

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.03.009

P(BA-MMA-AAK) 对 AN 相稳定和吸湿性的影响研究^{*}

李 璐 周伟良 郑启龙 肖乐勤

南京理工大学化工学院 (江苏南京,210094)

[摘 要] 用合成的丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸钾三元共聚物[P(BA-MMA-AAK)]改性硝酸铵(AN),研究其对 AN 相稳定和吸湿性的影响。结果表明:当 P(BA-MMA-AAK) 的添加量为 3% (质量分数)时,可以防止 AN 在 53 ℃ 附近的相转变,并将 AN 84 ℃ 左右的转晶温度提高到 100 ℃ 左右;75 % 相对湿度时,改性后 AN 的 24 h 平均吸湿率降低 10.6 %。研究表明,P(BA-MMA-AAK) 对 AN 的改性主要是由于以下两方面的影响:一方面是钾盐的影响;另一方面是 P(BA-MMA-AAK) 中的疏水性链段在 AN 表面形成疏水区的影响。

[关键词] AN;P(BA-MMA-AAK);相稳定;吸湿性

[分类号] TJ55

引言

硝酸铵(AN)是一种成本低廉、来源广泛、低爆轰性、燃烧时少烟或无烟的物质;因此,在无氯推进剂中,它可作为高氯酸铵(AP)的良好替代物^[1-3]。但 AN 同时也是一种多晶的物质,在常压下具有 5 种热力学稳定的晶型:在 169.6 ~ 125.2 ℃ 之间以 I 型存在;在 125.2 ~ 84.2 ℃ 之间以 II 型存在;在 84.2 ~ 32.3 ℃ 之间以 III 型存在;在 32.3 ~ -17.0 ℃ 之间以 IV 型存在;在小于 -17.0 ℃ 时以 V 型存在^[4-6]。当体系温度变化时,AN 晶型、晶体结构和晶格体积也会改变,导致 AN 的应用受到了很大的限制。因此,找到抑制或防止 AN 晶型转变的改性措施是解决 AN 应用问题的关键。

目前,可应用于 AN 的改性剂主要有无机盐、氧化物、表面活性剂、高分子材料等。Chien 等^[7]研究发现,用硝酸钾改性 AN,当添加量达到 5% ~ 20% (质量分数)时,可以防止 AN 的 IV ⇌ III 互变,并且将 III ⇌ II 的转晶温度提高至 100 ℃ 左右,但总体来说硝酸钾的添加量比较大。赵孝彬等^[8]研究发现,当氧化镍的添加量为 3% (质量分数)时,可以使 AN 的转晶温度达到 70 ℃;当氟化钾添加量达到 3% (质量分数)时,AN 的转晶温度在 95 ℃ 以上。譙娟^[9]研究发现,当聚丙烯酸钾(PAAK)的添加量超过 2% (质量分数)时,相对分子质量在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times$

10^5 之间的 PAAK 能够有效地抑制 AN 发生 IV ⇌ III 相转变,并且使 III ⇌ II 转晶温度提高至 100 ℃ 以上;在环境为 90 % 相对湿度的条件下,当添加量达到 3 % (质量分数)时,AN 的 8 h 平均吸湿率降低 11.0 %,24 h 平均吸湿率降低 6.6 %。

以上文献没有涉及含有疏水性链段的聚合物对 AN 的改性。因此,本文设计将疏水性链段引入 PAAK 中,合成丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸钾三元共聚物[P(BA-MMA-AAK)],并用其改性 AN,在 AN 表面形成疏水区,阻止 AN 分子对水分子的吸附,获得相稳定作用的同时,降低吸湿性。

1 试验部分

1.1 主要药品和设备

丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、过氧化苯甲酰(BPO,引发剂)、过硫酸铵(引发剂)、正丁醇(溶剂)、氢氧化钾、亚硫酸氢钠、AN。以上药品均为 AR 试剂。

聚合反应装置(150 mL 四颈瓶、温度计、滴液漏斗、回流管、数显电动搅拌机、氮气等);恒湿器,恒温水浴烘箱;Mettler DSC 827e 差式扫描量热仪;XRD 粉末衍射仪,D8 Advance(德国布鲁克公司)。

1.2 PAAK 的制备方法

在四口烧瓶中,加入一定量的链转移剂亚硫酸氢钠水溶液。加热升温到预定温度,用滴液漏斗分

* 收稿日期:2015-12-10

基金项目:总装预研重点基金(9140A 280204BQ02001)

作者简介:李璐(1990-),男,硕士研究生,从事含能材料研究。E-mail:lilu900420@163.com

通信作者:周伟良(1963-),男,研究员,从事含能材料研究。E-mail:wzlh331@163.com

别滴加丙烯酸钾(AAK)单体和引发剂过硫酸铵,其中 AAK 单体由 AA 和 KOH 中和制成。1 h 滴加完毕。恒温反应 3 h 后出料,得到淡黄色黏稠的水溶性的 PAAK 溶液。

1.3 PAAK 改性 AN 样品的制备

在三口烧瓶中加入一定量的去离子水和一定量的 AN,加热搅拌使之溶解,加入一定量 1.2 合成的 PAAK,溶解均匀,加热搅拌下蒸发溶剂结晶,然后将晶体取出,在恒温水浴烘箱中烘干,研磨,获得干燥的 PAAK 改性 AN 样品。

改变 PAAK 的添加量为 1%、2%、3%、4% (质量分数),得到不同添加量的改性 AN 样品:1[#]、2[#]、3[#]、4[#]。

1.4 P(BA-MMA-AAK) 制备方法

在四口烧瓶中加入 90 % 的溶剂正丁醇、1/3 单体(AA、MMA、BA)、1/4 引发剂 BPO,升温至回流。回流反应 20 min 后,滴加剩余 2/3 单体、1/2 引发剂的混合物,控制滴加速度约 3 h 滴完。然后保温反应 30 min,加入剩余的溶剂和引发剂,继续保温反应 2 h。降温至 40 ~ 50 °C,滴加 KOH 溶液中和,搅拌反应 0.5 h 后,得到白色黏稠的 P(BA-MMA-AAK)。

1.5 P(BA-MMA-AAK) 改性 AN 样品的制备

在三口烧瓶中加入一定量的去离子水和一定量的 AN,加热搅拌使之溶解,加入一定质量分数 1.4 合成的 P(BA-MMA-AAK),溶解均匀,加热搅拌下蒸发溶剂结晶,然后将晶体取出,在恒温水浴烘箱中烘干,研磨,得到干燥的 P(BA-MMA-AAK)改性的 AN 样品。

改变 P(BA-MMA-AAK)的添加量为 1%、2%、3%、4% (质量分数),得到不同添加量的改性 AN 样品:5[#]、6[#]、7[#]、8[#]。

2 结果与讨论

2.1 相转变行为的影响

将 PAAK 改性 AN 样品进行常压 DSC 测试。通过查阅文献可知,水含量的大小会严重影响 AN 的相转变行为,因此本文严格控制样品的水含量。测试前,将各种样品放入 60 °C 真空烘箱中烘干至恒重,然后放入干燥器中保持样品干燥。

测试条件:温度范围为 20 ~ 200 °C,升温速率 10 °C/min,氮气流量 20 μL/min。结果见图 1。

从图 1 可以看出,纯 AN 只有 3 个转晶峰,多次重复试验结果表明:在 84 °C 附近没有出现转晶峰。有文献报道^[10],在进行 DSC 测试时,当升温速率高于 2 °C/min 时,纯 AN 在 84 °C 附近检测不到转晶峰,而是在 53 °C 附近会有一个转晶峰,这与本试验

结果相吻合。当 PAAK 添加量(质量分数)≥1% 时,可以抑制 AN 在 53 °C 附近的 IV ⇌ III 相转变;当 PAAK 的添加量达到 3% 时,可以防止 AN 在 53 °C 附近的 IV ⇌ III 相转变,并将 84 °C 附近的 III ⇌ II 转晶温度提高到 97 °C 左右。

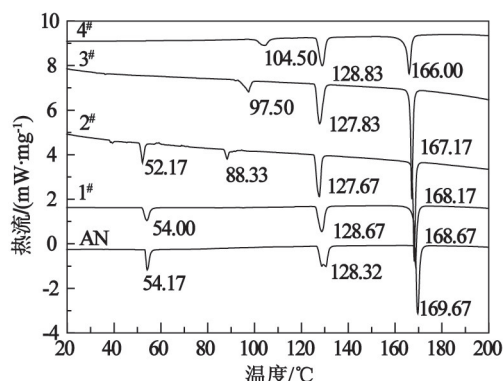


图 1 不同添加量的 PAAK 改性 AN 的 DSC 曲线图

Fig. 1 DSC curves of AN modified by different addition amount of PAAK

当共聚物单体质量比 $m(\text{BA}) : m(\text{MMA}) : m(\text{AAK}) = 1 : 1 : 2$ 时,对不同添加量 P(BA-MMA-AAK)改性 AN 样品进行 DSC 测试。测试前,将各样品放入 60 °C 真空烘箱中烘干至恒重,然后放入干燥器中保持样品干燥。结果如图 2 所示。

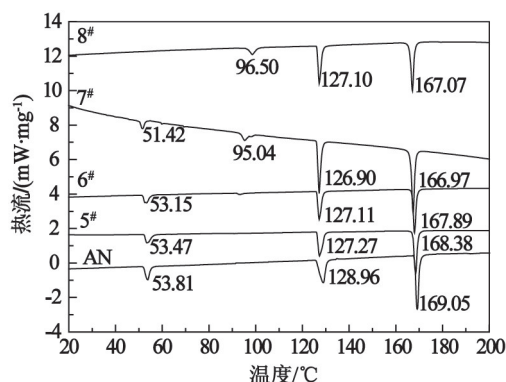


图 2 不同添加量的 P(BA-MMA-AAK) 改性 AN 转晶的 DSC 曲线图

Fig. 2 DSC curves of AN modified by different addition amount of P(BA-MMA-AAK)

从图 2 可知,当 P(BA-MMA-AAK)添加量(质量分数)达到 1% 时,同样可以抑制 AN 在 53 °C 附近的 IV ⇌ III 相转变。当 P(BA-MMA-AAK)添加量(质量分数)达到 4 % 时,可以防止 AN 在 53 °C 附近的 IV ⇌ III 相转变;同时将 84 °C 附近的 III ⇌ II 转晶温度提高到 96 °C 左右。通过和 PAAK 改性 AN 样品的相转变行为对比可知,若要防止 AN 在 53 °C 附近的 IV ⇌ III 相转变,P(BA-MMA-AAK)需要的添加量更多。这是因为 P(BA-MMA-AAK)中除了 AAK 链段

之外,还有 BA/MMA 链段,其中对 AN 相稳定起到关键作用的是 AAK 链段,若要达到和 PAAK 相同的相稳定作用,P(BA-MMA-AAK)需要的添加量更多。

从上面分析可知,若使满足相稳定要求的 P(BA-MMA-AAK)的添加量降低,需要调整共聚物单体之间的比例,将 AAK 单体的用量增加。当共聚物单体质量比为 $m(\text{BA}) : m(\text{MMA}) : m(\text{AAK}) = 1 : 1 : 3$ 时,对不同添加量 P(BA-MMA-AAK)改性 AN 样品进行 DSC 测试。测试前,将各样品放入 60 ℃ 真空烘箱中烘干至恒重,然后放入干燥器中保持样品干燥。P(BA-MMA-AAK)的添加量为 1%、2%、3% 的改性 AN 样品分别为 9[#]、10[#]、11[#],样品的 DSC 曲线如图 3 所示。

从图 3 可知,当共聚物单体质量比 $m(\text{BA}) : m$

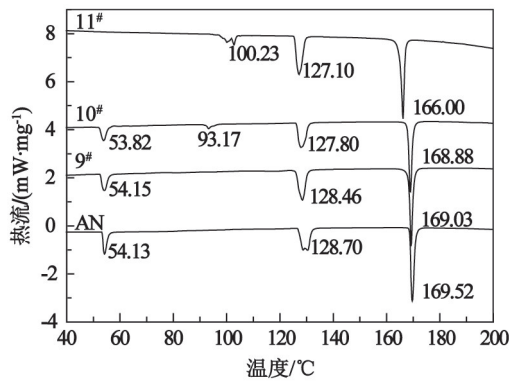


图 3 P(BA-MMA-AAK)改性 AN 转晶的 DSC 曲线图

Fig. 3 DSC curves of AN modified by P(BA-MMA-AAK)

(MMA) : $m(\text{AAK}) = 1 : 1 : 3$ 时,添加量 3% (质量分数)的 P(BA-MMA-AAK)可以防止 AN 在 53 ℃ 附近的 $\text{IV} \rightleftharpoons \text{III}$ 相转变,同时将 84 ℃ 附近的 $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ 转晶温度提高到 100 ℃ 左右。因此采用单体质量比 $m(\text{BA}) : m(\text{MMA}) : m(\text{AAK}) = 1 : 1 : 3$ 的共聚物改性 AN,相稳定效果更好。这是因为 $m(\text{BA}) : m(\text{MMA}) : m(\text{AAK}) = 1 : 1 : 3$ 的 P(BA-MMA-AAK)中对 AN 相稳定起关键作用的 AAK 链段更多,达到相稳定作用需要的 P(BA-MMA-AAK)添加量更少,因此相稳定效果更好。

2.2 吸湿性的影响

用饱和氯化钠溶液人为制造相对湿度 (R. H.) 75% 的环境,将饱和氯化钠溶液倒入干燥器的底部,然后将干燥器放入恒温烘箱中,保持环境温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。在称量瓶中精确称量 PAAK 改性 AN 样品和 P(BA-MMA-AAK) [$m(\text{BA}) : m(\text{MMA}) : m(\text{AAK}) = 1 : 1 : 3$] 改性 AN 样品,放入恒湿器中,吸湿一定时间后,将样品取出称质量,然后计算各吸湿时间内的平均吸湿率,结果见表 1 和表 2。

从表 1 和表 2 中可知,添加 PAAK 对 AN 吸湿性改善效果并不明显,当其添加质量分数达到 3 % 时,可以使 AN 的 24 h 平均吸湿率降低 3 % ;然而添加 P(BA-MMA-AAK) 却可以有效改善 AN 的吸湿性,当共聚物添加质量分数达到 3 % 时,可以使 AN 的 24 h 平均吸湿率降低 10.6 % 。

通过对比可知,P(BA-MMA-AAK)能更好地改善 AN 的吸湿性。因为共聚物中的极性部分和 AN

表 1 PAAK 改性 AN 样品各时间段内的平均吸湿率

Tab. 1 Average moisture absorption rate of AN modified by PAAK in each period

样品	改性剂添加量/%	平均吸湿率/%					
		1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
AN	0	0.49	1.3	3.4	4.8	6.8	20.2
1 [#]	1	0.78	1.4	3.4	5.0	7.2	21.2
2 [#]	2	0.69	1.4	3.1	4.6	6.5	19.1
3 [#]	3	0.83	1.6	3.4	4.8	6.7	19.6

表 2 P(BA-MMA-AAK)改性 AN 样品各时间段内的平均吸湿率

Tab. 2 Average moisture absorption rate of AN modified by P(BA-MMA-AAK) in each period

样品	改性剂添加量/%	平均吸湿率/%					
		1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
AN	0	0.47	0.96	1.84	2.85	4.52	14.20
9 [#]	1	0.41	0.83	1.75	2.71	4.46	13.60
10 [#]	2	0.42	0.92	1.72	2.67	4.37	13.10
11 [#]	3	0.40	0.81	1.69	2.54	4.28	12.70

分子结合在一起,而非极性部分为疏水性链段,可以在 AN 表面形成疏水区,阻止 AN 分子对水分子的吸附,从而使 AN 的吸湿率降低。

2.3 XRD 表征

将原料 AN、P(BA-MMA-AAK)改性 AN 样品 9[#] 和 11[#] 在常温下进行 XRD 检测,观察晶型变化。结果如图 4 所示。

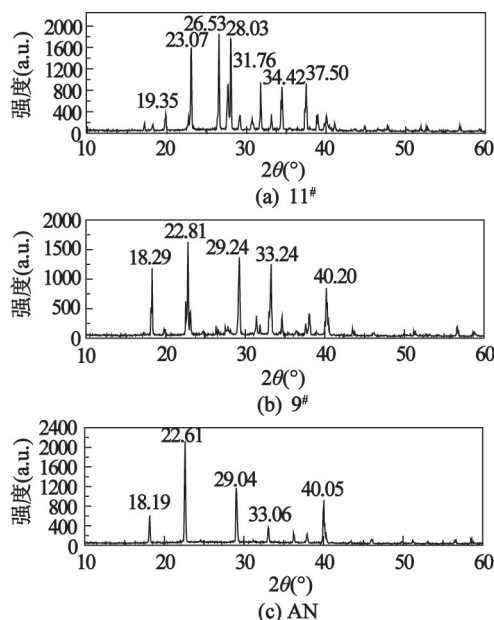


图 4 P(BA-MMA-AAK)改性 AN XRD 图

Fig. 4 XRD curves of AN modified by P(BA-MMA-AAK)

从图 4 可以看出,9[#]和 AN 出峰位置基本一致,峰相对强度有所变化;而 11[#]与 AN 相比,出峰位置明显发生变化。查看 XRD 标准图谱可得,当 AN 处于Ⅲ相时,其主要出峰位置在 19.50°、22.73°、26.19°、27.68°、31.41°、34.00°、37.10°、39.71°。比较可知,11[#]的出峰位置和 AN 处于Ⅲ相的出峰位置比较吻合,说明 11[#]常温下以Ⅲ相存在,不发生Ⅳ⇌Ⅲ相转变,这与 11[#]转晶的 DSC 曲线是一致的。

2.4 PAAK 和 P(BA-MMA-AAK) 改性 AN 机理探讨

AN 转晶主要与 NO₃⁻ 的转动、体系的氢键网络有关。当体系温度升高,NO₃⁻ 的转动加快,氢键网络受到削弱,就有可能发生转晶。因此,为了抑制或防止 AN 发生转晶,需阻碍 NO₃⁻ 转动,并且加强体系的氢键网络,使 AN 晶体结构无法向另一种结构转变,从而达到晶型稳定的目的^[11]。

PAAK 和 P(BA-MMA-AAK)对 AN 有很好的相稳定作用。一方面是由于 K⁺对 NH₄⁺ 的取代作用:由于 K⁺半径比 NH₄⁺ 半径略小,因此 K⁺取代 NH₄⁺ 会造成 AN 晶胞体积减小,晶体结构更加牢固,NO₃⁻

的振动受到阻碍,并且体系的氢键网络得到加强;随着体系中 K⁺含量增加,AN Ⅳ⇌Ⅲ之间的转变受阻、Ⅲ⇌Ⅱ之间的转晶温度有所上升;当 K⁺的添加量达到一定值时,可以有效地防止 AN 发生Ⅳ⇌Ⅲ相转变,并且使Ⅲ⇌Ⅱ之间的转晶温度提高。另一方面是由于聚合物中的极性基团羧基与 AN 中的 NH₄⁺ 发生离子偶极作用,使体系的氢键网络增强,NO₃⁻ 转动受到阻碍,AN 不易发生晶型变化^[9,11]。

从 PAAK 和 P(BA-MMA-AAK)对 AN 吸湿性的影响可知,P(BA-MMA-AAK)对 AN 的吸湿性改善比 PAAK 更有效,其机理是由于共聚物中的极性部分 AAK 和 AN 分子结合在一起,而非极性部分 MMA/BA 为疏水性的链段,可以在 AN 表面形成疏水区,阻止 AN 分子对水分子的吸附,从而使 AN 的吸湿率降低。机理如图 5 所示。

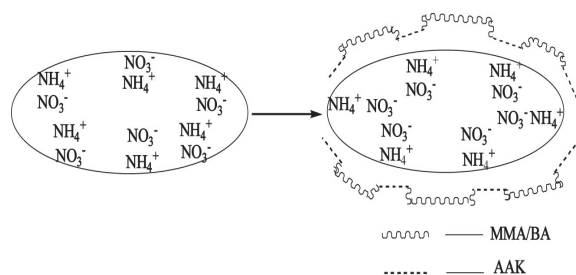


图 5 P(BA-MMA-AAK)改性 AN 机理图

Fig. 5 Mechanism diagram of AN modified by P(BA-MMA-AAK)

3 结论

1)将疏水性链段引入 PAAK 中,用合成的 P(BA-MMA-AAK)对 AN 进行改性,不仅能够防止 53℃附近的Ⅳ⇌Ⅲ转变,并可将 84℃附近的Ⅲ⇌Ⅱ转晶温度提高到 100℃左右。

2)合成的 P(BA-MMA-AAK)不仅对 AN 具有较好的相稳定作用,还能较好地改善 AN 的吸湿性。

3)共聚物单体的组成、共聚物分子量及 AN 改性的工艺对 AN 相稳定和吸湿性的影响较大。

4)P(BA-MMA-AAK)具有相稳定和改善吸湿性双效作用的机理为:一方面是钾盐的影响;另一方面是 P(BA-MMA-AAK)中的疏水性链段在 AN 表面形成疏水区的影响。

参考文献

- [1] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 1 版. 北京:兵器工业出版社,2003.
- [2] LÜ C X. Theory of commercial explosive[M]. Beijing: Ordnance Industry Press,2003.
- [3] 赵庆华,李岚,梁彦会,等. 硝酸铵基绿色洁净固体推进剂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,

- 2012,10(6):30-33.
- ZHAO Q H, LI L, LIANG Y H, et al. Research progress of ammonium nitrate-based green clean propellants[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2012, 10(6):30-33.
- [3] 张旭东,李建民,杨荣杰,等. 相稳定硝酸铵表面改性及在推进剂中的应用[J]. 火炸药学报,2009,32(1):5-8.
- ZHANG X D, LI J M, YANG R J, et al. Surface modification of phase stabilized ammonium nitrate and its application in solid composite propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and propellants, 2009, 32(1):5-8.
- [4] HENDRIKS S B, POSNJAK E, KRACEK F C. Molecular rotation in the solid state. The variation of the crystal structure of ammonium nitrate with temperature[J]. Journal of American Chemical Society, 1932, 54(7):2766-2786.
- [5] OXLEY J C, SMITH J L, ROGERS E, et al. Ammonium nitrate; thermal stability and explosivity modifiers[J]. Thermochimica Acta, 2002, 384(1/2):23-45.
- [6] 元希国,汪旭光,夏柏如. 利用 DSC 曲线表征添加剂对防爆硝酸铵晶变的影响[J]. 爆破器材,2005,34(2):1-3.
- QI X G, WANG X G, XIA B R. Effect of additives on crystal transition of anti-explosive ammonium nitrate using DSC curves[J]. Explosive Materials, 2005, 34(2):1-3.
- [7] 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(2):115-123.
- [8] 赵孝彬,侯林法,张小平. 硝酸铵的改性研究[J]. 飞航导弹,1999(3):37-40,45.
- ZHAO X B, HOU L F, ZHANG X P. Modification of ammonium nitrate[J]. Winged Missiles Journal, 1999(3):37-40,45.
- [9] 谯娟. 聚合物相稳定硝酸铵的研究[D]. 南京:南京理工大学,2009.
- QIAO J. Study on the phase transition of ammonium nitrate stabilized by polymers[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [10] 郭子如,王小红. AN 与硝酸钠混合物热分解的动力学分析[J]. 含能材料,2004,12(6):361-363.
- GUO Z R, WANG X H. Thermal decomposition kinetic of mixture of AN and NaNO_3 [J]. Energetic Materials, 2004, 12(6):361-363.
- [11] 尤婷. 聚丙烯酸钾相稳定硝酸铵的研究[D]. 南京:南京理工大学,2010.
- YOU T. Effects of acrylic potassium salt polymer on the phase stabilization of ammonium nitrate[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.

Influences of P(BA-MMA-AAK) on the Phase Stabilization and Moisture Absorption of Ammonium Nitrate

LI Lu, ZHOU Weiliang, ZHENG Qilong, XIAO Leqin

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

[ABSTRACT] The ammonium nitrate (AN) was modified by using home-made butyl acrylate-methyl methacrylate-potassium acrylate [P(BA-MMA-AAK)], and the influences of P(BA-MMA-AAK) on the phase stabilization and moisture absorption of obtained AN were tested by DSC and XRD. Results show that when the mass fraction of P(BA-MMA-AAK) is up to 3%, the $\text{IV} \rightleftharpoons \text{III}$ phase transition of AN at 53 °C is effectively eliminated, while the $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ phase-transition temperature increases from 84 °C to 100 °C. Furthermore, the 24 h average moisture absorption rate of AN (75% R. H.) reduces by 10.6%. Consequently, P(BA-MMA-AAK) can be used as phase stabilizer of AN mainly because of the existence of potassium and the hydrophobic segments of P(BA-MMA-AAK) which form a hydrophobic region on the surface of the ammonium nitrate.

[KEY WORDS] ammonium nitrate (AN); P(BA-MMA-AAK); phase stabilization; moisture absorption