

文章编号: 100025013(2010)020183204

过氧化二异丙苯在空气中的非等温热分解动力学

丁阿平, 蒋军成, 陈发明

(南京工业大学 城市与工业安全江苏省重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要: 采用热重微分热重(TG-DTG)技术, 研究过氧化二异丙苯在动态空气气氛中的热分解过程。运用 Starink 法, MadhusudanarOKrishnarONinan (MKN)法和 AcharOBrindleyOSharpOWendworth(ABSW)法分析非等温动力学数据, 推断出过氧化二异丙苯热分解动力学模式为收缩球状 R_3 模型, 得到其反应的动力学方程为 $dA/dt = A \exp(-E/RT) @3(1-A)^{2/3}$, 热分解反应的活化能 E 为 $117.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化自由能 ΔG^\ddagger 为 $123.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化焓 ΔH^\ddagger 为 $113.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化熵 ΔS^\ddagger 为 $-21.41 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

关键词: 过氧化二异丙苯; 热重微分热重; 热分解; 非等温动力学

中图分类号: O 625.22; TQ 013

文献标识码: A

过氧化二异丙苯(DCP)价格低廉, 具有高的交联效率和优良的交联性能, 因而在国内外得到广泛研究与应用^[108], 如主要用作天然橡胶、合成橡胶的硫化剂, 聚合反应的引发剂, 以及不饱和聚酯树脂的固化剂。但是, DCP 受到一定程度的热和撞击时, 均有发生火灾、爆炸的危险性^[4]。国内外曾多次发生 DCP 火灾、爆炸而造成的重大事故^[5]。对 DCP 的热稳定性进行研究, 揭示 DCP 的热分解规律, 有利于 DCP 安全生产, 储存条件的优化, 预防火灾、爆炸事故的发生, 并可为 DCP 火灾、爆炸事故的事故调查与物证分析提供依据。本文以 DCP 作为研究对象, 用热重微分热重(TG-DTG)技术研究该有机过氧化物在动态空气气氛中的热分解过程。

1 实验材料与仪器

过氧化二异丙苯, 化学纯, 白色晶体, 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 相对分子质量为 270.37(国药集团上海化学试剂有限公司)。采用 SDT Q600 型同步热分析仪(美国 TA Instruments)进行热重微分热重(TG-DTG)分析。实验参数: 升温速率 B 分别为 5, 6, 7, 8 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温范围为 350~500 K, 样品质量为 2 mg, 动态空气气氛, 流速为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG 分析

过氧化二异丙苯(DCP)的 TG-DTG 曲线, 如图 1 所示。从图 1 可以知道, DTG 在不同升温速率 B 下的 TG-DTG 曲线趋势基本一致。DTG 曲线上的峰与 TG 曲线上失重台阶相对应, 热分解从 370 K 开始至 475 K 结束。当升温速率 B 为 5, 6, 7, 8 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 最大失重率处的温度 T_p 分别为 436.27,

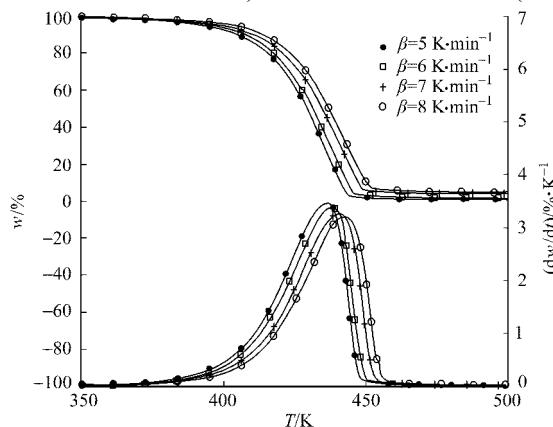


图1 DCP 的 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of DCP

收稿日期: 200920@13

通信作者: 蒋军成(1962), 男, 教授, 主要从事化工与危险化学品安全、城市公共安全等研究。E2mail: jcjiang@njut.edu.cn.

基金项目: / 十一五0国家科技支撑计划重点项目(2007BAK22B04)

438. 08, 440. 26, 442. 24 K; 而其最大失重率 $(dw/dt)_P$ 分别为 3. 445, 3. 398, 3. 254, 3. 197 % # K⁻¹. 随着升温速率的增大, T_P 的值增大, $(dw/dt)_P$ 的值基本保持不变.

2.2 非等温热分解力学

采用 Starink 法^[6], MadhusudananOKrishnanONinan (MKN) 法^[7], AcharOBrindleyOSharpOWend2worth(ABSW)^[8] 法, 对过氧化二异丙苯热分解过程进行非等温动力学分析1 其动力学参数方程为

$$\ln(\frac{B}{T^{1.8}}) = C_s - 1.0037 \frac{E}{RT}, \tag{1}$$

$$\ln(\frac{G(A)}{T^{1.921503}}) = (\ln \frac{AE}{R} + 3.772050 - 1.921503 \ln E) - 0.120394(\frac{E}{T}), \tag{2}$$

$$\ln(\frac{dA/dt}{f(A)}) = \ln A - \frac{E}{RT}. \tag{3}$$

式(1)~(3)中: A为反应转化率, T 为绝对温度, A 为指前因子, R 为气体常数, E 为表观活化能, B为升温速率, dA/dt 是反应速率, $f(A)$ 和 $G(A)$ 分别为微分和积分形式的机理函数.

对于用非等温法求得的 E, A, 其热力学参数的计算方程^[9] 为

$$A \exp(-E/RT) = M \exp(-G^x/RT) = \frac{kT}{h} \exp(-G^x/RT), \tag{4}$$

$$H^x = E - RT, \tag{5}$$

$$G^x = H^x - TS^x. \tag{6}$$

式(4)~(6)中: M为爱因斯坦振动频率; k 为 Boltzmann 常量, 其值为 1. 380 7 @10⁻²³ J # K⁻¹; h 为 Planck 常量, 其值为 6. 625 @10⁻³⁴ J # s.

不同 B下各热谱峰顶温度 T_P 处, 各 A值近似相等1 对于 Starink 法, 由 TGDTG 曲线上各升温速率下的峰值温度, 求出式(1)中的 $\ln(B T_P^{1.8})$. 以 $\ln(B T_P^{1.8})$ 对 $1/T_P$ 作图, 采用 SPSS 数学计算软件进行线性最小二乘法拟合. 然后, 根据直线的斜率, 计算得的活化能 E 的值为 117. 60 kJ # mol⁻¹, 其相关系数 r 为 0. 995 390.

根据 TGDTG 曲线对 DCP 热分解过程求得基础数据 A T 和 dA/dT 的值, 如表 1 所示. 表 1 中: B= 5 K # min⁻¹ 1 将 30 种固态反应的积分形式 $G(A)$ 的动力学函数表达式, 以及微分形式 $f(A)$ 的动力学函数表达式^[900] 分别代入方程(2)和(3)中, 以 $\ln[G(A)/T^{1.921503}]$ 及 $\ln[(dA/dT)/f(A)]$ 对 $1/T$ 作图; 然后, 采用 SPSS 数学计算软件, 用最小二乘法对 DCP 热分解过程的数据进行线性回归, 求得不同机理函数的动力学参数, 结果如表 2 所示. 表 2 中: A 为指前因子(s⁻¹)1

表 1 DCP 热分解的基础数据

Tab. 1 Base data for DCP therm2decomposition

| 序号 | A | T/ K | dA/dT | 序号 | A | T/ K | dA/dT | 序号 | A | T/ K | dA/dT |
|----|-------|---------|------------|----|-------|---------|------------|----|-------|---------|------------|
| 1 | 0. 15 | 412. 30 | 0. 011 202 | 6 | 0. 40 | 426. 01 | 0. 026 613 | 11 | 0. 65 | 433. 96 | 0. 034 519 |
| 2 | 0. 20 | 416. 21 | 0. 014 789 | 7 | 0. 45 | 427. 79 | 0. 028 885 | 12 | 0. 70 | 435. 39 | 0. 034 996 |
| 3 | 0. 25 | 419. 29 | 0. 018 151 | 8 | 0. 50 | 429. 49 | 0. 030 874 | 13 | 0. 75 | 436. 81 | 0. 035 057 |
| 4 | 0. 30 | 421. 83 | 0. 021 234 | 9 | 0. 55 | 431. 04 | 0. 032 447 | 14 | 0. 80 | 438. 21 | 0. 034 615 |
| 5 | 0. 35 | 424. 04 | 0. 024 059 | 10 | 0. 60 | 432. 53 | 0. 033 670 | 15 | 0. 85 | 439. 64 | 0. 032 683 |

表 2 DCP 热分解数据的分析结果

Tab. 2 Results of analysis of the thermal decomposition data of DCP

| 序号 | MKN 法 | | | ABSW 法 | | |
|----|-------------------------|--------|------------|-------------------------|--------|------------|
| | E/kJ# mol ⁻¹ | ln A | r | E/kJ# mol ⁻¹ | ln A | r |
| 1 | 185. 93 | 46. 06 | 0. 998 189 | 157. 87 | 38. 11 | 0. 986 909 |
| 2 | 207. 51 | 51. 76 | 0. 999 735 | 196. 15 | 48. 53 | 0. 998 108 |
| 3 | 216. 29 | 52. 84 | 0. 999 964 | 211. 77 | 51. 56 | 0. 999 655 |
| 4 | 234. 09 | 58. 09 | 0. 999 746 | 241. 56 | 60. 19 | 0. 999 616 |
| 5 | 53. 42 | 8. 44 | 0. 999 717 | 60. 71 | 10. 51 | 0. 998 676 |
| 6 | 50. 15 | 7. 63 | 0. 999 986 | 49. 09 | 7. 35 | 0. 998 613 |

续表
Continue table

| 序号 | MKN 法 | | | ABSW 法 | | |
|----|-------------------------|--------|-----------|-------------------------|---------|-----------|
| | E/kJ# mol ⁻¹ | ln A | r | E/kJ# mol ⁻¹ | ln A | r |
| 7 | 166.13 | 37.92 | 0.996 707 | 129.65 | 27.58 | 0.976 089 |
| 8 | 147.84 | 32.40 | 0.994 571 | 330.93 | 86.11 | 0.991 676 |
| 9 | 127.80 | 30.55 | 0.997 997 | 150.78 | 37.04 | 0.994 284 |
| 10 | 82.93 | 17.68 | 0.997 904 | 105.87 | 24.17 | 0.991 958 |
| 11 | 60.50 | 11.15 | 0.997 799 | 83.42 | 17.64 | 0.989 522 |
| 12 | 38.06 | 4.49 | 0.997 569 | 60.96 | 11.00 | 0.984 547 |
| 13 | 531.61 | 144.08 | 0.998 126 | 554.98 | 150.65 | 0.997 337 |
| 14 | 26.85 | 1.05 | 0.997 293 | 49.73 | 7.60 | 0.979 686 |
| 15 | 262.41 | 68.62 | 0.998 084 | 285.52 | 75.14 | 0.996 399 |
| 16 | 397.01 | 106.41 | 0.998 113 | 420.25 | 112.95 | 0.997 035 |
| 17 | 107.11 | 23.68 | 0.999 987 | 106.10 | 23.39 | 0.999 744 |
| 18 | 44.30 | 6.28 | 0.953 288 | - 117.33 | - 39.60 | 0.784 118 |
| 19 | 62.73 | 11.62 | 0.982 150 | - 27.96 | - 14.09 | 0.443 305 |
| 20 | 31.51 | 2.46 | 0.914 785 | - 206.71 | - 65.23 | 0.847 993 |
| 21 | 113.65 | 25.23 | 0.999 737 | 120.99 | 27.30 | 0.999 389 |
| 22 | 117.05 | 25.96 | 0.999 452 | 128.44 | 29.18 | 0.998 443 |
| 23 | 89.56 | 19.10 | 0.998 027 | 61.41 | 11.13 | 0.949 781 |
| 24 | 137.75 | 32.64 | 0.998 138 | 109.64 | 24.68 | 0.978 674 |
| 25 | 41.38 | 5.25 | 0.997 642 | 13.18 | - 2.71 | 0.602 572 |
| 26 | 25.32 | 0.41 | 0.997 139 | - 2.89 | - 7.50 | 0.172 491 |
| 27 | 17.29 | - 2.13 | 0.996 478 | - 10.93 | - 9.98 | 0.562 608 |
| 28 | 82.48 | 18.65 | 0.915 542 | 240.16 | 62.95 | 0.976 939 |
| 29 | 178.85 | 45.65 | 0.985 597 | 240.16 | 62.95 | 0.976 939 |
| 30 | 37.84 | 4.97 | 0.902 188 | 195.47 | 49.30 | 0.984 925 |

通过比较表 2 中的 E, ln A, 可以看出只有函数序号为 21 的机理函数同时满足如下的 4 个条件. (1)E 和 ln A 符合热分解反应的一般规律(E 值在 80~ 250 kJ# mol⁻¹, ln A 值在 16.91~ 69.09 之间)^[11](2) 由微分和积分两种方法所得 E 和 ln A 最为接近. (3) 相关系数 r 较好, 标准偏差较小(4) 由无模式函数法求得的活化能与由微分和积分两种方法所得活化能 E 值相接近, 所对应的机理函数即为 DCP 的热分解反应机理函数.

因此, DCP 在空气环境中热分解的反应动力学模式是收缩球状 R₃ 模型, 受相边界反应控制, 其机理函数的微分形式为 f(A)= 3(1- A)^{2/3}, 积分形式为 G(A)= 1- (1- A)^{1/3}, 相应的动力学方程为 dA/dt= Ae^{- E/RT}@3(1- A)^{2/3}.

将采用函数序号为 21 的机理函数计算得到的 E 和 A 分别代入到方程(4)~ (6)中, 在峰温 T_P(B= 5 K# min⁻¹)处计算得到的热力学参数, 如表 3 所示.

表 3 DCP 热分解的动力学参数和热力学参数

Tab. 3 Calculated values of the thermal decomposition kinetic parameters of DCP

| 参数 | E/kJ# mol ⁻¹ | ln A | \$S^X\$/J# (mol# K) ⁻¹ | \$G^X\$/kJ# mol ⁻¹ | \$H^X\$/kJ# mol ⁻¹ |
|--------|-------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| MKN 法 | 113.65 | 25.23 | - 30.01 | 123.29 | 110.02 |
| ABSW 法 | 120.99 | 27.30 | - 12.80 | 122.94 | 117.36 |
| 平均值 | 117.32 | 26.27 | - 21.41 | 123.12 | 113.69 |

3 结论

(1) 采用 TG/DTG 技术, 研究 DCP 在空气中的热分解过程, 其在 500 K 以下的热分解1 随着升温速率的增大, 峰顶温度 T_P 的值增大, 最大失重速率(dw/ dt)_P 的值基本保持不变.

(2) 采用无模式函数法的 Starink 法、积分法的 MKN 法、微分法 ABSW 法,对空气气氛中 DCP 进行热分解动力学研究 1 通过这 3 种方法之间的对比、验证,推断出空气气氛中 DCP 热分解反应的反应机理为收缩球状 R_3 模型,其反应的动力学方程为 $dA/dt = Ae^{-E/RT} \cdot 3(1-A)^{2/3}$,热分解反应的活化能 E 为 $117.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,活化自由能 ΔG^\ddagger 为 $123.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,活化焓 ΔH^\ddagger 为 $113.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,活化熵 ΔS^\ddagger 为 $-21.41 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

参考文献:

[1] MARKERT H, WIEDENMANN R. Crosslinking of polyethylene in the presence of additives (part 1): Siemensforsch[J]. Und Entwickl Ber, 1973, 2(2): 85091.

[2] KHARASCH M S, FONO A. The chemistry of hydroperoxides (\bar{O}): The thermal decomposition of tert alkyl peroxides[J]. Org Chem, 1951, 16(1): 1050112.

[3] 谭永生, 崔敏华. DCP 与 BIPB 的热分解及交联机理[J]. 高桥石化, 2008, 23(3): 14019.

[4] 孙占辉, 王瑜, 孙金华, 等. 有机过氧化物的热自然性小药量评价法[J]. 应用化学, 2007, 19(5): 104.

[5] WU K W, HOU H Y, SHU C M. Thermal phenomena studies for dicumyl at various concentrations by DSC[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 83(1): 41044.

[6] STARINK M J. A new method for derivation of activation energies from experiment performed at constant heating rate[J]. Thermochimica Acta, 1996, 288(1/2): 97.

[7] 张建军, 王瑞芬, 杨惠芳, 等. 邻甲基苯甲酸铈与邻菲咯啉络合物的热分解动力学及寿命[J]. 分析化学, 2003, 31(4): 470475.

[8] 张建军, 王瑞芬, 王淑萍, 等. 双核铈-邻菲咯啉三元络合物非等温热分解动力学研究[J]. 分析化学, 2004, 33(10): 13701374.

[9] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起. 热分析动力学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2001.

[10] 周彩荣, 李秋红, 王海峰, 等. 甲基磺酸亚锡的热分析研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(4): 660672.

[11] ZHANG Tonglai, HU Rongzu, LI Fuqing. A method to determine the nonisothermal kinetic parameters and select the most probable mechanism function using a single nonisothermal DSC curve[J]. Thermochimica Acta, 1994, 244: 1770184.

Thermal Decomposition Nonisothermal Kinetics
of Dicumyl Peroxide in Air

DING EQing, JIANG JunCheng, CHEN FaMing

(Jiangsu Key Laboratory of Urban and Industrial Safety, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The thermal decomposition of dicumyl peroxide was studied in the flow air atmosphere by thermogravimetry differential thermogravimetry (TG/DTG) method. The nonisothermal kinetic data were analyzed by the Starink method, the MadhusudanankrishnanNinan (MKN) method and the AcharBrindleySharpOwendworth (ABSW) method. The possible reaction mechanisms were suggested by comparing with the kinetic parameters. The thermal decomposition mechanism of dicumyl peroxide in nitrogen was controlled by interface reaction R_3 . The kinetic equation for thermal decomposition of dicumyl peroxide can be expressed as $dA/dt = A \exp(-E/RT) \cdot 3(1-A)^{2/3}$. The activation energy E for this reaction is $117.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the entropy of activation ΔS^\ddagger is $-21.41 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, the enthalpy of activation ΔH^\ddagger is $113.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the free energy of activation ΔG^\ddagger is $123.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Keywords: dicumyl peroxide; thermogravimetry differential thermogravimetry; thermal decomposition; nonisothermal kinetics