

文章编号:1006-9941(2022)07-0687-07

氘化对 TATP 结构和热行为的影响

方祝青¹,李树奎^{1,2},刘吉平^{1,2},郁 闯²,郑东森¹,乔美壮²

(1.北京理工大学机电学院,北京 100081;2.北京理工大学材料学院,北京 100081)

摘要: 为了研究氘化对三过氧化三丙酮(TATP)化学键振动性质以及热分解行为的影响,分别以丙酮和丙酮- d_6 为原料,过氧化氢为氧化剂,硫酸为催化剂,制备了TATP和氘代三过氧化三丙酮(TATP- d_{18})。采用核磁共振波谱、傅里叶变换红外光谱和差示扫描量热法对TATP和TATP- d_{18} 进行表征,使用Kissinger法、Ozawa法和Friedman法计算得到了TATP和TATP- d_{18} 的非等温反应动力学参数。结果表明,TATP- d_{18} 分子中各化学键的振动频率相比于TATP表现出不同程度的红移现象,C—H(D)键伸缩振动频率之比(ν_{C-H}/ν_{C-D})约为1.36;由Kissinger法、Ozawa法和Friedman法所得TATP- d_{18} 的表观活化能($E_k=80.54\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_o=83.56\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_f=72.27\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)均高于这3种方法计算得到的TATP的表观活化能($E_k=67.91\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_o=71.01\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_f=63.79\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),这表明TATP- d_{18} 具有更高的热稳定性;计算所得的TATP与TATP- d_{18} 的热爆炸临界温度分别为402.37 K和423.46 K,这也证实了TATP- d_{18} 具有更高的热稳定性;计算得到了TATP和TATP- d_{18} 的非等温分解过程热力学参数,证明了TATP和TATP- d_{18} 不会自发发生热爆炸。

关键词: TATP- d_{18} ;氘化;热分解;热稳定性;热力学参数**中图分类号:** TJ55; O64**文献标志码:** A**DOI:**10.11943/CJEM2022047

1 引言

三过氧化三丙酮(TATP)是一种白色、不溶于水的过氧化爆炸物^[1],于1895年由Wolffenstein^[2]以丙酮、过氧化氢、硫酸为原料首次合成。TATP制备过程中的酸性催化剂以及氧化剂有多种替代物^[3]。其中,硫酸可以被其他常见的Brönsted酸(盐酸、硝酸、磷酸、冰醋酸)甚至Lewis酸(SnCl_4)替代,过氧化氢也可以被过氧化尿素等过氧化物替代。TATP是一种非常不稳定的含能材料,它对冲击、热以及摩擦高度敏感^[4],因此被认定为一种易得且危险的爆炸物。由于其稳定性差、敏感、威力仅为三硝基甲苯(TNT)当量的75%,TATP目前没有被用于商业或军事。但由于其原料易

得、合成简单、成本低廉且威力巨大,在恐怖袭击事件中经常看到它的身影^[5-6]。在2005年的英国伦敦地铁爆炸事件以及2015年的法国巴黎恐怖爆炸事件中,恐怖分子所使用的炸药正是TATP。

为了评估TATP的热危害特性,近年来,研究人员利用热分析技术对TATP的热分解过程以及热稳定性进行了一系列的研究。Pachman等^[7]利用差热分析法(DTA)研究了TATP的热稳定性。研究发现TATP的热稳定性与其制备过程中所使用的酸的种类和酸度有直接的关系。Wu等^[8]通过差示扫描量热法(DSC)和气相色谱/质谱联用法(GC/MS)对2种不同催化剂(H_2SO_4 、 HCl)所制备的TATP的热危害性以及风险水平进行了评估。Gu等^[9]利用热重(TG)和绝热量热仪探究了TATP在非等温和绝热条件下的热行为和分解动力学。以上热行为研究所针对的均为TATP,而对氘代三过氧化三丙酮(TATP- d_{18})的研究主要集中在质谱学和拉曼光谱学^[10-11]。

为了研究氘化对TATP的热分解行为和重要热力学参数的影响,进一步了解TATP- d_{18} 的热危害性,本研究合成了TATP和TATP- d_{18} ,通过核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)

收稿日期:2022-03-08;修回日期:2022-03-23

网络出版日期:2022-05-05

作者简介:方祝青(1994-),男,在读博士生,主要从事含能材料及氘代化合物研究。e-mail:987408511@qq.com

通信联系人:刘吉平(1951-),男,教授,主要从事含能材料、弹药工程、阻燃材料、高分子材料及反恐技术的研究。

e-mail:liujp@bit.edu.cn

引用本文:方祝青,李树奎,刘吉平,等.氘化对TATP结构和热行为的影响[J].含能材料,2022,30(7):687-693.

FANG Zhu-qing, LI Shu-kui, LIU Ji-ping, et al. Effect of Deuteration on the Structure and Thermal Behavior of TATP[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(7):687-693.

和核磁共振碳谱(^{13}C NMR)对其进行了表征。随后利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究了氧化引起的化学键振动性质的变化。用DSC研究了2种化合物的热分解行为,用Kissinger法、Ozawa法和Friedman法获得了TATP和TATP- d_{18} 的非等温反应动力学参数。最后,对TATP和TATP- d_{18} 的非等温分解过程的热力学参数(活化焓、活化熵和活化自由能)进行了计算与讨论。

2 实验部分

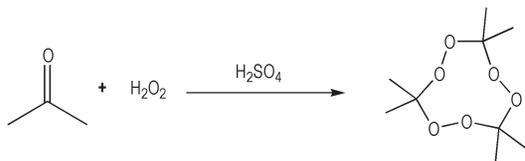
2.1 试剂与仪器

丙酮、35%双氧水溶液、98%浓硫酸均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙酮- d_6 (99.9 atom % D),分析纯,Sigma-Aldrich。

AVANCE III HD型(500 MHz)核磁共振仪,瑞士Bruker公司;TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司;TGA/DSC 1型差示扫描量热仪,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;LGJ-10N型冷冻干燥机,北极亚星仪科技发展有限公司。

2.2 样品制备

参照文献[2]的方法合成了TATP,具体过程如下。在冰浴条件下向三口烧瓶中依次加入1.85 mL丙酮和3.20 mL双氧水溶液(35%),搅拌均匀,随后以 $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率向其中缓慢滴加0.5 mL的硫酸溶液(30%),边滴加边搅拌,滴加完毕后在室温条件下静置24 h,有白色晶体析出,抽滤,用冰水洗涤直至滤液呈中性,得到TATP晶体,产率为72.3%,其合成路线见Scheme 1。TATP- d_{18} 的制备条件与TATP相同,仅将原料中丙酮替换为丙酮- d_6 。所得TATP与TATP- d_{18} 晶体保存于 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下,在进行各项测试前取出适量样品进行冷冻干燥,得到干燥的TATP与TATP- d_{18} 粉末。



Scheme 1 Synthetic route of TATP

2.3 表征方法

NMR表征:以DMSO- d_6 为溶剂, ^1H NMR所用样品量为 $(5\pm 0.1)\text{ mg}$,扫描次数为16, ^{13}C NMR所用样品量为 $(30\pm 0.1)\text{ mg}$,扫描次数为512。

FTIR表征:用KBr压片,测试范围 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} 。

DSC表征:将 $1.5\sim 2.0\text{ mg}$ 干燥样品在 N_2 氛围下密封于高压钢坩埚($30\ \mu\text{L}$)内, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为标准参考物,气体氛围为 N_2 ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$),测试区间为 $50\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率分别为 $5, 10, 15, 20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 核磁共振波谱

为了确定所合成样品的分子结构以及TATP- d_{18} 的氘代程度,对所合成的TATP与TATP- d_{18} 进行了核磁氢谱的表征,结果如图1所示。由图1a可以看出,TATP在1.36处呈现1个尖锐的单峰,该峰对应于TATP环状结构上6个相互对称的甲基^[12]。图1b为TATP- d_{18} 的氢谱,1.32处的小峰对应TATP- d_{18} 结构上残余的氢原子。与TATP相比较,该峰的强度十分微弱,这说明所制备的TATP- d_{18} 具有较高的氘代程度。

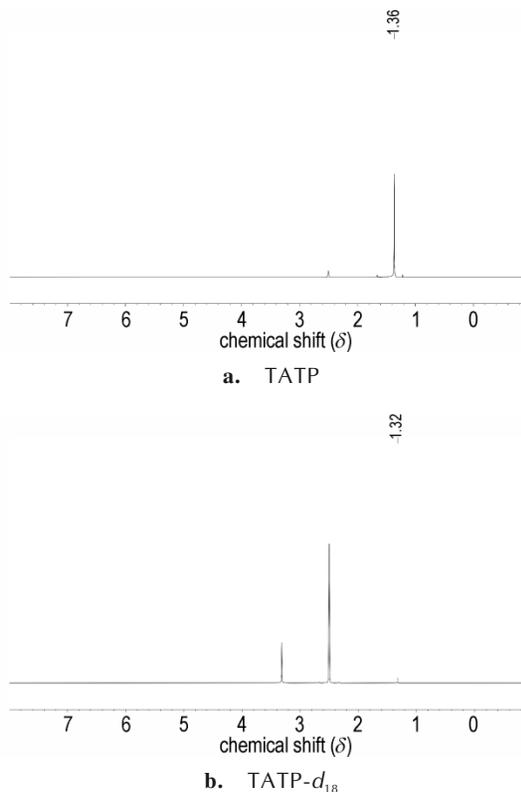


图1 TATP与TATP- d_{18} 的 ^1H NMR图

Fig.1 ^1H NMR spectra of TATP and TATP- d_{18}

图2为TATP和TATP- d_{18} 的碳谱,由图2可以看出TATP和TATP- d_{18} 碳谱信号峰的化学位移相同。然而对于TATP- d_{18} ,其甲基上的碳原子与相邻氘原子发生耦合作用被裂分为七重峰。

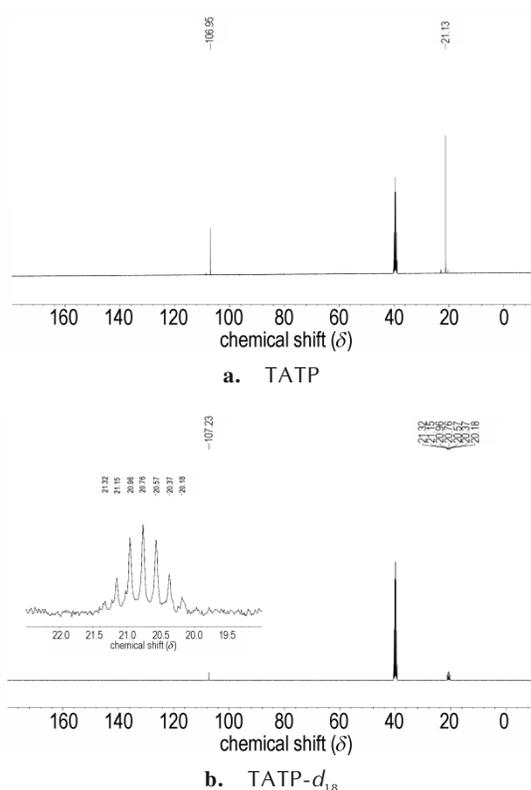


图2 TATP与TATP-d₁₈的¹³C NMR图
Fig.2 ¹³C NMR spectra of TATP and TATP-d₁₈

3.2 红外光谱

利用FTIR研究了氘化对TATP分子键振动频率的影响。TATP和TATP-d₁₈的FTIR光谱如图3所示,从图3中可以看出,受氘化的影响,TATP-d₁₈分子中各化学键的振动频率与TATP相比均出现了不同程度的红移现象。例如,TATP中甲基的C—H键不对称(2945 cm⁻¹)与对称(2997 cm⁻¹)伸缩振动峰在氘代后分别红移至2245 cm⁻¹和2258 cm⁻¹。

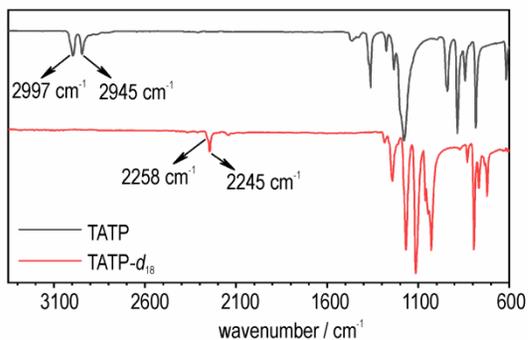


图3 TATP与TATP-d₁₈的FTIR图
Fig.3 FTIR spectra of TATP and TATP-d₁₈

如果把C—H(D)键简化为简谐振子,将C—H(D)键的振动近似地当作简谐振动处理,则这些键的振动频率遵循公式(1)^[13]

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{1}$$

式中, ν 是化学键的振动频率,cm⁻¹;C是光速,3×10⁸ m·s⁻¹;K是化学键力常数,N·m⁻¹;μ是2个成键原子的折合质量。其中K取决于键的性质,受分子中的电子排布的影响。对于C—H键和C—D键,它们的化学键力常数K基本相同,主要区别在于2个成键原子的折合质量。C—H键和C—D键的折合质量分别等于12/13和12/7^[14]。因此,TATP与TATP-d₁₈的中C—H键与C—D键的伸缩振动频率之比(ν_{C-H}/ν_{C-D})为 $\sqrt{13/7} \approx 1.36$,这与FTIR结果一致。

3.3 非等温反应动力学

为了进一步研究氘化对TATP热分解行为和热稳定性的影响,我们在5,10,15,20 °C·min⁻¹的升温速率下分别对TATP与TATP-d₁₈进行了密封体系的热分解DSC测试,得到它们在不同升温速率下的DSC曲线(图4)以及放热分解峰的温度数据(表1)。从图4中可以看到TATP和TATP-d₁₈的汽化吸热峰(低温)和分解放热峰(高温),并且随着升温速率的增加,热分解峰顶温度逐渐升高。从表1中可以看出在相同升温速率下,TATP-d₁₈的热分解峰顶温度均高于TATP。

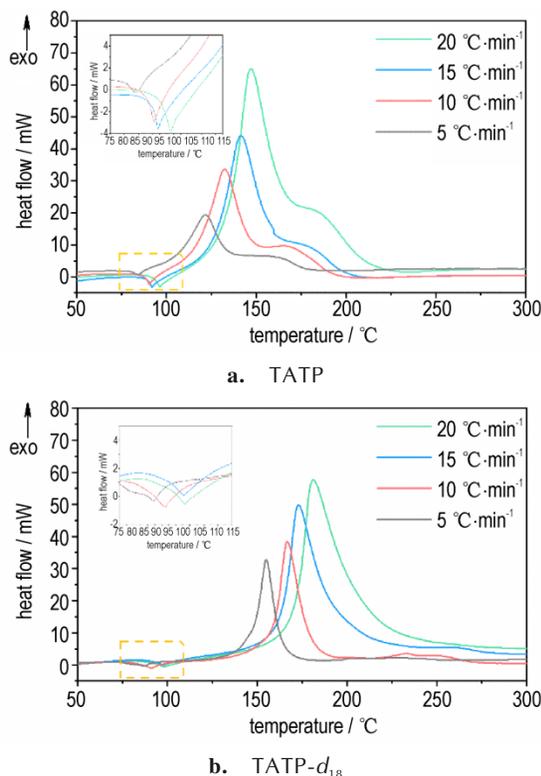


图4 TATP与TATP-d₁₈在不同升温速率下的DSC曲线
Fig.4 DSC curves of TATP and TATP-d₁₈ at various heating rates

表1 TATP与TATP- d_{18} 在不同升温速率下的非等温反应动力学参数Table 1 The non-isothermal decomposition kinetic parameters of TATP and TATP- d_{18} at different heating rates

samples	β ¹⁾ /K·min ⁻¹	T_p ²⁾ /K	Kissinger			Ozawa		Frieman
			E_k ³⁾ /kJ·mol ⁻¹	$\ln(A_k/s^{-1})$ ⁴⁾	r ⁵⁾	E_o ⁶⁾ /kJ·mol ⁻¹	r ⁷⁾	E_f ⁸⁾ /kJ·mol ⁻¹
TATP	5	394.75						
	10	405.65	67.91	15.29	0.9954	71.01	0.9963	63.79
	15	414.40						
	20	420.15						
TATP- d_{18}	5	428.15						
	10	439.85	80.54	17.23	0.9915	83.56	0.9930	72.27
	15	446.40						
	20	454.15						

Note: 1) heating rate. 2) exothermic peak temperature. 3) apparent activation energy calculated by Kissinger method. 4) pre-exponential constant. 5) linear correlation coefficient. 6) apparent activation energy calculated by Ozawa method. 7) linear correlation coefficient. 8) average apparent activation energy calculated by Friedman method.

分别采用Kissinger法^[15-16](式2)、Ozawa法^[17-18](式3)和Friedman法^[19 F](式4)拟合并计算了TATP和TATP- d_{18} 的非等温分解动力学参数,计算结果见表1。

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(A_k R/E_k) - E_k/RT_p \quad (2)$$

$$\lg(\beta) = \lg\left[\frac{AE_o}{RG(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_o}{RT_p} \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{\beta d\alpha}{dT}\right) = \ln[f(\alpha)A] - \frac{E_f}{RT} \quad (4)$$

式中, T_p 为放热分解峰温, K; R为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; β 为线性升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; $G(\alpha)$ 为反应机理函数; E_k 、 E_o 和 E_f 分别是Kissinger法、Ozawa法和Friedman法所得的表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; A为指前因子, s^{-1} 。

通过表1可以看出,由Kissinger法和Ozawa法计算所得到的表观活化能(E_k , E_o)相似, TATP- d_{18} 的表观活化能($E_k=80.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_o=83.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)高于TATP($E_k=67.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_o=71.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),这表明TATP- d_{18} 的热稳定性高于TATP。由Friedman法得到的活化能与转化率的关系如图5所示,从图5中可以看出在热分解过程中, TATP- d_{18} 的表观活化能均大于TATP的表观活化能。Friedman法的计算结果表明TATP- d_{18} 的平均活化能为 $72.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, TATP的平均活化能为 $63.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 此结果也证明了TATP- d_{18} 的热稳定性更好。

根据C—H键和C—D键的莫尔斯势能图(图6)^[20-21], C—D键的零点能($ZPE_{(C-D)}$)低于C—H键的零点能($ZPE_{(C-H)}$)。然而,它们的阱深(D_e)是相似的。因此, C—D键的离解能($DEB_{(C-D)}$)大于C—H键的解离能

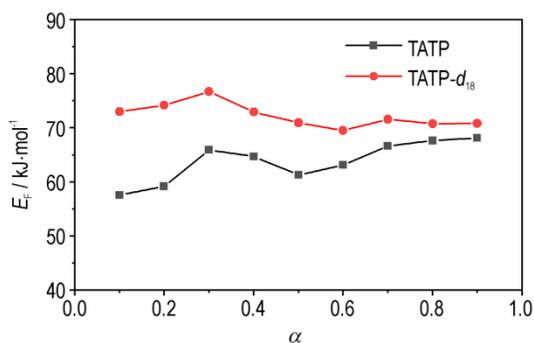
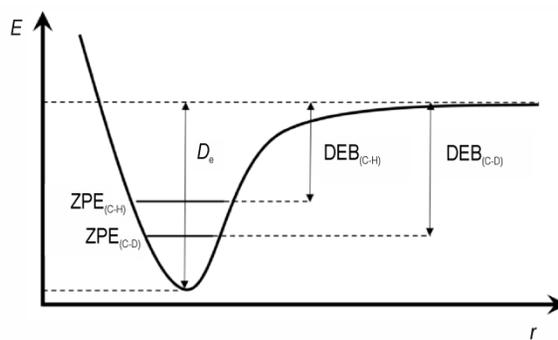


图5 用Friedman法得到的活化能和转化率关系

Fig.5 Relationship between activation energy and conversion rate obtained by Friedman method

图6 C—H和C—D键的莫尔斯势能图^[20-21]Fig.6 Morse potential energy diagram of C—H and C—D bonds^[20-21]

($DEB_{(C-H)}$), 离解C—D键需要吸收更多的能量, 从而导致TATP- d_{18} 的热稳定性要高于TATP, 这证明了氟化提高了TATP的热稳定性。

3.4 热爆炸临界温度

热爆炸临界温度(T_b)是评价含能材料热稳定性的重要参数, 是含能材料不会发生热失控的最高温度。

热爆炸临界温度的计算公式如式(5)~(6)所示^[22-23]。

$$T_p = T_{p0} + a\beta + b\beta^2 + c\beta^3 \quad (5)$$

$$T_b = \frac{E_k - \sqrt{E_k^2 - 4E_kRT_{p0}}}{2R} \quad (6)$$

式中, T_p 是 DSC 曲线的峰顶温度, K; R 是气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; a 、 b 和 c 是系数; E_k 是用 Kissinger 法

计算得出的表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; T_{p0} 为 β 趋近于 $0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的峰顶温度, K, 通过将 T_p (表 1) 代入式 (5) 计算得到。TATP 与 TATP- d_{18} 的热爆炸临界温度计算结果见表 2。从表 2 可以看出, TATP- d_{18} 的热爆炸临界温度比 TATP 高 21.1 K, 这证实了氟化提高了 TATP 的热稳定性。

表 2 TATP 与 TATP- d_{18} 的热爆炸临界温度与热力学参数

Table 2 Thermal explosion critical temperatures and thermodynamic parameters of TATP and TATP- d_{18}

samples	$T_{p0}^{1)}/\text{K}$	$T_b^{2)}/\text{K}$	$\Delta S^\ddagger^{3)}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger^{4)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger^{5)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
TATP	382.55	402.37	-128.20	64.73	113.77
TATP- d_{18}	404.95	423.46	-112.56	77.17	122.75

Note: 1) extrapolated peak temperature corresponding to $\beta \rightarrow 0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. 2) thermal explosion critical temperature. 3) activation entropy. 4) activation enthalpy. 5) activation Gibb's free energy.

3.5 热力学参数

非等温分解过程的热力学参数(活化焓 ΔH^\ddagger 、活化熵 ΔS^\ddagger 和活化自由能 ΔG^\ddagger) 根据公式(7)~(9)^[24-25] 计算。计算得到的 TATP 与 TATP- d_{18} 的热力学参数, 见表 2。

$$\Delta S^\ddagger = R \left(\ln \frac{hA}{k_B T_{p0}} - 1 \right) \quad (7)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_k - RT_{p0} \quad (8)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_{p0} \Delta S^\ddagger \quad (9)$$

式中, T_{p0} 是对应于 β 趋近于 $0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的峰顶温度, K; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; h 为普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; k_B 为玻尔兹曼常数, $1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

ΔH^\ddagger 的意义为化合物由常态转变为激活态吸收的能量^[26]。由表 2 可以看出, TATP- d_{18} 的 ΔH^\ddagger 为 $77.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 高于 TATP 的 ΔH^\ddagger ($64.73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这意味着 TATP- d_{18} 在低温下的热稳定性更好^[27]。TATP 和 TATP- d_{18} 的 ΔS^\ddagger 值为负值, 表明当反应分子被激活时, 反应系统的混乱程度较低。 ΔG^\ddagger 是活化过程的化学势, 意味着热爆炸反应的自发性和程度。对于 TATP 和 TATP- d_{18} , ΔG^\ddagger 的值为正, 这表明这 2 种含能材料不会自发发生热爆炸^[13]。此外, TATP- d_{18} 的 ΔG^\ddagger 高于 TATP, 进一步证实了 TATP- d_{18} 比 TATP 具有更高的热稳定性。

4 结论

(1) 合成了 TATP 和 TATP- d_{18} , 并用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 对其分子结构进行了表征。FTIR 测试结果表明, 氟化使得 TATP- d_{18} 分子中各化学键的振动频

率与 TATP 相比均出现了红移现象, C—H 键与 C—D 键的伸缩振动频率比为 1.36。

(2) 利用 Kissinger 法、Ozawa 法和 Friedman 法计算了 TATP 和 TATP- d_{18} 的非等温反应动力学参数。结果显示 TATP- d_{18} 的表观活化能 ($E_k=80.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_o=83.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_f=72.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 均高于 TATP ($E_k=67.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_o=71.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_f=63.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 表明氟化增强了 TATP 的热稳定性。TATP ($T_b=402.37 \text{ K}$) 和 TATP- d_{18} ($T_b=423.46 \text{ K}$) 热爆炸临界温度的计算也说明了 TATP- d_{18} 的热稳定性高于 TATP。计算得到了 TATP 和 TATP- d_{18} 非等温分解过程的重要热力学参数。TATP 和 TATP- d_{18} 的 ΔG^\ddagger 值为正表明这 2 种含能材料不会自发发生热爆炸。

参考文献:

- [1] BLANCO S, MACARIO A, GARCÍA-CALVO J, et al. The microwave detection of wet triacetone triperoxide (TATP): Interplay between non-covalent forces and water dynamics [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2021, 27(5): 1680-1687.
- [2] DUBNIKOVA F, KOSLOFF R, ALMOG J, et al. Decomposition of triacetone triperoxide is an entropic explosion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(4): 1146-1159.
- [3] PETERSON G R, BASSETT W P, WEEKS B L, et al. Phase pure triacetone triperoxide: The influence of inic strength, oxidant source, and acid catalyst [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(6): 2307-2311.
- [4] SHIUE G Y, HUANG A C, CHEN J R. Thermal decomposition of triacetone triperoxide by differential scanning calorimetry [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 133: 745-751.
- [5] ZHENG P, ABDURAHMAN A, ZHANG Z. A simple organic multi-analyte fluorescent prober: One molecule realizes the

- detection to DNT, TATP and sarin substitute gas[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124500.
- [6] 温萌, 蒋蕾, 刘巍, 等. 丙酮-辅助光电离子迁移谱检测 TATP 炸药的研究[J]. *质谱学报*, 2014, 35(6): 481-487.
WEN Meng, JIANG Lei, LIU Wei, et al. Sensitive detection of triacetone triperoxide (TATP) by acetone-assisted photoionization ion mobility spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2014, 35(6): 481-487.
- [7] MATYAS R, PACHMAN J. Thermal stability of triacetone triperoxide [J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2007, 68(4): 111-116.
- [8] WU S H, CHI J H, WU Y T, et al. Thermal hazard analysis of triacetone triperoxide (TATP) by DSC and GC/MS[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2012, 25(6): 1069-1074.
- [9] GU W, JIANG J J, JIANG J C, et al. Thermal instability and kinetics analysis on triacetone triperoxide (TATP)[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2018, 189(3): 032046.
- [10] EZOE R, IMASAKA T, IMASAKA T. Determination of triacetone triperoxide using ultraviolet femtosecond multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 853: 508-513.
- [11] BRAUER C S, BARBER J, WEATHERALL J C, et al. Characterization of peroxide-based explosives using raman spectroscopy: isotopic analysis and DFT calculations of triacetone triperoxide (TATP)[C]//Sensors, and Command, Control, Communications, and Intelligence (C3I) Technologies for Homeland Security and Homeland Defense X. SPIE, 2011, 8019: 99-104.
- [12] CONTINI A E, BELLAMY A J, AHAD L N. Taming the beast: Measurement of the enthalpies of combustion and formation of triacetone triperoxide (TATP) and diacetone diperoxide (DADP) by oxygen bomb calorimetry[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(3): 320-328.
- [13] FANG Z Q, LI S K, LIU J P. Probing the effects of deuteration on the structure and thermal behavior of TNT- d_5 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(10): 1581-1588.
- [14] CHANG D, LI T, LI L, et al. Selectively deuterated poly(ϵ -caprolactone)s: Synthesis and isotope effects on the crystal structures and properties[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(22): 9393-9404.
- [15] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, 57: 217-221.
- [16] 许亚北, 谭迎新, 曹卫国, 等. RDX 热分解特性及 HMX 对其热稳定性的影响[J]. *含能材料*, 2020, 28(2): 157-163.
XU Ya-bei, TAN Ying-xin, CAO Wei-guo, et al. Thermo-decomposition performance of RDX and the effect of HMX on its thermo-stability [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(2): 157-163.
- [17] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [18] 艾进, 李建军, 陈建波, 等. LLM-105 基 PBX 炸药的热分解反应动力学[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(4): 37-41.
AI Jin, LI Jian-jun, CHEN Jian-bo, et al. Kinetics of thermal decomposition reaction of LLM-105 based PBX explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(4): 37-41.
- [19] FRIEDMAN H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. application to a phenolic plastic [J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymic Symposia*, 1964, 6(1): 183-195.
- [20] SHACKELFORD S A. In-situ determination of exothermic transient phenomena: Isotopic labelling studies[J]. *Journal de Physique Colloques*, 1987, 48(C4): 193-207.
- [21] SATTLE A. Hydrogen/deuterium (H/D) exchange catalysis in alkanes[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(3): 2296-2312.
- [22] ZHANG T L, HU R Z, XIE Y, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 244: 171-176.
- [23] 胡荣祖, 宁斌科, 俞庆森, 等. 用非等温分析法估算含能材料的热爆炸临界温度[J]. *含能材料*, 2003, 11(1): 18-23.
HU Rong-zu, NING Bin-ke, YU Qing-sen, et al. Estimation of the critical temperature of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal analysis method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(1): 18-23.
- [24] SOVIZI M R, HAJMIRSADEGHI S S, NADERIZADEH B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168: 1134-1139.
- [25] 李新锐, 杨晓明, 李海波, 等. 1,2-二(四唑-5-基)乙烷 Mg 盐和 Ca 盐的合成、结构与热分析[J]. *含能材料*, 2020, 28(11): 1036-1042.
LI Xin-rui, YANG Xiao-ming, LI Hai-bo, et al. Magnesium and calcium salts of 1,2-Bis(tetrazol-5-yl) ethane: synthesis, crystal structures and thermal analysis [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(11): 1036-1042.
- [26] ZHANG Z B, XU C X, YIN X, et al. A new energetic salt semicarbazide 5-dinitromethyltetrazolate: A promising explosive alternative [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42: 635-642.
- [27] 朱俊伍, 王林剑, 刘玉存, 等. 2,4-MDNI/DNTF 二元低共熔物的制备与性能[J]. *含能材料*, 2022, 30(3): 228-235.
ZHU Jun-wu, WANG Lin-jian, LIU Yu-cun, et al. Preparation and properties of 2,4-MDNI/DNTF binary eutectic [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(3): 228-235.

Effect of Deuteration on the Structure and Thermal Behavior of TATP

FANG Zhu-qing¹, LI Shu-kui^{1,2}, LIU Ji-ping^{1,2}, YU Chuang², ZHENG Dong-sen¹, QIAO Mei-zhuang²

(1. School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To investigate the effect of deuteration on the vibrational properties of chemical bonds of triacetone triperoxide (TATP) and its thermal decomposition behavior, TATP and deuterated triacetone triperoxide (TATP- d_{18}) were prepared by using acetone and acetone- d_6 as raw materials, respectively, with hydrogen peroxide acting as the oxidant source and sulfuric acid as the catalyst. TATP and TATP- d_{18} were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). The non-isothermal reaction kinetic parameters of TATP and TATP- d_{18} were calculated with Kissinger, Ozawa, and Friedman methods. The results show that the deuteration of TATP results in an evident red-shift phenomenon, and the ratio of the stretching frequencies of C—H(D) bonds (ν_{C-H}/ν_{C-D}) is about 1.36. The apparent activation energy of TATP- d_{18} ($E_k=80.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_o=83.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_f=72.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) is higher than that of TATP ($E_k=67.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_o=71.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_f=63.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), indicating that TATP- d_{18} has higher thermal stability. The calculated thermal explosion critical temperatures for TATP ($T_b=402.37 \text{ K}$) and TATP- d_{18} ($T_b=423.46 \text{ K}$) also confirm that deuteration improves the thermal stability of TATP- d_{18} . Finally, the calculated thermodynamic parameters for the non-isothermal decomposition processes of TATP and TATP- d_{18} indicate that TATP and TATP- d_{18} would not spontaneously undergo thermal explosions.

Key words: TATP- d_{18} ; deuteration; thermal decomposition; thermal stability; thermodynamic parameters

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022047

(责编:王馨逸)