

文章编号: 1006-9941(2024)07-0745-09

基于绿色低共熔溶剂 CS-1 的 TATB 新型纯化方法与机理

左依文¹, 陈建波², 刘晓峰², 刘渝², 索志荣¹

(1. 西南科技大学材料与化学学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 62199)

摘要: 为了解决 TATB 因溶解性差不适用于常规纯化方法的问题, 采用反萃取技术, 选用对 TATB 具有良好溶解性的新型绿色低共熔溶剂(CS-1), 以水为反萃取剂, 进行了 TATB 的纯化; 对比了该法与其它纯化方法的不同, 系统优化了该法中反萃取剂加入量、洗涤次数及干燥方式等条件对 TATB 的纯化影响, 构建了纯度为(99.7±0.2)%, 回收率为 92.5% 的 TATB 高效分离与绿色纯化方法。研究同时采用光谱过程监测和理论计算模拟, 基于 CS-1 溶剂的 TATB 纯化动力学, 探讨了基于氢键竞争和络合物解离的 TATB 纯化机制。

关键词: 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯; CS-1 溶剂; 反萃取技术; 纯化机制

中图分类号: TJ55; O657

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024046

0 引言

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)同时具备高的能量(爆速 $D: 7606 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)、低的感度(撞击感度 $H_{50}: 490 \text{ cm}$, $T_d > 350 \text{ }^\circ\text{C}$), 是当前唯一满足钝感高能炸药标准(IHE)的单质炸药^[1-2]。TATB 极其优异的安全性能, 使其在武器弹药中有着重要的应用价值^[3]。而 TATB 炸药的纯度不仅关系到 TATB 单质炸药的品质, 也在一定程度上影响着 TATB 配方炸药的使用性能。因此, 发展针对 TATB 的精制纯化方法对于提升 TATB 炸药的质量与品质至关重要。

自 TATB 在 20 世纪 60 年代被美国研究人员首先用作钝感高能炸药后, 国内外科研人员围绕 TATB 的精制纯化开展了大量的研究工作。溶剂中先溶解再析出是 TATB 精制纯化的主要方法。然而, TATB 分子中

氨基与硝基交替排布形成了强的氢键作用和致密的氢键网络^[4-5], 这严重抑制了 TATB 在传统有机溶剂中的溶解性^[6], TATB 在号称“万能溶剂”的二甲基亚砜(DMSO)中溶解度也仅为 $0.007 \text{ g}\cdot(100 \text{ g})^{-1}$ ^[7]。TATB 差的溶解性使其精制纯化面临不少挑战^[8]。

为了解决 TATB 的精制纯化难题, 研究者先后尝试了多种类型的溶剂体系。美国能源部 Schaffer^[9]以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 使用 315 L 的 DMF 加热 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 仅能对 15 g 的 TATB 进行重结晶纯化, 且还需用 80 L 丙酮进行洗涤。基于 DMF 这种常规溶剂的精制纯化方法不仅会导致严重的溶剂浪费、较大的环保压力, 还存在很高的安全风险。后续研究发现浓硫酸对 TATB 也具有较高的溶解性^[10-11], 并以浓硫酸作为溶剂进行 TATB 的精制纯化^[12]。然而, 浓硫酸具有强氧化性、强腐蚀性, 在纯化过程易导致 TATB 分子发生降解^[13], 不能有效提升其纯度(纯度约为 96%)。近年来, 更加绿色环保的离子液体引起了研究人员的关注, 并尝试使用离子液体精制纯化 TATB^[14]。然而, 离子液体在室温下对 TATB 的溶解性较差($\leq 0.5\%$), 需要加热至 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上才有助于 TATB 的纯化研究^[15-16], 但高温加热容易导致 TATB 分解、纯度下降。另外, 离子液体的黏度较大、成本较高, 限制了离子液体在 TATB 精制纯化方面的广泛应用。因此, 亟需发展更加温和、高效、绿色的精制纯化方法用

收稿日期: 2024-02-01; 修回日期: 2024-03-14

网络出版日期: 2024-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(22275176), 中物院创新发展基金(CX20210028)

作者简介: 左依文(1999-), 女, 主要从事含能材料分析研究。e-mail: 1990967662@qq.com

通信联系人: 索志荣(1973-), 男, 教授, 主要从事含能材料的合成、标准化、性能调控以及应用研究。e-mail: suozhirong@163.com

陈建波(1985-), 男, 高级工程师, 主要从事含能材料分析检测与绿色化学研究。e-mail: chenjianbo@caep.cn

引用本文: 左依文, 陈建波, 刘晓峰, 等. 基于绿色低共熔溶剂 CS-1 的 TATB 新型纯化方法与机理[J]. 含能材料, 2024, 32(7):745-753.

ZUO Yi-wen, CHEN Jian-bo, LIU Xiao-feng, et al. The Method and Mechanism of TATB Purification Based on Green Solvent[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(7):745-753.

于提升TATB的纯度与品质。

本课题组长期从事TATB的新型溶剂开发研究,并成功研发了对TATB具有良好溶解性能的新型溶剂(CS-1),该溶剂对TATB具有溶解性高(25 °C时溶解度 $3.43 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)、黏度低($\leq 0.02 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)、成本低、绿色环保等优势^[17]。为解决TATB的精制纯化难题,本研究将利用CS-1作为TATB的溶解溶剂,开展基于CS-1/水溶液体系的反萃取法的TATB精制纯化研究,考察了纯化过程相关参量对TATB纯度的影响,表征了TATB的纯度变化与杂质产物,并研究了TATB的纯化动力学与纯化机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB),纯度97.2%,自制;TATB标准物质,西安近代化学研究所;CS-1溶剂,参考文献[17]自制;乙酰胺,分析纯(99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丁基氟化铵,纯度98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二甲亚砜,色谱级,成都市科隆化学品有限公司;超纯水,德国MERCK公司Millipore-Q系统。

仪器:分析天平(XPE26),梅特勒-托利多中国上海有限公司;磁力加热搅拌器(IKA RCT),德国IKA公司;高速离心机(Z306),德国Hermle公司;真空冷冻干燥机(FREEZONE 4.5LITER),美国Labconco公司;真空烘箱(VD23),德国Binder公司;X射线粉末衍射仪(D8 Advance),德国Bruker公司;傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700),美国Thermo Fisher Scientific公司;同步热分析仪(STA 449C),德国NETZSCH公司;超纯水机(Millipore-Q系统),德国MERCK公司;高效液相色谱仪(LC 20A),日本岛津公司;蠕动泵(LEAD-2),保定兰格恒流泵有限公司;紫外可见近红外分光光度计(carry 5000),安捷伦科技有限公司;超高效液相-高分辨质谱联用(Ultimate 3000-Q Exactive Plus),美国Thermo Fisher Scientific公司;离子色谱仪(Metrohm 883),瑞士Metrohm公司;等离子发射光谱仪(Optima 8000),美国PerkinElmer股份有限公司。

1.2 CS-1溶剂的制备

根据参考文献[17]制备CS-1溶剂。将丁基氟化铵和乙酰胺按照摩尔比2.5:1分别加入到500 mL烧杯中,加热90 °C并搅拌混合,30 min后形成透明溶

液,冷却至室温后得到透明液体即为CS-1溶剂,倒入500 mL玻璃瓶中密封保存,于阴凉干燥处常温存放,用于后续的TATB纯化实验。

1.3 TATB精制纯化试验

(1)不同纯化方法试验:称取0.33 g的TATB于10 mL的CS-1溶剂中,充分搅拌,使其完全溶解,采用溶剂-非溶剂法对TATB进行纯化,具体过程:将上述溶液缓慢滴加至超纯水中,待沉淀充分析出后,经过滤、洗涤、干燥后得到纯化的TATB。此外,还采用反萃取法进行TATB的纯化实验,具体过程:待TATB溶于CS-1溶剂后,将超纯水缓慢加入上述溶剂中,待沉淀充分析出后,经过滤、洗涤、干燥后得到纯化的TATB。

(2)纯化条件的优化研究:在确定纯化方法的基础上,进一步对纯化条件进行了优化,重点考察了超纯水滴加量、超纯水滴加速度、洗涤次数、TATB干燥方式等参数对TATB纯度的影响,相关参数如表1所示。具体过程:向溶有TATB的CS-1溶液中加入1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mL的超纯水,使含水量分别为10%, 15%, 20%, 25%, 30%,考察超纯水的用量对TATB纯化产物的纯度及回收率的影响;接着,优化超纯水用量的基础上,考察超纯水的不同加入速率(如1.0, 1.25, 1.50, 3.0, 6.0 mL·min⁻¹)对TATB纯化产物的纯度及回收率的影响,以获得最优的滴加速度;另外,还考察洗涤次数对TATB纯化的影响,将TATB沉淀收集于含有10 mL超纯水的离心管中先经超声分散洗涤,再经高速离心后倒掉上层清液以除去残留溶剂,重复上述操作10次以实现多次洗涤;最后,考察TATB纯化产物的干燥方式,主要考察了烘箱加热(温度:80 °C,时间:4 h)、冷冻干燥(温度:-84 °C,时间:24 h)、冷冻干燥和烘箱加热相结合的三种不同干燥方式对TATB纯度及回收率的影响。

(3)TATB纯度分析测试:为了分析TATB产物的

表1 纯化实验及参数

Table 1 Parameters of purification experiments

experiments	water content / %	dropping rate / mL·min ⁻¹	washing time	drying method
	10	1.0	1	heating drying
	15	1.25	2	
experiment parameters	20	1.5	4	freeze drying
	25	3.0	6	freeze drying and heating drying
	30	6.0	8	
	—	—	10	

纯度变化,以 TATB 标准物质为参比,采用高效液相色谱法(HPLC)的外标法对 TATB 纯化产物的纯度进行分析。具体过程为:称取不同质量的 TATB 标准物质(分别为 (3.6 ± 0.1) mg、 (4.1 ± 0.1) mg、 (4.6 ± 0.1) mg)于 100 mL 不同容量瓶,用于建立 TATB 纯度分析的标准工作曲线;再称取 TATB 样品 4.0~4.5 mg 于 100 mL 容量瓶,用于待测样品的纯度测试;往上述容量瓶加入 100 mL DMSO,经超声振荡至完全溶解,静置至室温后完成定容,经 0.45 μm 的滤膜过滤后进 HPLC 分析。色谱分析条件为:色谱柱为 ZORBAX SB-phenyl ($5\ \mu\text{m}$, $4.6\times 250\ \text{mm}$);柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;进样体积:5.0 μL ;流速:1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;检测波长:354 nm;流动相为乙腈:水=60:40($v:v$),色谱分离时间 8 min,色谱峰保留时间为 4.569 min。采用外标法对 TATB 的纯度进行计算,以 TATB 标准物质的质量为横坐标,HPLC 峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,TATB 样品的纯度由公式(1)计算可得

$$c = \frac{m_i}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c 为 TATB 样品的纯度,%; m_i 为由标准曲线计算所得样品中 TATB 的质量,mg; m 为称取 TATB 样品的质量,mg。

(4) TATB 纯化产物的表征:为了分析 TATB 的结构变化情况,对 TATB 原料和产物进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和粉末 X 射线衍射(P-XRD)表征。FT-IR 的条件为:分辨率 4.0 cm^{-1} ,采集范围为 400~4000 cm^{-1} 。P-XRD 具体条件为:用 Cu $K\alpha$ 为辐射源,在电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 2θ 范围为 $10^{\circ}\sim 50^{\circ}$,以 0.02 $^{\circ}$ 的步长和 0.1 s 扫描速度,对样品进行扫描。同时,为了对比 TATB 纯化前后的热性能变化,采用差示扫描量热(DSC)对 TATB 样品进行测定,具体条件为:在流速为 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 氛围下,在 50~500 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内以 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率对样品进行热分析。

(5) TATB 杂质分析实验:为了考察 TATB 纯化过程中硫酸根、硝酸根、卤素等无机阴离子杂质的含量变化,采用离子色谱法(IC)对 TATB 纯化产物进行分析。测试条件:色谱柱为 Metrosep A Supp 7-250/4.0,流动相为 4.7 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液,流速为 0.7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样体积为 20 μL 。

采用等离子体光谱法(ICP)分析 TATB 纯化过程中钠、钾、钙、铁等金属杂质含量的变化。测试条件:等离子体的流量为 15 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,辅助流量为 0.5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,

雾化器流量为 0.8 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,射频功率为 1300 W。

为了表征 TATB 纯化后残留溶剂及其他有机物的含量,基于超高效液相色谱-高分辨质谱联用技术(UPLC-HRMS)对 TATB 纯化产物进行了测定。测试条件:大气压化学电离源(APCI),对正负离子同时进行扫描,毛细管温度为 320 $^{\circ}\text{C}$,气体加热温度为 350 $^{\circ}\text{C}$,鞘气和辅助气均为高纯氮气,流速分别为 30 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 8 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

为获得 TATB 中残留水分以及各类挥发物的含量,根据 GJB-772.A 1997 方法 102.1,对 TATB 进行测定。测试条件:取 10 g TATB 于油浴烘箱中在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下烘 4.0 h,称量试验前后的重量变化,计算得到水分与挥发分的含量。

1.4 纯化过程光谱分析与理论计算

称取 0.5350 g TATB,加入 20 mL 的 CS-1 溶液,充分搅拌后使其完全溶解。将超纯水以 1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度滴加至 TATB 溶液中,从 0 s 开始每 10 s 监测溶液中 TATB 的浓度变化,采用紫外光谱分析监测 TATB 的紫外光谱及最大吸收峰变化,直至 200 s 完成纯化实验。

针对 TATB 纯化过程理论计算,采用 Gaussian09 软件包在 M062X/6-311++G(d,p) 水平下对 TATB 与溶剂的络合物结构进行优化,频率计算确认优化后结构无虚频。基于优化后络合物结构,利用 PSI4 软件在 SAPT2+/aug-cc-pVDZ 水平下计算 CS-1 溶剂与 TATB、 H_2O 之间的相互结合能^[18-19]。

2 结果与讨论

2.1 TATB 纯化方法考察

TATB 纯化需要历经先溶剂溶解-再重结晶析出的过程,而不同的重结晶纯化方法对 TATB 纯化效果具有较大影响。为此,本研究以 CS-1 作为溶剂,对比考察了不同的重结晶析出方法对 TATB 纯化效果的影响。首先,采用传统的溶剂-非溶剂法对 TATB 进行纯化,具体过程如下图 1a 所示。先将 TATB 溶于 CS-1 溶剂后,再将其逐滴喷射至大量的超纯水中,收集析出的不溶物并经洗涤、烘干后进行纯度分析。经上述纯化后,TATB 纯度从 97.2% 增至 97.6%,纯度仅提升了 0.4%,纯化效果并不明显。前期研究发现溶剂-非溶剂法是将 TATB 溶液快速喷射至大量水中,这导致 TATB 快速析出的同时会夹带其他物质形成共沉淀,进而影响了 TATB 的纯化效果^[17]。

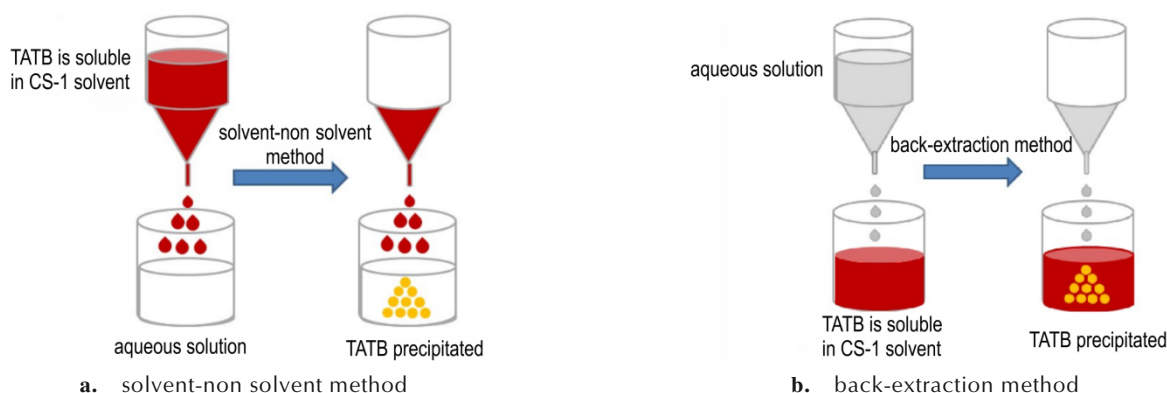


图1 两种纯化方法的示意图

Fig.1 Process of two purification methods

进一步研究发现,CS-1溶剂对TATB的溶解性易受超纯水的影响,加入少量超纯水即可大幅降低TATB的溶解度却不影响其他物质的溶解度,进而实现TATB与其他物质的有效分离。基于这一特征,本研究提出了基于反萃取法的新型TATB纯化方法,具体如图1b所示。待TATB溶于CS-1溶剂后,再将超纯水缓慢滴加至溶液中,TATB的溶解度大幅降低并析出,而其他物质仍留在CS-1溶剂中,通过反向萃取杂质、析出TATB来实现TATB与杂质的高效分离,再收集TATB沉淀物并经洗涤、干燥后可得到TATB纯化产物。通过纯度分析发现,通过反萃取法纯化后TATB的纯度从97.2%提升至97.9%,纯化效果明显好于传统的溶剂-非溶剂法。可见,基于CS-1溶剂的反萃取法对TATB具有更好的纯化效果,为TATB后续的精制纯化优化奠定了基础。

2.2 不同纯化条件的优化

2.2.1 超纯水滴加量对纯度的影响

基于反萃取法对TATB的纯化,超纯水的滴加量对TATB析出过程有重要影响,进而影响TATB纯化产

物的纯度与回收率。为此,研究了超纯水作为反萃取剂的用量对TATB纯化过程的影响。如图2a所示,随着超纯水滴加量的增加,TATB的回收率也随之增加,但纯度先增加后降低。当滴加量为1.5 mL时,CS-1溶剂中含水量达15%,此时TATB纯化产物的纯度最高(为98.0%),回收率为95.3%。这主要是因为超纯水滴加量较少时,反萃取过程中TATB沉淀析出不充分,导致TATB纯化回收率较低。当超纯水滴加量较多时,会降低其他物质的溶解度并减弱杂质的萃取效果,使少量杂质随TATB一起析出,从而降低TATB的纯度。当超纯水滴加量为1.5 mL时,TATB兼具高回收率与高纯度,因此,选择1.5 mL作为TATB纯化过程中超纯水的最佳用量。

2.2.2 超纯水滴加速率对纯度的影响

超纯水作为TATB纯化过程中的一个重要因素,其滴加速率会对TATB的纯度造成一定影响。为此,考察了超纯水的滴加速率对TATB纯度的影响。如图2b所示,随着滴加速率加快,TATB的纯度和回收率均随之先增加后降低。当滴加速率为1.5 mL·min⁻¹

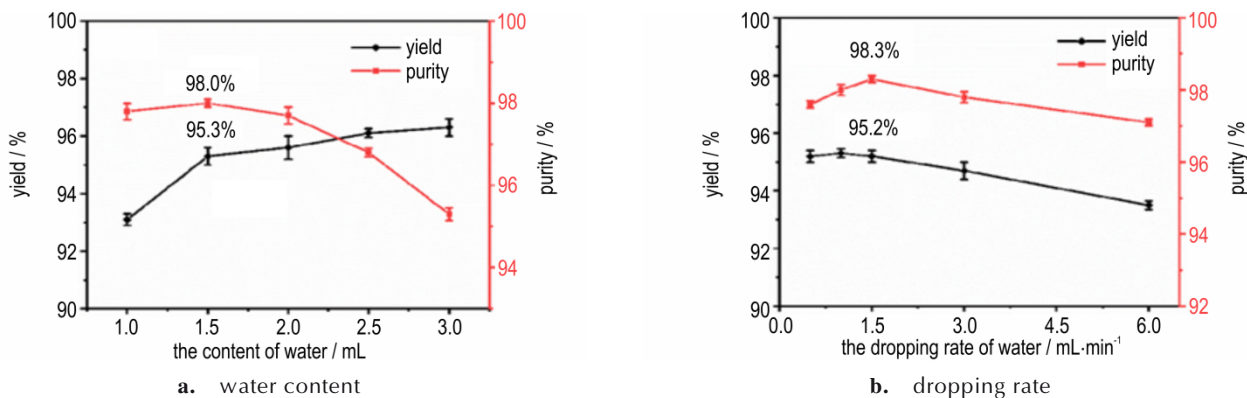


图2 超纯水滴加量和滴加速率对TATB回收率和纯度的影响

Fig.2 Effect of water content and dropping rate on the yield and purity of TATB

时, TATB 的纯度和回收率最高, 分别为 98.3% 和 95.2%。这是因为滴加速率快, 会导致 TATB 析出速率过快, 对其他杂质的反萃取效果减弱, 进而导致 CS-1 溶剂以及其他杂质被夹带在 TATB 中形成共沉淀, 影响 TATB 的纯化效果。此外, 过快的滴加速率还会导致部分 TATB 不能及时析出, 降低 TATB 的回收率。因此, 选择 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 作为 TATB 纯化过程中超纯水的最佳滴加速率。

2.2.3 洗涤次数对纯度的影响

CS-1 溶剂具有易溶于水的特性, 因此在 TATB 析出过程中残留的 CS-1 溶剂可采用超纯水洗涤去除, 以此来提高 TATB 的纯度。鉴于 TATB 纯化过程的洗涤次数关系到 TATB 的纯度和回收率, 因此研究了洗涤次数对 TATB 纯度和回收率的影响。如图 3 所示, TATB 的纯度随着洗涤次数的增加而增加, 但其回收率呈现降低趋势。当洗涤 6 次时, TATB 的纯度达 99.2%, 回收率为 94.7%。继续增加洗涤次数, TATB 纯度未见明显提高。这表明经过 6 次洗涤后, TATB 中残留 CS-1 溶剂已被充分去除。因此, 选择洗涤 6 次作为 TATB 纯化过程的最佳洗涤次数。

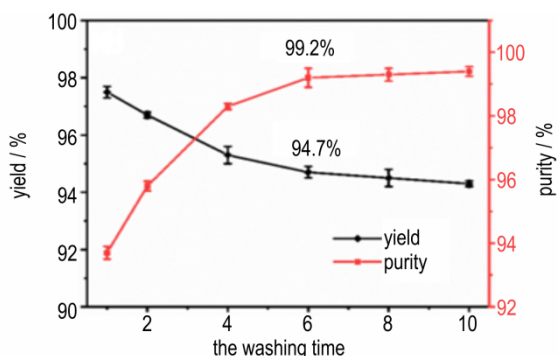


图 3 超纯水洗涤次数对 TATB 回收率和纯度的影响

Fig.3 Effect of the washing times on the yield and purity of TATB

2.2.4 TATB 干燥方法对纯度的影响

TATB 经超纯水洗涤后含有大量水分, 需要干燥处理以除去残留水分提高 TATB 纯度。目前, 主要有两种干燥除水方法, 一是烘箱干燥, 二是冷冻干燥。为此, 考察了单独烘箱干燥、单独冷冻干燥、冷冻干燥和烘箱干燥相结合的三种方法对 TATB 纯度的影响。如图 4 所示, 采用冷冻干燥和烘箱干燥相结合的方法得到的 TATB 纯度最高, 为 99.7%, 回收率为 92.5%。分析发现, 烘箱干燥主要通过热传导除水, 虽可除去 TATB 表面的大部分水分, 但对其内部残留水分的去除效果不佳。冷冻干燥是基于超低温下

水直接升华的原理, TATB 颗粒内部的水分也能有效去除。通过冷冻干燥和烘箱干燥相结合的方式进行除水, TATB 颗粒内外残留水分均可以有效去除, 进而获得高纯度的 TATB 产物。因此, 选择冷冻干燥与烘箱干燥相结合的方法作为 TATB 纯化的最佳除水方法。

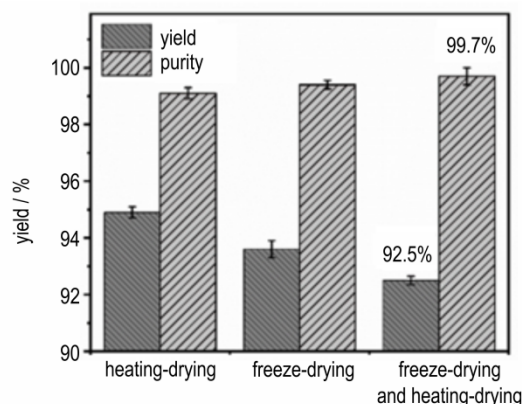


图 4 干燥方式对 TATB 回收率和纯度的影响

Fig.4 Effect of different drying methods on the yield and purity of TATB

2.2.5 不同纯化方法对比

在上述优化条件下, 采用反萃取法对 TATB 进行纯化, 得到的 TATB 纯度为 $(99.7 \pm 0.2)\%$, 回收率为 92.5%, 达到 TATB 标准物质的纯度要求 (纯度 $\geq 99.5\%$), 并将该方法与其他已报道的传统溶剂法、浓硫酸法、离子液体法等进行了比较, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 本方法溶剂用量为传统溶剂法的 10%, 洗涤过程用超纯水代替丙酮, 更加绿色环保。另外, 室温纯化代替高温加热纯化, 安全风险和能耗均降低, 操作更为简便。总之, 本研究成功构建了基于 CS-1 溶剂的反萃取法用于 TATB 的纯化, 具有操作简便、绿色环保、效率高、纯度高优势, 可广泛用于高纯度 TATB 的制备研究。

2.3 产物杂质分析

根据 TATB 纯化产物的纯度可知, TATB 仍有 0.3% 的杂质。为此, 进一步对 TATB 纯化产物的杂质类型及含量进行了分析。TATB 纯化产物中可能的杂质主要有无机杂质、金属杂质、有机杂质、残留溶剂及水分等。首先, 采用 IC 对可能涉及的硫酸根 (SO_4^{2-})、硝酸根 (NO_3^-)、亚硝酸根 (NO_2^-) 及氯离子 (Cl^-) 等进行了分析。如图 5a 所示, 离子色谱的分析结果表明 TATB 产物中存在少量的 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 其含量分别为 0.015% 和 0.013%, 这些杂质可能源于 TATB 的合成

表2 本方法与传统方法对TATB纯化的效果对比

Table 2 Comparison of this method and traditional methods for the purification of TATB

solvent type	solvent dosage / mL·g ⁻¹	washing solvent type	purification temperature / °C	purity of TATB / %	Ref.
DMSO	147	—	145	99.5	[8]
DMF	347	acetone	145	99.98	[9]
H ₂ SO ₄	20	water	25	~99.6	[10]
[Bmim]Cl	108	acetone and water	145	—	[14]
[Emim] Ac	162	water	90	—	[16]
DMSO-EMImOAc	40	water and MeOH	50	—	[15]
CS-1	30.4	water	25	99.7±0.2	this work

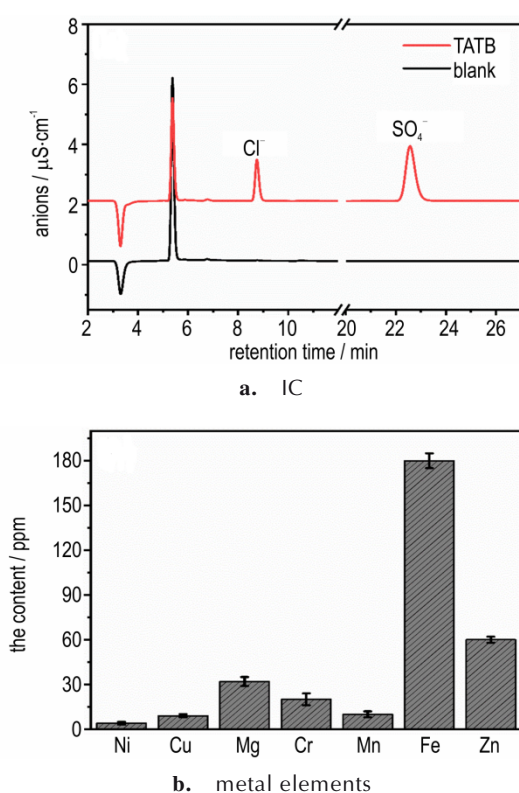


图5 TATB产物的杂质分析

Fig.5 Analysis of impurities of TATB product

过程。同时,采用ICP对TATB纯化产物中锌(Zn)、铁(Fe)、锰(Mn)、铬(Cr)、镁(Mg)、铜(Cu)、镍(Ni)等金属杂质进行了分析,结果如图5b所示。结果显示铁的含量相对较高(0.018%),其次是锌元素(0.006%),而其他金属杂质含量则较低。此外,基于UPLC-HRMS分析了TATB纯化产物中CS-1溶剂残留情况以及其他有机杂质的含量信息,结果未发现明显的CS-1溶剂和其他有机杂质。最后,采用GJB 772A-1997方法分析了TATB纯化产物中的残留水分,研究发现残留水分含量为0.23%。总之,通过杂质分析可知,TATB纯化产物中主要杂质为残留的水分,其他杂质为少量的无

机离子、金属元素等,未见明显的残留溶剂及其他有机物。

2.4 纯化产物表征

同时,对TATB纯化产物的化学结构进行了表征与确认。首先,采用FT-IR和P-XRD对TATB原料(raw-TATB)和TATB纯化产物(purified-TATB)进行了对比分析,结果如图6所示。从TATB原料以及其纯化产物的红外光谱图均能发现属于TATB的特征吸收峰,其中3323 cm⁻¹和3225 cm⁻¹为一NH₂—伸缩振动峰,1568 cm⁻¹为一NO₂—不对称伸缩振动峰,1223 cm⁻¹为一NO₂—对称伸缩振动,700 cm⁻¹为一NH₂—面外弯曲振动峰,两者的红外特征峰一致。由XRD图可见,TATB纯化产物和TATB原料的主要衍射峰均出现在2θ为28.2°处,说明了纯化过程TATB结构没有变化。为了进一步表征纯化产物,采用HPLC对比分析了TATB纯化产物和标准物质的色谱峰变化。如图6c所示,TATB纯化产物及其标准物质的色谱峰保留时间均为4.569 min,说明纯化前后TATB的结构未受到影响。此外,采用DSC研究了纯化前后TATB热性能的变化,如图6d所示,虽然TATB热分解温度有略微的降低,但其热分解温度仍高达373.1 °C,表明经过纯化过程TATB仍具有良好的热稳定性。通过上述表征,表明经过CS-1溶剂的纯化,TATB仍较好的保持了自身固有的化学结构与热性能。

2.5 纯化机理研究

为研究TATB的纯化析出过程,采用了紫外吸收光谱对TATB纯化过程溶液中TATB浓度进行了实时监测。由图7a~7b可知,TATB纯化的初始阶段(10~50 s),TATB仍具有较高浓度;随着纯化过程的进行(50~150 s),TATB浓度快速下降,这与实验中TATB大量纯化析出现象一致;在纯化的最后阶段(150~200 s),TATB浓度趋于平衡,这表明TATB纯化基本完

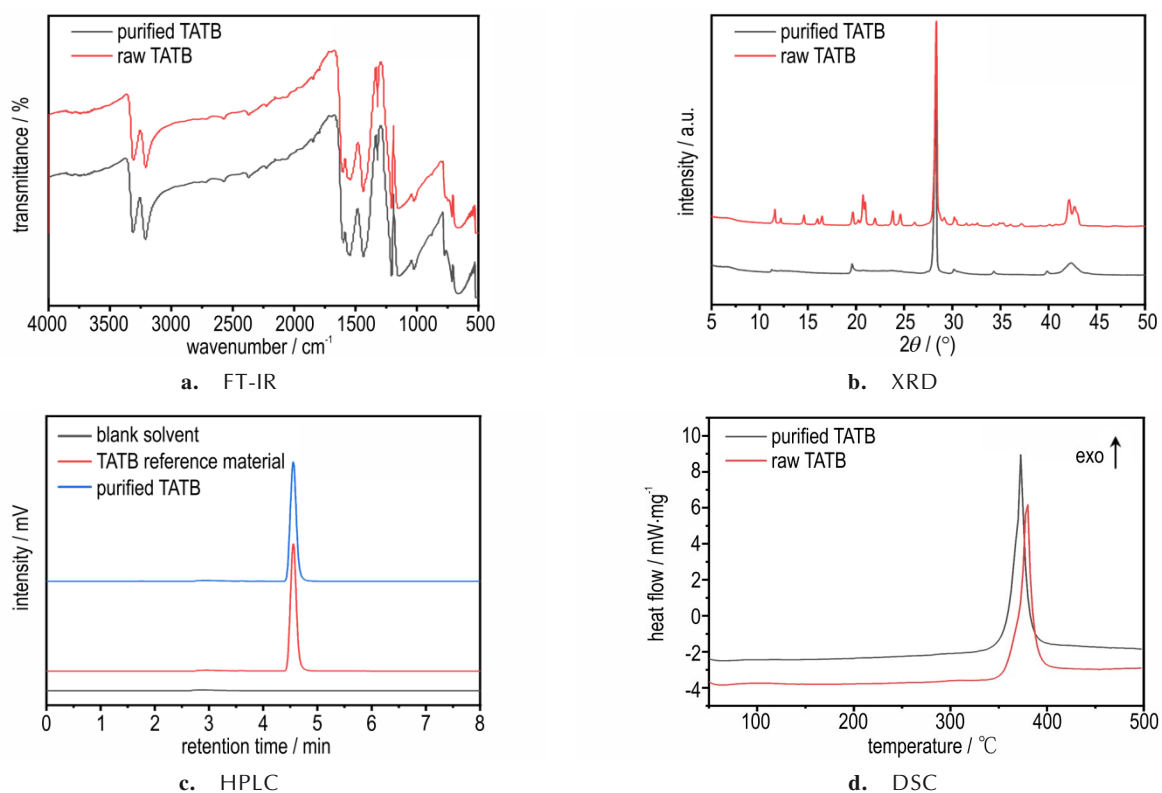


图6 原料和纯化TATB的表征

Fig.6 Characterization of raw-TATB and purified-TATB

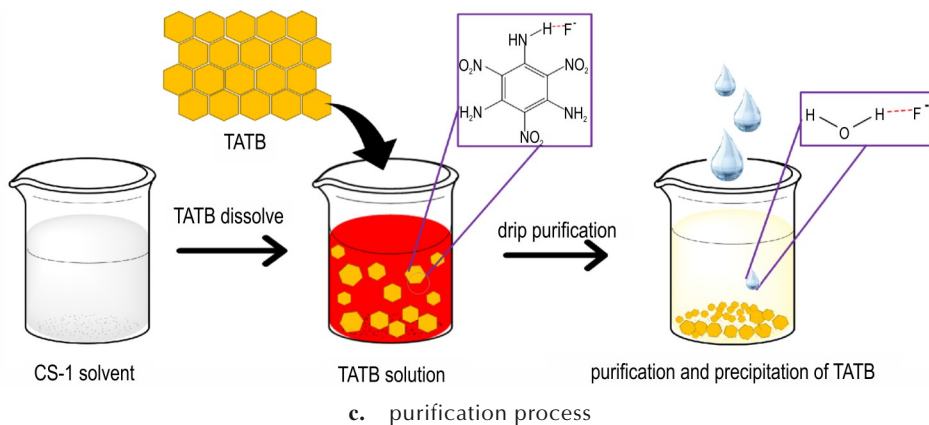
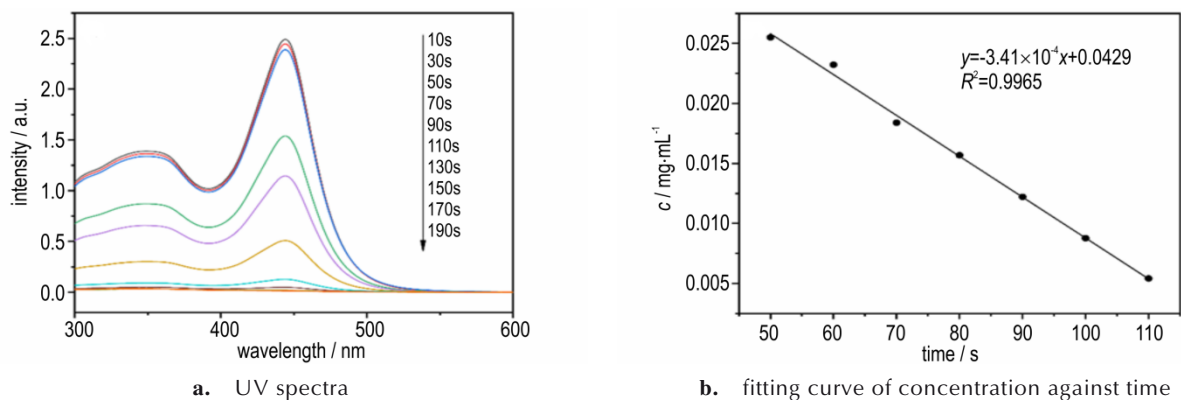


图7 TATB纯化机理研究

Fig.7 Mechanism of TATB's purification

成。对 TATB 的浓度 (y) 与时间 (x) 的变化关系进行了曲线拟合,得到 TATB 析出的动力学公式(见公式(2)),该拟合方程的相关系数 $R^2=0.9965$,进而计算得到该时间段内 TATB 析出过程的动力学常数 (k) 为 0.02581 s^{-1} 。

$$y = -3.42 \times 10^{-4}x + 0.00429 \quad (2)$$

式中, y 为溶液中 TATB 浓度, $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; x 为 TATB 浓度变化对应的时间, s 。

此外,通过理论计算研究了 TATB 纯化过程中分子间氢键作用对 TATB 纯化的影响机理。前期课题组研究发现,溶剂中的 F^- 与 TATB 的氨基通过氢键作用形成 Zundel 络合物 $[\text{TATB}\cdots\text{F}^-]$,促使了 TATB 的溶解^[17]。在本研究工作中,进一步理论计算了 Zundel 络合物 $[\text{TATB}\cdots\text{F}^-]$ 的相互间结合能, F^- 与 TATB 的氨基形成络合物的结合能为 $-95.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。加入超纯水进行纯化后, H_2O 通过氢键作用夺取 $[\text{TATB}\cdots\text{F}^-]$ 络合物中 F^- ,通过计算得知 H_2O 与 F^- 之间的相互结合能为 $-149.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,远低于 $[\text{TATB}\cdots\text{F}^-]$ 络合物的结合能 ($-95.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。因此, $[\text{TATB}\cdots\text{F}^-]$ 络合物中 F^- 会倾向于和 H_2O 结合使体系能量大幅降低,导致 TATB 分子从 Zundel 络合物中被释放出来。被释放的 TATB 分子通过相互间的氢键作用恢复了其内外的氢键网络,导致溶液对 TATB 溶解性大幅降低, TATB 沉淀析出,而其他杂质则留在溶液中,达到反萃取纯化的目的,具体如图 7c 所示。

3 结论

针对 TATB 的精制纯化需求,以 CS-1 为溶剂、超纯水为反萃取剂,构建了基于反萃取法的 TATB 纯化方法,并优化了相关精制纯化条件,采用各种分析手段表征了 TATB 纯化产物的结构和杂质,最终实现了对 TATB 的精制纯化,具体结论如下:

(1) 通过使用 CS-1 溶剂溶解 TATB,再加入 15% 的超纯水,调控超纯水的滴加速率,可实现 TATB 沉淀析出,而杂质被反萃取至溶液中,进而实现 TATB 的精制纯化,纯度为 $(99.7\pm 0.2)\%$,回收率为 92.5%。

(2) 纯化产物的结构和杂质分析结果显示,纯化后 TATB 的结构未受影响,仍保持良好的热性能 ($373.1 \text{ }^\circ\text{C}$),且未见明显杂质。

(3) 通过紫外光谱和理论模拟计算,探索了 TATB 纯化的过程与机制,纯化机理涉及超纯水夺取 $[\text{TATB}\cdots\text{F}^-]$ 络合物中的 F^- ,导致 TATB 自身分子氢键

网络得以恢复,使 TATB 沉淀析出,进而达到纯化目的。

致谢:感谢化工材料研究所给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] 孙晓宇,梁文韬,李相东,等. 高温高压下高能钝感炸药 TATB 物性及相关实验技术研究进展[J]. 高压物理学报, 2022, 36(3): 4-17.
SUN Xiao-yu, LIANG Wen-tao, LI Xiang-dong, et al. Research progress on physical properties and related experimental techniques of high energy insensitive explosive TATB under high temperature and high pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2022, 36(3): 4-17.
- [2] 黄亚峰,王晓峰,冯晓军,等. 高温耐热炸药的研究现状与发展[J]. 爆破器材, 2012, 41(6): 1-4.
HUANG Ya-feng, WANG Xiao-feng, FENG Xiao-jun, et al. Research status and development of high temperature and heat resistant explosives[J]. *Explosive Materials*, 2012, 41(6): 1-4.
- [3] 马哈啉,王雨时,王光宇. 国外不敏感炸药综述[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(5): 166-174.
MA Han-ye, WANG Yu-shi, WANG Guang-yu. Summary of foreign insensitive explosives [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2020, 41(5): 166-174.
- [4] ROSZAK S, GEE R H, BALASUBRAMANIAN K, et al. Molecular interactions of TATB clusters [J]. *Chemical physics letters*, 2003, 374(3-4): 286-296.
- [5] DOBRATZ B M. The insensitive high explosive triaminotrinitrobenzene (TATB): development and characterization, 1888 to 1994 [R]. Los Alamos National Lab. (LANL), Los Alamos, NM (United States), 1995.
- [6] 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.
- [7] SELIG W. Estimation of the solubility of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) in various solvents [R]. California Univ., Livermore (USA). Lawrence Livermore Lab., 1977.
- [8] 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.
- [9] SCHAFFER C L. Recrystallization of TATB for analytical standard [R]. Mason and Hanger-Silas Mason Co., Inc., Amarillo, TX (United States), 1980.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 马晓明,李斌栋,吕春绪,等. 无氯 TATB 的合成及其热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 24-27.
MA Xiao-ming, LI Bin-dong, LÜ Chun-xu, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of TATB without chloride [J].

- Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 24-27.
- [13] 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.
- [14] 孟子晖, 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(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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] JIA J H, CHEN J B, DU J L, et al. Self-assembled core-shell clusters in deep eutectic solvents based on tetra-n-alkylammonium cations for high dissolution of strongly hydrogen-bonded small molecules[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 426-436.
- [18] CHETRY N, DEVI T G. Intermolecular interaction study of L-Threonine in polar aprotic solvent: experimental and theoretical study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 338: 116689.
- [19] MONTEIRO N K V, FIRME C L. Hydrogen-hydrogen bonds in highly branched alkanes and in alkane complexes: A DFT, ab initio, QTAIM, and ELF study[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(9): 1730-1740.

The Method and Mechanism of TATB Purification Based on Green Solvent

ZUO Yi-wen¹, CHEN Jian-bo², LIU Xiao-feng², LIU Yu², SUO Zhi-rong¹

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Traditional methods are difficult for the purification of TATB due to its poor solubility. Green deep eutectic solvent (CS-1) displays good solubility toward TATB, so CS-1 was used as the solvent with water as back extractant to develop a new purification method for TATB in this study. The difference between this method and other methods were investigated for the purification of TATB. Purification conditions including the amount of back extractant, washing times and drying methods were comprehensively optimized to improve the purity of TATB. Finally, a new method has been established for highly efficient separation and green purification of TATB. Through this method, high-purity TATB was obtained with the purity of (99.7±0.2)% and good recovery of 92.5%. Further, spectroscopic monitoring was combined with theoretical simulation to study the kinetics of the purification of TATB, and then a purification mechanism has been proposed, which is based on the dissociation of TATB's complexes through the competition of hydrogen bonding between CS-1 and water.

Key words: 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene; CS-1 solvent; back-extraction; purification mechanism

CLC number: TJ55; O657

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024046

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22275176), Innovation & Development Fund of CAEP (No. CX20210028)

(责编: 高毅)