

文章编号: 1003-1480 (2020) 06-0046-04

气固叠氮化反应的等温动力学研究

张方¹, 杨爱武², 王天保³, 王燕兰¹, 张蕾¹, 韩瑞山¹

(1. 陕西应用物理化学研究所 应用物理化学重点实验室, 陕西 西安, 710061; 2. 西安博研仪器分析应用科技有限公司, 陕西 西安, 710061; 3. 陆军装备部驻西安地区军事代表局, 陕西 西安, 710025)

摘要: 为研究气固叠氮化反应过程, 采用等温热重 (TG) 法, 测试叠氮酸钠、硬脂酸以及铜粉混合物在 120、130、140 下的热重曲线, 对气体释放及叠氮化过程进行表征, 根据不同温度下的 TG 数据进行动力学计算, 推算气固叠氮化反应的反应机理方程。研究表明: 叠氮酸生成反应的机理函数为 26 号, Mampel Power 法则, 纳米铜粉叠氮化反应的机理函数为 29 号, 反应机理为收缩球体 (体积), 相边界反应。本研究为气固原位叠氮化反应的过程研究提供理论和技术支撑。

关键词: 叠氮化反应; 热重; 等温动力学; 反应机理方程

中图分类号: TQ560.1 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2020.06.012

Study on Isothermal Kinetics of Gas-Solid Azidation Reaction

ZHANG Fang¹, YANG Ai-wu², WANG Tian-bao³, WANG Yan-lan¹, ZHANG Lei¹, HAN Rui-shan¹

(1. Science and Technology on Applied Physical Chemistry Laboratory, Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061; 2. Xi'an Boyan Instrument Analysis and Application Technology Co. Ltd., Xi'an, 710061; 3. Military Representative Office of the Army Equipment Department in Xi'an, Xi'an, 710025)

Abstract: In this paper, isothermal TG was used to study the gas-solid azidation reaction, in which TG curves of the mixture of stearic acid, sodium azide and Cu nano particles were measured at 120°C, 130°C, 140°C. The TG curves at different temperature were used to dynamic calculation, in order to predict the mechanism equation of gas-solid azidation reaction. The results showed that the mechanism function of hydrazoic acid generation reaction is No.26 Mampel Power's law, and that of copper azide reaction is No.29 shrinking sphere phase-side reaction mechanism. This research provides theoretical and technical support for the process study of gas-solid azidation reaction.

Key words: Azidation reaction; TG; Isothermal kinetics; Mechanism equation

叠氮化铜的原位合成是目前形成 MEMS 起爆装药的主要方法, 通过利用纳米多孔铜前驱体的大比表面积与叠氮酸气体 (HN₃) 充分接触, 发生气固叠氮化反应, 从而在指定位置原位生成一定形状、厚度的叠氮化铜起爆药^[1-3]。气固叠氮化反应中, 叠氮酸气体的生成十分关键, 因为叠氮酸气体属于剧毒且易爆的敏感气体, 达到一定浓度会发生爆炸^[4]。因此, 叠氮酸

气体的生成需十分谨慎, 而采用加热叠氮酸钠和硬脂酸的固体混合物的方法生成叠氮酸气体, 是一个十分温和的反应^[1,3]。叠氮酸钠和硬脂酸在常温下呈固态, 当加热至 100 以上时, 硬脂酸熔融, 逐渐和分散其中的叠氮酸钠反应, 缓慢生成叠氮酸气体。叠氮酸气体缓慢通过多孔铜前驱体, 与前驱体发生气固叠氮化反应, 逐渐生成叠氮化铜起爆药。

收稿日期: 2020-08-12

作者简介: 张方 (1974-), 女, 研究员, 主要从事微纳结构火工药剂研究。

目前有关叠氮化铜的研究主要集中在制备方法以及性能研究方面^[5-9],对其原位反应过程及反应动力学方面的研究较少。而气固叠氮化反应过程及相关动力学研究对叠氮化产物的反应程度、反应时间、反应温度等具有重要的指导意义。本研究利用热重分析仪,采用等温热重(TG)法^[10-11],通过测试叠氮化钠、硬脂酸以及纳米铜粉混合物在120℃、130℃、140℃下的热重曲线,观察表征反应过程,对获得的热重数据进行动力学处理分析,研究混合物在等温条件下的长时间缓慢反应动力学,对不同温度下的数据进行动力学计算,推算该化学反应的反应机理方程,为气固原位叠氮化反应的过程研究提供理论和技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

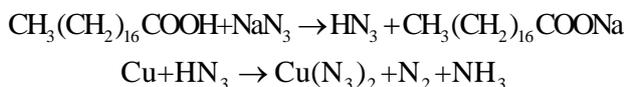
仪器:德国耐驰 STA409PC 热分析仪。

试剂:硬脂酸,叠氮化钠,分析纯;铜粉,50nm。

1.2 实验过程

1.2.1 实验方法

采用热分析特定样品池,在样品池中对应位置加入定量的叠氮化钠与硬脂酸的混合物,以及定量纳米铜粉。以高纯氮气吹扫,在加热温度高于100℃条件下,硬脂酸逐渐熔融,与叠氮化钠缓慢反应,生成叠氮酸气体。叠氮酸气体与纳米铜粉反应,生成叠氮化铜。涉及到的反应方程式如下:



分别进行不同温度的恒温热重测试,记录热重曲线,依据热重曲线进行气体释放表征,采用TG曲线中质量发生变化的区间温度数据进行动力学计算。

1.2.2 等温热重实验的测试条件

采用等温热重法(TG),测试条件为120℃恒温40h、130℃恒温31h、140℃恒温28h,得到不同温度下叠氮化钠与硬脂酸反应混合物的热重变化曲线。根据TG数据进行动力学处理与分析,计算范围为反应起始至反应基本完成点。同样采用等温热重法,选用等温热重(TG)法,120℃恒温21h、130℃恒温13.7h、

140℃恒温6.7h,得到不同温度下叠氮化钠、硬脂酸以及铜粉反应混合物的热重变化曲线。依据热重曲线进行气体释放表征,采用TG曲线中质量发生变化的区间温度数据进行动力学计算^[2]。

2 结果与讨论

2.1 硬脂酸与叠氮化钠反应的动力学

硬脂酸与叠氮化钠反应的等温热重分析结果如图1所示。

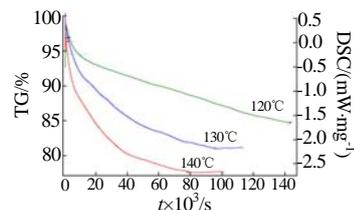


图1 硬脂酸/叠氮化钠混合物不同温度下TG测试曲线
Fig.1 TG curves of mixture of stearic acid and sodium azide at different temperature

120℃等温TG曲线从925.45~143017.46s发生质量变化,130℃等温TG曲线从741.00~95430.70s发生质量变化,140℃等温TG曲线从154.71~78148.66s发生质量变化,采用质量变化范围内的数据进行动力学数据分析。首先计算转化率,以0.025为步长得到转化率随时间的变化情况,如图2所示。

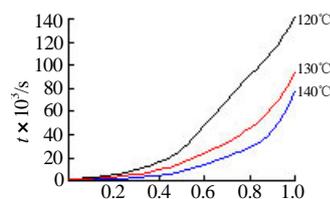


图2 转化率随时间的变化
Fig.2 Relationship curves of conversion rate vs time

采用ln法计算m值,确定反应机理函数。拟合结果见表1。

表1 ln法计算的m值
Tab.1 m from ln method

测试温度/℃	m 值	线性相关系数 r ₁	机理函数	G()
120	0.810	0.983 589	26号函数, Mampel	32
130	0.858	0.979 772	Power 法则, 幂函数	
140	0.754	0.986 728	法则, n=3/2	

根据 $\ln k = \ln A - E/(RT)$, 计算活化能E和指前因子A。将lnk和1/T数据拟合,由斜率求出E,截距求出A。lnk与对应的1/T数据见表2。拟合结果见表3。

根据以上计算,得到叠氮化钠与硬脂酸混合加热反应的动力学方程为:

$$\alpha^{3/2} = 1.17 \times 10^9 \exp\left(-\frac{97.28}{RT}\right)t \quad (1)$$

表2 lnk 与对应的 1/T 数据
Tab.2 lnk vs 1/T

测试温度/°C	lnk	1/T
120	-8.639 574 44	0.002 543 558
130	-8.628 628 21	0.002 480 466
140	-7.186 772 2	0.002 420 428

表3 活化能 E 和 A 计算结果
Tab.3 Calculation results of E and A

活化能 E/(kJ·mol ⁻¹)	A/s ⁻¹	线性相关系数 r ²
97.28	1.17×10 ⁹	0.862 114

从获得的热重曲线中可以看出,温度对气固反应的影响至关重要。温度为 120 时所需的反应时间大大超过 140 的反应时间,当反应温度为 120 时,生成叠氮酸气体反应达到反应完全所需的时间为 40h,而当温度为 140 时,达到反应完全所需的时间为 28h,这为优化反应条件提供了重要参数。

2.2 纳米铜粉叠氮化反应的动力学分析

叠氮化钠、硬脂酸反应释放出的叠氮酸气体与铜粉发生叠氮化反应,生成相应的叠氮化物。测试 120°C、130°C、140°C 3 个温度的热重曲线,表征反应过程。测试结果如图 3 所示。

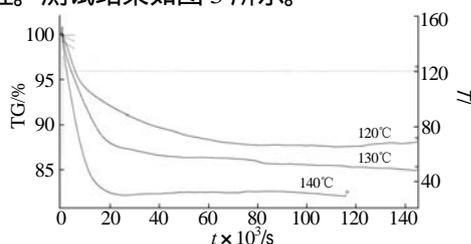


图3 硬脂酸/叠氮化钠/Cu 粉不同温度 TG 测试曲线
Fig.3 TG curves of stearic acid/sodium azide/Cu nano-powder at different temperature

采用等温热重 (TG) 法, 120 恒温 21h、130 恒温 13.7h、140 恒温 6.7h, 得到不同温度下反应混合物的热重变化曲线。对不同温度下的数据进行动力学计算, 推算该化学反应的反应动力学方程。计算范围为反应起始至反应基本完成点。对所选范围内的数据计算转化率, 以 0.025 为步长得到转化率对应的时间。转化率随时间的变化如图 4 所示。

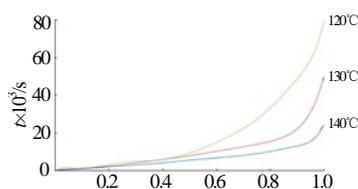


图4 转化率与时间的关系
Fig.4 Relationship curves of conversion rate vs time

采用 ln 法计算 m 值, 确定反应机理函数。拟合

结果见表 4。结果表明:混合物反应的机理函数为 29 号, 反应机理为收缩球体(体积), 相边界反应, R3。

表4 ln 法计算的 m 值

Tab.4 m from ln method

测试温度/°C	m 值	线性相关系数 r ₁	机理函数	G(α)
120	1.010	0.978 626	29 号函数, 收缩	
130	1.180	0.995 494	球体(体积), 相	1-(1-α) ^{1/3}
140	1.128	0.996 102	边界反应, R3	

根据 $\ln k = \ln A - E/(RT)$, 计算活化能 E 和指前因子 A。将 lnk 和 1/T 数据拟合, 由斜率求出 E, 截距求出 A。lnk 与对应的 1/T 数据见表 5。拟合结果见表 6。

表5 lnk 与对应的 1/T 数据

Tab.5 lnk vs 1/T

测试温度/°C	lnk	1/T
120	-5.736 987 26	0.002 543 558
130	-5.614 057 86	0.002 480 466
140	-5.360 789 84	0.002 420 428

表6 活化能 E 和指前因子 A 计算结果

Tab.6 Calculation results of E and A

活化能 E/(kJ·mol ⁻¹)	A/s ⁻¹	线性相关系数 r ²
25.32	7.30	0.977 665 645

根据以上计算, 得到纳米铜粉叠氮化反应的动力学方程为:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 7.30 \times 10^0 \exp\left(-\frac{25.32}{RT}\right)t \quad (2)$$

综上所述, 采用等温热重法, 依据热重曲线进行气体释放表征, 采用 TG 曲线中质量发生变化的区间温度数据进行动力学计算, 可较为方便地获得气固叠氮化反应的动力学方程。本方法样品用量极少, 对于叠氮酸气体这种具有一定毒性和腐蚀性的气体, 大大提高了热分析过程的安全性; 同时气固叠氮化反应是一个十分缓慢的反应, 利用 TG 曲线能够敏锐地检测出反应过程中的质量变化, 从而准确地获得反应的动力学方程。

另一方面, 当混合物中加入纳米铜粉后, 混合体系的质量变化中包含两部分的信息: 一部分是硬脂酸与叠氮化钠反应生成叠氮酸的失重, 另一部分是叠氮酸与纳米铜粉反应生成叠氮化铜这一过程的增重。热重实验中反应物按化学计量比称量, 但叠氮酸气体与纳米铜粉之间的反应常数应与叠氮酸气体生成之间有很大的不同, 在后续的实验中, 应尽量考虑这方面的影响, 以获得更为准确的反应过程信息。

3 结论

(1) 本文采用等温热重法, 对硬脂酸、叠氮化钠与铜的叠氮化反应开展了动力学研究, 表征了反应

中的质量变化,并对热重数据进行动力学分析,研究混合物在等温条件下的反应机理。

(2) 研究表明:叠氮酸生成反应的机理函数为26号, Mampel Power 法则, 纳米铜粉叠氮化反应的机理函数为29号, 反应机理为收缩球体(体积), 相边界反应。该动力学研究对叠氮化产物的反应程度、反应时间、反应温度、反应变化速率等具有重要的指导意义, 其结论可作为最佳工艺条件评定的重要参数。

参考文献:

- [1] F. Foroohar, V. J. Bellitto, W. M. Koppes, C. Whitaker. The adsorption of hydrazoic acid on single-walled carbon nanotubes[J]. Mater. Chem. Phys., 2008(112): 427-431.
- [2] V. Pelletier, S. Bhattacharyya, I. Knoke, F. Foroohar, M. Bichay, Y. Gogotsi. Copper azide confined inside templated carbon nanotubes[J]. Adv. Funct. Mater., 2010(20): 3 168-3 174.
- [3] Fang Zhang, Yanlan Wang, Yingwei Bai, etc.. Preparation and characteriatipon of copper azide nanowire array[J]. Materials Letters, 2012(89): 176-179.
- [4] 乌尔班斯基. 火炸药的化学与工艺学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1976.
- [5] Fang Zhang, Yanlan Wang, Lei Zhang, etc.. Integrated microheater-copper azide chip[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2016, 25(suppl 1): 210-215.
- [6] 王燕兰,张方,张蕾,等.原位合成法制备填充叠氮化铜的碳纳米管阵列[J].含能材料, 2016, 24(4): 386-392.
- [7] 王燕兰,张方,张蕾,等.两种不同特性叠氮化铜的含能特性研究[J].火工品,2018(1): 32-35.
- [8] 张蕾,张方,王燕兰,等.基于未反应核模型的叠氮化铜合成影响因素分析[J].含能材料, 2018(12): 1 049-1 055.
- [9] Lei Zhang, Fang Zhang, Yanlan Wang, etc.. In-situ preparation of copper azide by direct ink writing[J]. Materials Letters, 2019(238): 130-133.
- [10] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [11] 酒少武, 杨爱武, 陈延信. 磷石膏与纯石膏脱水反应的动力学对比研究[J]. 理化检测(化学分册), 2015, 51(10):1 373-1 376.

欢迎订阅《火工品》

火工品是武器弹药、航空航天、矿山开采、石油开采、工程爆破、建筑物拆除、森林采伐、灭火装置、爆炸焊接及加工以及烟花爆竹不可缺少的能源及动力源。

刊登内容: 主要刊登国内外军民用火工品与烟火的新技术、新产品、药剂配方、加工工艺、分析测试方法、国内外烟花及国内外科研生产发展水平及动态。

主要栏目: 研究论文、专题报告、文献综述、国内外烟花、民用爆破、经验交流、新产品新技术介绍、安全管理、火工烟火及化工专业民品信息。

读者对象: 可供从事本专业及有关民用部门的科研、生产、使用、设计、管理等各类人员及有关的大专院校师生阅读与参考。欢迎各单位及广大读者积极投稿、踊跃订阅。

《火工品》为大16K, 双月刊, 全年定价90元, 您可信汇或邮寄, 请注明具体份数、详细收刊地址。

开户银行: 招商银行西安分行小寨支行 帐号: 298081569710001

收款单位: 陕西应用物理化学研究所

通信地址: 西安市99号信箱《火工品》编辑部

联系人: 史红漫

邮政编码: 710061 联系电话: (029) 85333475

E-mail: huogongpin@sina.com; huogongpin@163.com