

文章编号: 1006-9941(2003)03-0160-03

## 均三氯三硝基苯的纯化

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:** 在 45 °C 用 1,2-二氯乙烷溶解均三氯三硝基苯(TCTNB), 冷却析出结晶过滤后再在 80 °C 烘干 16 h 可使 TCTNB 纯度由 89% 提高到 99.2% 以上, 并用四角圆周单晶衍射表征了 TCTNB 的晶体结构。

**关键词:** 物理化学; 均三氯三硝基苯; 重结晶;  $x$  射线

**中图分类号:** TQ560

**文献标识码:** A

### 1 引 言

TATB 中多数杂质都来源于原料均三氯三硝基苯(TCTNB)。我国的 TCTNB 由均三氯苯经硝化制得, 纯度仅 89% (熔点 189 °C)。如果用此类 TCTNB 胺化制备 TATB, 在胺化产物中除了 TATB 和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  外, 还伴随有 2,6-二硝基-3,4,5-三氯苯胺等十几种未完全胺化的杂质, 而这些杂质都会影响 TATB 作为主装药的安定性和相容性, 因此必须将它们除去。

现在, 纯化 TATB 的方法已研究得较多<sup>[1,2]</sup>, 但所有这些方法使用的工序都十分烦琐, 费事费时; 并且还存在着高温等许多不安全因素。本文提出用 1,2-二氯乙烷重结晶 TCTNB, 以除去 TCTNB 中各主要杂质。用纯化后的 TCTNB 有望直接合成出高纯 TATB, 以解决各 TATB 纯化方法中存在的种种问题。

### 2 TCTNB 在 1,2-二氯乙烷中的溶解度

#### 2.1 试 样

TCTNB, 89%; 1,2-二氯乙烷, 分析纯; 蒸馏水, 自制。

#### 2.2 溶解度测试

测定 TCTNB 于不同温度在 1,2-二氯乙烷中的溶解度结果如图 1。可以看出: 1,2-二氯乙烷对 TCTNB

的溶解性很好, 在 30 °C 就达  $16.164 \text{ g} \cdot (100 \text{ ml})^{-1}$ 。因此我们可用 1,2-二氯乙烷纯化 TCTNB。

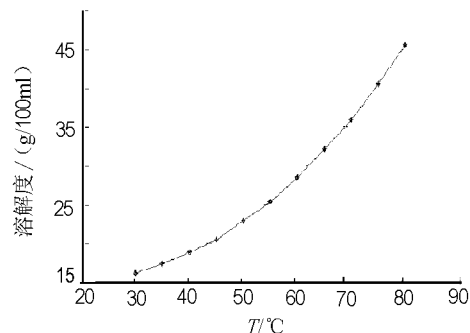


图 1 TCTNB 在 1,2-二氯乙烷中的溶解度-温度曲线  
Fig. 1 Solubility-temperature curve of TCTNB in 1,2-dichloroethane

### 3 四角圆周单晶衍射分析 TCTNB 晶体结构

测试条件为温度 293 K, 湿度 71%, 波长  $0.71073 \text{ \AA}$ 。结果见表 1, 得到了 45 °C, 55 °C, 65 °C 和 80 °C 四种温度条件下重结晶 TCTNB 晶体的晶体结构:  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  值; 其晶系及单晶体积。并测试了原料 TCTNB 和进行单晶培育(以乙醇为溶剂)后得到的 TCTNB 晶体的晶体结构。从表 1 可看出, 温度不影响 TCTNB 的晶体结构; 但经单晶培育后 TCTNB 的晶体结构却发生了变化。TCTNB 的晶体结构随结晶溶剂的不同而不同。

收稿日期: 2001-07-18; 修回日期: 2003-02-10

作者简介: 王军(1970-), 男, 硕士, 从事含能材料研制。

表1 四角圆周单晶衍射晶体结构测试结果

Table 1 Testing results of the crystal structure with foursquare cycle single crystal diffraction

晶胞参数	温度/℃				原料 TCTNB	单晶
	45	55	65	80		
$a/\text{Å}$	11.6419	11.6335	11.6477	11.6473	11.8696	15.2485
$b/\text{Å}$	15.2668	15.2558	15.2699	15.2691	15.2415	15.2324
$c/\text{Å}$	18.8374	18.8114	18.8619	18.8243	18.3277	24.1627
$\alpha/^\circ$	90.237	90.187	90.225	90.161	89.951	90.009
$\beta/^\circ$	103.226	103.241	103.214	103.135	103.501	89.856
$\gamma/^\circ$	89.774	89.725	89.778	89.818	89.935	120.031
晶系	单斜	单斜	单斜	单斜	单斜	三斜
单晶体积/ $\text{Å}^3$	3259.25	3249.86	3265.94	3260.20	3224.05	4860.2

## 4 TCTNB 重结晶实验

### 4.1 试 样

1,2-二氯乙烷,分析纯; TCTNB(89%); 蒸馏水。

### 4.2 重结晶方法及结果

往烧瓶中先加入 100 ml 1,2-二氯乙烷,然后加入约 20.0 g TCTNB,控温于 45 ℃,磁旋搅拌,水冷凝,将烧瓶中温度升至 45 ℃并保持该温度搅拌溶解平衡 30 min 停止加热;趁热将料液倒入事先干燥干净的 250 ml 烧杯中,室温自然冷却,TCTNB 晶体自然冷却结晶析出;布氏漏斗垫滤纸水泵抽滤(此滤液可蒸馏回收 1,2-二氯乙烷、TCTNB 及其中的主要杂质);后用蒸馏水洗至滤液无色即可;再将该晶体重复以上重结晶操作两次。最后将产物于 80 ℃烘箱中烘干 16 h。高效液相色谱测得其纯度为 99.27%。

### 4.3 熔点测试结果和讨论

物质的熔点相对越高,熔程相对越短说明该物质就相对越纯。我们对用 1,2-二氯乙烷重结晶 TCTNB 工艺做了正交实验,表 2 给出了正交实验重结晶样品的熔程测试结果。

表2 熔点测试结果

Table 2 Testing results of melting point ℃

项目	烘干时间/h		
	8	16	24
45 ℃	187.4 ~ 195.1	194.7 ~ 195.5	187.5 ~ 195.4
60 ℃	187.3 ~ 195.3	189.9 ~ 195.2	192.2 ~ 194.7
75 ℃	194.1 ~ 194.8	187.9 ~ 195.7	188.0 ~ 195.9
原料 TCTNB	191.2 ~ 194.4		

从表中可看出,45 ℃溶解平衡 30 min 于 80 ℃烘干 16 h 的样品测试结果最好,熔程很短,仅 0.8 ℃,且起始熔化温度高,194.7 ℃,完全熔化温度 195.5 ℃。这映证了 HPLC 纯度测试结果。而原料 TCTNB 的熔

程较长,3.2 ℃,其起始熔化温度 191.2 ℃,完全熔化温度 194.4 ℃。说明用 1,2-二氯乙烷重结晶 TCTNB 的效果非常理想,TCTNB 的纯度得到了很大提高。

### 4.4 DTA 分析

原料 TCTNB 的初始熔化温度为 188.6 ℃,完全熔化温度为 193.8 ℃。几种温度条件下重结晶 TCTNB 的 DTA 测试结果见表 3。DTA 结果与熔点测试结果基本相互映证,但由于测试原理和测试误差不同,因此,DTA 测试结果与熔点测试结果存在必然的差异。

表3 DTA 测试结果

Table 3 DTA testing results

	烘干 8 h		烘干 16 h		烘干 24 h	
	初始熔化 温度/℃	完全溶化 温度/℃	初始熔化 温度/℃	完全溶化 温度/℃	初始熔化 温度/℃	完全溶化 温度/℃
45 ℃	200.1	204.7	192.7	196.2	192.3	194.7
60 ℃	192.3	196.6	191.4	195.2	192.6	194.2
75 ℃	192.7	194.2	194.7	197.9	194.2	197.1

## 5 结 语

四角圆周单晶衍射表征出了 TCTNB 的晶体结构,TCTNB 的晶体结构随结晶溶剂的不同而产生变化。用 1,2-二氯乙烷在 45 ℃溶解 TCTNB,析出结晶过滤后在 80 ℃烘干 16 h 可使 TCTNB 纯度由现有的 89% 提高到 99.27% 以上。若将 TCTNB 进行纯化,可为直接生产出高纯 TATB、简化原有 TATB 纯化工序、提高 TATB 纯化操作安全性提供一条新途径。

致谢:感谢四川大学测试中心给予的协助。

### 参考文献:

- [1] Kolb J R. Sublimation of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [P]. DE82003063/HDM.

- [2] Locke J G. Thermal purification of TATB containing chloronitrobenzene [P]. DE82022475/HDM.

## Purification of Trichlorotrinitrobenzene

WANG Jun, DONG Hai-shan

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

**Abstract:** Trichlorotrinitrobenzene (TCTNB) with purity of 89% was dissolved in 1,2-dichloroethane at 45 °C. The obtained solution was quenched to precipitate the solid. Filtrating and drying at 80 °C for 16 h gave TCTNB with purity of 99.2%. The crystal structure of TCTNB was determined with X-ray diffraction.

**Key words:** physical chemistry; trichlorotrinitrobenzene (TCTNB); recrystallization; X-ray diffraction

(上接 159 页)

### 参考文献:

- [1] Brill T B, Brush P J. Condensed phase chemistry of explosives and propellants at high temperature: HMX, RDX and BAMO [J]. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 1992, 339: 377 – 385.
- [2] Oyumi Y, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 12. Infrared spectral and rapid thermolysis studies of azide-containing monomers and polymers [J]. Combust. Flame, 1986, 65: 127 – 135.
- [3] Arisawa H, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 71. Structure-decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of GAP [J]. Combust. Flame, 1998, 112: 533 – 544.
- [4] Yehuda H, Yeshayahu B E. Infrared laser-induced decomposition of GAP [J]. Combust. and Flame, 1994, 96: 212 – 220.
- [5] Kubota N, Sonobe T. Combustion mechanism of polymer [J]. Propell. Explos. Pyrotechnics, 1988, 13: 172 – 177.

## An Investigation on Thermal Decomposition Mechanism of GAP by Spectroanalysis

CHEN Zhi-qun, PAN Qing, ZHANG Min, WANG Yuan, LIU Zi-ru

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

**Abstract:** The whole process of the thermal decomposition of GAP was investigated by thermolysis-MS, TG-DTG-FTIR, *in-situ* thermolysis-FTIR coupling techniques, and possible mechanisms of GAP's thermal decomposition is proposed. It has been proved that the major decomposition products in the gas phase include  $N_2$ ,  $NH_3$ , HCHO, HCN,  $H_2C=CO$  etc. In the condensed phase, the formation of some aromatic intermediates was observed, and when temperature raised to 450 °C, the characteristic absorbances of aromatics disappeared and a black-brown residue was formed.

**Key words:** physical chemistry; GAP; thermal decomposition; MS; FTIR; mechanism