

文章编号: 1006-9941(2008)01-0077-03

聚合物对硝酸铵相转变的影响

叶方青¹, 曾贵玉^{1,2}, 吕春绪¹, 黄 辉²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 硝酸铵(AN)在常压下有五种晶型,温度变化时晶型要发生转变,导致使用性能降低。为抑制或防止 AN 发生某种相转变,在 AN 中添加 0.99% 的六种不同类型聚合物,用差式扫描量热法(DSC)研究聚合物对 AN 相转变的影响。结果表明,聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸聚合物对 AN 的相转变影响较小,聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸十二酯聚合物可有效防止 AN 发生 IV-III 相转变,聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸十二酯、聚对苯乙烯磺酸钠-*N,N*-二甲基二烯丙基氯化铵和聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸十二酯-*N,N*-二甲基二烯丙基氯化铵可有效防止 AN 发生 III-II 相转变。聚合物对 AN 相转变的影响在于聚合物可加强 AN 的氢键网络并阻碍 AN 分子中 NO_3^- 的转动。

关键词: 物理化学; 硝酸铵(AN); 相转变; 聚合物; DSC

中图分类号: TJ55; TQ441.2; O742.7; O64

文献标识码: A

1 引 言

硝酸铵(AN)是一种来源广泛、成本低廉的物质,在化肥、炸药等领域有着广泛使用,是目前大多数工业炸药的主要组分^[1]。另外由于其燃烧产物无烟且对环境友好,因此在无氯推进剂中它是氧化剂高氯酸铵(AP)的良好替代物之一^[2-3]。但 AN 存在晶型转变的缺陷:常压下 AN 在 $-17 \sim 170$ °C 的温度范围内有五种热力学稳定的晶型,每种晶型仅在一定温度范围内存在。温度变化,晶型也将发生转变,从而使 AN 的晶体结构和晶格体积发生变化,导致 AN 药柱的体积不断变化且性能下降,这使 AN 在工业炸药及推进剂领域的应用受到了很大限制^[4]。因此必须采取有效措施尽可能抑制或防止 AN 在使用温度范围内发生相转变。

已有文献[5-8]报道了添加剂对 AN 相稳定的影响,但采用的添加剂用量较大(一般需 2% 以上方能起到较好的相稳定效果),研究的添加剂种类也不够多。针对 AN 相稳定问题,前文^[9]曾报道了 20 余种不同类型无机添加剂对 AN 相转变温度的影响,本研究探讨了六种聚合物对 AN 相转变的影响。

2 实 验

2.1 原材料与仪器

硝酸铵:分析纯,天津市东升化学试剂厂;几种

聚合物均自制;DZTW 型电热套,北京市永光明医疗仪器厂;NTEZSCH STA449C 型微分扫描式量热仪。

2.2 样品制备

将硝酸铵与聚合物按 100 : 1(质量比)的比例称料,加入适量蒸馏水,混合后加热,使组分溶解并混合均匀,然后冷却结晶。最后在 120 °C、 -0.085 MPa 真空度下干燥 4 h,粉碎、过筛即得到相稳定改性的硝酸铵(PSAN)样品,聚合物含量为 0.99%。

2.3 相转变温度测试

按 GJB772A-97 标准方法 502.1 差热分析和差式扫描量热法(DSC)测试 PSAN 样品的焓变温度及焓变值,得到 PSAN 的相转变温度。DSC 升温速率为 10.0 °C · min⁻¹,常压氮气气氛下进行测试,氮气流量 0.02 L · min⁻¹。

3 结果与讨论

实验考察了聚对苯乙烯磺酸钠、丙烯酸十二酯及聚对苯乙烯磺酸钠分别与丙烯酸、丙烯酸十二酯、*N,N*-二甲基二烯丙基氯化铵、丙烯酸十二酯-*N,N*-二甲基二烯丙基氯化铵形成的聚合物对 AN 相转变的影响,DSC 测试结果见表 1 和图 1。

从表 1 可见,在本实验条件下,AN 样品在原 32 °C 左右的相转变温度提高到了 53 °C 左右,原 84 °C 左右的相转变温度提高到了 90 °C 左右,原 125 °C 左右的相转变温度提高到 127 °C 左右。在峰的归属上,53 °C 左右的吸热峰是 AN 晶体从 IV 型(即 α 斜方晶型)向 III 型(即 β 斜方晶型)转变的晶相转变吸热峰,90 °C 左右

收稿日期: 2007-06-22; 修回日期: 2007-10-12

作者简介: 叶方青(1979-),男,博士,主要从事含能材料、有机化学等领域的研究。e-mail: yfq-z@tom.com

的吸热峰是 AN 晶体从 III 型向 II 型(即四方晶体)转变的晶相转变吸热峰,127 °C 左右的吸热峰是 AN 晶体

从 II 型向 I 型(即立方晶体)转变的晶相转变吸热峰,168 °C 附近的吸热峰是 AN 晶体熔化及分解吸热峰。

表 1 聚合物对 AN 相转变的影响

Table 1 The effect of polymers on the phase transition of AN

samples	additives	peak 1		peak 2		peak 3		peak 4	
		T /°C	ΔH /J·g ⁻¹						
PSAN-0	/	52.46	13	90.75	11	127.80	53	169.03	72
PSAN-1	sodium <i>p</i> -ethylene benzenesulfonate-acrylic acid polymer	52.98	21	90.69	4	126.89	56	168.49	68
PSAN-2	sodium <i>p</i> -ethylenebenzene sulfonate-dodecyl acrylate polymer			89.35	14	127.24	49	167.50	64
PSAN-3	sodium <i>p</i> -ethylene benzenesulfonate polymer	52.92	22			127.14	51	167.22	57
PSAN-4	dodecyl acrylate	52.49	25			127.00	59	169.38	81
PSAN-5	sodium <i>p</i> -ethylenebenzenesulfonate- <i>N,N</i> -dimethyldiallyl ammonia chloride polymer	53.04	24			127.11	54	167.70	60
PSAN-6	sodium <i>p</i> -ethylenebenzenesulfonate-dodecyl acrylate- <i>N,N</i> -dimethyldiallyl ammonia chloride polymer	53.40	24			127.19	55	168.46	65

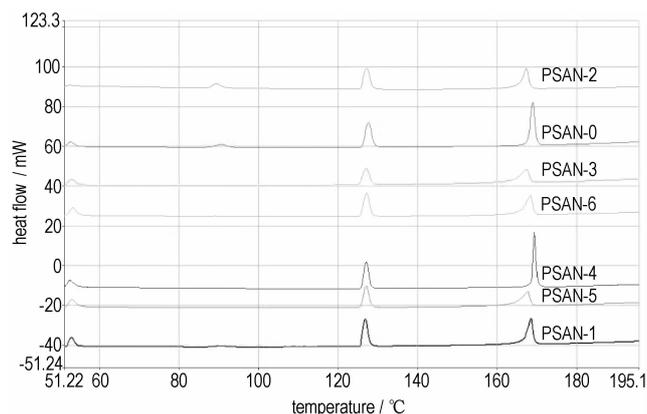


图 1 聚合物对 AN 相转变温度的影响

Fig. 1 Effect of polymers on the phase transition temperature of AN

从图 1 可知,经六种自制聚合物改性得到的 PSAN 样品在 AN 发生 II-I 晶型转变过程中,晶型转变峰的位置、形状基本相似,说明聚合物对 AN 的 II-I 晶型转变过程没有影响或影响很小;从表 1 得到的 AN 晶相转变焓变值可知,所有 AN 样品在 168 °C 左右熔化及分解过程所产生的焓变值均比 AN 发生相转变时的焓变值大,说明 AN 熔化及分解过程所需要的热量比发生晶型转变所需要的热量多,而发生 II-I 相转变所需焓变值较发生 III-II 和 IV-III 相转变所需焓变值大很多,也说明要减轻或防止 AN 发生 II-I 相转变是比较困难的。

从 DSC 数据也可看出,不同聚合物对 IV 型、III 型及 II 型间的相转变影响是不同的。在六种聚合物中,聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸聚合物对抑制 AN 发生

III-II 相转变有一定作用,其相转变焓变值明显减小,但相转变峰仍然存在,同时它对其它晶型间的相转变影响很小,因此该聚合物对 AN 的相转变影响较小;聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸十二酯聚合物对抑制 AN 发生 IV-III 相转变有显著影响,已基本消除了 IV-III 相转变,表现在 53 °C 左右未出现相转变峰,同时它对其它晶型间的相转变影响小,因此该聚合物是常温下有效的 AN 相稳定剂;聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸十二酯、聚对苯乙烯磺酸钠-*N,N*-二甲基二烯丙基氯化铵聚合物和聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸十二酯-*N,N*-二甲基二烯丙基氯化铵聚合物均可有效防止 AN 发生 III-II 相转变,而对其它晶型间的相转变影响较小。

聚合物对 AN 相转变的影响在于其对 AN 晶体空间结构产生作用的程度。AN 的晶体结构由 NH_4^+ 和 NO_3^- 两种离子在空间的分布所决定,AN 的多晶型现象就是这两种质点相互作用的结果,AN 晶型转变过程主要包括 NO_3^- 的转动、氢键的破坏和重组。温度升高,分子运动加快,加速了 NO_3^- 的转动并削弱了 AN 体系的氢键网络,有可能发生晶型转变。因此,为了抑制或防止 AN 发生某种相转变,就要设法加强 AN 的氢键网络并阻碍 NO_3^- 发生转动,使 AN 晶体结构无法转变为某种空间分布,从而达到稳定某种晶型的目的。聚合物对 AN 相转变的影响就在于聚合物分子中的极性基团可以通过氢键等作用力与 AN 分子表面的原子或原子团紧密结合在一起,其非极性部分在 AN 分子表面形成一层薄而致密、有弹性和韧性的包覆层,这不

仅加强了 AN 体系的氢键网络,且一定程度上扰乱了 AN 分子中 NH_4^+ 和 NO_3^- 之间的相互作用,阻碍了 NO_3^- 的转动,因此当温度发生变化时,AN 晶型不易发生转变,从而有利于减轻或阻止 AN 的某些相转变,达到防止 AN 发生某种相转变、稳定某种晶型的目的。聚合物对 AN 相转变的影响很大程度上取决于聚合物的结构和分子量,聚合物结构不同或分子量不同,则所稳定的 AN 晶型可能就不同,因此不同聚合物抑制或防止 AN 发生相转变的种类不同。目前这方面的研究还比较少,没有一个定性的结论,需要进一步研究。

4 结 论

所研究的六种聚合物对 AN 相转变均有一定影响,但不同聚合物对 AN 相转变的影响不同。聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸聚合物仅可一定程度上抑制 AN 发生 III-II 相转变;聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸十二酯聚合物基本上消除了 IV-III 相转变,是常温下良好的相稳定剂;聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸十二酯、聚对苯乙烯磺酸钠-*N,N*-二甲基二烯丙基氯化铵聚合物、聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸十二酯-*N,N*-二甲基二烯丙基氯化铵聚合物可有效防止 AN 发生 III-II 相转变。聚合物对 AN 晶型转变的影响与聚合物可加强 AN 体系氢键网络和阻碍 NO_3^- 的转动有关。

致谢: 本研究得到中国工程物理研究院化工材料研究所聂福德、周建华、沈永兴、夏敬琼等许多同事及南京理工大学卢安军博士的帮助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京: 兵器工业出版社,2003.
Lü Chun-xu. Industrial Explosive Theory [M]. Beijing: Ordnance

Industry Press,2003.

- [2] A O Remya Sudhakar, Suresh Mathew. Thermal behaviour of CuO doped phase-stabilised ammonium nitrate[J]. *Thermochimica Acta*, 2006,451: 5-9.
- [3] 张海燕,陈红. 低特征信号推进剂的氧化剂: 相稳定硝酸铵[J]. 飞航导弹,1996,2: 38-41.
ZHANG Hai-yan, CHEN Hong. Oxidizer for low-characteristic signal propellant: Phase stabilized ammonium nitrate[J]. *Flyingship and Missile*, 1996,2: 38-41.
- [4] Oommen C, Jain S R. Ammonium nitrate: A promising rocket propellant oxidizer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999. 253-281.
- [5] 张杰,杨荣杰,刘云飞,等. 聚乙烯醇缩丁醛包覆硝酸铵的性能研究[J]. 火炸药学报,2001,1: 41-43.
ZHANG Jie, YANG Rong-jie, LIU Yun-fei. Study on properties of the coated AN with polyvinyl butyral[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001,1: 41-43.
- [6] 蔡敏敏,陈天云,黄建祯,等. 无机盐添加剂对硝酸铵相转变及结块性的影响[J]. 南京理工大学学报,2000,24(1): 76-79.
CAI Min-min, CHEN Tian-yun, HUANG Jian-zhen, et al. Effect of inorganic additives on AN polymorphism and caking[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2000,24(1): 76-79.
- [7] Jimmie C Oxley, James L Smith, Evan Rogers, et al. Ammonium nitrate: Thermal stability and explosivity modifiers[J]. *Thermochimica Acta*, 2002,384: 23-45.
- [8] 李艺,惠君明. 几种添加剂对硝酸铵热稳定性的影响[J]. 火炸药学报,2005,28(1): 76-80.
LI Yi, HUI Jun-ming. Effect of several additives on thermal characteristics of ammonium nitrate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005,28(1): 76-80.
- [9] 曾贵玉,周建华,吕春绪,等. 无机物对硝酸铵相转变的影响[J]. 含能材料,2007,15(4): 400-403.
ZENG Gui-yu, ZHOU Jian-hua, Lü Chun-xu, et al. Effect of inorganic additives on phase transition temperature of ammonium nitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007,15(4): 400-403.

Effects of Polymers on Phase Transition of Ammonium Nitrate

YE Fang-qing¹, ZENG Gui-yu^{1,2}, Lü Chun-xu¹, HUANG Hui²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to restrain or prevent AN phase transition, six kinds of polymers were added to AN samples and the effects of polymers on AN phase transition were studied by differential scanning calorimetry (DSC) method. The results show that sodium *p*-ethylene benzenesulfonate-acrylic acid polymer has little effect on AN phase transition, while sodium *p*-ethylenebenzene sulfonate-dodecyl acrylate polymer prevents the transition of IV-III effectively. And sodium *p*-ethylene benzenesulfonate polymer, dodecyl acrylate, sodium *p*-ethylenebenzenesulfonate-*N,N*-dimethyldiallyl ammonia chloride polymer and sodium *p*-ethylenebenzenesulfonate-dodecyl acrylate-*N,N*-dimethyldiallyl ammonia chloride polymer prevent the transition of III-II effectively. The effect of polymer on AN phase transition results from that polymer strengthens the hydrogen-bond network and baffle the turn of NO_3^- .

Key words: physical chemistry; ammonium nitrate (AN); phase transition; polymer; DSC