

黑索今用阻燃剂的热分解唯象动力学

金韶华 松全才 解志光

(北京理工大学化工与材料学院)

摘要 应用差热分析技术研究了用于黑索今(RDX)的有效阻燃剂——三苯甲醇(TPC)、三苯磷(TPP)、三苯基铋(TPB)、三苯甲烷(TPM)、联苯(BIP)、蒽(ANT)、菲(PHN)、萘酚(NPT)、聚磷酸铵(PPA)及其二元混合物(质量比1:1)的热分解唯象动力学。

关键词 黑索今 热分解 阻燃型添加剂 差热分析

1 前言

Glaskova的工作表明,一系列化合物是黑索今(RDX)的有效阻燃剂^[1],在400MPa下可以使RDX的燃速明显降低。燃烧时,在凝聚相内进行着相当强烈的热分解反应,而这种反应无疑地对全部燃烧过程起作用,所以研究这类阻燃型化合物的热分解是必要的,对其阻燃机理、预测燃烧向爆轰转变(DDT)的难易是有益的^[2]。本文报道了用DTA技术研究三苯甲醇(TPC)、三苯磷(TPP)、三苯基铋(TPB)、三苯甲烷(TPM)、联苯(BIP)、蒽(ANT)、菲(PHN)、萘酚(NPT)、聚磷酸铵(PPA)及其二元混合物(质量比1:1)热分解唯象动力学的结果。

2 实验部分

仪器:PCR-1型差热分析仪;

升温速率:2、5、10、20°C/min;

气氛:空气,静止环境;

样品池:铝制,开口式,体积为60 μ l;

样品:TPC、TPM、TPP、TPB、BIP、ANT、PHN、NPT和PPA,均系化学纯;

样品量:4mg;

唯象动力学处理方法:利用Kissinger^[3]法和Ozawa^[4]法求表观活化能 E ,利用Rogers-Smith^[5]法求表观指前因子 A 。

3 结果和讨论

用差热分析技术(DTA)研究了九种RDX阻燃型添加剂及部分添加剂二元混合物的热分解,图1给出了单一添加剂的DTA图谱。

由图1可以看出,TPB的热分解是放热的,其余八种样品都是吸热的。这种吸热分解有助于物理性改变燃烧时凝聚相内反应进展,降低其反应速率。

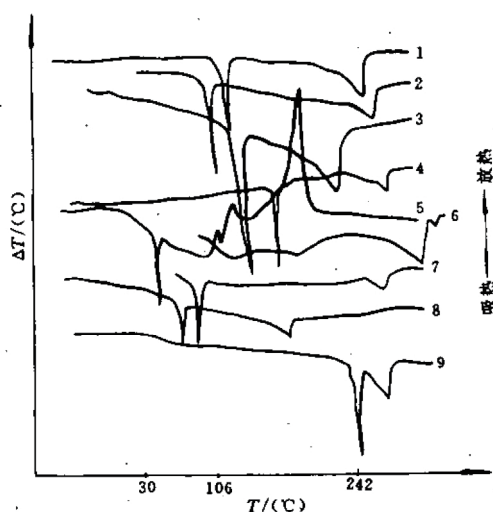


图1 阻燃型添加剂的典型DTA图谱(10°C/min)

Fig. 1 Typical DTA curves of flame retardants at 10°C/min

1—PHN; 2—TPM; 3—NPT; 4—TPC;
5—TPB; 6—PPA; 7—TPP;
8—BIP; 9—ANT.

利用 Kissinger 法和 Ozawa 法处理九种样品的 DTA 曲线,得出了九种样品的 E 、 A 和 1000K 时的速度系数 k_{1000K} 值,数据见表1。

表1 阻燃剂的热分解唯象动力学参量

Table 1 Formal kinetic parameters of thermal decomposition of flame retardants

样品	E kJ/mol	$\lg A^{1)}$	k_{1000K} s^{-1}
ANT	78.9 ± 2.4	7.16	1.11×10^3
PHN	77.6 ± 2.9	7.18	1.34×10^3
BIP	71.3 ± 1.9	7.62	7.89×10^3
NPT	84.6 ± 1.9	8.48	1.15×10^4
TPB	94.4 ± 2.2	8.33	2.51×10^3
TPC	102.8 ± 1.9	9.19	6.58×10^3
TPM	105.6 ± 1.7	9.82	2.02×10^4
TPP	122.3 ± 1.4	11.2	3.01×10^4
PPA	133.7 ± 1.5	11.2	1.84×10^4

注: 1) A, s^{-1} .

由表1数据看出,单一的阻燃添加剂的动力学参量差别很大,例如由活化能数值看,BIP的 E 值最小,为 71.3 kJ/mol ,PPA的 E 值最大,为 133.7 kJ/mol ,其总的顺序为:PPA > TPP > TPM > TPC > TPB > NPT > ANT > PHN > BIP。

并指出:TPP的 k_{1000K} 值最大,为 $3.01 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$,ANT的 k_{1000K} 值最小,为 $1.11 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$,其总的顺序为:TPP > TPM > PPA > NPT > BIP > TPC > TPB > PHN > ANT。

不少材料复合后可以明显改变单一材料的性质。将部分RDX阻燃型添加剂复合,用DTA技术对其进行研究,动力学处理结果列于表2中。

表2 复合添加剂热分解唯象动力学参量
Table 2 Formal kinetic parameters of thermal decomposition of
RDX flame retardant mixtures

样品	摩尔比	E kJ/mol	$\lg A$	k_{1000K} s^{-1}
TPC/NPT	1/2.03	71.7±2.3	6.88	1.82×10 ³
TPC/PHN	1/1.46	91.9±2.1	8.25	2.82×10 ³
TPC/ANT	1/1.46	94.0±2.1	8.47	3.62×10 ³
TPC/TPP	1/0.99	78.8±2.6	6.70	3.84×10 ²
TPM/NPT	1/1.91	65.5±2.8	5.97	3.55×10 ²
TPM/ANT	1/1.37	81.0±2.3	7.38	1.40×10 ³
TPM/PHN	1/1.37	85.2±2.2	7.82	2.32×10 ³
TPM/TPP	1/0.93	77.5±2.5	6.83	6.06×10 ²
TPP/PHN	1/1.52	59.3±2.7	5.28	1.52×10 ²
TPP/NPT	1/2.04	77.8±2.2	7.36	1.97×10 ³
NPT/PHN		68.5±2.3	6.61	1.10×10 ³

比较表1和表2的数据可以看出,以质量比1:1混合的样品的 E, k_{1000K} 与单一样品的 E, k_{1000K} 值相比发生了变化。

表2的数据还说明,二元混合物与单一的TPC、TPM、TPP相比,其 E 值, k_{1000K} 值均有所下降。如TPC/NPT、TPC/PHN、TPC/ANT和TPC/TPP的 E 值为TPC的 E 值的0.91~0.70倍,其 k_{1000K} 值降低到TPC的0.5~0.25倍,其它的二元混合物和单组分相比,亦存在 E, k_{1000K} 值降低情况,其中以TPP/PHN体系的 E 值最低,为59.3kJ/mol, TPP/PHN的 k_{1000K} 最低,为 $1.52 \times 10^2 s^{-1}$ 。

另外,由表2的数据也可看出NPT与PHN组合为复合添加剂的 E 值也低于单一的NPT、PHN的 E 值。尤其值得一提的是,单一的TPC、TPM、TPP、NPT都是吸热分解,而二元复合物TPC/NPT、TPM/NPT、TPP/NPT均为放热分解,这种变化会对燃烧过程产生一定的影响。总之,双组分添加剂的动力学参量较单一组分的动力学参量发生了较大的变化,部分混合物还伴随着热效应的变化,这些变化自然会影响到含有这些添加剂的RDX的燃烧。如果燃烧时凝聚相反应是主导反应,它同样会对DDT和其它性质(如撞击感度)施加影响,这有待于进一步进行综合研究。

4 结论

4.1 用DTA技术研究了九种RDX阻燃型添加剂的热分解,其中TPB是放热分解,其余八种物质为吸热分解。

4.2 用DTA技术研究了部分RDX阻燃型添加剂的二元混合物的热分解唯象动力学,二元混合体系的 E 和 k_{1000K} 值与单一化合物的 E 和 k_{1000K} 值相比发生了较明显的变化。

参 考 文 献

- 1 Glaskova A. Catalysis of Combustion of Explosives. Moscow: Science, 1973.
- 2 松全才. 含能材料学. 北京: 北京理工大学出版社, 1991.
- 3 Kissinger H E. Anal. Chem., 1957, 29: 1702~1706
- 4 Ozawa T. Bulletin of Chem. Soc., 1965, 38: 1881~1886
- 5 Rogers R, Smith L C. Anal. Chem., 1967, 39: 1024~1025
- 6 松全才. 阻燃理论. 见: 薛恩钰, 曾敏修主编. 阻燃科学及应用. 北京: 国防工业出版社, 1988.

FORMAL THERMO-DECOMPOSITION KINETICS OF SOME FLAME RETARDANTS USED FOR RDX

Jin Shaohua Song Quancai Xie Zhiguang

(Beijing Institute of Technology, College of Chemical Engineering and Materials)

ABSTRACT The thermal decomposition of some flame-retardants used for RDX was investigated: TPC, TPM, TPP, ANT, PHN, NPT, BIP, TPB, PPA and their binary mixtures. Their thermal decomposition kinetics was determined by using the DTA technique.

KEY WORDS RDX, thermal decomposition, flame-retardant, DTA.