

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( $\text{NaN}_3$ )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<sup>[1]</sup>。有关叠氮化物热分解的文献不多<sup>[2]</sup>,而有关  $\text{NaN}_3$  的研究工作则更少。为此,作者利用差热分析(DTA)技术研究了  $\text{NaN}_3$  及其与聚氨酯(PU)、聚醋酸乙烯酯(PVAC)、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )的混合物的热分解。

## 2 结果和讨论

表1列出了  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NaN}_3$ -PU,  $\text{NaN}_3$ -PVAC 和  $\text{NaN}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  四种样品在不同升温速率( $\beta$ )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  $\text{NaN}_3$  及其混合物 DTA 曲线的  $T_m$  值

Table 1  $T_m$  on DTA curves of  $\text{NaN}_3$  and its mixtures K

样品	$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$			
	2	5	10	20
$\text{NaN}_3$	709.9	731.6	748.2	748.8
$\text{NaN}_3$ -PU	—	559.2	567.9	587.8
$\text{NaN}_3$ -PVAC	719.5	729.8	732.4	733.4
$\text{NaN}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$	718.4	719.7	732.8	721.1

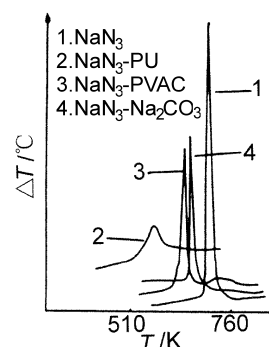


图1  $\text{NaN}_3$  及其混合物的 DTA 曲线( $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ )

Fig. 1 DTA curves of  $\text{NaN}_3$  and its mixtures

图1曲线表明,单一的  $\text{NaN}_3$  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  $\text{NaN}_3$  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<sup>[3]</sup>,因此可认为  $\text{NaN}_3$  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  $\beta$  值关系不规律,和它的同系物  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  相同<sup>[2]</sup>。 $\text{NaN}_3$  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  $\text{NaN}_3$  近似,  $T_m$  值( $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ )为 733.6K,和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  组成的混合物的 DTA 曲

线外形也与  $\text{NaN}_3$  相近,相应的  $T_m$  值( $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ )为 722.1K,由于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  热分解时吸收热量,所以其 DTA 曲线峰高比单一的  $\text{NaN}_3$  低。鉴于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  也处于固态分解,尽管是吸热分解,但是不能对  $\text{NaN}_3$  的热迸裂起抑制作用,所以  $\text{NaN}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合物热分解的  $T_m$  值也和单一的  $\text{NaN}_3$  近似, $T_m$  和  $\beta$  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  $\text{NaN}_3$ -PU,  $\text{NaN}_3$ -PVAC 混合物,由于 PU, PVAC 两种聚合物软化点低,软化后包覆在  $\text{NaN}_3$  表面,抑制了  $\text{NaN}_3$  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,  $\text{NaN}_3$  和 PU, PVAC,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  组成的混合物的  $T_m$  值都比单一的  $\text{NaN}_3$  低,而放热量(以 DTA 曲线下面积表示)都比  $\text{NaN}_3$  少。

利用 Kissinger<sup>[4]</sup> 和 Ozawa<sup>[5]</sup> 以及 Rogers-Smith 公式<sup>[6]</sup> 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  $\text{NaN}_3$  及其混合物热分解唯象动力学参量

Table 2 Formal kinetic parameters of thermal decomposition of  $\text{NaN}_3$  and its mixtures

样品	$E$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	logA /s <sup>-1</sup>	$k_{400^\circ\text{C}}$ /s <sup>-1</sup>	$k_{1000\text{K}}$ /s <sup>-1</sup>
$\text{NaN}_3$	224.15	15.66	$1.843 \times 10^{-2}$	$8.926 \times 10^3$
$\text{NaN}_3$ -PU	130.75	11.85	$5.079 \times 10$	$1.052 \times 10^5$
$\text{NaN}_3$ -PVAC	425.97	30.55	$3.134 \times 10^{-3}$	$1.997 \times 10^8$
$\text{NaN}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$	203.78	14.26	$2.828 \times 10^{-2}$	$4.109 \times 10^3$

分析表 2 的数据发现,  $\text{NaN}_3$  及其混合物热分解表观活化能差异很大,例如  $\text{NaN}_3$ -PVAC 的  $E$  值是  $\text{NaN}_3$  的  $E$  值的 1.9 倍。PU 的存在使  $\text{NaN}_3$ -PU 混合物的  $E$  值明显低于  $\text{NaN}_3$ , 只是它的 0.58 倍。 $\text{NaN}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混合物的  $E$  值变化最小,是单一的  $\text{NaN}_3$  的 0.93,可认为基本没变化,即  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $400^\circ\text{C}$  时,  $\text{NaN}_3$ -PU 的分解速率常数( $k$ )值最大, $k$  值以  $\text{NaN}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NaN}_3$ -PVAC 顺序递减。但当温度升到 1000K 时,则  $k$  值最大的样品是  $\text{NaN}_3$ -PVAC,其次分别为  $\text{NaN}_3$ -PU,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NaN}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。按这种排列顺序意味着,在机械撞击作用下,  $\text{NaN}_3$ -PU,  $\text{NaN}_3$ -PVAC 比  $\text{NaN}_3$

容易爆发,而  $\text{NaN}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{NaN}_3$  相比,则不易爆发。

与现有的热分解数据对比,  $\text{NaN}_3$  的  $E$  值和  $\text{PbN}_6$  的  $E$  值( $230.12\text{kJ}/\text{mol}$ )<sup>[2]</sup> 相近似,是  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  的  $E$  值(为  $83.68\text{kJ}/\text{mol}$ )<sup>[2]</sup> 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,  $\text{NaN}_3$  的  $E$  值和 RDX ( $E = 223.9\text{kJ}/\text{mol}$ )<sup>[7]</sup> 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  $2.88 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$ ,  $\text{NaN}_3$  的相应值只有  $8.93 \times 10^3\text{s}^{-1}$ ,表明  $\text{NaN}_3$  要安定得多。

根据上面对比、分析,可认为  $\text{NaN}_3$  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  $\text{NaN}_3$  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/Cu<sub>2</sub>O 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