

文章编号: 1006-9941(2004)02-0082-03

沉淀聚合包覆硝酸铵的吸湿性研究

岳金文, 邓剑如

(湖南大学化学化工学院, 湖南长沙 410082)

摘要: 在环己烷介质中采用丙烯腈单体沉淀聚合反应对硝酸铵进行了包覆, 测试了包覆前后硝酸铵的吸湿性、结块性, 利用扫描电子显微镜观察了包覆效果, 利用接触角测试仪测量了 AN 在不同测试液中的接触角, 分析了改性后硝酸铵吸湿性降低的原因和机理。

关键词: 物理化学; 硝酸铵; 包覆; 沉淀聚合; 吸湿性

中图分类号: TQ560.71

文献标识码: A

1 引言

硝酸铵(AN)是固体火箭推进剂和工业炸药的主要原料, 价格低、来源广。由于硝酸铵燃烧时不产生烟雾, 因此在低特征信号、低污染推进剂的研制中, 具有很广泛的应用前景。但硝酸铵易吸湿结块, 影响了在推进剂中的应用。因为其中的水易与异氰酸酯反应, 影响交联网络结构的形成, 降低推进剂的力学性能, 影响推进剂的点火与燃烧。为解决上述问题, 国内外进行了大量的研究, 如添加表面活性剂防止 AN 吸湿和结块^[1], 加入无机盐降低 AN 的吸湿性^[2], 加入有机疏水物作为 AN 的防潮剂^[3], 以及利用高分子材料包覆 AN 以改善其吸湿性^[4]。

本文提出沉淀聚合的方法^[5,6]对 AN 进行表面包覆的新思路, 通过改变 AN 的表面性能和表面结构, 以改善硝酸铵的吸湿性。

2 实验

2.1 原料

AN 为 80 ~ 100 目, 环己烷、丙烯腈均为分析纯。偶氮二异丁腈为化学纯。

2.2 包覆方法

以丙烯腈为单体, 环己烷为反应介质, 偶氮二异丁腈为引发剂, 利用沉淀聚合反应包覆 AN, 其具体步骤为: 将偶氮二异丁腈在三氯甲烷和甲醇中重结晶两次, 然后真空干燥至恒重。将 AN 在 100 °C 的干燥箱

中干燥至恒重, 称取 20 g 干燥后的 AN, 装入到 250 ml 的带有温度计、搅拌器、回流冷凝管的三口烧瓶中, 加入定量的环己烷、丙烯腈、偶氮二异丁腈, 搅拌 1 h 后在油浴中升温至 60 °C 进行反应 10 h, 在反应的过程中, 形成的丙烯腈聚合物与溶剂发生相分离, 从溶液中析出, 吸附在 AN 粒子上, 形成包覆层。反应完毕后, 将包覆后的 AN 过滤分离, 干燥。

2.3 分析与测试

2.3.1 吸湿性的测定

称取一定重量的样品, 在恒温 and 恒湿的条件下(20 °C, 相对湿度 96%), 间隔一定的时间称量样品的增重。计算出 AN 的吸湿率。吸湿率 W 按下式来计算:

$$W = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

式中: m_1 为干燥样品的质量, g; m_2 为吸湿后样品的质量, g。

2.3.2 接触角的测定

采用双液法测接触角^[7], 即将包覆后的硝酸铵用压片机压成片状, 以环己烷为参比液, 乙二醇、丙三醇为测试液。分别测出乙二醇、丙三醇与硝酸铵固体表面的接触角。实验采用国产 JY-82 型接触角测试仪。

2.3.3 SEM 观察

采用美国 JSM-5600L51 电子显微镜观察硝酸铵表面的显微形貌。

2.3.4 结块性测量

将样品放置在模具中, 在 8.0 MPa 的压力下, 压制成直径为 8 mm, 高为 10 mm 的药柱, 然后在材料试验机上测定能使药柱破碎的压力值, 即抗压强度值。用抗压强度值来反映其抗结块性能, 抗压强度值越低, 抗结块性能越好; 反之则越易结块。

收稿日期: 2003-06-26; 修回日期: 2003-08-28

作者简介: 岳金文(1979-), 男, 硕士研究生, 从事含能复合材料研究。e-mail: yuejinwen6666@sina.com

3 结果与讨论

3.1 单体浓度对吸湿性的影响

当其他条件不变时,考察单体(丙烯腈)浓度的变化对包覆后硝酸铵吸湿性的影响,其结果见表1。

表1 不同单体浓度聚合包覆后的 AN 的吸湿性

Table 1 Effect of monomer concentration on hygroscopicity of coated AN

No.	monomer concentration		W/%				
	/%		2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
AN0	0		1.05	1.99	2.65	3.18	5.97
AN1	2		0.94	1.75	2.19	2.74	5.25
AN2	4		0.79	1.52	2.05	2.38	4.53
AN3	6		0.72	1.39	1.83	2.19	4.12
AN4	8		0.65	1.23	1.64	1.97	3.70
AN5	10		0.59	1.09	1.45	1.79	3.28
AN6	14		0.71	1.37	1.80	2.18	4.05
AN7	18		0.86	1.63	2.07	2.67	4.89

由表1可以看出,处理后的 AN 的吸湿性有不同程度的降低,随着单体浓度的增大,包覆后硝酸铵吸湿性逐渐减小,其中 AN5 样品的吸湿率比未处理的 AN 降低 45% 左右。由于单体浓度增大时,溶液中生成的聚合物相应增多,导致更多的聚合物吸附在 AN 表面,形成完善的聚合物包覆膜。但是当单体的浓度过大时,反而不利于包覆,在这种情况下,由于在连续相所生成的聚合物量增多,因而相互结合的机率更大,导致所生成的聚合物粒径变大,很难紧密的吸附在 AN 的表面,水分子可通过空隙与 AN 接触,造成吸湿率反而升高的结果。

本文选用环己烷为反应介质,它是单体丙烯腈的良溶剂,而对于在介质中生成的聚丙烯腈来说是不良溶剂,因此本体系可以认为是沉淀聚合反应。聚合反应开始后,单体丙烯腈聚合生成的聚合物,并且超过临界链长的聚丙烯腈与溶剂发生相分离,从溶液中沉积出来并依靠范德华力的作用吸附在 AN 与溶剂的界面上,形成了包覆膜,这样就制得了具有 AN-PAN 核壳结构的胶囊粒子。由于 AN 表面的这层聚合物膜本身具有疏水特性,又能遮盖住 AN 表面大量的孔洞,阻隔了空气中的水分子与硝酸铵的接触。因此降低其对空气中的水分子的吸附能力,从而吸湿率下降。

3.2 包覆对表面张力的影响

AN 经过不同单体浓度聚合表面改性后压片,测试它与液体的接触角,相应的接触角列于表2。

表2 在不同测试液与 AN 的接触角

Table 2 The contact angles between AN and solvent (°)

No.	contact angel of AN	
	in glycerol	in glycol
AN0	39	12
AN1	45	19.5
AN2	56	31.5
AN3	60	37
AN4	67	46
AN5	75	58
AN6	52	30.5
AN7	48	24

由表2可以看出,经过改性后 AN 与有机测试液之间的接触角发生了明显的变化,这是由于处理后的 AN 表面被有机聚合物膜覆盖,使 AN 的表面由亲水性变为疏水性。

采用 Yongs 方程和几何平均方程求出相应的表面张力,其计算公式为

$$\begin{aligned} \gamma_{l_1} - \gamma_{l_2} + \gamma_{l_1 l_2} \cos \theta = \\ 2(\gamma_s^d)^{1/2} [(\gamma_{l_1}^d)^{1/2} - (\gamma_{l_2}^d)^{1/2}] + \\ 2(\gamma_s^p)^{1/2} [(\gamma_{l_1}^p)^{1/2} - (\gamma_{l_2}^p)^{1/2}] \quad (1) \end{aligned}$$

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (2)$$

式中 γ_{l_1} 、 γ_{l_2} 分别为测试液和参比液的表面张力; $\gamma_{l_1 l_2}$ 为测试液与参比液之间的界面张力; γ_l^d 、 γ_l^p 分别为液体表面张力的色散部分和极性部分; γ_s^d 、 γ_s^p 分别为固体表面张力的色散部分和极性部分; θ 为接触角。其计算结果列于表3。

表3 不同 AN 的固体表面张力

Table 3 Solid surface tension of different AN $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

No.	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
AN0	73.9	16.5	90.4
AN1	60.6	16.4	77.0
AN2	42.1	15.6	57.7
AN3	33.6	15.1	48.7
AN4	30.7	13.5	44.2
AN5	30.6	11.0	41.6
AN6	52.3	15.3	67.6
AN7	55.6	16.1	71.7

由表3可以看出,改性后的 AN 颗粒的表面张力发生了不同程度的下降,这表明高极性的 AN 表面被低极性的有机物所覆盖,且其变化趋势与表1中吸湿性的变化趋势有趋于一致性,这说明降低 AN 的表面张力是改善其吸湿性的一个有效途径。

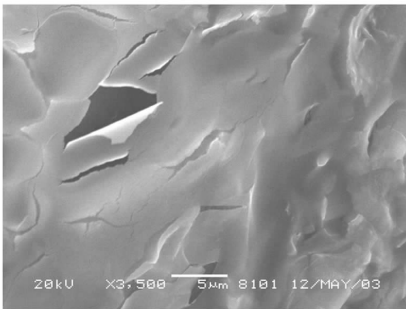
3.3 SEM 表征

由于硝酸铵是一种表面为多空隙结构的晶体,因此利用扫描电镜可以观察包覆前后其表面形貌的变化,图1(a)和图2(a)分别为 AN0 和 AN5 在低放大倍数时的粒子全显微形貌,图1(b)和图2(b)分别为 AN0 和 AN5 样品在高放大倍数时的局部显微形貌。

对比图1(a)和图2(a)可以看出,处理前的 AN 表面形貌清晰而不规则,而 AN5 的表面模糊,明显有一层连续而完整的聚合物膜,而对比图1(b)和图2(b)更能清楚的看出,未处理的 AN 的表面有明显的孔洞和裂纹,而包覆后的 AN5 的表面有大量紧密排列的聚合物粒子。这表明聚合物在 AN 表面形成了均匀而完善的包覆。



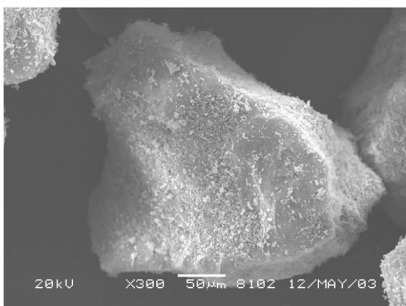
(a)



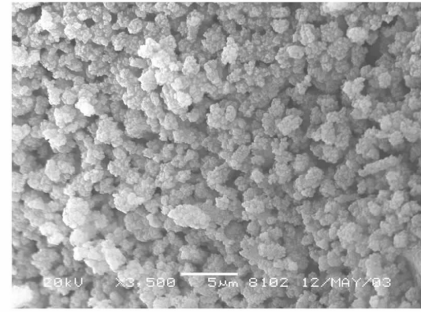
(b)

图1 AN0 在不同放大倍数下的显微形貌

Fig.1 The microgram of AN0 at different enlarge multiple



(a)



(b)

图2 AN5 在不同放大倍数下的显微形貌

Fig.2 The microgram of AN5 at different enlarge multiple

3.4 结块性表征

从表4可以看出,处理后的 AN 的抗结块强度明显降低,最多比处理前降低 75.1%,这表明包覆后的 AN 的结块性大大下降,具有良好的抗结块性。

表4 抗结块强度测定结果

Table 4 Results of anticaking intention

No.	monomer concentration/%	compressive strength/MPa	compressive strength drop/%
AN0	/	58.72	/
AN3	6	16.96	54.1
AN5	10	14.45	75.4

4 结论

以丙烯腈为单体,环己烷为反应介质,通过沉淀聚合反应制得了具有 AN-PAN 核壳结构的胶囊粒子,包覆后 AN 的表面能和结块性下降,吸湿率较未包覆 AN 的吸湿率下降 45% 左右。扫描电子显微镜研究表明, PAN 能在硝酸铵的表面形成完整、均匀的聚合物膜。

参考文献:

- [1] 陈天云,吕春绪,叶志文,等. 改性硝酸铵性能研究[J]. 含能材料,1996,4(4): 169-174.
CHEN Tian-yun, LU Chun-xu, YE Zhi-wen, et al. Properties of modified ammonium nitrate[J]. *Hanneng Cailiao*, 1996, 4(4): 169-174.
- [2] 李达志. 硝酸铵防结块剂的应用[J]. 现代化工, 1990(2): 26-29.
LI Da-zhi. Application of anticaking agent for ammonium nitrate[J]. *Xiandaihuagong*, 1990(2): 26-29.
- [3] 阿列夫斯基 B M. 硝酸铵工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
ALIEFSJI B M. Ammonium nitrate technics[M]. Beijing: Chemical industry publisher, 1983.

(下转 100 页)

参考文献:

- [1] Warken, Kerhl P. Application of flash radiography to the analysis of simulated liquid gun propellant jets [A]. Proc. 12th international symp. on ballistics[C]. 1990.
- [2] Steffens U. Studies on liquid injection and formation[A]. Proc. 10th international symp. on ballistics[C], 1987.
- [3] Brik A, McQuaid M. Deliberation on dynamics and core structure of reaction sprays at elevated pressures as revealed from X-ray scattering observations[R], AIAA, 1996, 166.
- [4] 大学物理[M]. 北京: 宇航出版社, 1994, 222 - 230. College physics[M]. Beijing: Space navigation publishing company, 1994, 222 - 230.

Application of Laser Holography to the Atomized Field of Liquid Propellant

LI Li, LI Xian, YANG Li-xia, JIANG Shu-jun, YANG Yan
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The principle and method for testing the atomized field of liquid propellants with a pulsed laser holography were introduced. The distribution patterns and sizes of the atomized droplets of a liquid propellant were analyzed based on its spraying experiments. The experiment shows that the sprayed particle diameter is around 10 ~ 20 μm under high pressure of the chamber, and diameter distribution can be adjusted effectively by the pressure. It's proved that the laser holography is useful for the investigation and application of liquid propellant.

Key words: optics; laser holography; liquid propellant; spray

(上接 84 页)

- [4] 董强, 蒋若志, 崔树民, 等. 硝化棉包覆硝酸铵的工艺研究[J]. 含能材料, 1997, 5(3): 114 - 119.
DONG Qiang, JIANG Ro-zhi, CUI Shu-min, et al. A study on coating technology of ammonium nitrate with nitrocellulose[J]. *Hanneng Cailiao*, 1997, 5(3): 114 - 119.
- [5] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [6] Barrett, K E J. Dispersion Polymerization in Organic Media [M]. London: wiley, 1975.
- [7] 顾惕人, 朱步瑶. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
GU Xi-ren, ZHU Bu-yao. Surface chemistry[M]. Beijing: Science publisher, 1994.

Study on Hygroscopicity of the Coated Ammonium Nitrate by Precipitation Polymerization

YUE Jin-wen, DENG Jian-ru

(The School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The precipitation polymerization of acrylonitrile in cyclohexane was carried out to encapsulate ammonium nitrate. The hygroscopicity and caking tendency were studied. The effects of the coated ammonium nitrate was observed by SEM and the contact angle of AN was measured by contact angle test apparatus in different test liquid. The reasons why AN hygroscopicity was reduced after being coated were analyzed.

Key words: physical chemistry; ammonium nitrate; encapsulation; precipitation polymerization; hygroscopicity