

文章编号: 1006-9941(2001)01-0014-04

TATB 合成方法研究的进展

王军, 董海山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 综述了1887年至今有关TATB的合成方法,介绍了含氯TATB、无氯TATB及VNS等合成方法的基本原理和工艺路线,提出了TATB合成的发展方向。

关键词: 钝感炸药; TATB; 合成

中图分类号: TQ560.7

文献标识码: A

1 引言

TATB对枪击、碰撞、摩擦等意外刺激非常钝感,是美国能源部批准的唯一单质钝感炸药。美国绝大部分核航弹及核弹头使用了以TATB为基的高聚物粘结炸药。在我国,TATB被用作活性钝感剂。民用方面,TATB可用于石油深井射孔弹和制作液晶及电磁材料的原材料^[1]。为此,我们对TATB的合成制备方法进行了较详细的介绍。

2 含氯TATB的合成

1887年, Jackson和Wing^[2]合成了少量的TCTNB(均三氯三硝基苯)。1888年,他们用TBTNB(均三溴三硝基苯)与NH₃的乙醇液反应制得TATB^[3]。此后,Palmer,Flü rschein和Holmes等人也进行了探索研究^[4-6]。1937年,Backer和Vander Bann^[7]又以TCTNB和NH₃合成出了TATB,产物呈桔黄色粉末,收率达80%,他们对TATB,TCTNB的熔点、溶解性能以及反应活性进行了分析,发现TATB几乎不溶于所有有机溶剂,与其它物质的反应活性极其微弱,但未发现TATB可作为一种炸药来使用, Jackson和Wing仅把TATB看作是制造六苯胺的一种中间体^[1]。

1956年,NOL的Taylor^[8]也用TBTNB合成出TATB。1960年,Hill和Taylor^[9]对分别以TBTNB和TCTNB为中间体的两种TATB制备工艺进行了比较,最终优选了TCTNB。虽然TCTNB与NH₃反应生成的

TATB含有NH₄Cl及一些有机氯化物杂质,但Kaplan和Taylor^[10]对这种工艺仍申请了专利。

受美国海军部的影响,美国陆军部的Blais和Worman^[11]等人改进了Backer和Vander Bann的方法,并用1,3,5-三氯苯(TCB)合成出TCTNB。

50年代末,经过NOL和LANL的共同研究,指出高度热安定的TATB或许能够应用于核武器上。1960年,前苏联的科研人员也对TATB表示出浓厚兴趣^[12]。60年代初美国发生了多起核武器事故,为此,美国原子能委员会(现能源部)为TATB的制造、性能以及应用研究提供了充足的资金,LANL、LLNL和Pantex工厂等机构对TATB作了大量研究。

LANL的研究者首先认识到原材料和制备工艺对TATB颗粒尺寸、产品纯度以及使用性能的影响。随着原材料和中间体纯度的提高,TATB的纯度也随着提高。LANL的Ungnade在1964年的报告中指出,可通过TCA(2,4,6-三氯苯胺)制备高产率的TATB(85%~95%),若使用经过纯化的原材料和中间体,产品的纯度也令人满意,但该法并未用于生产。

60年代中期,LLNL采用湿胺化法制备TATB,即在反应介质中加入一定量的水,以便溶解NH₄Cl,使TATB中的含氯量降低。随后,他们研制了一些以TATB为基的混合炸药,并对炸药的压制工艺进行了研究。

70年代后,人们对TATB的合成工艺研究非常多。1977年,Pantex工厂的Quinlin W T,Locke J G^[13]研究出了TATB的干胺化法细药粒方法。该法将TCTNB溶于无水甲苯中,在150℃通NH₃(NH₃压力为60 Pa)反应6~8 h;将反应液温度降至100℃,在剧烈搅拌下用水

收稿日期: 2000-09-14; 修回日期: 2000-11-26

基金项目: 中物院行业科学技术预先研究基金(20000553)

作者简介: 王军(1970-),男,助工,从事含能材料合成研究。

洗 0.5 h; 将滤饼于 85 °C 水洗 1 h; 最后将产物于 115 °C 干燥至少 16 h。产品氯含量约为 0.5%, 颗粒直径小于 20 μm 的达 82%。同一年, Pantex 工厂还开发了水胺化法生产 TATB 工艺。该法是将 TCTNB 溶于体积比为 1: 1 的甲苯水溶液中, 通 NH₃ (NH₃ 压力为 0.414 MPa) 反应, 后处理过程与干胺化法基本一致。结果使氯含量从 0.5% ~ 1.0% 降至约 0.1%, 伴随氯含量的降低, 颗粒尺寸也减小了 3.5 ~ 10 μm^[14]。在这一时期, LANL 的 Benziger 致力于 TATB 合成工艺的放大及中试, 并进行了生产。

80 年代初, LANL 的 Ott^[15] 应用 3,5-二氯-2,4,6-三硝基苯甲醚在室温下的甲苯溶液中通过氨解制备 TATB, 得到了较高纯度 (0.8% 氯), 高收率 (>95%) 的产品, 但粒度较小。尝试用该反应在 150 °C 条件下得到大颗粒, 没有成功。然而, 从二苯醚中重结晶 TATB 似乎比从 DMSO 或 DMF 中重结晶能得到更好的产品。

1980 年, Pantex 工厂的 Locke J G^[16] 发展了乳剂胺化法生产低氯 TATB 工艺, 这种方法生产的 TATB 氯含量类似于湿胺化法, 但有利于颗粒尺寸的控制。这时, Locke J G, Quinlin W T^[17] 也介绍了他们的喷洒胺化法, 并对影响 TATB 颗粒度的几个因素进行了分析。

80 年代中期, 我国丘甬生^[18] 研究了尿素法, 将 6.4 g TCTNB 于 40 ~ 50 °C 搅拌溶于 15 ml 甲苯; 加 24 g 尿素, 少量催化剂和水在 113 ~ 116 °C 下反应 5 ~ 6 h; 冷却至 60 °C 过滤; 滤饼用水洗, 丙酮淋洗; 然后再加水煮 5 min 得 4.5 g 黄色粉末, 得率 87%。

后来, 董海山^[19] 等人研究了碳铵法合成超细 TATB 工艺。产品粒度小于国内 204 所和苏联用氨气胺化生产的 TATB, 胺化剂和溶剂的消耗也明显低于国内和美国的氨气法工艺。他们指出, 美国 PBX - 9502 和 LX - 17 配方中的 TATB 都是平均粒径为 60 μm 的粗颗粒, 而粗颗粒的 TATB 起爆阈值高, 拐角能力 (爆轰波的发散性) 差。他们使用超细 TATB 制作了高聚物粘结炸药, 提高了装药的起爆传爆可靠性。

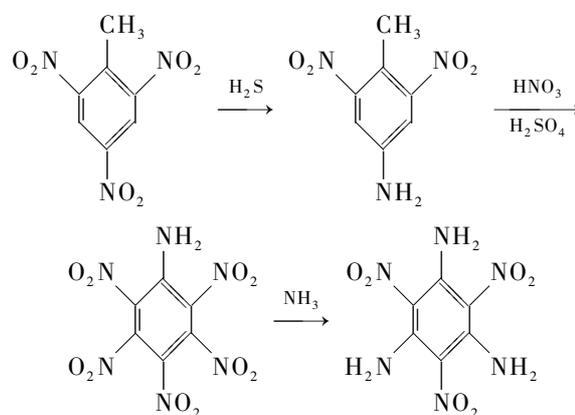
以上各种方法基本都是基于以含氯化合物为中间体合成 TATB, 产物 TATB 不可避免含有各种含氯杂质, 因此, 我们称之为含氯 TATB 的合成。

3 无氯 TATB 合成

无氯 TATB 的合成始于 70 年代后期, 1977 年,

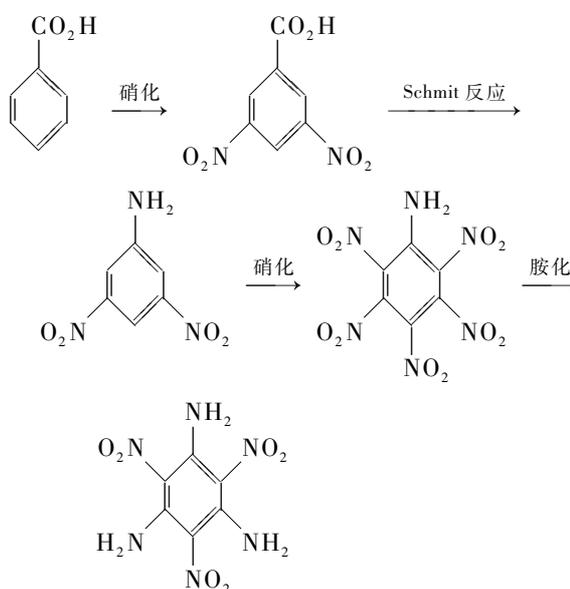
Pantex 工厂的 Estes Z L^[20] 报道说他们合成的 TATB 可以不含无机氯化物和其它有害杂质。1979 年, 他们又以对称三硝基三丙氧基苯为中间体, 用另一种方法合成了两批 TATB^[21]。NAWC 的 Nielsen^[22] 等人也于 1979 年报道了一种方法, 将 HNB (六硝基苯) 溶解在苯中, 然后通入 NH₃ 反应得到 TATB, 收率达 95%。

1980 年, 海军部的 Atkins R E, Nielson A T^[23] 等人以 TNT 为原料, 在二氧六环里与 H₂S 反应, 有选择地减少三硝基甲苯, 以产生 4-氨基-2,6-二硝基甲苯, 然后在硫酸中用硝酸硝化以产生五硝基苯胺, 再在苯、氯化甲撑或其它合适的溶剂中与 NH₃ 反应得到 TATB, 并申请了专利。其主要反应过程如下:



在 1993 年的 ICT 会议及后来的几篇报告中表明, 该法已被 Mitchell A R^[24-26] 等人引用。Shokry S A^[27] 等人也对此法进行了研究, 并提出了合理的实验方案。

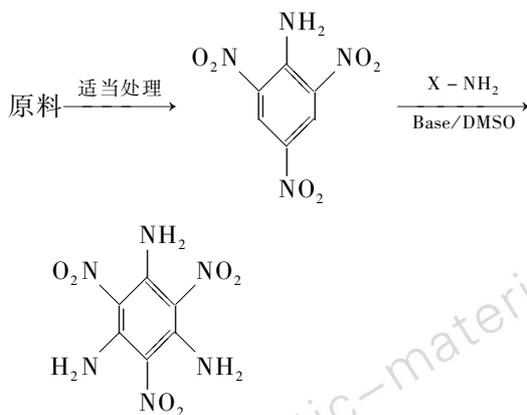
1990 年, 中国的魏运洋^[28] 将 Schmit 反应引入 TATB 的合成路线获得成功。反应过程如下:



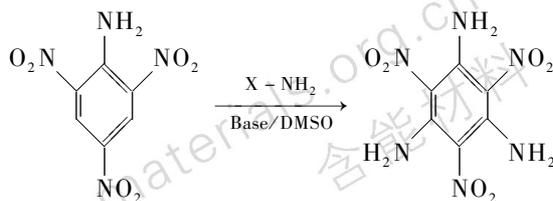
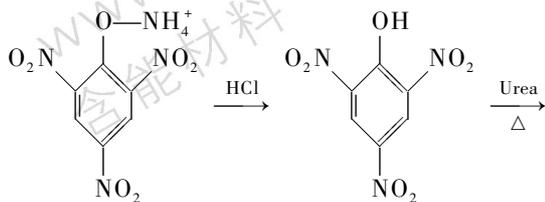
4 TATB 的 VNS (Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen) 法合成

1987 年,波兰的 Mieczyslaw Makosza 和 Jerzy Winiarski^[29] 用 VNS 方法合成多胺基多硝基芳香化合物并取得成功。他们阐述了 VNS 的基本原理:首先在亲电性芳香环上引入碳亲核物,如: RCH_2X , NH_2X 等,然后通过脱去中性分子如 HX 等进行重芳香化,以得到单或多胺基多硝基芳香化合物。

此后, LLNL 的 Mitchell A R, Pagoria P F 和 Schmit R D^[30-31] 等人在处理前苏联遗留的大量过剩的火箭推进剂 UDMH 的过程中提出,将 UDMH 转化为 TMHX (1,1,1-三甲基胍的卤盐),根据 VNS 原理, TMHX 可作为一种高效胺化剂,以用于 TATB 等多胺基多硝基芳香化合物的制取。在 1995、1996 年他们分别申请了世界专利和美国专利。文献表明,采用 VNS 方法合成 TATB 原料简便易得,如苯胺、硝基苯、对-硝基苯胺、邻硝基苯胺等,经过不同处理可得中间体 2,4,6-三硝基苯胺,然后在常温常压下用胺化剂 TMHX, NH_2OR ($R = H, CH_3, C_6H_5CH_2$), ATZ (4-胺基-1,2,4-三氮杂茂环) 等胺化 2,4,6-三硝基苯胺,可不同程度获得 TATB。其反应过程如下:



1995 至 1998 年,他们对用 VNS 方法合成 TATB 进行了一系列报道^[32-34],1996 年,又以 D 炸药为原料,用 VNS 方法合成出了 TATB,反应过程为:



他们还对 TMHX、 NH_2OR 、ATZ 等胺化剂的胺化效果进行了比较,文献[35]指出, TMHX 的胺化性能明显优于 NH_2OR , ATZ。1998 年,他们开始着眼于将 VNS 法放大, Schmit R D 等人^[1] 总结了几年的研究成果,讨论了 TATB 晶体结构、杂质的控制、TATB 产率、质量随反应条件的变化、溶剂的选取、产物分离及安全环境问题。

VNS 方法是目前合成 TATB 较新颖的方法,所用原材料较 TCB (均三氯苯) 廉价易得,反应条件常温常压,简便易行。因此,这一方法值得更深入研究和运用。

5 结 语

综上所述,尽管目前关于 TATB 的合成方法较多,但为拓展其应用领域,我们还应注重开展以下几个方面的研究工作。

(1) 探索 TATB 合成新方法,在不同的合成条件下制备出不同颗粒粒度的 TATB,尤其是亚微米直至纳米 TATB 炸药,以满足各种武器用药要求。

(2) 继续探索无氯原料或中间体合成无氯 TATB 的方法和路线,以获得完全无氯的 TATB,进一步提高 TATB 炸药的安全性和相容性。

(3) 以 TATB 为中间体,合成新的化合物。如制作液晶及电磁材料,开发 TATB 的民用价值。

(4) 寻找廉价原料,简化 TATB 合成工艺,探索诸如 VNS 法之类的 TATB 的常温常压简易合成新方法,进一步降低 TATB 合成成本。

参考文献:

- [1] Schmit R D, Mitchell A R, Pagoria P F. New Synthesis of TATB. Process Development Studies [A]. 29th Int. Annu. Conf. ICT [C]. 1998.
- [2] Jackson C L, Wing J F. On the action of nitric acid on symmetric trichlorobenzene [J]. Amer. Chem. J., 1887, 9: 348.
- [3] Jackson C L, Wing J F. On tribromotrinitrobenzol [J]. Amer. Chem. J., 1888, 10: 283.

- [4] Palmer A W I. A note upon the reduction of triaminotrinitrobenzene. *Amer. Chem. J.*, 1892, 14: 377.
- [5] Flü rschein B, Holmes E L. Pentaanitine [J]. *Chem. Soc.* 1928, 3041.
- [6] Flü rschein B, Holmes E L. Hexaminobenzene [J]. *Chem. Soc.* 1929, 330.
- [7] Backer H J, Vander Bann S J. Plane ridiry compounds. Hexavalent amides of hexaminobenzene [J]. *Recl. Trav. Chem.*, Pats-Bas1937, 56: 1175.
- [8] NAVORD 4405 [R].
- [9] Hill M E, Taylor F Jr. Nitration of 1,3,5-trichlobenzenes [J]. *J. Org. Chem.*, 1960, 25: 1037.
- [10] USP 3 002 998 [P].
- [11] PA - TR - 2524 [R].
- [12] Sharuin G P, Moisaik I E, Smirnov S P. Self-inhibition during TATB combustion. *Trans. Combust Explos. Shock Waves*, 1992, 28(6): 37.
- [13] MHSMP - 77 - 53 [R].
- [14] MHSMP - 78 - 1 [R].
- [15] Ott D G, Benziger T M. Preparation of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene from 3,5-dichloroanisole [J]. *J. Energ. Mater.*, 1987, 5: 343.
- [16] MHSMP - 80 - 14/HDM [R].
- [17] DE 83001801/HDM [R].
- [18] 丘甬生. TATB 的新合成法 [J]. *火炸药*, 1987, 6(4): 7 ~ 11.
- [19] 田野, 董海山, 李秉仁, 等. 碳酸铵法生产 TATB 工艺研究 (I) 试验室合成及中试 [R]. GFB - 903 - 970001.
- [20] MHSMP - 77 - 57 [R].
- [21] MHSMP - 79 - 3 [R].
- [22] Nielsen A T, Atkins R L, Norris W P. Oxidation poly(nitro) aniline to ploy (niitro) benzenes. Synthesis of hexanitrobenzene and pentanitrobenzene [J]. *J. Org. Chem.*, 1979, 44: 1181.
- [23] USP 4 248 798 [P].
- [24] Mitchell A R, Sanner R D. Chemical conversion of energetic materials to higher value products [A]. 24th Int. Annu, Conf. ICT [C], 1993.
- [25] UCRL - 119654 [R].
- [26] UCRL - JC - 123429 [R].
- [27] Shokry S A, Shawki S M, Elemors A K. TATB plastic - bonded compositions [A]. 21th Int. Annu. Conf. ICT [C]. 1990.
- [28] 魏运洋. 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯的合成方法 [J]. *应用化学*, 1990, 7(1): 70 - 71.
- [29] Mieczyslaw Makosza, Jerzy Winiarski. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J]. *ACC. Chem. Res.*, 1987, 20: 282 - 289.
- [30] PCT INT WO 96/35659 [P].
- [31] USP 5 569 783 [P].
- [32] UCRL - JC - 122489 [R].
- [33] UCRL - JC - 121967 [R].
- [34] Pagoria P F, Mitchell A R, Schmit R D. A novel, higly reactive reagent for aromatic amination via vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J]. *J. Org. Chem.*, 1996, 61: 2934 - 2935.
- [35] Mitchell A R, Pagoria P F, Schmit R D. A new synthesis of TATB using inexpensive starting materials and mild reaction condition [A]. 27th Int. Annu. Conf. ICT [C], 1996.

Progress in Studies on the Synthesis Methods of TATB

WANG Jun, DONG Hai-shan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: This paper has reviewed the methods of synthesizing TATB, introduced the basic principles and processes of the methods of synthesizing TATB containing chloride, containing nonchloride and the VNS (Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen), pointed out the developing directions of synthesizing TATB.

Key words: insensitive explosive; TATB; synthesis