15、20、25 $^{\circ}C/min$ 的升温速率升至 500 $^{\circ}C$,氮气流速 20mL/min。

2 结果与讨论

2.1 温度和时间对氨化反应的影响

氨化反应中,以甲苯为溶剂,在氨气压力 0.4~0.6MPa,搅拌速率 800r/min 的条件下,改变温度和反应时间,TATB 的收率及热分解性能见表 1 和表 2。

表 1 氨化反应温度对 TATB 收率及热分解性能的影响

Table 1 Effect of amination reaction temperature on the yield and thermal decomposition property of TATB

序号	$t/^\circ\text{C}$	$\eta(\text{TATB})/\text{min}$	$t_0/^\circ\text{C}$	$t_p/^\circ\text{C}$
1	20	95.0	341.6	369.0
2	30	95.5	371.5	377.5
3	50	96.5	373.2	382.6

注: t_0 为起始分解温度; t_p 为峰值温度。

由表 1 可以看出, 反应时间为 4 h, 反应温度为 20~50 $^\circ\text{C}$ 条件下, TATB 的收率均不小于 95%, 受温度影响不大; 随着温度的升高, 产物的 DSC 分解峰值温度也升高, 且只有一个放热峰, 优于文献[8]的结果。当反应温度为 50 $^\circ\text{C}$ 时, TATB 的分解峰值温度为 382.6 $^\circ\text{C}$, 与常用 TATB 的分解峰值温度相当, 达到了国军标的指标($\geq 375^\circ\text{C}$)。因此, 选定 50 $^\circ\text{C}$ 为反应温度。

表 2 氨化反应时间对 TATB 收率及热分解性能的影响

Table 2 Effect of amination reaction time on the yield and thermal decomposition property of TATB

序号	t/h	$\eta(\text{TATB})/\%$	$t_0/^\circ\text{C}$	$t_p/^\circ\text{C}$
1	1	96.0	375.74	385.3
2	2	95.5	373.50	383.5
3	3	95.2	373.70	383.8
4	4	96.5	373.20	382.6

由表 2 可见, 反应温度为 50 $^\circ\text{C}$ 时, 随着反应时间的增加, 收率变化不大, 均大于 95%; 分解峰值温度都高于 382 $^\circ\text{C}$, 且随着反应时间的增加, 分解峰值温度有下降的趋势。因此, 确定最佳反应时间为 1 h 即可。

2.2 TATB 精制方法的比较

TATB 的精制方法有热精制、升华法和有机溶剂重结晶法^[9]。李波涛等人^[10]尝试了硫酸法精制 TATB, 但 TATB 经硫酸处理后伴随有化学变化, 因此难以成功。

本研究采用分解峰值温度为 377.5 $^\circ\text{C}$ 的同一批 TATB 粗产品, 分别用浓硫酸 (20 mL)、DMSO (200 mL)、DMF (250 mL) 重结晶 1 g TATB, 收率及 DSC 测试结果见表 3 和图 2。

表 3 TATB 重结晶实验结果

Table 3 Recrystallization results of TATB

序号	溶剂	$\eta(\text{TATB})/\%$	$t_p/^\circ\text{C}$
1	DMSO	76.0	393.4
2	DMF	75.0	394.0
3	浓 H_2SO_4	98.0	375.0

由表 3 结果可知, 用有机溶剂 DMF 和 DMSO 重

结晶 TATB 的收率大约为 75.0% 左右, 用浓硫酸重结晶可达 98.0%。但是图 2 显示, TATB 经浓硫酸精制后, 热稳定性下降, 放热分解峰值温度 (375 $^\circ\text{C}$) 比 TATB 粗品有所降低; DMF 和 DMSO 精制后的 TATB, 热稳定性提高, 其放热分解峰值温度可达 394 $^\circ\text{C}$, 比于粗品有很大的提高。因此, 综合考虑制备高纯度 TATB 较为理想的方法为有机溶剂法。

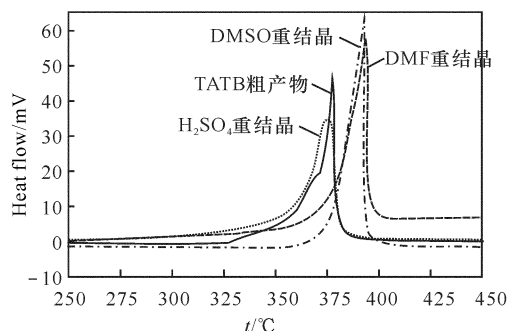


图 2 不同溶剂重结晶后 TATB 的 DSC 曲线

Fig. 2 The DSC curves of TATB purified by various solvents

2.3 TATB 的热分解动力学

根据文献[11]可知, 由 Ozawa 公式推导可得:

$$\lg F(\alpha) = \lg\left(\frac{AE}{R\beta}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中: α 为分解深度或转化率; A 为指前因子, s^{-1} ; E 为表观活化能, J/mol ; R 为理想气体常数, ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); β 为升温速率, K/min ; T 为温度, K 。

对于任何热分解机理, $\lg F(\alpha)$ 和 $1/T$ 呈直线关系。由直线的斜率可以得到其活化能 E , 由直线的截距可求得指前因子 A 。

高大元、徐容等^[12]研究了 TATB 的热分解动力学, 得出 TATB 的热分解属于 $n=2/3$ 的成核和核生长机理, 反应机理函数的微分形式为:

$$f(\alpha) = \frac{1}{F'(\alpha)} = \frac{3}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

由式(2)可得:

$$\lg F(\alpha) = \lg[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

本研究采用经 DMSO 精制的 TATB, 在升温速率分别为 10、15、20 和 25 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 时测试其热失重曲线(图 3), 分别求取反应深度 $\alpha=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ 时对应的反应温度 T , 再求得 $\lg F(\alpha)$, 对 $1/T$ 进行线性回归分析, 结果见表 4。

可得 TATB 的热分解活化能为 135.28 kJ/mol , 指前因子为 $2.340 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, 热分解动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) =$$

$$2.340 \times 10^9 (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}} \exp\left(-\frac{1.627 \times 10^4}{T}\right)$$

表4 TATB的热分解动力学参数

Table 4 Thermal decomposition kinetic parameters of TATB

$\beta/$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	线性方程	$E/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (10^8s^{-1})	$A/$ (10^8s^{-1})
10	$Y=11.40625-7351.01377X$	133.82	5.450
15	$Y=10.78702-7021.44031X$	127.82	2.057
20	$Y=11.16269-7311.00332X$	133.09	6.255
25	$Y=12.21302-8041.46173X$	146.39	79.82
平均值		135.28	23.40

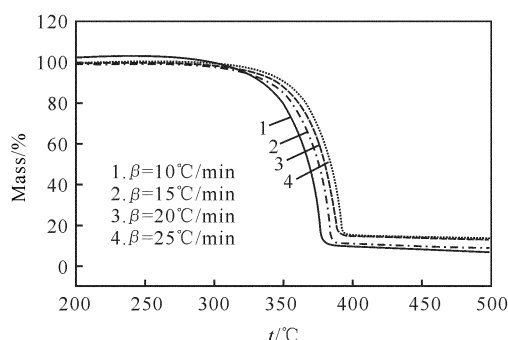


图3 不同升温速率时TATB的TG曲线

Fig. 3 The TG curves of TATB at different heating rates

3 结论

(1) 以间苯三酚为原料,经过硝化、甲基化、氯化反应得到TATB,反应总收率达到92%;以三甲氧基三硝基苯为原料进行氯化反应,反应温度50 $^{\circ}\text{C}$,反应1h,TATB的收率大于96%,热分解峰值温度385 $^{\circ}\text{C}$,达到国军标GJB3292-98要求。

(2) 采用DMSO、DMF重结晶,TATB收率可达75%,热分解峰值温度可达394 $^{\circ}\text{C}$,是制备高纯度TATB较为理想的方法。

(3) TATB的热分解活化能为135.28kJ/mol,指前因子为 $2.340 \times 10^9 \text{s}^{-1}$,热分解动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) =$$

$$2.340 \times 10^9 (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}} \exp\left(-\frac{1.627 \times 10^4}{T}\right)$$

参考文献:

[1] 陆增,易景缎,邱甬生.降低TATB含氯量的研究[J]. 火炸药学报,1996(4):9-11.

LU Zeng, YI Jing-duan, QIU Yong-sheng. Study of TATB on reducing chlorine content [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1996(4):9-11.

[2] 浦钧鹏,唐宝霞.硫酸分解法测定TATB中无机氯含量[J]. 火炸药学报,1985(1):11-13.

PU Jun-peng, TANG Bao-xia. Chlorine content determination of TATB by sulfuric acid decomposition method [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1985(1):11-13.

[3] Estes Z L. Summary of Chlorine Free Synthesis of TATB[R]. [S.l.]:ERA,1977.

[4] Estes Z L, Locke J G. Synthesis of Chlorine-Free TATB[R]. [S.l.]:ERA,1979.

[5] Atkins R L, Nielsen A T, Norris W P. New method for preparing pentanitroaniline and triaminotrinitrobenzenes from trinitrotoluene; US, 4248798 [P]. 1980.

[6] 魏运洋. DATB、TATB和其中间体的新合成方法[J]. 兵工学报,1992(2):79-81.

WEI Yun-yang. A new method for the preparation of DATB, TATB and their intermediates [J]. Acta Armamentarii, 1992(2):79-81.

[7] 魏运洋. 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯的合成新法[J]. 应用化学,1990,7(1):70-71.

WEI Yun-yang. Preparation of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitro-benzene [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1990,7(1):70-71.

[8] Bellamy A J, Ward S J. A new synthetic route to 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2002,27:49-58.

[9] 李波涛. TATB的提纯与精制[J]. 炸药通讯,1990(4):57-61.

[10] 李波涛,梁叶明,达君,等.高纯度TATB的制备与表征方法研究[J]. 含能材料,1993,1(2):6-11.

LI Bo-tao, LIANG Ye-ming, DA Jun. Preparation and characterization of high-pure TATB [J]. Energetic Materials, 1993,1(2):6-11.

[11] 高大元,董海山,李波涛,等.炸药热分解动力学研究及其应用[C]//2004年全国含能材料发展与应用学术研讨会论文集(上册). 绵阳:中国工程物理研究院化工材料研究所,2004年.

[12] 高大元,徐容,董海山,等. TATB及其杂质的热分解动力学研究[J]. 爆破器材,2003,32(5):5-9.

GAO Da-yuan, XU Rong, DONG Hai-shan, et al. Study on thermal decomposition kinetics of TATB and its impurity [J]. Explosive Materials, 2003,32(5):5-9.