

文章编号:1006-9941(2020)10-1026-09

# TATB在不同溶剂中的溶解特性研究进展

贾建慧,陈建波,刘渝

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

**摘要:** 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)具有良好的爆轰能量和极佳的安全性能,是当前唯一满足钝感高能炸药标准(IHE)的单质炸药。然而,由于TATB分子内外具有强的氢键作用,导致其难溶于常规溶剂。而提升TATB的溶解度是对其进行产品精制、品质控制和形貌调控的重要前提,也是降低其产品制造成本,减少环境污染的重要途径。因此,提升TATB的溶解度是其工程化应用的重要基础。针对TATB在不同溶剂中的溶解特性研究进展进行综述,溶剂类型包括常规溶剂(如二甲基亚砜)、强酸和强碱(如浓硫酸,氢氧化钠溶液),以及离子液体(如1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐)等,分析了当前溶剂体系在溶解TATB存在的优势与不足,并就未来的溶解溶剂与溶解方法进行了展望,例如发展新型组合溶剂提高溶解度,采用计算化学方法研究溶解机理。

**关键词:** 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB);溶解度;溶剂溶解;离子液体;研究进展

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2020007

## 1 引言

炸药本身是一种亚稳态物质,容易受外界刺激而发生反应、燃烧甚至爆炸,而钝感高能炸药在维持炸药高能量的同时,还降低了对外界意外刺激的敏感性,使武器系统的安全性更高、环境适应性更好<sup>[1]</sup>。尽管世界各国已报道了数量众多的新型含能材料,1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)由于兼具高能(爆速为 $7658\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )和低感(撞击感度 $H_{50}>350\text{ cm}$ )特性,是目前唯一通过美国钝感高能炸药标准(IHE)标准的单质炸药,在武器弹药、推进剂、石油钻井等方面都有一定的应用<sup>[2-3]</sup>。

TATB极佳的钝感性能主要得益于其硝基芳香骨架上间隔排布着三个氨基,通过分子内和分子间强的氢键作用形成具有类石墨烯层状结构的氢键网络,并具有高度对称、大共轭、平面稳定结构<sup>[4-6]</sup>。基于氢键作用的氢键网络结构提升了TATB的安全性能,从

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)到2,4,6-三硝基苯胺(TNA)、1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯(DATB),再到TATB,其熔点和撞击感度( $H_{50}$ )均随氨基数量增多而逐渐升高。氢键作用一方面提高了炸药的热稳定性、降低了感度<sup>[7]</sup>,另一方面却导致其溶解性急剧下降,以在“万能溶剂”二甲基亚砜(DMSO)中的溶解性可以明显看到氢键作用下溶解度的变化趋势,由TNT的 $128\text{ g}/100\text{ g}$ 降至DATB的 $2.2\text{ g}/100\text{ g}$ ,再降至TATB的小于 $0.1\text{ g}/100\text{ g}$ ,几乎不溶于任何常规溶剂<sup>[8-10]</sup>。TATB极差的溶解特性给其工程化应用、改性及拓展带来诸多挑战,包括难以对合成的TATB粗产物进行精制纯化,以致严重影响了TATB的安全性能<sup>[11-12]</sup>;TATB在常规溶剂中溶解度极低的现状,致使目前很难通过重结晶等技术得到大颗粒的TATB晶体。当前TATB基的高聚物黏结炸药(PBX)主要采用片层结构的小晶体,在实际应用中易出现取向性较大等问题,导致PBX药柱的热膨胀系数随TATB晶体取向增大而增大,以至于产生界面结构失稳、不可逆膨胀等弊端<sup>[13-26]</sup>。要突破TATB面临的上述应用瓶颈,必须改善TATB的溶解特性,提升其溶解度。

迄今为止,人们为改善TATB溶解度先后发展了多种方法:首先,基于Ostwald-Freundlich方程<sup>[27]</sup>,颗粒的溶解度将随着粒径减小到纳米范围而呈指数增

收稿日期:2020-01-13;修回日期:2020-03-13

网络出版日期:2020-06-03

基金项目:国家自然科学基金资助(11572295,21975235)

作者简介:贾建慧(1992-),女,博士研究生,主要从事含能材料溶解与结构表征研究。e-mail:bingxue1314a@163.com

通信联系人:刘渝(1976-),男,研究员,主要从事含能材料理化性能分析与结构表征研究。e-mail:liuyu307@caep.cn

引用本文:贾建慧,陈建波,刘渝. TATB在不同溶剂中的溶解特性研究进展[J]. 含能材料,2020,28(10):1026-1034.

JIA Jian-hui, CHEN Jian-bo, LIU Yu. Review on the Dissolution Characteristics of TATB in Different Solvents[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(10):1026-1034.

加,可通过减小 TATB 颗粒至纳米尺度来改善其溶解性;其次,也可提升 TATB 在溶液中的溶解温度,加快 TATB 在溶液中的扩散运动,减弱 TATB 的氢键作用,改善其溶解度;另外,还可优化溶剂体系,通过扰乱、破坏 TATB 的氢键网络增强对其的溶解能力。总体而言,优化溶剂体系对 TATB 氢键网络的破坏程度更大,溶解能力更强,是目前提升 TATB 溶解特性的主要途径之一。为此,针对 TATB 在常规溶剂、强酸强碱及离子液体等不同溶剂体系中的溶解特性研究进展进行了综述,分析了当前溶剂体系存在的优势与不足,并提出 TATB 溶解特性研究的新趋势,为后续的 TATB 溶解特性研究提供参考。

## 2 TATB 在常规溶剂中的溶解性

常规溶剂是指在化学化工领域中经常用到的甲醇、丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、正己烷等结构明确、组成单一的有机溶剂,这类溶剂具有价格低廉、易于获取、种类多样等特点,在含能材料研制领域中应用广泛。目前用于提升 TATB 在常规溶剂中溶解度的途径主要有两种,一是选择合适的溶剂类型,二是提高溶解温度。

Sitzmann<sup>[9]</sup>等研究了 TATB 在不同溶剂中的溶解度及其随温度的变化情况,结果显示 TATB 在 DMSO、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、苯胺中的溶解度(25 °C)均小于 0.1 g/100 g,几乎不溶;将温度升至 98 °C, DMSO、NMP 对 TATB 的溶解度分别增至 0.5 g/100 g 和 0.8 g/100 g,研究表明提高温度能在一定程度上促进 TATB 的溶解,但是增幅有限,且增加了能耗与安全风险。

表 1 TATB 于常温下在不同溶剂中的溶解度<sup>[31]</sup>

Table 1 The solubility of TATB in different solvents at ambient temperature<sup>[31]</sup>

solvent	solubility / (g/100 g)	solvent	solubility / (g/100 g)
hexamethylphosphortriamide	$1.5 \times 10^{-2}$	trimethylphosphate	$1.1 \times 10^{-3}$
DMSO	$7.0 \times 10^{-3}$	dimethylcyanamide, vinyl sulfone	$8 \times 10^{-4}$
hexafluoroacetone sesquihydrate	$6.8 \times 10^{-3}$	methyl dichlorophosphate	$7 \times 10^{-4}$
N-methyl-2-pyrrolidinon	$5.8 \times 10^{-3}$	N-methylformamide	$6 \times 10^{-4}$
N,N-dimethylacetamide	$3.3 \times 10^{-3}$	methyl methanesulfonate	$5 \times 10^{-4}$
DMF	$2.7 \times 10^{-3}$	trimethylphosphite	$4 \times 10^{-4}$
tetramethylurea	$2.6 \times 10^{-3}$	acetone, dimethyl carbamoyl chlorid	$3 \times 10^{-4}$
dimethyl methylphosphonate	$2.2 \times 10^{-3}$	acetonitrile, acetic anhydride	$2 \times 10^{-4}$
N,N-dimethylpropionamide	$1.6 \times 10^{-3}$	acetic acid	$1 \times 10^{-4}$
3-methylsulfolane	$1.3 \times 10^{-3}$	hexamethyldisilazane, trifluoroacetic anhydride, hexafluorobenzene, pentafluoropyridine, perfluoro-2-butyltetrahydrofuran, water, methanol	$< 1 \times 10^{-4}$
pyridine	$1.2 \times 10^{-3}$		

Foltz<sup>[28-29]</sup>等也研究了 TATB 在 DMSO 中的溶解度随温度的变化情况,如图 1 所示,21.2 °C 时其溶解度为  $(0.47 \pm 0.23) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $(0.04 \pm 0.02) \text{ g}/100 \text{ g}$ ),当温度增至 145.5 °C 时,溶解度有一定改善,为  $(6.8 \pm 1.13) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $(0.62 \pm 0.10) \text{ g}/100 \text{ g}$ ),但仍较低,可见 DMSO 作为常规溶剂中的“万能溶剂”对 TATB 的溶解能力也十分有限;虽然,Foltz 以 DMSO 为溶剂重结晶制备了百微米级的 TATB 晶体颗粒,但这需要约 23 g 的 TATB 溶于 6 L 的 DMSO 中,这种溶解方式造成了有机溶剂的大量使用,给后续的废液处理带来了不便。此外,Hoffman<sup>[30]</sup>等研究了 TATB 在环丁砜中的溶解特性,结果显示,在 190 °C 的溶解度为 1.2% W/V ( $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 0.95 g/100 g),但是,溶解所需温度较高,会使 TATB 缓慢热分解而产生杂质。另外,Selig<sup>[31]</sup>等还系统考察了 TATB 在不同极性、不同类型的常规溶剂中于常温条件下 ( $< 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的溶解情况,如表 1 所示,TATB 在这

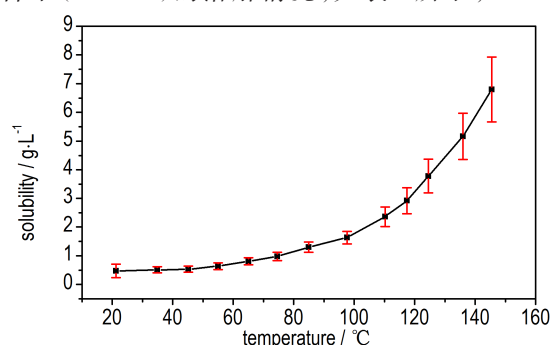


图 1 TATB 在 DMSO 中于不同温度下的溶解度<sup>[28]</sup>

Fig.1 The solubility of TATB in DMSO in different temperatures<sup>[28]</sup>

些常规溶剂中的溶解度都非常低, 即便是在溶解性较好的六甲基磷酰三胺(HMPA)和DMSO等溶剂中溶解度也分别只有0.015 g/100 g和0.007 g/100 g。

综上所述, 由于TATB分子内外存在很强的氢键作用和氢键网络, 常规溶剂很难将其破坏, 升高温度对TATB的溶解度提升非常有限, 并且增加了能耗与安全风险, 严重制约了TATB后续的精制纯化、形貌控制等研究。

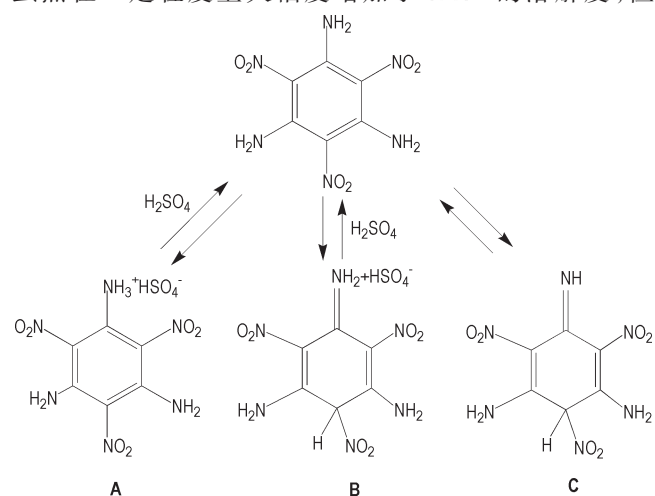
### 3 TATB在强酸强碱中的溶解性

为了解决TATB在常规溶剂中面临的溶解度低的问题, 研究人员尝试用强酸和强碱对TATB进行溶解, 结果发现强酸、强碱可与TATB的氨基发生衍生化反应, 破坏其氢键网络, 从而有效改善其溶解度。

Sitzmann<sup>[9]</sup>等研究了TATB在浓硫酸和三氟乙酸中的溶解度, 其在三氟乙酸中的溶解度小于0.1 g/100 g, 而在相同温度下(25 °C), 其在浓硫酸中的溶解度为14 g/100 g, 当温度升至98 °C时, 溶解度升至18 g/100 g。此外, Selig<sup>[31]</sup>等也研究了TATB在一些强酸中的溶解性, 如浓硫酸、氯磺酸、氟磺酸、三氟甲磺酸, 结果显示TATB在这些强酸中的溶解度均大于20% W/V(200 g·L<sup>-1</sup>, 10.87 g/100 g), 表现出较高的溶解度; 但是并不是所有强酸都对TATB具有好的溶解性能, 如在甲磺酸、乙磺酸和三氟乙酸中溶解度并不高, 分别为0.820 g/100 g、0.012 g/100 g、0.0002 g/100 g, 由此可见TATB在强酸中的溶解是具有选择性的。众多学者选择浓硫酸作为溶剂溶解TATB, 并将这种溶解方式广泛应用于TATB的细化、纳米化等过程, 如Talawar<sup>[32]</sup>等以浓硫酸为溶剂制备了2~5 μm的TATB, 王保国<sup>[33]</sup>等也以这种方式制备得到亚微米级TATB, 杨利<sup>[34]</sup>等则通过溶剂反溶剂法并添加表面活性剂制备了50 nm的TATB。

但是, 由于浓硫酸本身具有较强的氧化性, 在溶解TATB的过程中还可能产生部分杂质。Harris<sup>[35]</sup>等探讨了TATB在浓硫酸中可能形成物质的化学结构(Scheme 1), 一是在氨基上发生质子化效应, 在苯环上发生溶剂化效应产生结构A; 二是在TATB苯环上发生质子化和溶剂化效应产生B; 三是TATB分子自身溶剂化效应产生结构C。王彦群<sup>[36]</sup>等进一步探究了TATB在浓硫酸中形成杂质的化学结构, 经量子化学理论与X射线光电子能谱(XPS)分析, 认为杂质为1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基-2, 5-环己二烯硫酸氢

盐, 其反应物、过渡态和产物的几何参数如图2所示, 当TATB溶于浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>后开始发生反应, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分子中的H移向TATB分子C(1), 导致TATB分子的O(1)—H(1)键减弱, 形成过渡态TS, 之后, TATB分子的C(1)原子被H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分子的H(1)原子攻击, 在此过程中, TATB分子的键长C(1)—H(1)从1.344 Å减少到1.098 Å, 而O(1)—H(1)键长由1.258 Å增加为2.079 Å, 因此, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分子的O(1)—H(1)键被破坏, H(1)被分离, 从而形成1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基-2, 5-环己二烯硫酸氢盐。因此, 总的来看, 将浓硫酸作为溶剂, 虽然在一定程度上大幅度增加了TATB的溶解度, 但



Scheme 1 Possible structures of TATB in concentrated sulfuric acid<sup>[35]</sup>

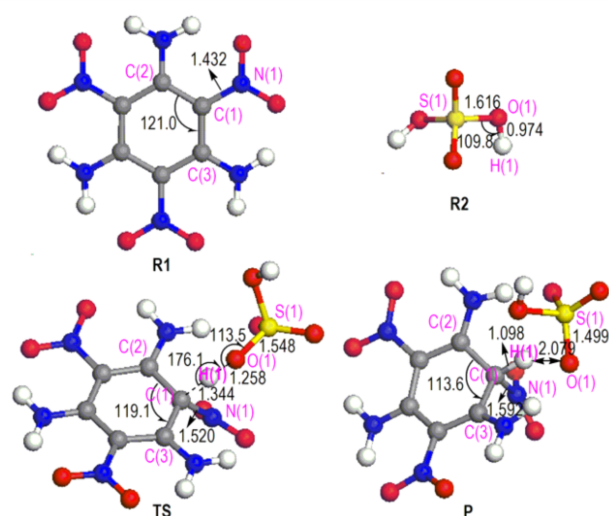
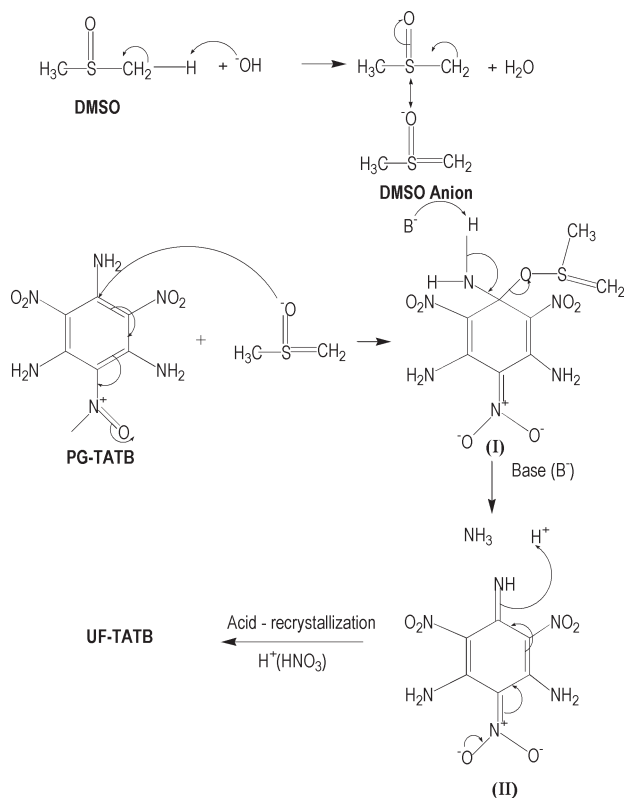


图2 反应物(R1和R2), 过渡态(TS)和产物(P)(键长Å和键角)的几何参数<sup>[36]</sup>

Fig.2 Geometric parameters of reactants (R1 and R2), transition state (TS), and product (P) (bond length in Å, bond angle in degree)<sup>[36]</sup>

是其强氧化性和强腐蚀性也会带来杂质,从而降低 TATB 的纯度。

除了使用强酸来增强 TATB 的溶解度,也有学者研究了强碱对 TATB 的溶解性能。Nandi<sup>[37]</sup>等研究了 TATB 在带有强碱性溶剂中的溶解行为,选择 NaOH-DMSO 混合溶剂溶解 TATB,在室温下,NaOH/TATB 摩尔比为 15/1,溶解度可达 25 g·L<sup>-1</sup>(约 2.3 g/100 g),比在单纯的 DMSO 溶液或 NaOH 溶液中的溶解度有较大提升,并且研究了混合溶液对 TATB 的酸化反应机制(Scheme 2),在强碱的参与下,DMSO 可转为一种亚稳定的 DMSO 阴离子,该阴离子攻击碳环生成中间 I,接着,碱攻击中间体 I 上 NH<sub>2</sub> 上的质子,生成棕色中间体 II,进而增强了对 TATB 的溶解性;同时,基于这种溶解方式可用于制备细化 TATB,具体流程是通过将硝酸水溶液滴入溶液中,通过反应结晶过程酸化 II 的阴离子生成细化 TATB;在 TATB 细化过程中,作者还特别指出,酸化试剂应避免使用 HCl 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,因其会引入 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等杂质。因此,基于以上研究,使用带有强碱性的溶剂对 TATB 进行溶解,虽然大幅度增强了 TATB 的溶解度,但是同时会伴有三硝基间苯三酚,硝基酚类等杂质的生成,从而降低重结晶所得的 TATB 的纯度。



**Scheme 2** Reaction mechanism of acid recrystallization process<sup>[36]</sup>

可见,采用强酸、强碱在一定程度上有效提升了对 TATB 的溶解,然而这种溶解方式也有一些不足,如重结晶所得的 TATB 晶体容易夹带强酸或者强碱溶剂,从而使晶体颗粒呈酸性或者碱性,而且还会使 TATB 分子发生降解、形成杂质,降低重结晶后所得 TATB 的纯度,另外,强酸、强碱由于本身具有强腐蚀性,还给实验操作带来较大的安全风险和污染因素。

#### 4 TATB 在离子液体中的溶解性

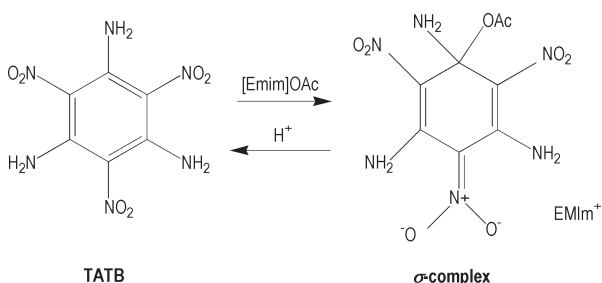
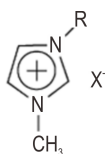
离子液体是指在室温或接近室温下呈液态的,并完全由阴、阳离子所组成的盐类化合物,因为离子液体具有低的蒸气压、高的热稳定性和好的溶解性等优势,是新型绿色溶剂,在有机合成、绿色化学、分析化学等领域引起了研究人员的关注<sup>[38]</sup>。2002 年,Swatloski 等<sup>[39]</sup>发现纤维素可以溶于离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物([Bmim]Cl),为强氢键难溶性材料的可控溶解开启了新的思路,如今研究人员针对离子液体以及离子液体与常规溶剂的组合溶剂对纤维素等强氢键难溶材料的溶解进行了诸多研究<sup>[40-52]</sup>,纤维素的溶解度得到了较大的提升,这对同样具有强氢键网络的 TATB 溶解研究具有十分重要的借鉴意义。众多学者也研究了离子液体对 TATB 溶解作用,希望通过离子液体来改善 TATB 的溶解性。

Han<sup>[53]</sup>等通过实验考察了离子液体的不同阴离子(如 Cl<sup>-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)对 TATB 溶解行为的影响,100 °C 下 TATB 于不同离子液体中的溶解度如表 2 所示,其中,TATB 在 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([Emim]OAc)中溶解度最大,达到(11±1.0) g/100 g,表明阴离子为 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 对 TATB 具有好的溶解性能,其溶解机理是通过溶剂-溶质相互作用形成 σ-络合物来拆分 TATB 的氢键网络(如 Scheme 3),亲核试剂在亲电芳香环上发生亲核反应,通过邻位或对位取代的硝基稳定负电荷,经取代后,碳中心转变为 sp<sup>3</sup> 杂化中心,由此产生的负电荷可以离域到硝基,从而稳定 σ-络合物。考虑到离子液体的高粘性,Han 继续研究了离子液体与 DMSO 混合体系对 TATB 的溶解性,发现 80% DMSO 与 20% [Emim]OAc 组成的混合体系对 TATB 的溶解度达到 4 g/100 g,可见在降低黏度的同时也能维持较高的溶解度。

之后,孟子晖<sup>[54]</sup>等报道了 3-乙基-1-甲基咪唑四氟化硼([Emim]BF<sub>4</sub>)、3-丁基-1-甲基咪唑四氟化硼([Bmim]BF<sub>4</sub>)、3-丁基-1-甲基咪唑六氟化磷([Bmim]PF<sub>6</sub>)、

表2 TATB在100℃时于不同离子液体中的溶解度<sup>[52]</sup>Table 2 Solubility of TATB in different ionic liquids at 100 °C<sup>[52]</sup>

IL	R	X <sup>-</sup>	solubility / (g/100 g)
[Bmim]Cl	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	<0.5
[Emim]Cl	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	<0.5
[Allylmim]Cl	CH <sub>2</sub> =CH	Cl <sup>-</sup>	<0.5
[Meomim]Cl	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	<0.5
[Bmim]HSO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	<0.5
[Emim]NO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<0.5
[Emim]OAc	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	11

Scheme 3 Schematic of  $\sigma$ -complex formation from TATB<sup>[52]</sup>

3-己基-1-甲基咪唑氯化物([Bmim]Cl)和3-丁基-1-甲基咪唑氯化物([Emim]Cl)五种离子液体对TATB的溶解研究,分析了离子液体的不同阴离子、阳离子对TATB溶解性能的影响,通过初步的溶剂筛选发现TATB不能溶解于前三种离子液体,而在[Bmim]Cl中

的溶解度最大,在100℃时溶解度为0.5 g/100 g,温度升高至145℃时,溶解度达到0.85 g/100 g,但是并未提出明确的溶解机理,只是推测可能涉及Cl<sup>-</sup>与TATB分子中氨基形成氢键,破坏了TATB的氢键网络从而溶解TATB。

齐秀芳<sup>[55]</sup>等考察了不同离子液体与DMSO复合溶剂对TATB溶解性的影响,离子液体阳离子主要包括三乙胺类、吡啶类和甲基咪唑类,阴离子包括Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>和CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>,具体的离子液体与DMSO的复合溶剂对TATB的溶解性如表3所示,结果显示当m(丁磺酸甲基咪唑乙酸盐):m(DMSO)为1:4时,该复合溶剂对TATB具有最好的溶解能力,溶解度达0.630 g/100 g。

表3 TATB在不同离子液体-DMSO复合溶剂中的溶解度<sup>[55]</sup>Table 3 Solubility of TATB in different ionic liquid-DMSO co-solvents<sup>[55]</sup>

ionic liquid-DMSO co-solvents	m(ionic liquid):m(DMSO)	T / °C	t / min	solubility / (g/100 g)
methylimidazole butanesulfonate trifluoroacetate-DMSO	1:6	100	120	0.429
butanesulfonic acid pyridine trifluoroacetate-DMSO	1:6	115	10	0.214
1-methyl-3-butanesulfonic acid imidazole acetate -DMSO	1:4	110	90	0.630
butanesulfonic acid pyridine acetate-DMSO	1:4	110	120	0.430
butylmethylimidazole bromide-DMSO	1:6	110	110	0.164
butyl triethyl quaternary ammonium nitrate-DMSO	1:4	110	260	0.248

朱海翔等<sup>[56]</sup>则重点研究了TATB在[Emim]OAc中的溶解度,其阴离子也为CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>,研究发现,70℃时,TATB在[Emim]OAc中的溶解度为3.24 g/100 g,当温度升高到90℃时,溶解度则上升至6.01 g/100 g;同时朱海翔等<sup>[57]</sup>研究了TATB在[Emim]OAc与DMSO混合体系中的溶解度(表4),研究发现当离子液体与DMSO的质量比为3:7,温度为90℃时,TATB的溶解度最大,达到9.8 g/100 g,在该体系进行重结晶,将原料的纯度由88.431%提高到98.104%。Hoffman<sup>[58]</sup>等同样利用[Emim]OAc对TATB进行溶解,溶解度达

9~10 g/100 g,同时提出高于60℃延长加热时间会伴随副反应,将影响所得晶体密度和质量。同样,陈云阁<sup>[59]</sup>等也研究了离子液体[Emim]OAc与DMSO复合溶剂对TATB的溶解性,研究同样发现当[Emim]OAc与DMSO的质量比为3:7时,溶解度最大,约10 g/100 g。

Fan<sup>[60]</sup>等研究了TATB在离子液体1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐中在110℃时的溶解性,溶解度为2.38 g/100 g,基于此制备了平均粒径为1.48 μm的TATB颗粒。

Maiti<sup>[61]</sup>等利用量子化学溶剂化模型(COS-

MO-RS)分别筛选了对TATB溶解度最大的阴离子和阳离子,首先保持1,3-二甲基咪唑阳离子(MeMim<sup>+</sup>)不变,在PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>和F<sup>-</sup>七种阴离子中确认F<sup>-</sup>对TATB溶解性能最佳,溶解度是相同条件下在DMSO中的200倍,其原因是F<sup>-</sup>半径比Cl<sup>-</sup>小,电负性更大,是一个比Cl<sup>-</sup>更好的氢键受体;选定F<sup>-</sup>不变,在1-乙基-3-甲基咪唑(EMim<sup>+</sup>)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑(EdiMim<sup>+</sup>)、MeMim<sup>+</sup>、胍(G<sup>+</sup>)、甲基四甲基尿苷(MTI<sup>+</sup>)、四甲基铵(TMA<sup>+</sup>)和六甲基胍(HMG<sup>+</sup>)七种阳离子中确认甲基配体溶解度最大,即阳离子官能团越小,溶解度越大,详细结果如图3所示。之后, Mallik<sup>[62]</sup>等采用第一性原理分子动力学(FPMD)方法研究TATB在水合四甲基氟化铵中的溶解机制,高溶解度的原因在于两个氨基的N、H原子和两个F<sup>-</sup>形成共享质子的配合物。

表4 [Emim]OAc与DMSO的质量比对TATB溶解度的影响<sup>[57]</sup>

Table 4 Effect of mass ratio of [Emim]OAc and DMSO on the solubility of TATB<sup>[57]</sup>

$m([\text{Emim}]\text{OAc})$ : $m(\text{DMSO})$	solubility /(g/100 g)	$m([\text{Emim}]\text{OAc})$ : $m(\text{DMSO})$	solubility /(g/100 g)
0:10	$1.80 \times 10^{-3}$	4:6	8.4
1:9	0.1	6:4	8.6
2:8	8.0	8:2	8.1
3:7	9.8	10:0	6.0

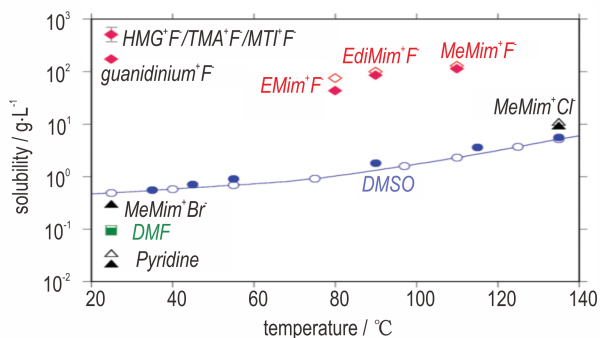


图3 TATB在各种溶剂(包括离子液体)中实验(空心符号)和计算(实心符号)溶解度的比较<sup>[61]</sup>

Fig. 3 Comparison of experimental (open symbols) and computed (filled symbols) solubilities of TATB in various solvents, including ionic liquids<sup>[61]</sup>

综上所述,不同离子液体对TATB的溶解度不同,且并非所有离子液体均对TATB具有好的溶解性,就目前研究结果显示,阴离子为F<sup>-</sup>和CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>,阳离子官能团越小的离子液体对TATB的溶解性越好。与常

规有机溶剂、强酸、强碱相比,离子液体具有一定的优势,它比常规溶剂的溶解性更好,拆分TATB的氢键网络更有效,比强酸、强碱的溶解过程更为温和、更加绿色安全。但是研究样本仍较少,还不能得到更为统一的溶解规律,并且,TATB在不同离子液体中具体的溶解机制尚不明确,也存在局限性,一是价格昂贵(如[Emim]OAc约80元/g,而浓硫酸仅为0.02元/g);二是制备过程复杂,分离困难,合成的离子液体可能包含杂质,三是最新的研究发现离子液体并非人们想象的那样绿色环保,也存在一定毒性,上述问题导致离子液体至今尚未被用于TATB溶解的工程应用。

## 5 总结与展望

TATB作为目前在诸多领域有着重要应用的单质炸药,对其进行品质控制与形貌调控有着重要意义,然而因其在常规溶剂中的溶解度极小以致很难得到大颗粒的TATB晶体,要突破TATB的应用瓶颈问题,有必要改善TATB溶解特性,提升其溶解度。与在常规溶剂中的溶解度相比,TATB在强酸、强碱和离子液体中的溶解度虽大幅提升,但仍存在一定的问题和局限性,其后续研究需克服上述缺点,主要包括以下三点:

(1)加强溶解机理研究,采用计算化学方法研究不同溶剂对TATB的溶解机理,在深刻理解并掌握溶解机理与规律的基础上,通过计算模拟对新型溶剂进行快速设计,可为新型溶剂的高效研制及TATB在溶剂中溶解机理提供理论指导,并为后续难溶性物质的可控溶解提供一种新的思路与方法。

(2)发展新型组合溶剂用于溶解难溶性强氢键材料是未来的趋势,这就要求新型溶剂不仅需要能高效拆分TATB的强氢键网络、促进其溶解,还应具有价格低廉、制备简单及绿色环保等优势,具备大规模工业化应用的潜力,从而为TATB的结构调控与性能优化提供更加绿色、安全、有效的新型溶剂。

(3)建立高通量的溶解研究方法,因为组合型溶剂体系数量众多,逐一试验必然效率低下,而建立高通量的溶解方法,可以缩短研究周期,降低研发成本,加快开发进度。

总之,TATB的溶解性研究仍需从多方面协同发展,不仅要求快速筛选设计出溶解性能优异的新型组合溶剂,更需从机理方面进行解释,以全面深入地认识问题,从而解决现有问题以拓展其后续应用,亦为难溶性材料的溶解研究提供一定的思路。

## 参考文献:

- [1] 董海山. 钝感弹药的由来及重要意义[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 321-322.  
DONG Hai-shan. The importance of the insensitive munitions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 321-322.
- [2] Boddu V M, Viswanath D S, Ghosh T K, et al. 2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations-a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 1-8.
- [3] Badgular D M, Talawar M B, Mahulikar P P. Review of promising insensitive energetic materials[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(4): 821-843.
- [4] Chua Z J, Gianopoulos C G, Zarychta B, et al. Inter- and intramolecular bonding in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene: an experimental and theoretical quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) analysis[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(10): 5200-5207.
- [5] He Z H, Chen J, Wu Q. Initial decomposition of condensed-phase 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under shock loading[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(15): 8227-8235.
- [6] Bu R P, Xiong Y, Wei X F, et al. Hydrogen bonding in CHON-containing energetic crystals: a review [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(10): 5981-5997.
- [7] Pagoria P. A comparison of the structure, synthesis, and properties of insensitive energetic compounds[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 452-469.
- [8] Sitzmann M E, Foti S C. Solubilities of explosives-dimethylformamide as general solvent for explosives[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1975, 20(1): 53-55.
- [9] Sitzmann M E, Foti S, Misener C C. Solubilities of high explosives-removal of high explosive fillers from munitions by chemical dissolution [R]. Lawrence Livermore National Laboratory NOLTR-73-186, 1973.
- [10] 王友兵, 王伯周, 叶志虎, 等. VNS法合成TATB[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 142-146.  
WANG You-bing, WANG Bo-zhou, YE Zhi-hu, et al. Synthesis of TATB by VNS method[J]. *Chinese Journal Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 142-146.
- [11] Nandi A K, Kasar S M, Thanigaivelan U, et al. Formation of the sensitive impurity 1,3,5-triamino-2-chloro-4,6-dinitrobenzene in pilot plant TATB production [J]. *Organic Process Research & Development*, 2012, 16(12): 2036-2042.
- [12] 李波涛, 董海山, 张锦云. TATB主要副产物的热性质[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 85-87.  
LI Bo-tao, DONG Hai-shan, ZHANG Jin-yun. Thermal properties of main by-products in TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(2): 85-87.
- [13] Bennett K C, Luscher D J. Effective thermoelasticity of polymer-bonded particle composites with imperfect interfaces and thermally expansive interphases [J]. *Journal of Elasticity*, 2019, 136: 55-85.
- [14] Thompson D G, Schwarz R B, Brown G W, et al. Time-evolution of TATB-based irreversible thermal expansion (ratchet growth) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(4): 558-565.
- [15] Qian W, Zhang C Y, Xiong Y, et al. Thermal expansion of explosive molecular crystals: anisotropy and molecular stacking [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11(1): 59-81.
- [16] 周筱雨, 杨雪梅, 韦兴文, 等. TATB基PBX界面热阻研究及导热系数预测[J]. 含能材料, 2017, 25(5): 422-427.  
ZHOU Xiao-yu, YANG Xue-mei, WEI Xing-wen, et al. The simulation of thermal conductivity coefficient of TATB-based PBX using the interface thermal resistance model [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 422-427.
- [17] Kroonblawd M P, Sewell T D. Anisotropic relaxation of idealized hot spots in crystalline 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(31): 17214-17223.
- [18] Tian Y, Wang H, Zhang C S, et al. Compressive behavior of TATB grains inside TATB-based PBX revealed by in-situ neutron diffraction [J]. *Chinese Physics Letters*, 2017, 34(6): 066101-066104.
- [19] 涂小珍, 沈明, 郑春, 等. 热老化及辐照对TATB基PBX热膨胀性能的影响[J]. 含能材料, 2016, 24(6): 614-617.  
TU Xiao-zhen, SHEN Ming, ZHENG Chun, et al. Effect of thermal aging and irradiation on thermal expansion property of TATB based PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 614-617.
- [20] Guerain M, Forzy A, Lecardeur A, et al. Structural defect evolution of TATB-based compounds induced by processing operations and thermal treatments [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 494-501.
- [21] Singh A, Kaur G, Sarkar C, et al. Investigations on chemical, thermal decomposition behavior, kinetics, reaction mechanism and thermodynamic properties of aged TATB [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2018, 15(2): 258-282.
- [22] 何冠松, 林聪妹, 刘佳辉, 等. TATB基PBX界面粘结改善研究进展[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 306-314.  
HE Guan-song, LIN Cong-mei, LIU Jia-hui, et al. Review on interfacial bonding improving of TATB-based PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 306-314.
- [23] 姜凯, 逢万亭, 周真龙, 等. 两种TATB的热膨胀研究[J]. 兵器装备工程学报, 2016, 37(6): 149-152.  
JIANG Kai, PANG Wan-ting, ZHOU Zhen-long, et al. Study on thermal expansion of two TATB [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2016, 37(6): 149-152.
- [24] Thompson D G, Woznick C S, DeLuca R. The volumetric coefficient of thermal expansion of PBX 9502 [R]. LA-UR-18-22138; 2018.
- [25] Yeager J D, Luscher D J, Vogel S C, et al. Neutron diffraction measurements and micromechanical modelling of temperature-dependent variations in TATB lattice parameters [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 514-525.
- [26] Thompson D G, Woznick C, DeLuca R. Thermal cycling and ratchet growth of TATB and PBX 9502 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(7): 850-857.
- [27] Li X Y, Qin F Y, Chen X Y, et al. Dissolution behavior of isolated and aggregated hematite particles revealed by in situ liquid cell transmission electron microscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2416-2425.

- [28] Foltz M F, Ornellas D L, 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.
- [29] Foltz M F, Maienschein J L, Green L G. 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.
- [30] Hoffman D M, Willey T M, Mitchell A R, et al. Comparison of New and Legacy TATBs [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2008, 26(3): 139–162.
- [31] Selig W. How to estimate the solubility of an insoluble compound 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) [R]. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCID-17412, 1977.
- [32] Talawar M B, Agarwal A P, Anniyappan M, et al. Method for preparation of fine TATB (2–5 μm) and its evaluation in plastic bonded explosive (PBX) formulations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3): 1848–1852.
- [33] 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. Influence of preparation conditions of submicron TATB on its particle size [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31 (1): 30–33.
- [34] Yang L, Ren X T, Li T C, et al. Preparation of ultrafine TATB and the technology for crystal morphology control [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30(2): 293–298.
- [35] Harris B W. Carbon-13 NMR analyses of TATB and related compounds in sulfuric acid [R]. Los Alamos Scientific Lab LA-7572, 1979.
- [36] Wang Y Q, Wang J, Huang H S, et al. Structure and formation mechanism of impurity in nano-TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24 (6): 604–608.
- [37] Nandi A K, Kasar S M, Thanigaivelan U, et al. Synthesis and characterization of ultrafine TATB [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25(4): 213–231.
- [38] 张光全. 离子液体在含能材料领域的应用进展 [J]. *含能材料*, 2012, 20(2): 240–247.  
ZHANG Guang-quan. Application progress of ionic liquid in energetic material [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 240–247.
- [39] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(18): 4974–4975.
- [40] Tomimatsu Y, Suetsugu H, Yoshimura Y, et al. The solubility of cellulose in binary mixtures of ionic liquids and dimethyl sulfoxide: influence of the anion [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 279: 120–126.
- [41] Kasprzak D, Krystkowiak E, Stępnik I, et al. Dissolution of cellulose in novel carboxylate-based ionic liquids and dimethyl sulfoxide mixed solvents [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 113: 89–97.
- [42] Kostag M, Seoud O A E. Dependence of cellulose dissolution in quaternary ammonium-based ionic liquids/DMSO on the molecular structure of the electrolyte [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 205: 524–532.
- [43] Brehm M, Pulst M, Kressler J, et al. Triazolium-based ionic liquids: a novel class of cellulose solvents [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123(18): 3994–4003.
- [44] Ferreira D C, Oliveira M L, Bioni T A, et al. Binary mixtures of ionic liquids-DMSO as solvents for the dissolution and derivatization of cellulose: effects of alkyl and alkoxy side chains [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 212: 206–214.
- [45] Abe M, Kuroda K, Sato D, et al. Effects of polarity, hydrophobicity, and density of ionic liquids on cellulose solubility [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(48): 32276–32282.
- [46] Gupta K M, Jiang J W. Cellulose dissolution and regeneration in ionic liquids: a computational perspective [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 121: 180–189.
- [47] Lu B L, Xu A R, Wang J J. Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(3): 1326–1335.
- [48] Minnick D L, Flores R A, DeStefano M R, et al. Cellulose solubility in ionic liquid mixtures: temperature, cosolvent, and antisolvent effects [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(32): 7906–7919.
- [49] Hinner L P, Wissner J L, Hauer B. Efficient cellulose dissolution in a tertiary [EHEMIM]-[EMIM] OAc-water system [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 281: 236–242.
- [50] Lee Y J, Lee S J, Jeong S W. Structure and mechanical properties of regenerated cellulose fibers wet-spun from ionic liquid/cosolvent systems [J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20 (3): 501–511.
- [51] Paiva T, Echeverria C, Godinho M H, et al. On the influence of imidazolium ionic liquids on cellulose derived polymers [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 114: 353–360.
- [52] Zheng B Q, Harris C, Bhatia S R, et al. Dissolution capacity and rheology of cellulose in ionic liquids composed of imidazolium cation and phosphate anions [J]. *Polymers Advanced Technologies*, 2019, 30(7): 1751–1758.
- [53] Han T Y J, Pagoria P F, Gash A E, 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(1): 50–56.
- [54] 孟晖, 杨凤敏, 李清霞, 等. 利用离子液体精制 TATB 的研究 [J]. *含能材料*, 2009, 17(6): 753–754.  
MENG Zi-hui, YANG Feng-min, LI Qing-xia, et al. Recrystallization of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene in ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 753–754.
- [55] 齐秀芳, 李天涛, 程广斌, 等. TATB 在离子液体-DMSO 复合溶剂体系中的溶解性实验研究 [J]. *化学试剂*, 2013, 35 (3): 249–251.  
QI Xiu-fang, LI Tian-tao, CHENG Guang-bin, et al. The study on the solubility of TATB in ionic liquid-DMSO system [J]. *Chemical Reagents*, 2013, 35(3): 249–251.
- [56] Zhu H X, Li J S, Xu R, et al. An environmental friendly approach for the synthesis of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and its dissolubility to 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2012, 165: 173–176.
- [57] 朱海翔, 李金山, 徐容, 等. TATB 在 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐/二甲亚砜混合溶剂中的溶解度及结晶 [J]. *火炸药学报*, 2012, 35



- (2): 19–22.  
 ZHU Hai-xiang, LI Jin-shan, XU Rong, et al. Solubility and crystallization of TATB in the mixed solvent of methylimidazolium acetate/dimethyl sulfoxide [J]. *Chinese Journal Explosives & Propellants*, 2012, 35(2): 19–22.
- [58] Hoffman D M, Fontes A T. Density distributions in TATB prepared by various methods [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(1): 15–23.
- [59] 陈云阁,刘英,王晶禹,等. 紫外光谱法应用于TATB基炸药中TATB含量的测量[J]. *火工品*, 2014(6): 47–50.  
 CHEN Yun-ge, LIU Ying, WANG Jing-yu, et al. Application of ultraviolet spectroscopy to the measurement of TATB content in TATB based explosives [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2014(6): 47–50.
- [60] Fan H Y, Bian K F, Rosenberg D, et al. Method for the preparation of uniform triaminotrinitrobenzene microparticles: US 20190039967 A1[P]. 2019.
- [61] Maiti A, Pagoria P F, Gash A E, et al. Solvent screening for a hard-to-dissolve molecular crystal [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(33): 5050–5056.
- [62] Mallik B S, Kuo I F W, Fried L E, et al. Understanding the solubility of triamino-trinitrobenzene in hydrous tetramethylammonium fluoride: a first principles molecular dynamics simulation study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(14): 4884–4890.

## Review on the Dissolution Characteristics of TATB in Different Solvents

JIA Jian-hui, CHEN Jian-bo, LIU Yu

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) has good detonation energy and excellent safety performance, which is the only single explosive meeting the insensitive high energy explosive (IHE) standard. However, TATB has strong intramolecular and intermolecular hydrogen bonding, which makes it difficult to dissolve in common solvents. While improving the solubility of TATB is not only an important prerequisite for product refining, quality control and shape control, but also an important way to reduce the production cost and environmental pollution. Therefore, improving the solubility of TATB is an important basis for engineering application. The research progress of dissolution characteristics of TATB in different solvents are reviewed, including common solvents (e.g. dimethyl sulfoxide), strong acids and bases (e.g. concentrated sulfuric acid, sodium hydroxide solution), and ionic liquids (e.g. 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate), et al. The existing advantages and disadvantages of the current solvent systems in dissolving TATB are analyzed. The dissolving solvents and methods of the future are also anticipated, for instance, developing new combination solvents to improve solubility, and studying the dissolution mechanism by using computational chemistry method.

**Key words:** 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB); solubility; solvent dissolution; ionic liquid; research progress

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020007

(责编: 王艳秀)