

文章编号: 1006-9941(1999)01-0023-02

叠氮化钠及其三种混合物的热分解

金韶华, 松全才

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 利用差热分析技术研究了叠氮化钠及其三种混合物的热分解。利用Kissinger和Ozawa公式计算了表观活化能 E 和指前因子 A 。

关键词: 差热分析; 叠氮化钠; 热分解

中图分类号: O613.61; O657

文献标识码: A

1 引言

叠氮化物,尤其是叠氮化铅用途广泛,叠氮化钠(NaN_3)既可作为叠氮化铅的制备原料,又可作为气体发生剂的重要成分^[1]。有关叠氮化物热分解的文献不多^[2],而有关 NaN_3 的研究工作则更少。为此,作者利用差热分析(DTA)技术研究了 NaN_3 及其与聚氨酯(PU)、聚醋酸乙烯酯(PVAC)、碳酸钠(Na_2CO_3)的混合物的热分解。

2 结果和讨论

表1列出了 NaN_3 , NaN_3 -PU, NaN_3 -PVAC 和 NaN_3 - Na_2CO_3 四种样品在不同升温速率(β)时的 DTA 曲线的峰顶温度(T_m)值。图1为四种样品的热分解 DTA 曲线。

表1 NaN_3 及其混合物 DTA 曲线的 T_m 值
Table 1 T_m on DTA curves of NaN_3 and its mixtures K

样品	$\beta / \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$			
	2	5	10	20
NaN_3	709.9	731.6	748.2	748.8
NaN_3 -PU	—	559.2	567.9	587.8
NaN_3 -PVAC	719.5	729.8	732.4	733.4
NaN_3 - Na_2CO_3	718.4	719.7	732.8	721.1

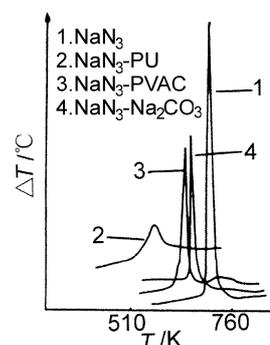


图1 NaN_3 及其混合物的 DTA 曲线($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Fig. 1 DTA curves of NaN_3 and its mixtures

图1曲线表明,单一的 NaN_3 受热后表现为放热分解。表1中数值表明,当 $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 T_m 值可达 748.8K,而常见炸药 RDX 的 T_m 值只有 514.8K,高热稳定的 HMX 的 T_m 值也只是 560.8K,因此可以认为 NaN_3 是热稳定性良好、热分解速率相当低的化合物。由 DTA 分解峰特性看,峰形相当陡峭,和 HMX、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 相近,由于后两种化合物具有明显的固体化学热分解特性^[3],因此可认为 NaN_3 的热分解也具有相同特性,并表现在热分解过程中,开放空间条件下出现热迸裂,也就表现出在 DTA 条件下, T_m 值和 β 值关系不规律,和它的同系物 $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 相同^[2]。 NaN_3 和 PU 组成二元混合物后,DTA 曲线不再陡峭, T_m 值($\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$)也下降到 587.8K;和 PVAC 组成的二元混合物的分解性质与单一的 NaN_3 近似, T_m 值($\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$)为 733.6K,和 Na_2CO_3 组成的混合物的 DTA 曲

线外形也与 NaN_3 相近,相应的 T_m 值($\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$) 为 722.1K,由于 Na_2CO_3 热分解时吸收热量,所以其 DTA 曲线峰高比单一的 NaN_3 低。鉴于 Na_2CO_3 也处于固态分解,尽管是吸热分解,但是不能对 NaN_3 的热迸裂起抑制作用,所以 NaN_3 - Na_2CO_3 混合物热分解的 T_m 值也和单一的 NaN_3 近似, T_m 和 β 值的关系同样不规律。这种现象还有待于进一步研究,对于固-固体体系的热分解应用很有意义。对于 NaN_3 -PU, NaN_3 -PVAC 混合物,由于 PU, PVAC 两种聚合物软化点低,软化后包覆在 NaN_3 表面,抑制了 NaN_3 热迸裂,所以这两种混合物的 DTA 的 T_m 值表现出正常的规律,这时 Kissinger 的气氛影响起了作用。总的看来, NaN_3 和 PU, PVAC, Na_2CO_3 组成的混合物的 T_m 值都比单一的 NaN_3 低,而放热量(以 DTA 曲线下面积表示)都比 NaN_3 少。

利用 Kissinger^[4] 和 Ozawa^[5] 以及 Rogers-Smith 公式^[6] 对表 1 中列出的数据进行处理,求出了相应样品的表观活化能 E 和指前因子 A ,其平均值列于表 2。

表 2 NaN_3 及其混合物热分解唯象动力学参量

Table 2 Formal kinetic parameters of thermal decomposition of NaN_3 and its mixtures

样品	E /kJ·mol ⁻¹	logA /s ⁻¹	$k_{400^\circ\text{C}}$ /s ⁻¹	$k_{1000\text{K}}$ /s ⁻¹
NaN_3	224.15	15.66	1.843×10^{-2}	8.926×10^3
NaN_3 -PU	130.75	11.85	5.079×10	1.052×10^5
NaN_3 -PVAC	425.97	30.55	3.134×10^{-3}	1.997×10^8
NaN_3 - Na_2CO_3	203.78	14.26	2.828×10^{-2}	4.109×10^3

分析表 2 的数据发现, NaN_3 及其混合物热分解表观活化能差异很大,例如 NaN_3 -PVAC 的 E 值是 NaN_3 的 E 值的 1.9 倍。PU 的存在使 NaN_3 -PU 混合物的 E 值明显低于 NaN_3 , 只是它的 0.58 倍。 NaN_3 - Na_2CO_3 的混合物的 E 值变化最小,是单一的 NaN_3 的 0.93,可认为基本没变化,即 Na_2CO_3 确实起着惰性添加剂作用。比较不同温度下的反应速率常数,发现其变化也很明显。如当药柱燃烧表面的温度达 400°C 时, NaN_3 -PU 的分解速率常数(k)值最大, k 值以 NaN_3 - Na_2CO_3 , NaN_3 , NaN_3 -PVAC 顺序递减。但当温度升到 1000K 时,则 k 值最大的样品是 NaN_3 -PVAC, 其次分别为 NaN_3 -PU, NaN_3 , NaN_3 - Na_2CO_3 。按这种排列顺序意味着,在机械撞击作用下, NaN_3 -PU, NaN_3 -PVAC 比 NaN_3

容易爆发,而 NaN_3 - Na_2CO_3 与 NaN_3 相比,则不易爆发。

与现有的热分解数据对比, NaN_3 的 E 值和 PbN_6 的 E 值($230.12\text{kJ}/\text{mol}$)^[2] 相近似,是 $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 的 E 值(为 $83.68\text{kJ}/\text{mol}$)^[2] 的 2.68 倍,但 $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 的数据是在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 温度范围内得到的,可比性受到一定限制。

和典型的猛炸药对比, NaN_3 的 E 值和 RDX ($E = 223.9\text{kJ}/\text{mol}$)^[7] 相近,但 A 值相差大, RDX 的 A 值为 $1.429 \times 10^{23}\text{s}^{-1}$ 。而 $k_{1000\text{K}}$ 值的差别更为明显, RDX 的 k 值为 $2.88 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$, NaN_3 的相应值只有 $8.93 \times 10^3\text{s}^{-1}$,表明 NaN_3 要安定得多。

根据上面对比、分析,可认为 NaN_3 是一种热稳定性相当高的化合物,但和某些聚合物混合后,则其热分解参量变化明显,热分解速率常数变化较大。这种特性对相应混合物的热引燃、燃速会有明显的影响,当然对其使用也会产生影响。这有待于进一步研究,而某些无机物则可作其惰性添加剂。

3 结 论

- (1) 叠氮化钠是一种热稳定性好的化合物。
- (2) 叠氮化钠的混合物的热分解速率较单一的叠氮化钠的热分解速率大。
- (3) 在叠氮化钠的热分解过程中,碳酸钠不参与反应,是惰性添加剂之一。

参 考 文 献

- [1] Chen J K, Huang K, Wang S W et al. Performance of NaN_3 Based Gas Generant for Airbag [C]. 3rd Int. Symp. on Sophisticated Car Occupant Safety Systems, Karlsruhe, Germany, 1996.
- [2] Andriejev C. Thermal Decomposition and Combustion of Explosives[M]. Moscow: Gosenergoizdat, 1957, in Russian.
- [3] 金韶华,松全才. 含能材料, 1997, 5(1): 39~43.
- [4] Kissinger H E. Anal. Chem., 1957, 29: 1702~1706.
- [5] Ozawa T. Bull. of Chem. Soc., Japan, 1965, 38: 1881~1886.
- [6] Rogers R N, Smith L N. Anal. Chem., 1972, 44: 1336~1337.
- [7] 金韶华. 添加剂对硝胺化合物热分解和撞击感度的影响: [硕士论文][D]. 北京: 北京理工大学, 1992.

(下转第 27 页)

参 考 文 献

- [1] 刘吉平. 火炸药与化学基础[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1988.
- [2] Liu Jiping. Safety Utilization of Out-of-service Single Base Propellant[C]. Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar, Vol, II : 1035 ~ 1041.
- [3] Wang Jianqi, Tu Hongbing. An XPS Investigation of Thermal Degradation and Charring Processes for PVC and PVC/Cu₂O Systems in the Condensed Phase, II [J]. Polymer Degradation and Thermal Stability, 1996, 54: 195 ~ 203.
- [4] 薛恩钰, 曾敏修. 阻燃科学及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1988.

Recycle of Ex-service Double Base Propellants

LIU Ji-ping, HAN Song-qing, ZHU Rong-li, ZHANG Jun, XUE Yan, SHAO Lei

(National Laboratory of Flame Retarded Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: It becomes a serious problem how to comprehensively reuse the ex-service double base propellants (DBP). A new kind of plastic surrogate can be made by mixing the pretreated ex-service DBP with low density polyethylene (LDPE), adding flame retardants and smog inhibitors. The oxygen index of this surrogate is over 30. Tensile strength higher than 32MPa; gradient resistance $R_g \geq 0.8 \times 10^{15} \Omega$; surface resistance $R_s \geq 1.3 \times 10^{15} \Omega$; bending behavior with no deformation at 80°C and no crack at -50°C. This new method not only saves raw materials for plastic industry, but also reduces the environmental pollution, compared with the traditional disposal method by burning or burying the ex-service DBP.

Key words: ex-service double base propellants; flame retardant; recycle; smog inhibitor

(上接第 24 页)

Thermal Decomposition of Sodium Azide and Its Mixtures

JIN Shao-hua, SONG Quan-cai

(College of Chemical Engineering and Materials Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Thermal decomposition of sodium azide and its mixtures was researched by means of differential thermal analysis (DTA). The energy of activation, E , and preexponential factor, A , were calculated by Kissinger and Ozawa equations.

Key words: DTA; sodium azide; thermal decomposition