

2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇的脂肪酸酯类 化合物改性硝酸铵的研究^{*}

王 娟, 刘大斌, 周新利

(南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 为了更好地改善硝酸铵 (AN) 的某些性能, 以 AN 为主体, 分别添加质量分数为 1%, 2% 和 3% 的 2, 3-二羟甲基-2, 3-二硝基-1, 4-丁二醇四月桂酸酯 (BHDBTL)、2, 3-二羟甲基-2, 3-二硝基-1, 4-丁二醇四棕榈酸酯 (BHDBTP) 和 2, 3-二羟甲基-2, 3-二硝基-1, 4-丁二醇四硬脂酸酯 (BHDBTS), 对改性前后的硝酸铵分别进行了晶变、吸湿性的研究, 结果表明当添加剂加入量分别为 1%, 2%, 3% 时, BHDBTP, BHDBTS 对硝酸铵改性的效果要优于 BHDBTL, 且当添加剂为 BHDBTS, 添加量为 2% 时的改性硝酸铵的效果最佳; 进一步对三种添加量为 2% 的添加剂改性前后的硝酸铵进行了扫描电子显微镜 (SEM) 测试, 发现当添加剂为 BHDBTS, 改性硝酸铵的效果最佳。

关键词: 硝酸铵; 改性⁺; 晶变⁺; 吸湿性⁺

中图分类号: TQ 441.11 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2014) 01-0133-05

Research on Modified Ammonium Nitrate with 2, 3-Bis (Hydroxymethyl) -2, 3-Dinitro-1, 4-Butanediol Fatty Acid Esters Compounds

WANG Juan, LIU Da-bin, ZHOU Xin-li

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to improve certain properties of ammonium nitrate (AN), AN was coated with 2,3-bis (hydroxymethyl) -2, 3-dinitro-1, 4-butanediol tetralaurate (BHDBTL), 2,3-bis (hydroxymethyl) -2, 3-dinitro-1, 4-butanediol tetrapalmitate (BHDBTP), 2,3-bis (hydroxymethyl) -2, 3-dinitro-1, 4-butanediol tetrastearate (BHDBTS), respectively. And the additive amount of each coating was 1%, 2% and 3% (weight), respectively. The properties of the unmodified and modified AN about crystal transformation and hygroscopicity were studied. The results show that when the added quantity of three coating materials is 1%, 2% or 3%, respectively, BHDBTP and BHDBTS are superior to BHDBTL. Moreover, BHDBTS with added quantity of 2% is the best for modification of AN. When the additive amount of coating is 2%, unmodified and modified AN coated with three coating materials are tested by SEM. It is found that BHDBTS is among the best for modification of AN.

Key words: Ammonium nitrate; Modified⁺; Crystal transformation⁺; Hygroscopicity⁺

* 收稿日期: 2013-05-09; 修订日期: 2013-06-14。

作者简介: 王 娟 (1983—), 女, 博士生, 研究领域为有机合成的研究。E-mail: wangjuan830508@163.com

1 引 言

硝酸铵(AN)是国内外采用的工业炸药及固体推进剂的氧化剂之一^[1]。硝酸铵是一种极易溶于水的极性无机盐,能强烈吸附空气中的水分子,表现出严重的吸湿性。吸湿后的硝酸铵易结块,且少量水分的存在也是硝酸铵发生晶变的重要条件。晶型的转变会导致 AN 药柱的体积发生变化且性能下降,影响了以硝酸铵为主要原料制成的固体推进剂和工业炸药的爆炸性能,使 AN 在工业炸药及推进剂领域的应用受到限制^[2,3]。

为了防止硝酸铵的吸湿和结块,研究者们做了大量的工作。具体方法一般可以分为:添加无机盐或金属氧化物改性^[4~6]、添加表面活性剂改性^[7,8]、利用有机憎水剂包覆改性^[9~11]、改变硝酸铵的粒度大小以及存贮包装方式等^[12,13]。但过多杂质的引入,降低了硝酸铵的纯度,也使其能量上受到损失。与普通的有机物改性剂相比,2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四月桂酸酯(BHDBTL)、2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四棕榈酸酯(BHDBTP)和 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硬脂酸酯(BHDBTS)分子结构中均含有两个硝基,对改性后的硝酸铵体系会有一定的能量贡献;且均含有极性基团羧基和硝基,通过静电作用与硝酸铵分子中的离子结合,使得改性硝酸铵晶变温度升高或者焓变减小。且较长碳链为非极性基团,它们在包覆层外面可以隔绝外界水分的进入,从而有效地降低硝酸铵的吸湿率。

本文通过液相分离包覆技术^[14]采用 BHDBTL, BHDBTP, BHDBTS 对硝酸铵进行包覆,通过对改性前后的硝酸铵分别进行晶变、吸湿性和形貌分析比较,期望得到一种较好的硝酸铵改性材料。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

硝酸铵为分析纯,三氯甲烷为化学纯。2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四月桂酸酯(BHDBTL)、2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四棕榈酸酯(BHDBTP)、2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硬脂酸酯(BHDBTS)均为实验室自制(经实验室研究表明,它们都溶于三氯甲烷)。

瑞士 METTLER TOLEDO DSC823[®] 差热扫描量热仪;德国 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪;日本 JEOLJSM-6380LV 型扫描电子显微镜;WRS-1B 数字熔

点仪。

2.2 样品的制备

2.2.1 硝酸铵的制备

取一定量分析纯硝酸铵,溶于水中,加热回流,倒入烧杯中自然冷却,待有大量晶体析出时,过滤,烘干至恒重。将其研磨后过筛,烘干至恒重,即得到 AN₀。用熔点仪测试其熔点为 169.2 ~ 169.7℃,与文献值^[15]169.6℃一致。

2.2.2 改性后硝酸铵的制备

将 20g 烘干研碎过筛后的硝酸铵加入氯仿中,包覆剂的加入量分别为硝酸铵的质量分数 1%, 2%, 3%, 搅拌,回流 0.5h,减压蒸馏,过滤后干燥,将其研磨后过筛,再烘干至恒重。得到改性硝酸铵样品 BHDBTL-1%, BHDBTL-2%, BHDBTL-3%, BHDBTP-1%, BHDBTP-2%, BHDBTP-3%, BHDBTS-1%, BHDBTS-2%, BHDBTS-3%。

3 结果与讨论

3.1 改性硝酸铵的晶变的研究

3.1.1 改性硝酸铵的 DSC 分析

测试条件:样品质量为 1mg 左右,温度范围为 0 ~ 200℃,气氛为流动氮气,气流速度为 30mL/min。升温速率为 10℃/min 时,样品的 DSC 结果如图 1 和表 1 所示。

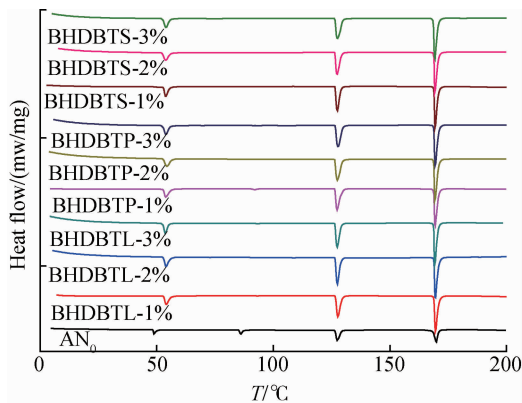


Fig. 1 DSC experiment of unmodified and modified AN

从图 1 和表 1 可以看出,样品 BHDBTL-1%, BHDBTL-2% Ⅲ ~ Ⅱ 相的相转变温度提高至 92.08 和 93.22℃,Ⅲ ~ Ⅱ 的焓变值减小至 2.72 和 1.34J/g;改性后的其它样品的 Ⅲ ~ Ⅱ 相的晶变峰消失。尤其是样品 BHDBTS-2% 的 Ⅳ ~ Ⅲ 相的相转变的起始温度提高至 52.89℃,对于稳定硝酸铵在储存温度范围

Table 1 DSC data of unmodified and modified AN								
Sample	Peak 1/℃		ΔH /(J/g)	Peak 2/℃		ΔH /(J/g)	Peak 3	ΔH /(J/g)
	Initial	Max		Initial	Max		/℃	
AN ₀	48.27	48.8	-26.76	85.16	85.94	-19.96	127.37	-64.62
BHDBTL-1%	52.92	54.03	-26.79		93.22	-1.34	127.66	-55.65
BHDBTP-1%	52.82	53.98	-25.97				127.35	-57.34
BHDBTS-1%	52.56	53.67	-24.58	93.19			127.42	-57.92
BHDBTL-2%	52.73	53.89	-27.39	90.17	92.08	-2.72	127.37	-56.72
BHDBTP-2%	52.71	54.35	-26.08				127.47	-57.96
BHDBTS-2%	52.89	54.01	-24.53				127.78	-57.61
BHDBTL-3%	52.79	53.88	-30.65				127.5	-58.21
BHDBTP-3%	52.22	53.86	-24.06				127.31	-57.99
BHDBTS-3%	52.49	54.01	-25.28				127.48	-58.4

内的晶型十分有利。说明添加剂 BHDBTL, BHD-BTP, BHDBTS, 当添加量为 1%, 2%, 3% 时, 均有抑制硝酸铵Ⅲ~Ⅱ相转变的效果, 且添加 2% BHDBTS 的效果最佳。这可能是由于 BHDBTL, BHDBTP, BHD-BTS 分子中均含有极性基团羰基和硝基, 据文献 [16] 报道, 羰基可与硝酸铵分子中的 NH_4^+ 离子结合, 在一定程度上破坏硝酸铵分子中的 NH_4^+ 和 NO_3^- 离子之间的作用, 使得硝酸铵分子随温度的变化不易产生原先固有的晶变, 从而阻止了硝酸铵的某些晶变, 使得改性硝酸铵晶变数减小, 晶变点后移。BHD-BTP, BHDBTS 和 BHDBTL 都含有较长的碳链, 使硝酸铵表面形成了一层致密的网格, 既加强了硝酸铵体系的氢键网络又使极性基团和硝酸铵的晶体结合的更紧密, 一定程度上也能扰乱硝酸铵分子中离子间的相互作用。由于 BHDBTS, BHDBTP 较 BHDBTL 的碳链长, 因此, 添加了 BHDBTS 和 BHDBTP 的硝酸铵晶变程度得到了显著的改善。

3.1.2 改性硝酸铵的 XRD 分析

将改性前后的样品进行 XRD 测试, 观察其晶型的变化, XRD 测试结果如图 2 所示。

查阅标准谱图可知, 当硝酸铵处于 IV 相时, 主要峰位置为 17.90°, 22.43°, 28.90°, 32.88° 和 39.85°, 当硝酸铵处于Ⅲ相时, 主要峰位置为 19.49°, 22.72°, 26.19°, 27.42°, 27.68°, 31.41°, 34.00°, 37.10°, 39.29° 和 39.71°。从图 1 可以看出, 改性前的硝酸铵 AN₀ 与该性后的样品 BHDBTL-1%, BHD-BTL-2% 的峰位置大致相同, 只是峰相对强度有些变化, 且与硝酸铵处于 IV 相时, 峰的位置相近, 说明 AN₀ 与 BHDBTL-1%, BHDBTL-2% 在常温下是以 IV 相稳定存在的。BHDBTL-3%, BHDBTP-1%, BHD-BTP-2%, BHDBTP-3%, BHDBTS-1%, BHDBTS-2%,

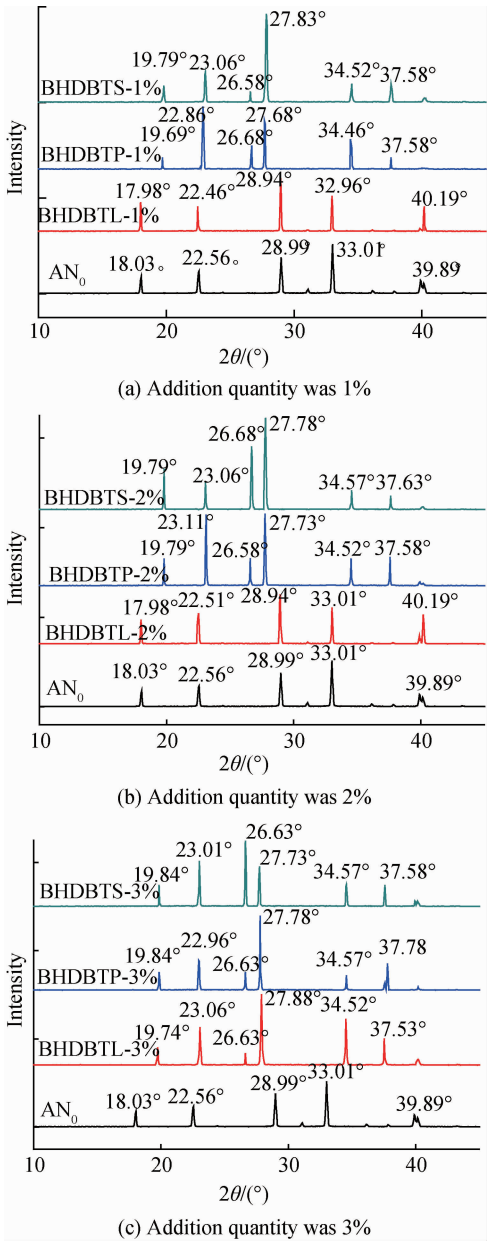
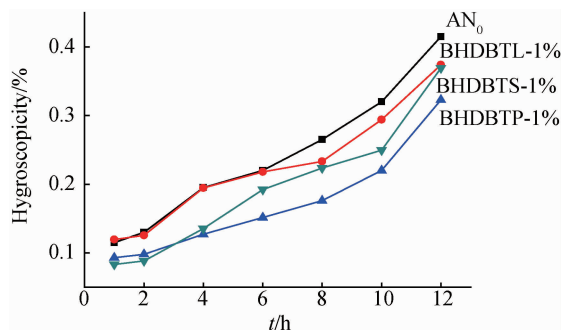


Fig.2 XRD of unmodified and modified AN

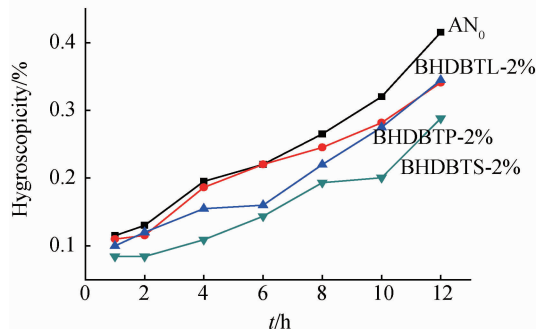
BHDBTS-3% 的峰位置大致相同,只是峰相对强度有些变化,且与硝酸铵处于Ⅲ相时峰的位置相近,说明它们在常温下是以Ⅲ相稳定存在的。这与 DSC 的测试结果是一致的。

3.2 改性硝酸铵的吸湿性研究

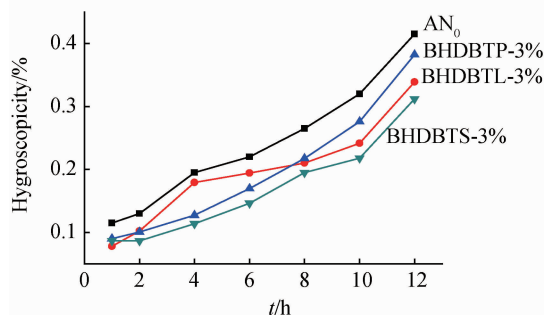
称取一定质量干燥过的改性前后的硝酸铵,将其平敷于相同尺寸的称量瓶的底部,在一定温度下,分别放入相对湿度为 75% 的密闭干燥器中,间隔一定时间,称量它们的吸湿增量,计算出各自的吸湿百分率。结果如图 3 所示。



(a) Addition quantity was 1%



(b) Addition quantity was 2%



(c) Addition quantity was 3%

Fig. 3 Hygroscopic curves of unmodified and modified AN

图 3 表明,在相对湿度为 75% 的条件下,随着时间的增加硝酸铵的吸湿率也逐渐增加,和未改性的硝酸铵相比,改性后的硝酸铵的吸湿率都有不同程度的降低。从图 3(a)可以看出,在 12h 内,样品 BHDBTP-

1% 的吸湿率最低,比改性前的硝酸铵的吸湿率降低 22.2%;从图 3(b)可以看出,在 12h 内,样品 BHDBTS-2% 的吸湿率最低,比改性前的硝酸铵的吸湿率降低 30.6%;从图 3(c)可以看出,在 12h 内,样品 BHDBTS-3% 的吸湿率最低,比改性前的硝酸铵的吸湿率降低 29.4%。说明添加剂 BHDBTL, BHDBTP, BHDBTS, 当添加量为 1%, 2%, 3% 时均具有能够抑制硝酸铵吸湿的作用,且当包覆剂为 2% BHDBTS 时的改性硝酸铵的防吸湿效果最佳,这与改性硝酸铵的晶变研究结果一致。吸湿性降低主要是由于 BHDBTL, BHDBTP, BHDBTS 中的极性基团以氢键和范德华力与硝酸铵分子相结合,而非极性部分便在硝酸铵分子周围形成了一层憎水薄膜,这层薄膜有效地阻止了外界水分子与硝酸铵分子的接触,且该包覆层使硝酸铵颗粒表面的空隙度降低,减弱了硝酸铵表面对水分子的毛细管吸附作用,从而有效地降低了硝酸铵的吸湿率^[14]。BHDBTL 的非极性基团空间体积没有 BHDBTP 和 BHDBTS 大,因而防吸湿效果不如其它两种好。

3.3 改性硝酸铵的形貌分析

鉴于以上两种研究的结果,本文进一步对三种 2% 包覆剂时改性前后的硝酸铵进行了 SEM 测试,结果如图 4。

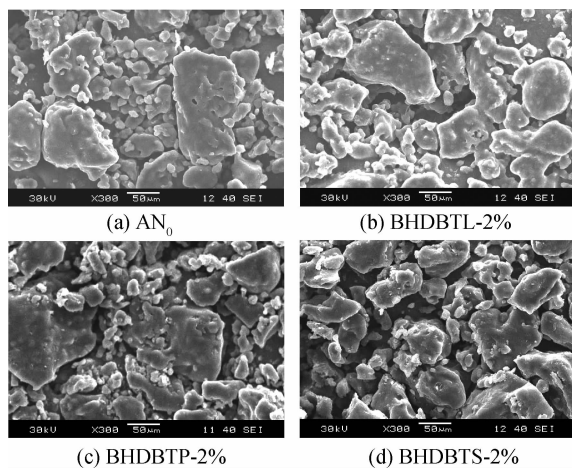


Fig. 4 Addition quantity was 2%, SEM of unmodified and modified AN

从图 4 可以看出,改性后的硝酸铵 BHDBTS-2%, 表面相对光滑,分散较均匀。因此,当添加剂为 BHDBTL, BHDBTP, BHDBTS, 添加量为 2% 时, BHDBTS 改性的硝酸铵效果较好。

4 结 论

通过本文研究,得出如下结论:

(1) 含有极性基团和非极性基团的 BHDBTL, BHDBTP, BHDBTS 是一类较好的防止硝酸铵吸湿的材料。

(2) 通过对改性前后的硝酸铵分别进行 DSC, XRD 和吸湿性的研究发现,当包覆剂加入量分别为 1%, 2%, 3% 时, BHDBTP, BHDBTS 对硝酸铵改性的效果要优于 BHDBTL。且当包覆剂为 BHDBTS, 添加量为 2% 时的改性硝酸铵的效果最佳。

(3) 进一步对三种包覆剂,添加量为 2% 时的改性前后的硝酸铵进行了形貌分析,发现当包覆剂为 BHDBTS, 改性硝酸铵的效果最佳。

参考文献:

- [1] Oommen C, Jain S R. Ammonium Nitrate: a Promising Rocket Propellant Oxidizer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 67(3): 253-281.
- [2] 张 杰, 杨荣杰, 刘云飞. 硝酸铵的吸湿性研究[J]. *火炸药学报*, 2001(3): 22-25.
- [3] Wu H B, Chak K C. Effects of Potassium Nitrate on the Solid Phase Transitions of Ammonium Nitrate Particles[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, (42): 313-322.
- [4] Chien W M, Chandra D, Helmy A K, et al. Experimental Determination of NH_4NO_3 - KNO_3 Binary Phase Diagram[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2005, 26: 115-123.
- [5] Sudrakar A O R, Mathew S. Thermal Behavior of CuO Doped Phase-Stabilised Ammonium Nitrate[J]. *Thermo-chimica Acta*, 2006, 451(1-2): 5-9.
- [6] 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.

- [7] 叶志文. Gemini 表面活性 C12-3(OH)-C12(2Cl) 对膨化硝酸铵晶体性能影响的研究[J]. *精细与专用化学品*, 2006, 14(11): 42-45.
- [8] 叶志文, 吕春绪, 刘祖亮. 一种改性硝酸铵晶体性质的研究[J]. *兵工学报*, 2002, 23(3): 412-415.
- [9] Boris G, Abraham S, Evgeny Z, et al. Method for Preparing AN Encapsulated Slow-Release Particulate Fertilizer[P]. *US*: 5560768, 1996-10-01.
- [10] 张 杰, 杨荣杰, 刘云飞, 等. 硝酸铵喷雾干燥表面改性[J]. *推进技术*, 2002, 23(6): 521-524. (ZHANG Jie, YANG Rong-jie, LIU Yun-fei, et al. Ammonium Nitrate Surface Modification Through Spraying and Drying Technology[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(6): 521-524.)
- [11] Du S G, Che J F, Xiao Y H, et al. Effect of Coupling Agents on Mechanical Property of AN/PU Energy Composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 63(10): 1259-1263.
- [12] 吕春绪, 刘祖亮, 陆 明, 等. 膨化硝酸铵炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2001.
- [13] 李君励, 张惠坤. 复合推进剂中使用的改性硝酸铵[J]. *推进技术*, 1994, 15(1): 58-64. (LI Jun-li, ZHANG Hui-kun. Ammonium Nitrate in the Composite Propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1994, 15(1): 58-64.)
- [14] 郑俊杰, 蔡宝虎, 卫延安. 硝酸铵的表面改性研究[J]. *爆破器材*, 2011, 40(6): 19-22.
- [15] 吕春绪, 刘祖亮, 倪欧琪. 工业炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994.
- [16] Lang A J, Vyazovkin S. Phase and Thermal Stabilization of Ammonium Nitrate in the Form of PVP-AN Glass[J]. *Materials Letters*, 1997, 63(10): 1757-1760.

(编辑:张荣莉)