

文章编号: 1006-9941(2010)06-07111-06

## TATB 结晶技术研究进展

张浩斌<sup>1,2</sup>, 孙杰<sup>1</sup>, 舒远杰<sup>1</sup>, 康彬<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院研究生部, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 介绍了 TATB 结晶技术的研究进展, 包括冷却法重结晶和溶剂-非溶剂沉淀技术, 所用溶剂主要有二甲亚砜(DMSO)、环丁砜、浓硫酸和强碱性溶剂。重结晶过程中通过控制不同的搅拌速度、降温速率和非溶剂加入速度, 重结晶所得产品的形貌和粒径各不相同。同时介绍了 TATB 在合成过程中的首次结晶情况及重结晶产品的相关性能, 讨论了溶剂对其重结晶的影响, 并对今后 TATB 重结晶研究提出了新的思路。

**关键词:** 物理化学; TATB; 重结晶; 溶解度; 形貌; 粒径

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.023

### 1 引言

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是一种对热、光、冲击波、摩擦和机械撞击等外界作用极不敏感的猛炸药, 目前已得到广泛应用。极强的稳定性使其在需要运用钝感炸药的领域备受青睐<sup>[1-2]</sup>, TATB 基炸药配方的使用大大提高了现代战争中军需、武器的安全和参战人员的生存能力<sup>[3]</sup>。

TATB 具有平面型分子结构, 其晶体属三斜晶系<sup>[4]</sup>, 具有类似于石墨的层状结构, 同层 TATB 分子之间存在较强的氢键作用, 结合紧密, 而异层之间作用很弱, 结晶过程中易形成片状晶体<sup>[5-6]</sup>。目前国内外所生产的 TATB 多为小片状晶粒聚集而成的多晶体, 粒径在 10~60  $\mu\text{m}$  左右。TATB 晶体在压制成型过程中经常会发生一定程度的取向, 即大量晶体的 ab 平面垂直于受力方向<sup>[7]</sup>。由于 TATB 晶体 c 轴的线膨胀系数远高于 a、b 轴<sup>[8-9]</sup>, 严重取向的 TATB 基炸药件在受热或其它外界刺激下易发生不可逆膨胀和变形, 或者与粘结剂脱粘, 严重影响 TATB 基炸药件的使用性能, 影响武器的可靠性<sup>[10-13]</sup>。因此通过控制不同的结晶

条件, 得到接近于球形的 TATB, 即将 TATB 球形化, 不但可以改善 TATB 晶体的流散性, 提高其压装密度, 还可能有助于控制其取向。

此外, 通过重结晶可得到不同粒径、不同比表面积的 TATB 颗粒, 以满足不同的使用要求, 使其有更广泛的应用<sup>[14]</sup>。

### 2 TATB 的溶解度

重结晶过程中为了得到较好的产品形貌与粒径, 原料在溶剂中要有较大的溶解度, 而 TATB 在常用溶剂中的溶解度非常小<sup>[15]</sup>, 这就为其重结晶带来了很大困难。

TATB 在常见有机溶剂中的溶解为物理过程, 与溶剂分子间以范德华力结合, 但由于其高度的对称性, 且分子间存在很强的多重氢键<sup>[16-17]</sup>, TATB 分子牢固地结合在一起, 这种结合力超过了其与溶剂分子间的范德华力, 因此 TATB 在有机溶剂中的溶解度很小, 即使在极性较强且能与 TATB 分子形成氢键的二甲亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等溶剂中, 其溶解度也不大。但随着温度的升高, TATB 分子间的氢键会受到一定程度的破坏, 溶解度增大。Foltz 等<sup>[18]</sup>发现 TATB 在 DMSO 中的溶解度随温度升高急剧增大。

在发烟硫酸、超酸、强碱以及强亲核性溶剂中, TATB 有着较大的溶解度, 这可能是由于 TATB 分子与这些溶剂分子发生了化学反应, 破坏了其对称性和分子间的多重氢键, 生成溶解度较 TATB 大的物质, 促进 TATB 溶解平衡向右移动, 增大了其溶解度<sup>[2,16,19]</sup>。这些化学反应包括质子或者亲核试剂对 TATB 分子中苯

收稿日期: 2010-03-17; 修回日期: 2010-04-28

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金资助项目 (No. 2009A0203010)

作者简介: 张浩斌(1986-), 男, 硕士研究生, 从事含能材料晶体研究。e-mail: zhhb1987@yahoo.cn

通讯联系人: 舒远杰(1969-), 男, 博士, 研究员, 主要从事含能材料制备与性能的实验和理论研究。e-mail: syjfree@sina.com

环的进攻以及 TATB 分子中  $\text{NH}_2$  的脱质子化(图 1)。

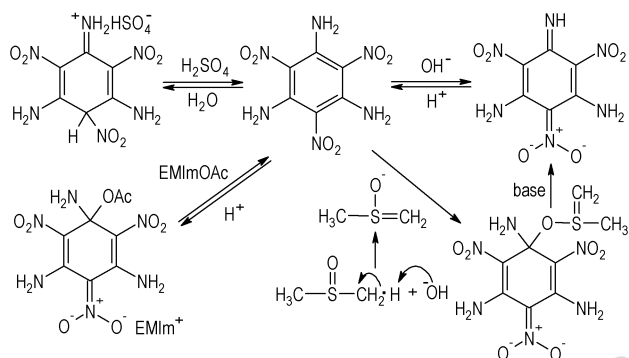


图 1 TATB 与各种强化学活性溶剂反应示意图

Fig.1 Schematic reaction between TATB and strong active solvents

### 3 TATB 结晶技术

#### 3.1 冷却法重结晶

冷却法重结晶是将适量 TATB 加入到溶剂中, 升高温度将其溶解, 然后降温析出晶体的过程。可利用冷却法重结晶 TATB 的溶剂有 DMSO、环丁砜、硝基苯等。

##### 3.1.1 DMSO 重结晶

冷却法重结晶 TATB 最常用的有机溶剂为 DMSO, 因其性质较稳定, 适度加热不分解, 可循环利用, 且 TATB 在 DMSO 中的溶解度随温度变化比较大<sup>[19]</sup>。

Foltz 等<sup>[18]</sup>通过不同的条件重结晶, 得到不同粒径和形貌的 TATB 晶体。搅拌较快时形成的晶体呈双金字塔形, 搅拌不充分时形成薄的六边形片状, 不搅拌情况下形成针状晶体。快速降温时生成粒径很小且缺陷更多的晶体; 从较低的温度降温得到形状更规则的晶体。加入二叔丁基羟基甲苯(BHT)会抑制 TATB 的分解, 且 BHT 可作为 TATB 的晶形修饰剂。不同条件重结晶得到的 TATB 形貌如图 2 所示。

Foltz 等<sup>[20-21]</sup>利用 DMSO 重结晶 TATB, 得到了粒径分别为 200 ~ 246  $\mu\text{m}$ 、76 ~ 88  $\mu\text{m}$ 、27 ~ 31  $\mu\text{m}$ 、15 ~ 17  $\mu\text{m}$ 的 TATB 颗粒。发现降温速度和搅拌速度对 TATB 晶体的形貌和粒径有较大影响。TATB 溶解度随时间的变化加快(即  $dS/dt$  增大), 粒径分布比固定的  $dS/dt$  更窄, 且 TATB 在重结晶过程中的分解程度减弱。加入晶核不会形成更大的晶体, 却会使粒径分布变窄。利用过饱和溶液重结晶得到的 TATB 表面更光滑, 缺陷更少, 因此过饱和度对晶体形貌有重要影响。循环利用 DMSO 重结晶 TATB 的母液, 得到了形状较为规则且缺陷较少的颗粒状 TATB 晶体。

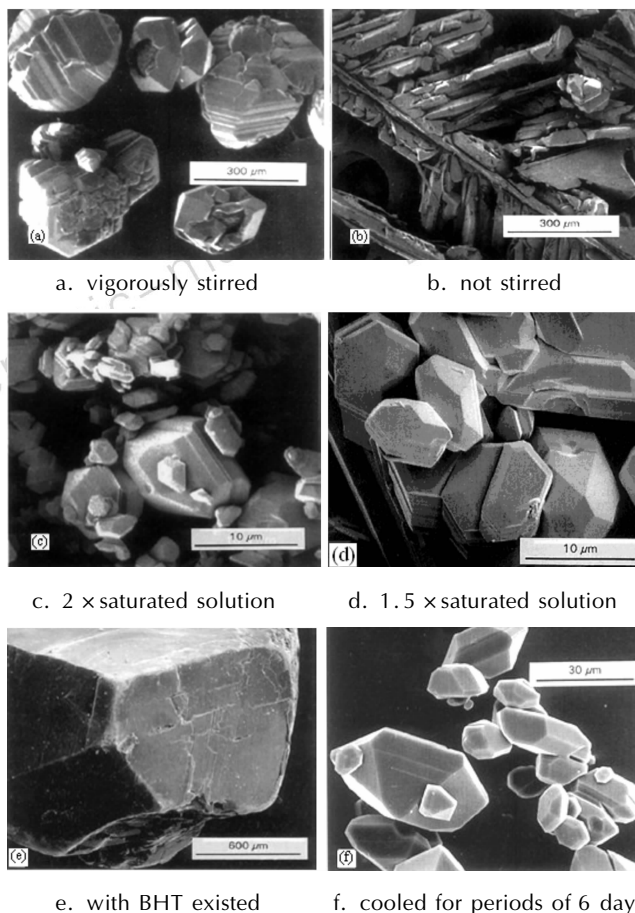


图 2 DMSO 在不同条件下重结晶得到 TATB 晶体形貌

Fig.2 TATB crystal grown from different conditions

用 DMSO 重结晶能够在一定程度上控制 TATB 晶体的形貌, 但具体条件和机理的研究还不充分; 此外 TATB 在 DMSO 中的溶解度很小, 用 DMSO 重结晶 TATB 的工业化存在很大困难。

##### 3.1.2 环丁砜重结晶

环丁砜(TMS)和 DMSO 有相似的结构和基团, 但稳定性比 DMSO 更好, 分解温度和沸点更高, 较高温度对 TATB 的溶解度更大, 而室温下对 TATB 的溶解度更低, 因此用 TMS 重结晶 TATB 产率更高。不同溶剂重结晶所得 TATB 形貌不同, 如图 3 所示。

Hoffman 等<sup>[22]</sup>将两份来自不同生产厂家(BAE<sup>[23]</sup>和 ATK<sup>[24]</sup>)的 TATB 样品加入到环丁砜中, 快速升温至 190  $^{\circ}\text{C}$ , 搅拌溶解后快速冷却得到黄色的 TATB 结晶。重结晶产品均为粒径 100  $\mu\text{m}$  左右的六边形片状, 如图 3(c)所示, 其分解温度比重结晶前有所提高, 平均密度比胺化法合成的 TATB 高。

用 TMS 重结晶 TATB 能够得到较高的产率, 但重结晶需要较高的温度, TATB 在重结晶过程中的分解会

加剧, 所得产品纯度不高。

### 3.1.3 离子液体冷却重结晶

离子液体对纤维素有较强的溶解能力<sup>[25]</sup>, 而 TATB 跟纤维素有相似的分子间多重氢键结构和难溶性, 因此 Han 等<sup>[16]</sup> 利用离子液体溶解 TATB 晶体, 发现在以  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  等为阴离子的离子液体中, TATB 的溶解能力并没有显著增强(能溶解的质量分数均 < 0.5%), 而 3-乙基-1-甲基-咪唑的醋酸盐 (EMImOAc) 对 TATB 的溶解能力则显著地提高了。Pagoria<sup>[26]</sup> 用离子液体溶解具有强分子间氢键的 TATB 和 LLM-105 晶体, 取得了较好效果。

100 °C 时 TATB 在 EMImOAc 中溶解度可达到 10% (w/m), 但 EMImOAc 本身粘度太大, 重结晶产品不易过滤, 因此可利用 EMImOAc 和 DMSO 的混合溶剂 (20 : 80 wt%) 重结晶 TATB。将 TATB 溶解后, 降温析出形状比较规则且大小均一的 TATB 颗粒, 该颗粒表面光滑, 接近球形, 如图 3 (d) 所示, 直径约 20  $\mu\text{m}$ 。然而 TATB 析出并不完全, 需要加水使其完全析出, 但加水后析出的晶体形貌不规则, 表面粗糙且颗粒大小不均。

离子液体混合 DMSO 后显红色, 因此用其重结晶的 TATB 晶体也显红色, 跟原料 TATB 的黄色有很大差别, 但作者并未解释这种颜色的变化, 只利用拉曼光谱证实了重结晶产品为 TATB。离子液体对 TATB 的溶解度较大, 且利用其重结晶的 TATB 晶体形貌较好, 但离子液体价格昂贵, 因此该法只限于实验研究。

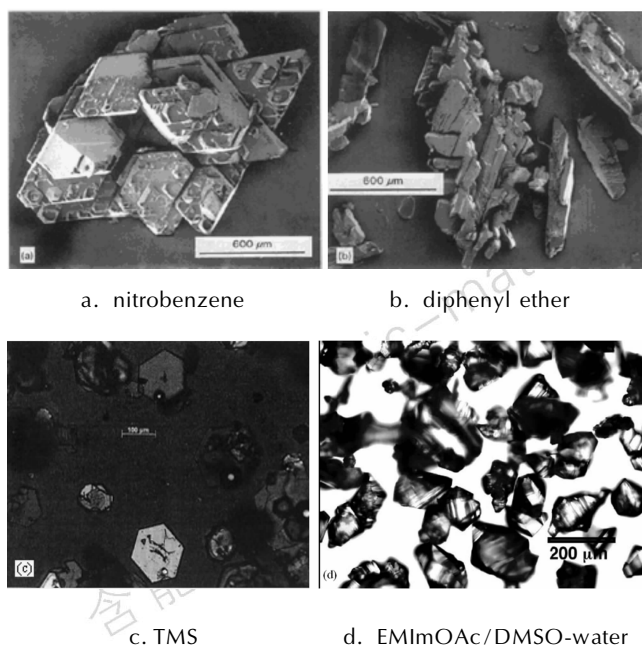


图 3 不同溶剂重结晶 TATB 所得产品形貌

Fig. 3 TATB crystals grown from different solvents

### 3.1.4 其它溶剂冷却重结晶

Howard<sup>[27]</sup> 将 TATB 的硝基苯饱和溶液从 211 °C 缓慢降至室温, 得到黄色片状晶体。Ott<sup>[28-29]</sup> 利用二苯醚重结晶 TATB, 得到六边形片状晶体, 厚度 10  $\mu\text{m}$ , 直径约 80  $\mu\text{m}$ 。

此外, 也可以利用 *N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)<sup>[18]</sup>、1,2-二氯乙苯、苯氰、二甲基甲酰胺和氯苯等重结晶 TATB, 但 TATB 在这些溶剂中的溶解度很小, 没有实际的应用价值。

## 3.2 溶剂-非溶剂沉淀技术重结晶

溶剂-非溶剂沉淀技术是指将 TATB 分散于强化学活性溶剂(如强酸或者强碱)中, 使其生成一种相对稳定但溶解度更大的物质, 将 TATB 溶解后加入相应的非溶剂使其析出沉淀, Nandi 将该法称为反应结晶法<sup>[19]</sup>。该方法主要包括: 浓硫酸-水重结晶, DMSO/碱-稀酸重结晶、离子液体(或离子液体/DMSO)-酸重结晶等方法。

### 3.2.1 浓硫酸-水重结晶法

由于 TATB 在浓硫酸中溶解度较大, 不少研究者在常温下将 TATB 溶于浓硫酸中, 然后加入到非溶剂水中, 使其中的 TATB 沉淀析出。

王保国等<sup>[30]</sup> 采用溶剂-非溶剂法制备亚微米级 TATB, 得到了重均平均粒径为 333.5 nm 的 TATB 粒子, 其产品能量输出比原料有所提高。但并未研究各种条件对 TATB 晶体形貌的影响。曾贵玉等<sup>[31]</sup> 用溶剂-非溶剂法, 并采用冷冻干燥和气流分散减弱超细粒子间的团聚作用, 得到大小比较均匀的条状 TATB 晶体, 粒径约为 0.5  $\mu\text{m}$ 。

Talawar 等<sup>[2]</sup> 在室温搅拌条件下, 利用浓硫酸重结晶 TATB, 得到 2 ~ 4  $\mu\text{m}$  的柠檬色 TATB 晶体, 其撞击感度比重结晶前高。

Yang 等<sup>[32]</sup> 以浓硫酸作为溶剂, 水作为非溶剂, 得到绿黄色的纳米级(约 60 nm) TATB 产品, 呈球形或椭球形, 表面积约 22  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。其热分解温度比微米级 TATB 低约 10 °C, 且在 230 °C 就有明显的失重, 而微米级 TATB 大约在 310 °C 才有很明显的质量损失。

浓硫酸本身的腐蚀性强, 对环境污染较大, 且在重结晶过程中容易被夹杂到 TATB 晶体内或晶体间, 因此如何除晶间酸就成了浓硫酸重结晶 TATB 的最大问题。

### 3.2.2 DMSO/碱-酸重结晶法

室温下, TATB 在 DMSO 和碱的混合溶剂中溶解度能达到 25  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 因此可利用 DMSO/碱重结晶 TATB, 但当温度升高时 TATB 会与碱发生不可逆反

应,生成三硝基三羟基苯<sup>[19]</sup>。

Nandi 等<sup>[19]</sup>胺化 1,3,5-三氮-2,4,6-三硝基苯 (TCTNB) 制得平均粒径为 50  $\mu\text{m}$  的 TATB 颗粒,将其分散于 DMSO 中,在剧烈搅拌下加入 NaOH 水溶液使其溶解后加硝酸中和析出。得到规则的双金字塔形晶体,棱角和边缘比较清晰,表面光滑少孔。由于瞬间加入大量的酸进行中和,TATB 析出很快,得到的晶体颗粒很小(约 2~3  $\mu\text{m}$ ),这种颗粒的晶体摩擦感度不变,但撞击感度( $H_{50}$ 从 150~170 cm 降到 89~138 cm)比重结晶前有所提高。这种反应结晶的方法简单、经济且易于工业化生产,并且可以通过控制酸的浓度和中和时间得到不同粒径的 TATB 晶体,但所用到的 NaOH 和  $\text{HNO}_3$  腐蚀性强,对环境危害比较大。

### 3.2.3 离子液体-酸重结晶法

离子液体 EMImOAc 中的  $^- \text{OAc}$  可与 TATB 发生反应生成  $\sigma$ -络合物,从而增大其溶解度,而这种络合物在加质子酸(或有机醇)后易生成 TATB。因此 Han 等<sup>[16]</sup>利用离子液体进行 TATB 的溶剂-非溶剂重结晶研究。将 TATB 溶于 DMSO-EMImOAc (80:20) 混合溶剂中,加入质子溶剂(乙酸)让 TATB 沉淀析出,得到比原料形貌更好的 TATB 晶体。酸的浓度和滴加速度对结晶产品的形貌和粒径有很重要的影响。

溶剂-非溶剂沉淀技术重结晶 TATB 的目的主要是得到不同粒径的 TATB 颗粒,对于其形貌的研究不多,且为了得到小颗粒的 TATB,经常需要在很剧烈的条件下析出沉淀,而这种条件所得到的 TATB 晶体往往形状极不规则且缺陷很多。

### 3.3 合成过程中的结晶

目前制备 TATB 的方法主要是三氯三硝基苯 (TCTNB) 或者苦味胺的胺化,反应介质多用甲苯<sup>[33-35]</sup>,而 TATB 在甲苯中的溶解度极小,因此新生成的 TATB 来不及结晶就瞬间析出,形成粒径较小且形貌不规则的片状晶体。

Lee<sup>[36]</sup>在超声波作用下,让 TCTNB 和胺水在甲苯中反应,得到柠檬色的 TATB 晶体,粒径约 14  $\mu\text{m}$ ,其在没有粘结剂存在下就可以达到  $1.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的压药密度。孙杰等<sup>[37]</sup>利用声化学胺化法合成 TATB,得到片状 TATB 晶体;但在研究其对 HMX 的包覆钝化作用时,附着在 HMX 表面的 TATB 则接近球形<sup>[38]</sup>。该法反应条件温和,不需要较高的温度和压力,可以在短时间内完成,并可通过控制超声波的功率和频率、超声波作用方式、甲苯用量和胺水浓度得到不同粒径的 TATB 晶体。

黄明等<sup>[39]</sup>在较高温度和压强下,以甲苯作为反应介质,用干燥的氨气胺化 TCTNB,制得 100  $\mu\text{m}$  左右的大颗粒 TATB,搅拌速率、温度和原料浓度等对 TATB 晶体粒径有较大影响。

Robert 等<sup>[35]</sup>利用不同的 VNS 胺化剂胺化苦味胺制备 TATB,最终用酸或者其它的质子溶剂来诱导沉淀。不同溶剂诱导生成的 TATB 颜色和粒径不同,但未报道所得晶体的形貌。

为了在合成过程中较好地控制 TATB 的晶体形貌,要求所用溶剂既能较好地溶解制备 TATB 的前驱体(如 TCTNB 或三硝基苦味胺等),有利于其向 TATB 转化,又能较好地溶解 TATB,使 TATB 晶体在其中理想地生长。但能较好溶解前驱体的溶剂往往对 TATB 的溶解度不大,因此,通过控制不同的合成条件得到不同形貌的 TATB 晶体难度较大,目前还没有太多研究。

### 3.4 其它重结晶方法

由于 TATB 的熔点为 325~350  $^{\circ}\text{C}$ ,升华温度为 300  $^{\circ}\text{C}$ ,而加热到 140  $^{\circ}\text{C}$ 就有很明显的升华现象,因此可以利用升华法重结晶 TATB<sup>[40]</sup>。

此外,为了得到小粒径的 TATB 晶体,还可以采用高速气流碰撞法<sup>[41]</sup>和超声波破碎(聚)法<sup>[42-43]</sup>破碎 TATB 颗粒,得到微米级和亚微米级 TATB。

## 4 结论和展望

TATB 是一种被广泛应用的高能钝感炸药,为了满足不同的应用要求,经常需要对 TATB 晶体进行重结晶,以得到不同形貌不同粒径的 TATB 产品。TATB 重结晶的主要方法有冷却法重结晶和溶剂-非溶剂沉淀技术,所用溶剂主要有 DMSO、DMSO-碱和浓硫酸。

通过控制搅拌速度、冷却速率和结晶速度,并运用超声波破聚等技术,能够在 60 nm 到 2 mm 范围内较好地控制 TATB 的粒径大小;但对于 TATB 形貌的控制,研究得还不够充分,具体的条件和机理还没有太多报道。此外,运用不同的溶剂在不同的条件下结晶所得产品颜色差别很大,这种变化的机理以及其与 TATB 热分解的关系也没有太多研究。

TATB 重结晶技术还有很多问题需要解决,如:将冷却法重结晶与溶剂-非溶剂沉淀技术相结合进行 TATB 重结晶;研究不同(非)溶剂体系对 TATB 结晶形貌和粒径的影响;研究不同形貌 TATB 晶体的性能;寻找能更好溶解 TATB 的新型溶剂,从而更好地控制 TATB 晶体的形貌和粒径;运用量子化学的方法模拟 TATB 在各种溶剂体系中的生长情况。

## 参考文献:

- [1] Michael P, Brian Y, Sergey T, et al. High-pressure far- and mid-infrared study of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 9133–9137.
- [2] Talawar M B, Agarwal A P, Anniyappan M, et al. Method for preparation of fine TATB (2–5  $\mu\text{m}$ ) and its evaluation in plastic bonded explosive (PBX) formulations [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 137(3): 1848–1852.
- [3] Badgular D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151: 289–305.
- [4] Howard H Cady, Allen C Larson. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [J]. *Acta Cryst*, 1965, 18: 485–496.
- [5] Zhang C Y. Investigation of the slide of the single layer of the 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene crystal: sliding potential and orientation [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 14295–14298.
- [6] Szczepan R, Richard H G, Krishnan B, et al. Molecular interactions of TATB clusters [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 374: 286–296.
- [7] Cary B S, Thomas A B, Cynthia W S. The elusive coefficients of thermal expansion in PBX 9502 [R]. LA-14003.
- [8] Harry F R, James R H, John R. K. Growth of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB). II. Control of growth by use of high Tg polymeric binders [R]. UCRL-81189, Part II.
- [9] Sun J, Kang B, Xue C, et al. Crystal state of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) undergoing thermal cycling process [J]. *Journal of Energetic Materials*, Accepted.
- [10] Trevor M W, van Tony B, Jonathan R I L, et al. Changes in pore size distribution upon thermal cycling of TATB-based explosives measured by ultra-small angle X-ray scattering [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(6): 466–471.
- [11] Maienschein J L, Garcia F. Thermal expansion of TATB-based explosives from 300 to 566 K [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 71–83.
- [12] Richard H G, Amitesh M, Laurence E F. Mesoscale modeling of irreversible volume growth in powders of anisotropic crystals [R]. *Applied Physics Letters* 90, 254105, 2007: 1–3.
- [13] Grebenkin K F. Comparative analysis of physical mechanisms of detonation initiation in HMX and in a low-sensitive explosive (TATB) [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2009, 45(1): 78–87.
- [14] Robert L D, Clark S P, Charles C, et al. Detonation in TATB hemispheres [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(2): 95–101.
- [15] Selig W. Estimation of the solubility of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) in various solvents [R]. UCID-17412, LLNL (1977), CA: 87 186686.
- [16] T Yong-J H, Philip F P, Alexander E G, et al. The solubility and recrystallization of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene in a 3-ethyl-1-methylimidazolium acetate-DMSO co-solvent system [J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33: 50–56.
- [17] 姬广富, 肖鹤鸣, 居学海, 等. TATB 晶体结构的周期性密度泛函理论研究 [J]. *化学学报*, 2003, 61(8): 1186–1191.  
JI Guang-fu, XIAO He-ming, JU Xue-hai. Periodic DFT studies on the structure of crystalline TATB [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(8): 1186–1191.
- [18] Foltz M F, Ornellas D R, Pagoria P F, et al. Recrystallization and solubility of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene in dimethyl sulfoxide [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31(7): 1893–1901.
- [19] Nandi A K, Kasar S M, Thanigaivelan U, et al. Synthesis and characterization of ultrafine TATB [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25: 213–231.
- [20] Foltz M F, Maienschein J L, Green L G, et al. Particle size control of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene by recrystallization from DMSO [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31(7): 1741–1750.
- [21] Foltz M F, Ornellas D R, Pagoria P F, et al. Small-scale recrystallization and solubility of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene in DMSO [R]. UCRL-JC-116398, LLNL, February 1994.
- [22] Hoffman D M, Trevor M W, Alexander R M, et al. Comparison of new and legacy TATBs [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2008, 26: 139–162.
- [23] Velarde S. Pilot plant synthesis of triamino-trinitro-benzene (TATB) [C] // IM & EM Technology Symposium, April 24–27, 2006, Bristol, UK.
- [24] Sleadd B. 2006. Synthesis and scale-up of sym-triaminotrinitrobenzene at holston army ammunition plant [C] // April 24–27, 2006, Bristol, UK.
- [25] XIE Hai-bo, LI Sheng-hai, ZHANG Suo-bo. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers [J]. *Green Chem*, 2005, 7: 606–611.
- [26] Pagoria P F, Maiti A, Gash A, et al. Method comprises contacting strongly hydrogen bonded organic material with ionic liquid having e. g. fluoride/acetate anion for solubilizing the organic material, and maintaining the ionic liquid at specific temperature during contacting: US2009012297-A1 [P]. 2009.
- [27] John R K, Harry F R. Growth of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) I. anisotropic thermal expansion [J]. *Propellants and Explosives*, 1979, 4(1): 10–16.
- [28] Sushil K S, Basil S, Juergen E, et al. High-pressure raman scattering and inelastic neutron scattering studies of triaminotrinitrobenzene [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(24): 10103–10110.
- [29] Ott D G, Benziger T M. Preparation of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene from 3,5-dichloroanisole: USP 4 997 987 [P]. 1991.
- [30] 王保国, 张景林, 陈亚芳. 亚微米级 TATB 的制备工艺条件对其粒径的影响 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(1): 30–33.  
WANG Bao-guo, ZHANG Jing-lin, CHEN Ya-fang. Effect of preparation technological condition on particle size of submicron TATB [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(1): 30–33.
- [31] 曾贵玉, 裴福德, 张启戎, 等. 超细 TATB 制备方法对粒子结构的影响 [J]. *火炸药学报*, 2003, 26(1): 8–11.  
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, ZHANG Qi-rong, et al. The influence of preparation method on the particle structure of ultrafine TATB [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 8–11.
- [32] Yang G C, Nie F D, Huang H, et al. Preparation and characterization of nano-TATB explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(5): 390–394.
- [33] Mitchell, Alexander R, Pagoria P F, et al. A versatile synthesis of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) [C] // International Annual Conference of ICT, 37th (Energetic Materials), 1–12.
- [34] Mitchell A R, Coburn M D, Schmidt R D, et al. Conversion of surplus energetic materials to higher value products. a new production of TATB [C] // Sixth Conference on Life Cycles of

- Energetic Materials, Westminster, Colorado, July 14 – 17, 2002. UCRL- JC-147642.
- [35] Robert D S, Alexander R M, Gregory S L, et al. New synthesis of TATB. Scale-up and product characterization [C] // 31st International Institute of Chemical Technologies Conference, Karlsruhe, Germany, June 27 – 30, 2000. UCRL-JC-136606.
- [36] Kien-Yin Lee. Sonochemical synthesis of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) [C] // Insensitive Munition Technology Symposium, March 19 – 21, 1996, San Diego, Cal.
- [37] 孙杰, 黄辉, 郑敏侠, 等. 声化学胺化法合成 TATB [J]. 精细化工, 2007, 24(10): 941 – 943.  
SUN Jie, HUANG Hui, ZHENG Min-xia, et al. Sonochemically-aminated 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitro benzene [J]. *Fine Chemicals*, 2007, 24(10): 941 – 943.
- [38] 孙杰, 黄辉, 张勇, 等. TATB 原位包覆 HMX 的研究 [J]. 含能材料, 2006, 14(5): 330 – 332.  
SUN Jie, HUANG Hui, ZHANG Yong, et al. In-situ coating of TATB on HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 330 – 332.
- [39] 黄明, 罗顺火, 田野, 等. 一种大颗粒 TATB 的合成方法 [J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 44 – 46.  
HUANG Ming, LUO Shun-huo, TIAN Ye, et al. The synthesis of large particle size TATB [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(4): 44 – 46.
- [40] Dobratz B M. The insensitive high explosive triaminotrinitrobenzene (TATB): Development and characterization-1888 to 1994 [R]. Los Alamos National Laboratory, LA 13014-H, August 1995.
- [41] 曾贵玉, 聂福德, 王建华, 等. 高速气流碰撞法制备超细 TATB 粒子的研究 [J]. 火工品, 2003, 1: 1 – 3.  
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, WANG Jian-hua, et al. Preparation of ultrafine TATB particles by high-speed Gas impacting method [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2003, 1: 1 – 3.
- [42] 王平, 秦德新, 辛芳, 等. 超声波在超细炸药制备中的应用 [J]. 含能材料, 2003, 11(2): 107 – 109.  
WANG Ping, QIN De-xin, XIN Fang, et al. Applications of ultrasonic technique in the preparation of ultrafine explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(2): 107 – 109.
- [43] Chambers D M. Analysis of ultrafine TATB by ultrasonic-assisted equilibrium headspace analysis [R]. UCRL-ID-140673.

## Review on TATB Recrystallization Technology

ZHANG Hao-bin<sup>1,2</sup>, SUN jie<sup>1</sup>, SHU Yuan-jie<sup>1</sup>, KANG bin<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. Graduate School of CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) is a widely applied high explosive, which usually needs to be recrystallized for different application requirements. TATB recrystallization methods such as cooling recrystallization and anti-solvent crystallization were introduced. Dimethyl sulfoxide (DMSO), sulfolane, concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and alkali are commonly used as solvents. By varying stirring rate, cooling rate and anti-solvents adding rate, TATB with different crystal shape and different particle-size can be obtained. The crystallization in the process of TATB synthesis and the properties of recrystallized TATB were presented. The effect of solvents on recrystallization and prospect of TATB recrystallization research were discussed also.

**Key words:** physics chemistry; TATB; recrystallization; solubility; crystal shape; particle-size

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.023