

• 研究论文 •

## $N,N'$ -二(5,5-二甲基-2-磷杂-2-硫代-1,3-二噁烷-2-基)乙二胺的热分解动力学研究

任元林\* 程博闻 张金树

(天津工业大学天津市纤维改性及功能纤维重点实验室 天津 300160)

**摘要** 以 TG-DTG 为手段, 研究了  $N,N'$ -二(5,5-二甲基-2-磷杂-2-硫代-1,3-二噁烷-2-基)乙二胺(DPTDEDA)在氮气气氛中的热分解动力学, 利用 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法对 DPTDEDA 进行了动力学分析, 求出了该物质的热分解动力学参数, 同时利用 Satava-Sestak 法研究了该物质的热分解机理. 结果表明, Kissinger 法所求得的表现活化能为  $137.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $\ln A=28.00$ ; Flynn-Wall-Ozawa 法所求得的活化能为  $139.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . DPTDEDA 的热分解机理为相边界反应, 其动力学方程为  $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^4$ , 反应级数  $n=4$ .

**关键词**  $N,N'$ -二(5,5-二甲基-2-磷杂-2-硫代-1,3-二噁烷-2-基)乙二胺; 热分解动力学; 活化能; 机理

## Study on Thermal Decomposition Kinetics of $N,N'$ -Bis-(5,5-dimethyl-2-phospha-2-thio-1,3-dioxan-2-yl) ethylene diamine

REN, Yuan-Lin\* CHENG, Bo-Wen ZHANG, Jin-Shu

(Tianjin Municipal Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

**Abstract** The thermal decomposition kinetics of the  $N,N'$ -bis(5,5-dimethyl-2-phospha-2-thio-1,3-dioxan-2-yl) ethylene diamine (DPTDEDA) in  $\text{N}_2$  were studied by TG-DTG techniques. The kinetic parameters, including the activation energy and frequency factor of the decomposition process for the title compound were calculated through the Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa(FWO) method and the thermal decomposition mechanism of DPTDEDA was also studied with the Satava-Sestak method. The results show that the activation energy and pre-exponential factor are  $137.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $1.45 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  with the Kissinger method and  $139.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  with the Flynn-Wall-Ozawa method respectively. The thermal decomposition mechanism of DPTDEDA is phase boundary reaction and the kinetic equation can be expressed as  $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^4$ , and the reaction order is  $n=4$ .

**Keywords**  $N,N'$ -bis(5,5-dimethyl-2-phospha-2-thio-1,3-dioxan-2-yl)ethylene diamine; thermal decomposition kinetics; activation energy; mechanism

卤系阻燃剂尤其是溴系阻燃剂在燃烧时不仅会释放腐蚀性气体和大量的烟雾, 而且也会产生危及人类和环境安全的 Dioxin 问题<sup>[1]</sup>, 因此研发环保、高效的无卤阻燃剂将成为今后阻燃领域的发展方向<sup>[2~6]</sup>. 新型的膨胀型阻燃剂(IFR)以磷、氮为主要成分, 同时具有酸源、

炭源和气源, 是一种很有发展前途的新型阻燃剂<sup>[7~9]</sup>. 有资料表明<sup>[10~13]</sup>, 硫也是一种重要的阻燃成分, 与磷、氮有协同阻燃作用. 作者首次合成了集磷、硫、氮于一体的  $N,N'$ -二(5,5-二甲基-2-磷杂-2-硫代-1,3-二噁烷-2-基)乙二胺<sup>[14]</sup>(DPTDEDA). 本文以 TG-DTG 法研究了该

\* E-mail: yuanlinr@163.com; Tel./Fax: +86-22-24528353, 13821697576.

Received November 16, 2006; revised February 7, 2007; accepted April 16, 2007.

中石化科技资金(No. 205026)和天津市科技发展计划(No. 06TXTJJC14400)资助项目.

化合物的非等温热分解过程, 采用 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法, 以及 Satava-Sestak 法对 DPTDEDA 的热分解的非等温动力学数据进行了分析, 求出了热分解反应活化能及指前因子, 并推测了可能的热反应机理及动力学方程。

## 1 实验部分

### 1.1 化合物的制备

化合物的制备参考文献[14], 用等体积的丙酮、无水乙醇、水对 DPTDEDA 进行重结晶, 备用。

### 1.2 实验仪器及条件

TG-DTG 分析是在 NETZSCH STA 409 PG/PC 上进行的。实验条件为: 升温速率分别为 10, 20, 30 和 40  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  气氛, 流速为 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 升温范围: 室温至 600  $^{\circ}\text{C}$ , 试样量为 4~5 mg。

### 1.3 动力学方法

对于热分解反应, 其反应速率通常用下式来表示:

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t = A\mathrm{e}^{-E/RT}f(\alpha) \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  为  $t$  时刻物质已反应的分率(%);  $A$  为表观指前因子( $\text{s}^{-1}$ );  $E$  为反应活化能( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $R$  为普适气体常数( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ );  $f(\alpha)$  为反应机理函数。在程序升温速率下, 升温速率  $\beta = \mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ , 则式(1)可转化为:

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T = (A/\beta)\mathrm{e}^{-E/RT}f(\alpha) \quad (2)$$

将方程(2)经微分和积分后变形可以得到 Kissinger 法<sup>[15]</sup>和 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法<sup>[16]</sup>所对应的方程:

$$\ln \beta/T_p^2 = (\ln AR/E) - E/RT_p \quad (3)$$

$$\lg \beta = \lg \left( \frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

方程(3)中  $\beta$  为试样加热速率( $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ );  $T_p$  为加热速率为  $\beta$  时试样的峰温(K)。该法是由 4 条以上热分析曲线的峰值温度  $T_p$  与升温速率  $\beta$  的关系, 按此方程求得动力学参数, 即由  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图, 得到一条斜率为  $-E/R$  的直线, 即可求得表观活化能  $E$ , 再由截距  $\ln(AR/E)$  求出指前因子  $A$ 。

方程(4)中, 由于不同  $\beta$  下各热谱峰顶温度  $T_p$  处各  $\alpha$  值近似相等, 因此可用  $\lg \beta$  与  $1/T_p$  成线性关系来确定  $E$  值。FWO 法避开了反应机理函数的选择而直接求出  $E$  值。与其它方法相比, 它避免了因反应机理函数假设的不同而可能带来的误差。因此用来检验假设反应机理函数的方法求出的活化能值是这种方法的突出优点。

将(4)式改写后得 Satava-Sestak 法<sup>[17]</sup>, 其对应的方程为:

$$\lg G(\alpha) = \lg \left( \frac{A_s E_s}{R\beta} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_s}{RT} \quad (5)$$

式中,  $G(\alpha)$  取 30 种函数形式。方程(5)被称为 Satava-Sestak 方程, 对于固定的  $\beta_i$ , 将对应的  $T_{ij}$  和  $\alpha_{ij}$  的数值代入方程(5)就得到包含  $k_i$  个方程的一个方程组:

$$\lg G(\alpha_{ij}) = \lg \left( \frac{A_s E_s}{R\beta_i} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_s}{RT_{ij}} \quad (i \text{ 固定}, j=1, 2, \dots, k_i) \quad (6)$$

由于  $\beta_i$  固定,  $\lg(A_s E_s/R\beta_i)$  就是一个常数, 所以该方程组(6)是一个线性方程组, 从而可利用线性最小二乘法求解。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DPTDEDA 的热分解过程

DPTDEDA 的 TG, DTG 曲线如图 1, 2 所示。

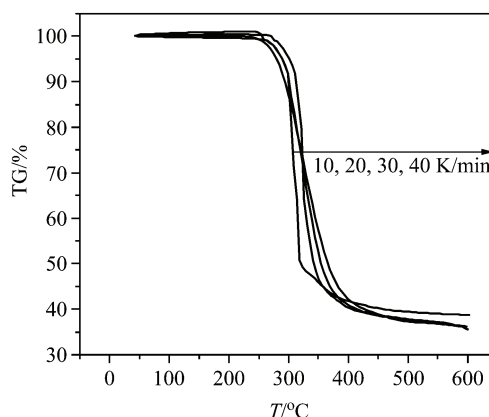


图 1 DPTDEDA 在氮气中不同升温速率下的 TG 曲线

Figure 1 TG curves of DPTDEDA in  $\text{N}_2$  at different heating rate

由 TG 曲线可知, DPTDEDA 在不同升温速率下的起始分解温度均在 280  $^{\circ}\text{C}$  以上。失重速率最快区域均落在 300~350  $^{\circ}\text{C}$  之间, 这个区域正好与大多数高聚物的热分解温度相匹配, 600  $^{\circ}\text{C}$  时仍有 30% 以上的残炭率, 并且随着升温速率的提高, 残炭率增大, 说明 DPTDEDA 的成炭性很好, 可以起到很好的固相阻燃作用。DTG 曲线中有一个很大的热分解峰, 说明 DPTDEDA 的失重主要发生在该区域, 这与 DPTDEDA 的 TG 曲线上的热降解正好相对应。

### 2.2 热分解动力学

Kissinger 法只适用于计算降解速率最大处时的动

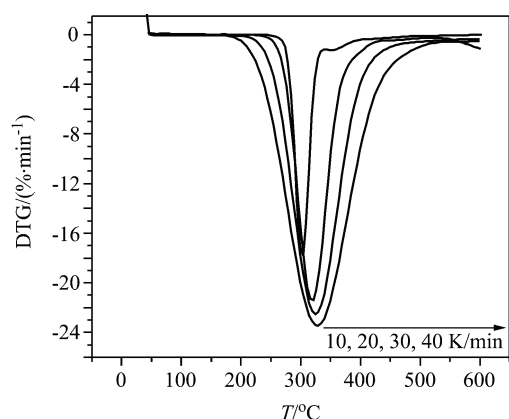


图2 DPTDEDA在氮气中不同升温速率下的DTG曲线

Figure 2 DTG curves of DPTDEDA in  $N_2$  at different heating rate

力学参数值, 而 Flynn-Wall-Ozawa 法与 Satava-Sestak 法却适用于求降解曲线上任何一点处的动力学参数, 表 1 为 TG 曲线图上所得到的参数及数据处理结果.

表1 TG测定的动力学基础数据

Table 1 The base data of the kinetics of TG

$\beta/$ ( $K \cdot \min^{-1}$ )	$T_p/K$	$(1/T_p)/$ ( $1 \times 10^{-3} K^{-1}$ )	Kissinger 法 $\ln(\beta/T_p^2)/$ ( $K^{-1} \cdot \min^{-1}$ )	FWO 法 $\lg \beta$
10	575.4	1.74	-10.41	1
20	592.0	1.69	-9.77	1.301
30	597.8	1.67	-9.39	1.477
40	600.3	1.666	-9.11	1.602

根据 Kissinger 法, 以  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图, 用最小二乘法得到线性拟合曲线, 如图 3(a)所示. 求得直线斜

率为  $-1.6523 \times 10^4$ , 截距为 18.29, 相关系数  $R = -0.9801$ ,  $SD = 0.0738$ , 求得活化能  $E_K = 137.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln A_K = 28.00$ , 则  $\lg A_K = 12.16$ .

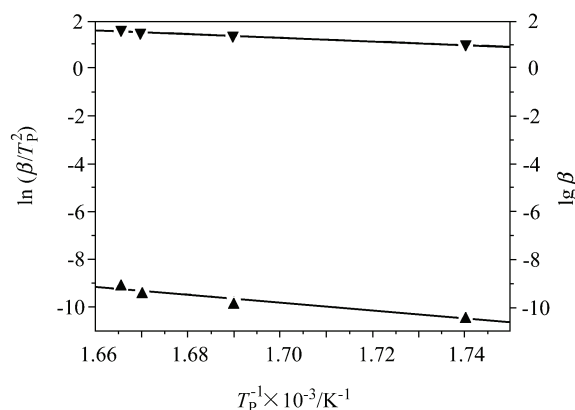


图3 Kissinger 法得到的  $\ln(\beta/T_p^2)$  与  $1/T_p$  的关系图(a)以及 FWO 法得到的  $\lg \beta$  与  $1/T_p$  的关系图(b)

Figure 3 Plots of  $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$  by Kissinger method (a) and  $\lg \beta-1/T_p$  by FWO method (b)

根据 FWO 法, 以  $\lg \beta$  对  $1/T_p$  作图, 用最小二乘法得到线性拟合曲线如图 3(b)所示, 求得直线斜率为  $-7680.82$ , 截距为 14.34, 相关系数  $R = -0.9820$ ,  $SD = 0.0604$ , 求得活化能  $E_O = 139.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 此值与 Kissinger 法所求  $E_K$  一致. 说明所选的热分解动力学方法合理.

## 2.3 机理推测

应用 Satava-Sestak 法对不同升温速率下所得到的 TG 数据分别代入 30 种热分解机理函数(见表 2)分别进

表2 30种热分解机理函数

Table 2 30 Types thermal decomposition mechanism function

函数序号	微分形式机理函数, $f(\alpha)$	积分形式机理函数, $G(\alpha)$
1	$1/2\alpha^{-1}$	$\alpha^2$
2	$-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$
3	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
4,5	$3/n(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-(n-1)} (n=2, 1/2)$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^n (n=2, 1/2)$
6	$4(1-\alpha)^{1/2}[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$
7	$3/2(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
8	$3/2(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$[(1/(1+\alpha))^{1/3}-1]^2$
9	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
10~16	$1/n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-(n-1)} (n=2/3, 1/2, 1/3, 4, 1/4, 2, 3)$	$[-\ln(1-\alpha)]^n (n=2/3, 1/2, 1/3, 4, 1/4, 2, 3)$
17~22	$1/n(1-\alpha)^{-(n-1)} (n=1/2, 3, 2, 4, 1/3, 1/4)$	$1-(1-\alpha)^n (n=1/2, 3, 2, 4, 1/3, 1/4)$
23~27	$1/n\alpha^{-(n-1)} (n=1, 3/2, 1/2, 1/3, 1/4)$	$\alpha^n (n=1, 3/2, 1/2, 1/3, 1/4)$
28	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}$
29	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
30	$2(1-\alpha)^{3/2}$	$(1-\alpha)^{-1/2}$

表3  $\beta=10, 20, 30, 40 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  时由 Satava 法所得到的 9 种机理函数方程及计算结果  
 Table 3 The 9 kinetic equations and the results of Satava method ( $\beta=10, 20, 30, 40 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ )

$G(\alpha)$	$\beta$	$E$	$\lg A_s$	$R$	$SD$	$ (E_O - E_S)/E_O $	$ (\lg A_s - \lg A_K)/\lg A_K $
9	10	149.50	13.00	-0.9977	0.0259	0.0692	0.0691
17		149.84	12.71	-0.9875	0.0599	0.0760	0.0452
18		141.37	12.67	-0.9982	0.0213	0.0110	0.0419
19		144.04	12.76	-0.9980	0.0229	0.0301	0.0493
20		138.72	12.52	-0.9983	0.0206	0.0079	0.0296
21		148.89	12.45	-0.9975	0.0260	0.0648	0.0238
22		148.09	12.26	-0.9985	0.0224	0.0591	0.0082
23		146.74	12.72	-0.9978	0.0242	0.0494	0.0461
29		152.40	13.28	-0.9974	0.0278	0.0899	0.0921
9	20	170.58	14.63	-0.9911	0.0501	0.2199	0.2031
17		171.58	14.41	-0.9847	0.0663	0.2271	0.1850
18		161.20	14.20	-0.9911	0.0471	0.1528	0.1678
19		164.28	14.32	-0.9911	0.0480	0.1749	0.1776
20		158.14	14.03	-0.9909	0.0468	0.1309	0.1538
21		169.81	14.09	-0.9907	0.0510	0.2144	0.1587
22		169.46	13.93	-0.9909	0.0557	0.2119	0.1456
23		167.39	14.32	-0.9911	0.0490	0.1971	0.1776
29		173.89	14.98	-0.9909	0.0515	0.2436	0.2320
9	30	160.13	13.63	-0.9986	0.0197	0.1452	0.1209
17		160.86	13.63	-0.9908	0.0512	0.1504	0.1209
18		151.25	13.66	-0.9982	0.0213	0.0817	0.1234
19		154.17	13.65	-0.9984	0.0207	0.1026	0.1225
20		148.37	13.67	-0.9980	0.0221	0.0611	0.1242
21		159.47	13.63	-0.9986	0.0198	0.1405	0.1209
22		158.92	13.29	-0.9988	0.0207	0.1365	0.0929
23		157.10	13.70	-0.9985	0.0201	0.1235	0.1266
29		163.27	14.31	-0.9987	0.0198	0.1676	0.1768
9	40	152.08	13.65	-0.9965	0.0313	0.0876	0.1225
17		154.63	13.52	-0.9929	0.0451	0.1058	0.1118
18		145.20	13.67	-0.9990	0.0162	0.0384	0.1242
19		127.97	13.73	-0.9989	0.0167	0.0848	0.1291
20		142.47	12.68	-0.9989	0.0162	0.0189	0.0428
21		150.95	12.66	-0.9968	0.0300	0.0795	0.0411
22		150.79	12.66	-0.9968	0.0297	0.0784	0.0411
23		147.73	12.66	-0.9969	0.0290	0.0565	0.0411
24		154.56	13.65	-0.9969	0.0301	0.1053	0.1225

行了计算处理, 根据条件从中筛选出 9 种较为合理的动力学函数方程, 表 3 是根据 30 种热分解机理函数  $G(\alpha)$  对 4 种不同升温速率下的数据进行处理后得到对应的  $E_S$  和  $\lg A_s$  值, 保留满足条件  $0 < E_S < 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  的  $E_S$  及其相应的  $\lg A_s$ ; 分别用这些  $E_S$  与 FWO 法计算出的  $E_O$  相比较, 找出满足条件  $|(E_O - E_S)/E_O| \leq 0.1$  的  $E_S$  值, 再分别用  $\lg A_s$  与 Kissinger 法求得的  $\lg A_K$  相比较找出满足  $\left| \frac{\lg A_s - \lg A_K}{\lg A_K} \right| \leq 0.2$  的  $\lg A_s$ . 本文找到 9, 17, 18,

19, 20, 21, 22, 23 和 29 号 9 种函数符合条件, 其中 20 号函数最好, 取不同升温速率下所满足条件的平均值为  $|(E_O - E_S)/E_O| = 0.0547$ ,  $\left| \frac{\lg A_s - \lg A_K}{\lg A_K} \right| = 0.0876$ . 用积分法和微分法计算结果的线性相关系数  $|R|$  均大于 0.98, 标准偏差  $SD$  小于 0.07, 说明具有良好的线性关系, 如表 1 与表 3 中的计算数据所示. 三种方法所求得的活化能及指前因子也最为接近. 则可得 DPTDEDA 的热分解动力学方程为 20 号函数  $G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^4$ , 反应级数  $n = 4$ ,

由此得出 DPTDEDA 的非等温热分解机理为相边界反应, 圆柱形对称.

### 3 结论

对 DPTDEDA 进行了 TG-DTG 分析, 利用 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法求出的表观活化能为  $137.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $139.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 通过 Satava-Sestak 法得到 DPTDEDA 的热分解机理为相边界反应, 其动力学方程为  $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^4$ , 反应级数  $n=4$ .

### References

- 1 Tange, L.; Drohmann, D. *Fire Mater.* **2004**, *28*, 403.
- 2 Green, J. *Fire Mater.* **1995**, *19*, 197.
- 3 Davis, J. *Engng Plast* **1996**, *9*, 403.
- 4 Catala, J. M.; Brossas, J. *Prog. Org. Coat.* **1993**, *22*, 69.
- 5 Morgan, A. B.; Tour, J. M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2857.
- 6 Wu, Y.-L.; Wang, C.-A.; Xu, K.; Chen, M.-C. *Polymer Bulletin* **2005**, *6*, 37 (in Chinese).  
(吴玉良, 王长安, 许凯, 陈鸣才, 高分子通报, **2005**, *6*, 37.)
- 7 Wang, X.-F.; Sun, C.-M.; Wu, R.-L.; Wang, X.-Y. *J. Functional Poly.* **2005**, *18*, 474 (in Chinese).  
(王雪峰, 孙春梅, 吴荣梁, 王幸宜, 功能高分子学报, **2005**, *18*, 474.)
- 8 Li, Q.; Jiang, P. K.; Wei, P. *Polym. Eng. Sci.* **2006**, *46*, 344.
- 9 Kannan, P.; Umamaheshwari, N.; Kishore, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 113.
- 10 Koutu, B. B.; Sharma, R. K. *Indian J. Fibre Text. Res.* **1996**, *21*, 140.
- 11 Bernheim, M.; Walz, D.; Csajagi, S. *DE 4343664*, **1995**.
- 12 Lewin, M.; Brozek, J.; Martens, M. M. *Polym. Adv. Tech.* **2002**, *13*, 1091.
- 13 Liaw, D. J.; Chen, P. S. *Polymer* **1995**, *36*, 4491.
- 14 Cheng, B.-W.; Ren, Y.-L. *CN 1563160*, **2004** (in Chinese).  
(程博闻, 任元林, 中国专利, *CN 1563160*, **2004**.)
- 15 Hu, R.-Z.; Shi, Q.-Z. *Thermal Analysis Kinetics*, Science Press, Beijing, **2001**, p. 65 (in Chinese).  
(胡荣祖, 史启祯, 热分析动力学, 科学出版社, 北京, **2001**, p. 65.)
- 16 Chen, P.; Zhao, F.-Q.; Luo, Y.; Hu, R.-Z.; Zheng, Y.-M.; Deng, M.-Z.; Gao, Y. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1197 (in Chinese).  
(陈沛, 赵凤起, 罗阳, 胡荣祖, 郑玉梅, 邓敏智, 高茵, 化学学报, **2004**, *62*, 1197.)
- 17 Dan, Y.-M.; Hu, W.-B.; Yu, H.-G.; Dong, J.-X.; Liu, Y.; Qu, S.-S. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 70 (in Chinese).  
(但悠梦, 胡卫兵, 余华光, 董家新, 刘义, 屈松生, 化学学报, **2006**, *64*, 70.)

(A0611163 ZHU, H. F.; FAN, Y. Y.)