

文章编号:1006-9941(2009)06-0753-02

利用离子液体精制 TATB 的研究

孟子晖, 杨凤敏, 李清霞, 周智明

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要:研究了 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基甲苯(TATB)在 3-乙基-1-甲基咪唑四氟化硼、3-丁基-1-甲基咪唑四氟化硼、3-丁基-1-甲基咪唑六氟化磷、3-己基-1-甲基咪唑溴化物和 3-丁基-1-甲基咪唑氯化物([Bmim]Cl)五种离子液体中的溶解性。实验中发现([Bmim]Cl)对 TATB 有一定的溶解性。利用[Bmim]Cl 对 TATB 进行重结晶,并对重结晶前后样品进行 DSC 测试。结果表明,重结晶后样品的放热峰温(375 °C)比粗品的放热峰温(363 °C)有所延迟,说明重结晶后 TATB 热稳定性有所提高。

关键词:有机化学; 离子液体; 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基甲苯(TATB); 重结晶

中图分类号:TJ55; O621.3; O626.2

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.025

1 引言

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是被美国能源部批准为唯一单质钝感炸药,美国绝大部分核航弹及核弹头都使用了以 TATB 为基的高聚物粘结炸药。TATB 具有非常强的氢键^[1],网络状氢键结构使得它在常规有机溶剂中的溶解度非常小。目前最常用于溶解 TATB 的溶剂是二甲基亚砜(DMSO),在常温下溶解度为 7×10^{-5} g,浓硫酸在常温下对 TATB 有很好的溶解度,大约为 24 g^[2],但有很强的腐蚀性,浓硫酸对 TATB 有较好溶解度的原因是 TATB 在溶解过程中发生了质子化,因此寻找一种能够控制 TATB 的粒度和结晶形态的理想溶剂非常重要。

离子液体(ionic liquids)是在室温(或稍高于室温)的温度,一般小于 100 °C)下呈液态的离子体系,或者说由一种正离子和一种负离子组成,在室温下呈液态的化合物。也有人把离子液体叫做“室温熔融盐”。有研究发现离子液体能够溶解具有强氢键作用的固体,其机理在于离子液体中的阴离子作为氢键的受体破坏了纤维素本身的氢键网络^[3]。因此,我们开展了利用离子液体溶解 TATB 的研究。

2 TATB 在离子液体中的溶解度

离子液体具有蒸汽压低、热稳定性和化学稳定性好、对环境污染小、可回收重复利用的特点,因此,与常规溶剂相比有一定的优越性。准确称取 3-乙基-1-甲基咪唑四氟化硼([Emim]BF₄)、3-丁基-1-甲基咪唑四

氟化硼([Bmim]BF₄)、3-丁基-1-甲基咪唑六氟化磷([Bmim]PF₆)、3-己基-1-甲基咪唑溴化物(C₆mimBr)、3-丁基-1-甲基咪唑氯化物([Bmim]Cl)这五种离子液体各 5 g,分别放入五个 50 mL 的圆底烧瓶中,在 25 °C 下加入 0.01 g 的 TATB 看是否溶解,如果不溶,再油浴加热(实验中最高加热到 145 °C),如果不溶解,证明这种离子液体不能溶解 TATB。如果溶解,继续测定 TATB 在该种离子液体中的溶解度。

[Bmim]Cl 已经被证明可以溶解纤维素^[4],丝绸光纤^[5],羊毛角蛋白纤维^[6]。100 °C 下测定 TATB 在 [Bmim]Cl 中的溶解度为 5×10^{-3} g,而在 145 °C 下溶解度为 8.5×10^{-3} g。纤维素不能溶解在 [Emim]BF₄、[Bmim]BF₄ 和 [Bmim]PF₆ 这三种离子液体中,在 C₆mimBr 中的溶解度也非常微小^[4]。TATB 的溶解度实验也出现了相似的结果: TATB 不能溶解在 [Emim]BF₄、[Bmim]BF₄ 和 [Bmim]PF₆ 这三种离子液体中,而在 C₆mimBr 中的溶解度远远低于在 [Bmim]Cl 中的溶解度。TATB 的 [Bmim]Cl 的饱和溶液呈棕色。

3 TATB 在离子液体中的重结晶

利用反溶剂方法重结晶,将溶解在离子液体 [Bmim]Cl 中的 TATB 结晶出来,后用离心的方法收集析出的 TATB,用水和有机溶剂多次浸泡洗涤重结晶后产品,真空干燥箱在 0.01 MPa,45 °C 的条件下干燥 4 h,得到干燥的 TATB,最后对产品进行检测。

TATB 在 [Bmim]Cl 中的溶解度随温度变化比较大,但是由于 TATB 的 [Bmim]Cl 溶液比较粘稠,采用冷却直接析出晶体,过滤比较困难。因为 [Bmim]Cl 是水溶性的所以选择反溶剂法,水作为反溶剂。将纯

收稿日期:2009-05-08; 修回日期:2009-09-08

作者简介:孟子晖, e-mail: m_zihui@yahoo.com

净水加入到溶解了 TATB 的离子液体中,析出的 TATB 为非常细小的黄色粉末。由于 TATB 的颗粒非常细小,用过滤的方法损失比较大,因此采用离心的方法收集结晶后的 TATB 固体。重结晶反复 3 次后,用水和丙酮反复洗涤,干燥后得到黄色粉末。

4 离子液体精制后 TATB 的理化性能

4.1 红外光谱检测

利用 KBr 压片法对 [Bmim]Cl 重结晶后的 TATB 进行红外光谱检测,结果如图 1 所示。

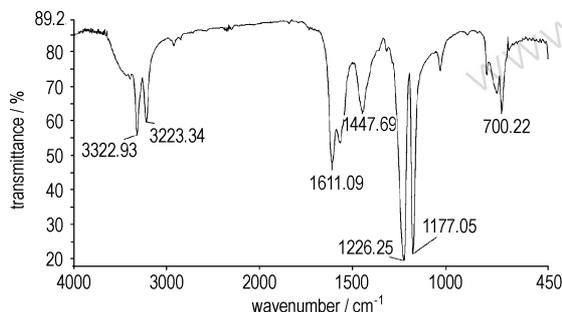


图 1 [Bmim]Cl 重结晶 TATB 的红外图谱

Fig. 1 IR spectrum of TATB recrystallized by [Bmim]Cl

IR 分析: 3322.93 cm^{-1} 与 3223.34 cm^{-1} 处两个单峰表征的是苯环上的 -NH_2 , 1226.25 cm^{-1} 与 1177.05 cm^{-1} 处的双峰表征的是 -NO_2 , 而 1611.09 cm^{-1} 附近的双峰与 1447.69 cm^{-1} 处的峰表征的是苯环。检测的结果和 TATB 标准图谱相符合。

4.2 元素分析

对 [Bmim]Cl 重结晶后的 TATB 样品进行元素分析,分析结果和 TATB 的理论值基本符合,理论值 N 32.42%, C 27.90%, H 2.33%, 而实测值为 N 31.86%, C 28.15%, H 2.47%, 证明重结晶后的产品性质没有改变。

4.3 DSC 测试

分别称取重结晶前后的 TATB 样品 4 mg, 进行 DSC

测试。使用 Al_2O_3 坩埚, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。粗品 TATB 的放热峰温 ($363\text{ }^\circ\text{C}$) (DSC 曲线) 和标准 TATB 的放热峰温 ($380\text{ }^\circ\text{C}$)^[7] 相吻合, 证明重结晶前的产品为 TATB, 而利用 [Bmim]Cl 重结晶后的 TATB 的放热峰温 ($375\text{ }^\circ\text{C}$) (DSC 曲线) 比粗品的放热峰温 ($363\text{ }^\circ\text{C}$) 有所延迟, 说明用 [Bmim]Cl 重结晶后的 TATB 热稳定性有所提高。

5 结论

3-丁基-1-甲基咪唑氯化物能够溶解 TATB 的机理目前尚不清楚, 初步推测有可能与离子液体溶解纤维素的机理相似: Cl^- 离子与 TATB 分子中的氨基形成氢键破坏了 TATB 的氢键网络, 从而使 TATB 溶解。此项研究为利用绿色溶剂对高性能炸药进行精制, 并降低其感度、提高热稳定性提供了新的可能性。

参考文献:

- [1] Cady H H, Larson A C. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene[J]. *Acta Crystallogr*, 1965, 18: 485 - 496.
- [2] Selig W. Estimation of the solubility of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) in various solvents[R]. Report UCRL-ID-17412; 1977.
- [3] ZHANG Jun. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 8272 - 8277.
- [4] 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: 4974 - 4975.
- [5] Phillips D M, Drummy L F, Conrady D G, et al. Dissolution and regeneration of bombyx mori silk fibroin using ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126: 14350 - 14351.
- [6] 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 Chemistry*, 2005, (7): 606.
- [7] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及其相关物性能[M]. 北京: 北京科学出版社, 1989: 267 - 271.

Recrystallization of 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene in Ionic Liquids

MENG Zi-hui, YANG Feng-min, LI Qing-xia, ZHOU Zhi-ming

(School of Chemical Engineering and environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Recrystallization of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) in five kinds of ionic liquids, including 3-ethyl-1-methylimidazolium tetrafluoroborate, 3-butyl-1-methylimidazolium tetrafluoroborate, 3-butyl-1-methylimidazolium hexafluorophosphorus, 3-hexyl-1-methylimidazolium bromine and 3-butyl-1-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl) was investigated. TATB can be dissolved in [Bmim]Cl, and the thermal stability of TATB improved after recrystallization in the ionic liquid was also investigated. The exothermic temperature of the recrystallized TATB ($375\text{ }^\circ\text{C}$) which is higher than that of raw TATB ($363\text{ }^\circ\text{C}$) indicates that the stability of recrystallized TATB is improved.

Key words: organic chemistry; ionic liquid; 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB); recrystallization