

Gemini 表面活性剂对硝酸铵的改性研究

叶志文 吕春绪 刘祖亮

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘 要 通过对普通表面活性剂、Gemini 表面活性剂分别处理的改性硝酸铵进行电镜扫描、孔径、孔容分布、粒径分布、比表面积、抗吸湿结块性及爆炸性能的实验研究, 所得结果表明: 同普通表面活性剂处理的改性硝酸铵相比, Gemini 表面活性剂改性硝酸铵的晶形不规则、比表面积大, 富含气孔, 更多的有效孔径处于介孔范围, 有较小的粒径范围, 并且有良好的抗吸湿结块性, 用其制得的粉状工业炸药具有更好的物理性能和爆炸性能。

关键词 Gemini 表面活性剂 硝酸铵 改性

Study on Modification of Ammonium Nitrate by Gemini Surfactants

Ye Zhiwen, Lü Chunxu, Liu Zuliang

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract In this paper, ammonium nitrate is modified by separately treated with common surfactants and Gemini surfactants for comparison. Both the modified ammonium nitrate samples are examined by SEM and other testing methods for pore radius and pore volume's distribution, particle size's distribution, specific surface area, anti-hygroscopicity and anti-caking properties. the results show that, compared with the modified ammonium nitrate treated by common surfactants, the modified ammonium nitrate treated by Gemini surfactants has better properties such as disproportionate crystal shape, larger specific surface area, containing great number of gas-pocket with most of valid pore radius in range of meso-pore, smaller range of particle size and better performances of anti-hygroscopicity and anti-caking. The powder industrial explosive made from the modified ammonium nitrate treated by Gemini surfactants have better properties of physics and explosion.

Key words Gemini surfactant, Ammonium Nitrate, Modification

硝酸铵是国内外广泛采用的工业炸药及固体推进剂的氧化剂, 但长期以来, 硝酸铵的低起爆感度及严重的吸湿结块性, 又影响了其作为主要原料制成的固体推进剂和工业炸药的使用性能^[1]。为了克服上述缺点, 许多科研人员做了大量研究工作, 获得了一些行之有效的方法。其中最典型、最有效的方法是采用表面活性技术, 硝酸铵饱和溶液在表面活性剂作用下, 于一定的工艺条件, 使硝酸铵重结晶, 制得了轻质多孔的膨松状改性硝酸铵, 其各项性能得到明显改善^[2]。

Gemini 型表面活性剂是一种新型的表面活性剂, 因其特殊的结构而具有特殊的性质。传统

叶志文 男, 35, 副研究员, 博士, 从事工业含能材料研究。 E-mail: yzw208894@sina.com

2003-02-27 收稿

的表面活性剂只有一个亲水基和一条疏水链, 而一个简单的 Gemini 型表面活性剂拥有两个亲水基和两条疏水链, 如图 1 所示。

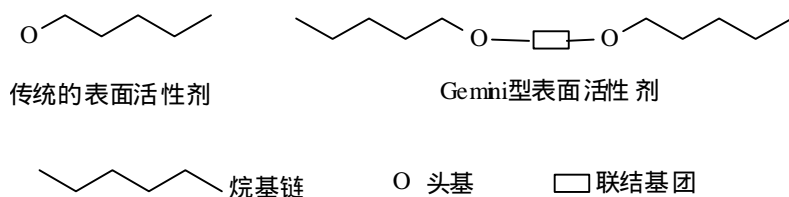


图 1 表面活性剂结构示意图

Fig.1 Different molecular architectures of surfactants (schematic)

与传统的表面活性剂相比, Gemini 型表面活性剂具有优良的水溶性、更高的表面活性(低的 CMC、 g_{CMC})^[3]。本文研究了用 Gemini 表面活性剂代替普通表面活性剂对硝酸铵进行改性处理, 所制得的改性硝铵具备更好的物化性能。

1 实验

1.1 试剂及仪器

硝酸铵(AR)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB、AR)、Gemini 表面活性剂: 二亚甲基- α, ω -双二甲基十二烷基溴化铵(自制, 纯化处理), 水为蒸馏水。

日本日立 S-2150 型扫描电镜, 美国 Coulter 孔径孔容分析仪、英国 Masterize-2000 激光粒度测试仪、国产 JYZ-200 自动表面张力仪, 国产 DV-2 爆速测定仪, 美国 NOVA 比表面仪。

1.2 二亚甲基- α, ω -双二甲基十二烷基溴化铵的制备

在 500mL 三颈瓶中加入 0.5mol 己二胺, 在冷水浴中缓慢滴加 128mL 88% 甲酸溶液(3mL), 然后加入 234mL 35% 甲醛溶液(3mL), 稍微加热赶走 CO_2 气泡后加热回流 24h, 并徐徐加入 60mL 浓硫酸, 蒸去反应液中过量的甲醛、甲酸和水后, 加入 NaOH 至溶液呈碱性, 分出油层, 并用粒状 KOH 干燥, 再加金属钠蒸馏, 收集 207~209°C 馏分(产率 69.6%), 由此可制得四甲基己二胺。然后在 250mL 圆底烧瓶中加入 0.15mol 1-溴代烷、0.05mol 四甲基己二胺(或四甲基己二胺)和 50mL 无水乙醇, 加热回流 24h。减压蒸去溶剂, 用乙酸乙酯/乙醇(处理双辛烷链或双癸烷链的产物)或丙酮/乙醇(处理双十二烷链产物)重结晶五次, 即可制得产物。

1.3 改性硝酸铵的制备^[4]

在质量分数为 85%~91% 的硝酸铵溶液中加入质量分数为 0.5% 表面活性剂, 在溶液温度为 125~130°C, 压力为 0.080~0.095MPa 条件下减压蒸发结晶 15~20min, 制得水分含量小于 0.03%、具有轻质多孔结构的膨松状硝铵, 即为改性硝酸铵。

2 结果与讨论

2.1 Gemini 表面活性剂在硝酸铵饱和溶液中的表面活性

通常临界胶团浓度(CMC)和此溶度下的表面张力(g_{CMC})是表征表面活性剂表面活性的主要参数^[5], 在 25°C 时配制了两种表面活性剂在硝酸铵饱和溶液中的样品溶液, 分别测定了它们的表面张力, 结果见图 2。

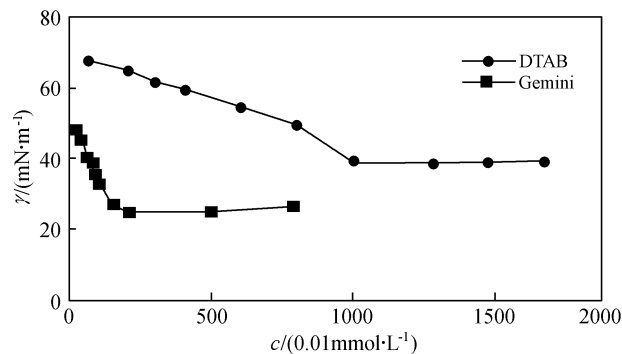


图 2 表面活性剂 g -lgc 曲线
Fig.2 g -lgc curves of surfactants

从图 2 可看出表面活性剂的 CMC 与 g_{CMC} ，结果见表 1。

表 1 Gemini 及普通表面活性剂的 CMC 及 g_{CMC}
Tab.1 CMC and g_{CMC} values of Gemini surfactant and common surfactant

表面活性剂	Gemini 表面活性剂	DTAB
CMC/(mmol/L)	1.6	13.1
g_{CMC} /(mN/m)	28.6	38.5

从表 1 可知，Gemini 表面活性剂在硝酸铵饱和溶液中的 CMC 及 g_{CMC} 均远远小于 DTAB，说明 Gemini 表面活性剂具有较高的表面活性。这是由其特殊结构决定的，Gemini 表面活性剂中，两个离子头基是靠联接基团通过化学键连接的，由此造成了两个表面活性剂离子头基的紧密连接，致使其碳氢链间更容易产生强相互作用，即加强了碳氢链间的疏水结合力，而且离子头基的排斥倾向受制于化学键力而被大大削弱。因而表面活性大大提高。

2.2 形貌分析

采用扫描电镜观察，同普通硝酸铵(表面相对圆滑，密实)相比，改性硝酸铵表面极不规则，裂缝孔隙多，富含气孔，SEM 照片如图 3 所示。

这是由于在硝酸铵改性结晶过程中，由于表面活性剂的吸附，导致晶面大小比例变化，致使改性硝酸铵晶形不规则，从图 3 可知，Gemini 表面活性剂处理的改性硝酸铵晶形不规则特点尤为明显。

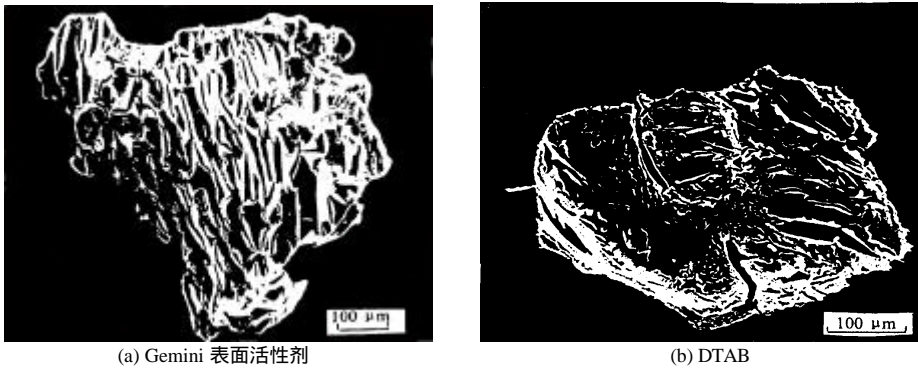


图 3 改性硝酸铵 SEM 图
Fig.3 SEM images of modified Ammonium Nitrate

根据炸药“热点”理论^[6], 当改性硝酸铵受到外界爆炸冲击作用时, 颗粒内的微气泡就会被绝热压缩而形成高温高压的“热点”, 使其体系的敏感度提高, 而晶体表面的不规则又增加了爆炸反应的摩擦热, 又形成了部分热点, 使硝酸铵自身得到敏化。

2.3 孔径与孔容的分布

以液氮作为冷阱(-77K), 用孔径孔容分析仪测定了改性硝酸铵孔半径、孔容的分布及关系, 具体数据见表 2。

表 2 改性硝酸铵孔半径、孔容数据表
Tab.2 Pore radius and pore volume of modified Ammonium Nitrate

孔半径/nm	孔容/($\mu\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)		占总容积的分数/%	
	Gemini	DTAB	Gemini	DTAB
>50	0	3.21	0	32.69
50~10	0.87	1.92	15.41	19.55
10~5.0	1.78	1.24	31.52	12.63
5.0~4.0	6.10	2.03	10.80	20.67
4.0~3.0	0.94	0.62	16.65	6.31
3.0~2.0	1.09	0.54	19.30	5.51
2.0~1.0	0.37	0.26	6.55	2.65

根据 IUPAC 孔半径分级的标准认为^[7]: $R_p \geq 50\text{nm}$ 的孔为粗孔, $R_p = 2.0 \sim 50\text{nm}$ 的孔为介孔, $R_p = 0.7 \sim 2.0\text{nm}$ 的孔为超细孔, $R_p \leq 0.7\text{nm}$ 的孔为极细孔。

从改性硝酸铵敏化效果分析, 细孔(超细及极细孔)是无效的。因为组成改性硝酸铵炸药时, 改性硝酸铵还必须与木粉及油相混合, 小于 2.0nm 的微孔, 即使形成也会被细木粉, 特别是油相灌满而堵塞使孔不复存在。粗孔也是要避免的, 显然, 太多的粗孔将会影响成孔率, 成孔率太低直接会影响到热点数, 对自敏化效果也是不利的。因此, 介孔是最理想的孔径范围。它既不会被细木粉及油相堵塞而使细木粉及油相均匀分布在孔面上, 形成零氧平衡的接近分子状态的氧化剂与可燃物以大比表面积、高分散度的最佳状态混合, 同时又保持足够的孔数, 进而保证足够的热点数, 使之处于最佳起爆感度及最完全爆轰的状态。

从表 2 可见, Gemini 表面活性剂改性硝酸铵 95% 的微孔在介孔范围内, 大于 DTAB 改性硝酸铵(65% 处在介孔范围), 这对改性硝酸铵的有效起爆及完全爆轰十分有利。

2.4 粒径分布

将两种改性硝酸铵过 50 目筛, 室温下用激光粒径仪分别测定其粒径分布, 测定结果如图 4 所示。

从图 4 可知, 改性硝酸铵的粒径主要分布在 $10 \sim 100\mu\text{m}$ 范围内, 但 Gemini 表面活性剂改性硝酸铵的平均粒径($87.67\mu\text{m}$)远小于 DTAB 改性硝酸铵($107.39\mu\text{m}$), 而且 Gemini 表面活性剂改性硝酸铵比 DTAB 改性硝酸铵有更宽的粒径分布, 更多的微粉, 较好的级配, 一旦同可燃剂混合, 混合体系的均匀程度就越高, 根据工业炸药的混合反应机理^[6], 就越有利于提高混合炸药的爆轰反应速度和爆炸性能。

2.5 比表面积

以液氮作为冷阱(-77K), NOVA1000 测定 Gemini 表面活性剂改性硝酸铵的比表面积

($4052\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 大于 DTAB 改性硝酸铵($3328.54\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 是普通硝酸铵($759.76\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的 5.3 倍, 因而有利于提高爆炸反应速度和反应完成程度。

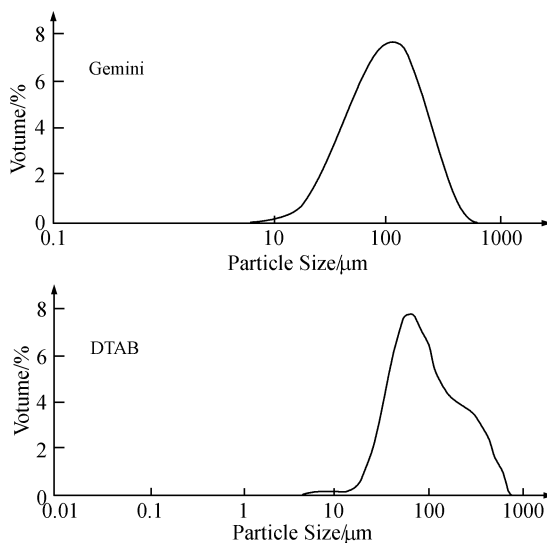


图 4 改性硝铵的粒度分布曲线

Fig.4 Distribution of modified Ammonium Nitrate's particlesize

2.6 改性硝酸铵的吸湿性

称取粒径在 $0.45 \sim 0.60\text{mm}$ 之间的一定量干燥改性硝酸铵及普通硝酸铵, 在 25°C 下分别放入相对湿度为 90% 的环境中, 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, 结果如表 3 所示。

表 3 各种硝酸铵的吸湿率(%)
Tab.3 Hygroscopic rate of different Ammonium Nitrate(%)

样品名称	平均质量/g	吸湿时间/h					
		2	4	6	8	20	30
普通硝酸铵	2.5012	2.30	4.23	6.11	8.35	14.13	17.01
DTAB 改性硝酸铵	2.3995	0.51	1.67	2.72	3.65	5.12	5.96
Gemini 改性硝酸铵	2.4702	0.48	1.52	2.32	3.04	4.90	5.27

表 3 结果表明, 改性硝铵的吸湿率比普通硝铵的吸湿率大大降低(约 50%~60%), Gemini 表面活性剂吸湿率也明显低于 DTAB 改性硝酸铵, 这是因为: 经过表面活性剂改性的硝酸铵, 表面活性剂分子中的极性基团与硝酸铵分子中的离子相结合; 而非极性基团便在硝酸铵分子周围形成了一层憎水薄膜, 阻止了外界水分子与硝铵分子的接触, 因此, 有效地降低了改性硝酸铵的吸湿性。而 Gemini 表面活性剂由于其特殊的参数结构、优异的表面活性, 因此, 改善硝酸铵的吸湿性效果优于 DTAB。

2.7 改性硝酸铵抗结块性测定

在 1.47MPa 压力下, 将改性硝酸铵及普通硝酸铵在同一模具中压制成型, 然后取出进行抗压性试验, 其破坏力可作为抗结块性指标, 破坏力大, 说明易结块; 反之, 则不易结块。

室温下, 分别对改性硝酸铵、普通硝酸铵进行 5 次抗压性实验。实验测定的破坏力结果为:

Gemini 改性硝酸铵 5 次平均值为 $(70.6 \pm 0.1)\text{N}$, DTAB 改性硝酸铵 5 次平均值为 $(84.7 \pm 0.1)\text{N}$, 普通硝酸铵 5 次平均值为 $(478.0 \pm 1.0)\text{N}$ 。结果表明, 改性硝酸铵抗结块性明显优于普通硝酸铵, Gemini 改性硝酸铵效果优于 DTAB 改性硝酸铵。

普通硝酸铵晶体较为密实, 其颗粒之间通过“盐桥”紧密相接, 而硝酸铵固有的晶变及吸湿性使这种连接更加牢固, 因而易结块。从 SEM 照片(图 1)可以看出, 改性硝酸铵颗粒之间是通过细小的“枝状”形成连接, 这种“枝状结构”疏松, 不牢固, 而且在表面活性剂作用下改性硝酸铵又改善了硝酸铵的吸湿性, 因而, 改性硝酸铵具有更好的抗结块性, 而且, 由于 Gemini 改性硝酸铵具有晶形更加“歧化”、吸湿性改善的表征, 其抗结块特性好于 DTAB 改性硝酸铵。

2.8 爆炸性能

将普通硝酸铵(粒径 $<0.45\text{mm}$)和改性硝酸铵作为氧化剂, 分别同还原剂木粉及燃料油以质量比为 92:4:4 的比例在轮碾机中混合制成工业炸药, 爆炸性能见表 4。

表 4 爆炸性能
Tab.4 Explosion Properties

配方(质量百分数)	装药密度 $/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	爆速 $/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	殉爆距离/cm	猛度/mm	贮存期/月
普通硝酸铵 92% 木粉 4%, 燃料油 44%	0.90~0.95	2600 ± 50	2	9	6
DTAB 改性硝酸铵 92% 木粉 4%, 燃料油 4%	0.90~0.95	3200 ± 50	4	13 ± 1	10
Gemini 改性硝酸铵 92% 木粉 4%, 燃料油 4%	0.90~0.95	3400 ± 50	6	14 ± 1	12

上述研究表明, 同普通表面活性剂相比, 由 Gemini 表面活性剂改性的硝酸铵具有较好的孔隙分布, 因而在混合过程中更易于吸附燃料油; 具有较小的粒径和较大的比表面, 这使其同可燃剂及还原剂混合的均匀程度得到提高。用其作为氧化剂制备的工业炸药各组分之间爆炸反应界面增大, 因而具有良好的爆炸性能。

3 结论

运用 Gemini 表面活性剂、DTAB 表面活性剂, 通过减压结晶工艺处理的改性硝酸铵相比, Gemini 表面活性剂改性硝酸铵晶形更加不规则, 富含微气孔, 有效孔径的 95% 以上处于介孔范围内, 有较宽的粒径分布, 较好的粒度级配, 比表面积大, 具备优良的敏化结构特征, 并具有良好的抗吸湿结块性, 用其制备的工业炸药具有优良的爆炸性能和物理性能。

参考文献

- [1] 吕春绪, 刘祖亮, 倪欧琪. 工业炸药. 北京: 兵器工业出版社, 1994: 2~10.
- [2] 吕春绪. 膨化硝酸炸药. 北京: 兵器工业出版社, 2001: 33~53.
- [3] M J Rosen. Chemtech., 1993, 23(3): 30~33.
- [4] 叶志文, 吕春绪, 刘祖亮. 爆破器材, 2000, 29(5): 1~3.
- [5] 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1991: 118.
- [6] 惠君明, 陈天云. 炸药爆炸理论. 南京: 江苏科学技术出版社, 1995: 98~118.
- [7] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(下册). 北京: 高等教育出版社, 1996: 98~102.