

文章编号: 1006-9941(2004)01-0001-05

微胶囊化硝酸铵的表面性质研究

张杰, 杨荣杰

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 研究了表面活性剂、偶联剂和高分子化合物包覆硝酸铵的表面特性。采用喷雾干燥技术制备样品, 用扫描电子显微镜、接触角测定和吸湿性测定表征表面结构和性质, 结果表明表面活性剂能够显著减小 AN 颗粒表面极性, 降低其吸湿性。

关键词: 物理化学; 硝酸铵; 微胶囊; 吸湿率; 表面活性剂; 偶联剂

中图分类号: TQ325.4

文献标识码: A

1 引言

微胶囊化是通过各种不同的技术手段把固体、液体^[1]或气体微粒包封在一个直径为 5 ~ 200 μm 的囊物内, 起到缓释^[2~5]、抗氧化^[6]、防吸湿^[7~9]、提高分散性^[10~12]以及提高与其它物质的相容性达到提高复合材料的力学性能^[13,14]等作用。硝酸铵是低特征信号推进剂和燃气发生器的优选氧化剂。但硝酸铵(AN)的多孔隙结构和高极性表面, 使 AN 具有严重的吸湿性; AN 的高极性表面使 AN 颗粒与推进剂粘合剂体系的亲和力变差, 严重影响了推进剂的捏合和浇注工艺, 更重要的是使推进剂的力学性能大幅度下降。为了更好地发挥 AN 在推进剂中具有低特征信号、价格低廉和钝感的优势, 必须对 AN 进行表面改性, 以降低 AN 颗粒的表面极性, 减少或消除表面的多孔隙, 达到降低吸湿性, 提高与粘合剂体系相容性的目的。我们^[15,16]采用液相沉积法对 AN 的表面改性进行了大量的研究, 并取得了重大进展。为了使 AN 在推进剂中获得更好地应用, 本实验采用偶联剂、表面活性剂和高分子化合物, 通过喷雾干燥的方法对硝酸铵进行微胶囊化, 以此来降低硝酸铵的表面极性、减少、消除表面的孔隙。

2 实验

2.1 主要原料及设备

主要设备: GLP-5 高速离心机喷雾干燥机, JEMS-

C35 型电子扫描显微镜, YJ-82 型接触角测定仪, Perkin—Elmer 型光电子能谱仪, WE-30 型油压材料试验机。

主要原料: 硝酸铵, 粒度 80 ~ 100 目, 聚乙烯醇缩丁醛(PVB), 表面活性剂 AN-NH, 硅烷偶联剂 AN-Si。

2.2 样品的制备

向 1000 ml 的三口烧瓶中加入 500 g 的三氯甲烷, 再加入 AN 质量(200 g)的 0.5%, 0.8%, 1.5% 的 PVB, 搅拌使其全部溶解后, 再向溶液中投入 200 g 的 AN, 50 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 3 h, 冷却后, 喷雾干燥法制样。得到样品 AN₁₁, AN₁₂, AN₁₃, 未改性样品为 AN₀。

向 1000 ml 的三口烧瓶中加入 500 g 的三氯甲烷, 再向溶剂中加入 AN 质量 0.8%, 1.5%, 2.5% 的表面活性剂 AN-NH, 搅拌使其全部溶解后, 再向溶液中投入 200 g 的 AN, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下搅拌回流 3 h, 停止搅拌冷却至室温。喷雾干燥法制样, 样品分别为 AN₂₁, AN₂₂, AN₂₃。

向 1000 ml 的三口烧瓶中加入 500 g 的甲苯, 再加入硅烷偶联剂 AN-Si, 其加入量为 AN 质量(200 g)的 0.8%、1.5%、2.5%。在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下混合搅拌 3 h 后, 冷却, 喷雾干燥制得样品 AN₃₁、AN₃₂、AN₃₃。

喷雾干燥条件: 进口温度 220 ~ 240 $^{\circ}\text{C}$; 出口温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 吸湿率

在 94% 的湿度环境下, 用称量瓶准确称取一定量的试样(A), 置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴恒温烘箱中进行吸湿实验, 每隔一定时间称取试样的质量(B), 按公式 $RH =$

收稿日期: 2003-04-21; 修回日期: 2003-06-13

作者简介: 张杰(1969-), 男, 博士研究生(讲师), 研究方向为固体颗粒的表面改性。现在清华大学工作。

e-mail: jie8zhang.student@sina.com

$(B-A)/A \times 100\%$, 计算 AN 的吸湿率 RH。结果列于表 1 和表 2。

表 1 PVB 微胶囊化的 AN 的吸湿率

Table 1 The higroscopicity rate of mirosencapsulated ammonium nitrate by using polyvinyl butyral

样品	吸湿率/%			
	2 h	4 h	6 h	8 h
未改性 AN ₀	1.5400	3.1302	4.6652	6.2553
AN ₁₁	1.2159	2.7955	4.4399	5.9847
AN ₁₂	1.1297	2.7143	4.2289	5.8785
AN ₁₃	0.9231	2.4350	3.9918	5.4389

表 2 表面活性剂和偶联剂微胶囊化的硝酸铵吸湿率

Table 2 The higroscopicity rate of mirosencapsulated ammonium nitrate by using surfactant and coupling agent

改性剂	样品	吸湿率/%			
		2 h	4 h	6 h	8 h
未改性 AN ₀		1.5701	3.2756	4.9661	6.4560
表面活性剂	AN ₂₁	0.4692	1.0731	1.8368	2.3259
	AN ₂₂	0.5196	1.3239	1.8285	2.8427
	AN ₂₃	0.6136	1.3918	2.2927	3.0530
偶联剂	AN ₃₁	0.5348	1.1448	1.9264	2.4414
	AN ₃₂	1.0753	2.4256	3.6859	4.9862
	AN ₃₃	1.4411	3.1107	4.7903	6.1270

表 1、表 2 数据说明, 改性后 AN 的吸湿率有不同程度的下降, 如样品 AN₁₂、AN₂₁、AN₃₁ 在 2 h 后的吸湿率分别下降了 27.0%、70.1% 和 65.9%, 8 h 后分别下降了 6.1%、64.0% 和 62.0%。在改性剂含量相同的条件下, 尤其用表面活性剂改性后的样品, 吸湿率下降更为显著, 如表面活性剂含量为 1.5% 时, 样品 AN₂₂ 在 8 h 后吸湿率下降比 AN₁₃ 高 49%, 比 AN₃₂ 高 8.3%。

吸湿率下降的幅度不仅与改性剂的种类有关, 还与改性剂的用量和吸湿时间有关。不同的改性剂与 AN 颗粒表面的作用机理不同。分子中含有氨基或酯基的有机化合物主要以氢键吸附在高氯酸铵 (AP) 颗粒的表面上^[17], AN 与改性剂分子间的相互作用与 AP 相似。若改性剂中含有易与 AN 颗粒表面形成氢键的官能团并且这种官能团在单位质量改性剂中的数目较多, 改性剂分子就易于吸附在 AN 颗粒表面形成完整的包覆层, 改性的效果就显著, 反之改性效果差。在表面活性剂 AN-NH 和偶联剂 AN-Si 中都含有易与 AN 颗粒表面形成氢键的官能团 NH₂, 且形成氢键的基团的数目比高分子多, 因而这两种物质都易于吸附在

AN 颗粒周围形成包覆层。越完善的包覆层, 颗粒表面的空洞、裂纹越少, 表面极性下降的幅度大, 吸湿率下降越显著。因而用表面活性剂 AN-NH 和偶联剂 AN-Si 包覆的 AN, 吸湿率下降的幅度都高于 PVB 改性的 AN。

表面活性剂分子的两端具有两种性质截然不同的基团: 亲油基团和亲水基团。它在溶液中有两种作用, 一方面吸附在 AN 颗粒表面, 另一方面降低溶液的表面张力。表面张力降低的幅度与表面活性剂的用量有关, 表面活性剂用量过大或过小, 都不能达到较小的表面张力, 也就是说, 要使溶液的表面张力降低的幅度最大, 表面活性剂有一最佳用量, 在这一条件下, 在喷雾干燥时溶液才能较好地润湿 AN 的颗粒表面, 形成均匀、完整的包覆层。偶联剂与表面活性剂具有相似的作用。所以, 吸湿性下降幅度随用量的增加而减小, 存在一最佳浓度范围, 在本实验条件下改性剂溶液的浓度应小于 0.6%。

表 1、表 2 数据表明随吸湿时间增加, 吸湿逐渐趋于平衡, 因此吸湿率下降的幅度随时间的增加而下降。

3.2 扫描电子显微镜 (SEM) 观察

AN 吸湿性的下降不仅与颗粒表面极性的有关, 还与改性后颗粒表面包覆层的完整性有关。改性后如果在颗粒表面形成的包覆层越完整、均匀, 表面极性越小, 吸湿性下降的幅度越明显。扫描电子显微镜 (SEM) 是观察颗粒表面变化情况最直接的工具。通过 SEM 照片, 可以观察到各种改性剂在 AN 颗粒表面的成膜情况以及表面孔洞、裂纹的变化。图 1 ~ 图 4 为改性前、后各样品放大 1500 倍的 SEM 照片。

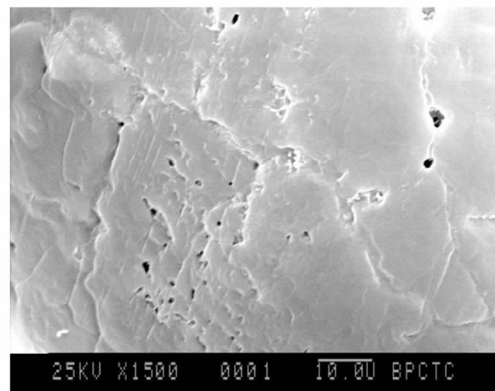
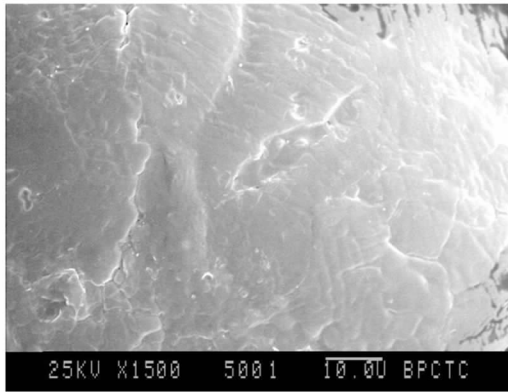
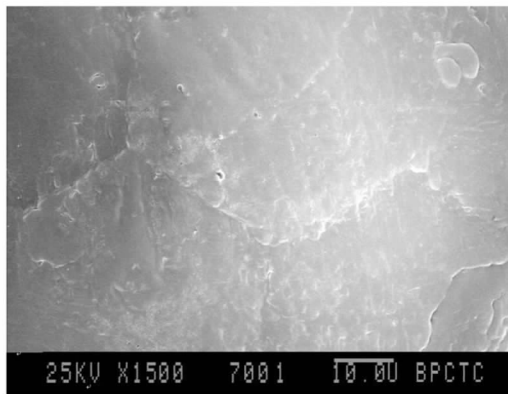
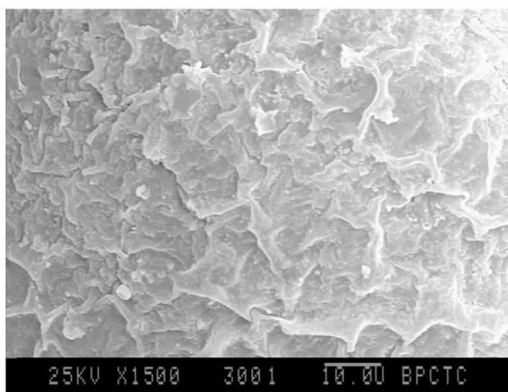


图 1 AN₀ 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM microphoto graphs for AN₀

图2 AN₁₂的SEM照片Fig. 2 SEM microphoto graphs for AN₁₂图3 AN₂₁的SEM照片Fig. 3 SEM microphoto graphs for AN₂₁图4 AN₃₁的SEM照片Fig. 4 SEM microphoto graphs for AN₃₁

扫描电子显微镜的结果显示,处理前AN₀固体颗粒表面(图1)有大量孔径大小不一的空隙和裂纹;处理后的样品颗粒的表面上,空隙和裂纹明显减少甚至

消失,并变得比较光滑。对图1~图4进行比较后发现,当改性剂的用量为0.8%(AN质量百分数,此时改性剂的浓度为0.6%)样品表面的包覆层并不完全相同。图2中PVB在AN颗粒表面形成了多分子层的包覆层,显得比较厚;图3,表面活性剂AN-NH分子中的NH基团与AN颗粒表面的极性基团结合,形成了单分子层的包覆层,包覆层显得薄、均匀、完善;而图4中的包覆层有大量的皱褶,是因为偶联剂AN-Si分子在AN颗粒的表面发生了聚合反应。

3.3 表面能测定

固体的表面性质是影响它吸附、吸湿、粘着等的特征因素。复合材料体系中,材料的力学性能、工艺性能、使用性能等均与填料的界面性质有密切的关系。粘合剂基体与固体填料间存在良好的粘附时,材料的许多重要性能才得以实现,而粘附的状况又依赖于体系中各组分的界面性质。表面能是描述固体表面性能的一种较好的方法,而固体的表面能无法直接测出,只能通过测定一些与表面相关的性质如接触角再通过计算才能得到。

对AN进行改性用的改性剂都是亲油性的,改性后样品的表面覆盖一层包覆层,其表面性质必然会发生显著的变化。可通过接触角计算出的表面能对表面性质的变化进行定量表征。由于粉末的接触角无法直接测定,因此我们采用压片的方法,在W-30型万吨液压材料试验机上,在70 kN的压力下保压3 min,将AN粉末颗粒压成直径为20 mm的圆片,用YJ-82型接触角测定仪测定与表3中各参照液的接触角,采用文献[18]中计算固体表面能的方法计算样品的表面能。为了减小重力对测定结果的影响,测定时尽量使注射器针头接近样品的表面。为了保证测定结果的准确性,实验前应将样品烘干,所用的溶剂真空干燥,实验的环境湿度低于AN的吸湿点。以 $(\gamma_i^p/\gamma_i^d)^{1/2}$ 对 $\gamma_i(1 + \cos\theta)/2(\gamma_i^d)^{1/2}$ 作图,由直线的斜率和截距得出样品表面能的极性分量的 $(\gamma_s^p)^{1/2}$ 和非极性分量的 $(\gamma_s^d)^{1/2}$ 。平方后得 γ_s^p 和 γ_s^d ,由式 $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ 计算AN固体颗粒的表面能。计算结果列于表4。

表3 参照液的表面张力数据^[17]

Table 3 The surface tension dada of test liquid (N/m) × 10 ⁻³			
参照液	γ	γ^d	γ^p
甘油	63.4	37.0	26.4
乙二醇	48.2	14.4	33.8
甲酰胺	58.2	39.2	18.7
二碘甲烷	50.8	2.3	48.5

表 4 接触角及表面能的测试结果

样品	接触角/(°)				表面能及其分量/(N/m) × 10 ⁻³			
	甘油	乙二醇	甲酰胺	二碘甲烷	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	R
AN ₁₀	6.0	8.5	10.0	59.5	43.77	16.41	60.18	0.999
AN ₁₂	13.5	15.0	21.0	63.0	44.08	14.88	58.95	0.999
AN ₂₁	—	26.5	31.0	78.9	50.89	7.97	58.86	0.996
AN ₂₃	46.0	49.0	52.0	98.5	53.21	2.44	55.65	0.970
AN ₃₁	39.0	—	28.0	86.2	51.72	5.39	57.11	0.994

其中, γ_i^p 、 γ_i^d 分别代表测试液表面张力的极性分量和非极性分量, θ 代表测试液与样品表面的接触角, γ_s^p 、 γ_s^d 分别代表 AN 样品表面能的极性分量和非极性分量。

表 4 结果说明, 改性后 AN 与有机溶剂的接触角增大, 表面能的极性分量显著减小而非极性分量增加, 但极性分量增大的幅度大, 因而使样品的表面能有一定幅度的下降。AN 吸湿的根本原因是表面的多空结构和高极性表面, 由表面张力的计算结果可知, 改性前 AN 表面能的极性分量为 16.41×10^{-3} N/m, 改性后样品 AN₁₂、AN₂₁、AN₃₁ 的极性分量分别下降了 9.3%、51.4% 和 67.0%, 表面能极性分量大幅度的下降和表面能的减小, 减弱了颗粒表面的 AN 分子与水分子的作用, 因而降低了 AN 的吸湿性。对表 1 及表 4 的数据分析后发现, 吸湿率下降的幅度与表面能的极性分量有关, 极性分量小, 吸湿率下降的幅度大。

4 结 论

(1) 在改性剂浓度相同的条件下, 含有 NH₂ 基团的表面活性剂 AN-NH 和偶联剂 AN-Si 包覆 AN 颗粒可以在 AN 颗粒表面形成较完整的包覆层, 显著降低 AN 的吸湿性。

(2) 改性剂 AN-NH 和 AN-Si 通过极性基团 NH₂ 与 AN 表面的氢键作用和非极性的碳链在 AN 颗粒的表面形成亲油性的包覆层, 降低了 AN 颗粒表面的表面能和表面能的极性分量, 减少表面的空隙和裂纹, 阻止和减弱极性的水分子与 AN 颗粒的作用, 从而达到降低 AN 吸湿率的目的。

(3) 用高分子化合物 PVB、表面活性剂 AN-NH 和硅烷偶联剂 AN-Si 改性后的 AN, 其吸湿率有不同程度的下降。尤其用表面活性剂 AN-NH 改性的 AN, 吸湿率下降的幅度最大。

(4) 要得到最好的包覆效果, 用于改性的表面活性剂和偶联剂的溶液的浓度 $\leq 0.32\%$ 。

参考文献:

- [1] 赵葆卫, 贾德民, 李乐. 丁苯胶乳的包覆凝聚粉末化 [J]. 合成橡胶工业, 1996, 19(1): 22-24.
ZHAO Bao-wei, JIA De-min, LI Le. Powderization of SBR latex by encapsulation and coagulation [J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 1996, 19(1): 22-24.
- [2] 戈进杰, 俞昊, 钟伟, 等. 生物降解型聚氨酯材料的研究 I. 控制缓释化肥包覆材料 [J]. 功能高分子学报, 1998(4): 478-482.
GE Jin-jie, YU Hao, ZHONG Wei, et al. Study on the utilization of biodegradable polyurethane material from the bark of acacia mearnsii (I) coating material of controlled slow-release fertilizer [J]. *Journal of Functional Polymers*, 1998(4): 478-482.
- [3] Usha R. Pothakamury, Gustavo V. Barbosa-Cánovas. Fundamental aspects of controlled release in foods [J]. *Trends on foods & technology december*, 1995(6): 397-406.
- [4] Chih-Ming Chen, Charles S L Chao, JoséSuarez. Controlled release tablet formulatong [P]. USA 5458887, 1995.
- [5] Marylee Z Southard, Lawrence, Kans. Biologically active agent encapsulated in biodegradable starch/polymer matrices [P]. USA5565407, 1996.
- [6] 张兰英. NdFeB 磁粉表面包覆有机硅树脂防氧化研究 [J]. 吉林大学自然科学学报, 1996, 8(3): 83-86.
ZHANG Lan-ying. A study of corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnet powder coated with silicone [J]. *ACTA SCIENTIARUM NATURALUM UNIVERSITATIS JILINENSIS*, 1996, 8(3): 83-86.
- [7] 殷永霞, 杨荣杰, 李建民. 硝酸铵氧化剂的表面改性及其吸湿性研究 [J]. 火炸药学报, 2001(4): 24-27.
YIN Yong-xia, YANG Rong-jie, LI Jian-min. Surface modification of ammonium nitrate particles through coating and its hygroscopicity [J]. *HUOZHAYAO XUEBAO*, 2001(4): 24-27.
- [8] 张杰, 刘云飞, 杨荣杰, 等. 聚乙稀醇缩丁醛包覆硝酸铵的性能研究 [J]. 火炸药学报, 2001, 24(1): 41-43.
ZHANG Jie, LIU Yu-fei, YANG Rong-jie, et al. Study on properties of the coated AN with polyvinyl butyral [J]. *HUOZHAYAO XUEBAO*, 2001, 24(1): 41-43.
- [9] 刘金河, 高仁孝, 陈智群, 等. 硝酸铵防吸湿性和防结块性研究 [J]. 含能材料, 2000, 8(4): 146-148.
LIU Jin-he, GAO Ren-xiao, CHEN Zhi-qun, et al. Study on the antihygroscopicity and anticaking capacity of ammonium nitrate [J]. *Hanneng Cailiao*, 2000, 8(4): 146-148.
- [10] 汪齐方, 李春忠, 王志庭, 等. 六甲基二硅胺烷对气相法白炭黑的表面改性 [J]. 华东理工大学学报, 2001,

- 27(6):626-630.
WANG Qi-fang, LI Chun-zhong, WANG Zhi-ting, et al. Fumed silica modified by hexamethyldisilazane[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2001, 27(6):626-630.
- [11] 杜振霞,贾志谦,饶国瑛,等. 改性纳米碳酸钙表面性质的研究[J]. *现代化工*, 2001, 21(4):42-44.
DU Zheng-xia, JIA Zhi-qian, RAO Guo-ying, et al. Study on surface properties of modified manometer calcium carbonate[J]. *Modern Chemical Industry*, 2001, 21(4):42-44.
- [12] 方晓萍,欧玉春,冯宇鹏,等. 高填充聚丙烯材料的增强和增韧[J]. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12(3):50-53.
FANG Xiao-ping, OU Yu-chun, FENG Yu-peng, et al. Reinforcement and toughening of polypropylene composites with high loading[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 1996, 12(3):50-53.
- [13] 朱德钦,生瑜,章文贡. 大分子键合剂处理氢氧化铝的制备及其与LDPE的性能研究[J]. *塑料工业*, 2001, 29(5):38-40.
ZHU De-qin, SHENG Yu, ZHANG Wen-gong. Study of preparation of macromolecule bonded aluminum hydroxide and behavior and behavior and behavior with LDPE[J]. *CHINA PLASTICS INDUSTRY*, 2001, 29(5):38-40.
- [14] Taranco J, Martinez J M G, Laguna O, et al. Polypropylene/talc composites; Interfacial modification by surface treatments on the solid particles[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 1994, 13(4):297-304.
- [15] 张杰. 硝酸铵的表面处理技术研究. [D]. 北京:北京理工大学, 2000.
- [16] 殷永霞. 硝酸铵的包覆改性及表征. [D]. 北京:北京理工大学, 2001.
- [17] 高新华. 表面活性物质在混合炸药中的应用研究(I)[J]. *兵工学报(火炸药专集)*, 1989(2):54-58.
- [18] 杜磊,邓剑如,李洪旭. 表界面化学原理在复合推进剂中的应用[J]. *推进技术*, 2000, 21(1):64-66.
DU Lie, DENG Jian-ru, LI Hong-xu. Application of surface and interface chemistry principles to solid propellant[J]. *JOURNAL OF PROPULSION TECHNOLOGY*, 2000, 21(1):64-66.

Study on Surface Properties of Coated Ammonium Nitrate

ZHANG Jie, YANG Rong-jie

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

Abstract: To decrease surface polarity and hygroscopy of ammonium nitrate (AN), a surfactant, a coupling agent and a polymer were used to coat AN particles. Spraying-drying technique was used in coating technology. The surface polarity, surface structure and hygroscopic rate of the coated AN particles were studied by surface energy measurement, scanning electron microscopy and moisture experiment. It was obtained that the coated AN particles by surfactant, coupling agent and polymer showed low surface polarity and hygroscopic rate.

Key words: physical chemistry; ammonium nitrate; microencapsulation; hygroscopicity rate; surfactant; coupling agent