

超细黑索今在水中的分散性研究

聂福德

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 成都 610003)

宋洪昌 李凤生 裴重华

(南京理工大学超细粉体与表面科学技术研究所, 南京 210094)

摘要 选用多种表面活性剂对超细黑索今(UFRDX, 粒径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$) 粒子进行表面改性, 应用浊度法对改性及未改性的 UFRDX 粒子在水中的分散性进行了研究, 发现非离子表面活性剂烷基苯基聚氧乙烯醚(OP)及复合表面活性剂能起到很好的改性作用, 其中 OP 与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)复合后能明显改善 UFRDX 粒子在水中的分散性。通过测定改性前后粒子的 ζ 电势, 探讨了表面活性剂分子在 UFRDX 粒子表面上的吸附机理和 UFRDX 粒子在水中的稳定机理。

关键词 表面活性剂 超细黑索今 分散性 ζ 电势

中图分类号 O647 O648.22

1 引言

超细粒子通常指大小介于微观粒子与宏观物体之间, 具有一系列优异物理、化学特性的粒子^[1]。由于超细粒子的粒径极小, 在制备和后处理过程中极易发生团聚、凝结, 形成二次粒子, 粒径变大, 失去超细粒子所具备的优异性能。因此在应用时必须解决超细粒子在介质中的分散性问题^[2]。

本文对粉碎法生产的 UFRDX 粒子在水中的分散性进行了研究。为改善其分散性, 选用了多种表面活性剂对粒子表面改性, 通过测试粒子的 ζ 电势, 研究了表面活性剂分子在粒子表面的吸附机理及粒子在水中的稳定机理。

2 实验

2.1 UFRDX 的制备

采用超细粉碎机, 在粉碎压力和进料压力均为 0.8MPa 的条件下对 RDX 进行粉碎, 制得粒径在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的超细颗粒。

2.2 UFRDX 粒子分散体系的制备

2.2.1 未改性 UFRDX 粒子分散体系的制备

称取一定量的 UFRDX 放入烧杯中, 按一定比例加入去离子水, 然后在超声波中振荡一定时间, 使之分散均匀, 用 0.1M KOH 溶液和 0.1M HNO_3 溶液调整体系的 pH 值, 再振

荡分散一定时间,制得不同 pH 值下混合均匀分散体系。

2.2.2 改性 UFRDX 粒子分散体系的制备

与 2.2.1 条不同之处是在加入去离子水之前,按表面活性剂/UFRDX 为 1/100 的配比加入表面活性剂,然后重复 2.2.1 条的步骤。

用于改性的表面活性剂有:烷基苯基聚氧乙烯醚(OP)、聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯(TWEEN20)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227)、十二烷基二甲基甜菜碱(BS12)、按 1:1 配比复合的 OP-TWEEN20、OP-1227、OP-BS12 和按 1:0.3, 1:0.5, 1:1 配比复合的 OP-SDBS 表面活性剂。

2.3 UFRDX 粒子在水中的分散性测定

对于同样浓度同样体积的超细粒子的分散体系,沉降同样时间后,测定同一部位胶体的浊度,若浊度大则分散在液相中的粒子较多,分散性较好,所以可根据浊度的大小判断体系的分散性。

实验中将 2.2 条制得的分散体系在室温下沉降 2h,再用 GDS-3B 光电浊度仪测定上层胶体的浊度。

2.4 UFRDX 粒子改性前后 ζ 电势的测定

为了测定 UFRDX 粒子改性前后的 ζ 电势,在实验中用 $1 \times 10^{-3} \text{ M KNO}_3$ 溶液代替去离子水,按 2.2 条的步骤在 $1 \times 10^{-3} \text{ M KNO}_3$ 溶液中制备不同 pH 值下改性及未改性的 UFRDX 粒子分散体系。

用 JS94B 型微电泳仪测定上述分散体系中 UFRDX 粒子在室温下的 ζ 电势。

3 结果与讨论

3.1 UFRDX 在水中的分散性

从图 1 可知,当 pH 值为 3~10 时,纯 UFRDX 粒子表面电荷为负,在其 Stern 层吸附正电荷 H^+ 。随着 pH 值的降低, ζ 电势升高,说明 UFRDX 粒子表面吸附的 H^+ 增多。从图 2 可知,纯 UFRDX 粒子在水中的分散性随 pH 的升高略有改善。由于纯 UFRDX 粒子表面无大分子吸附物产生的空间位阻作用^[3],故其分散性取决于 ζ 电势的大小,即取决于粒子间的静电排斥作用。

3.2 经单一表面活性剂改性的 UFRDX 在水中的分散性

对于用阳离子表面活性剂 1227 改性的 UFRDX,由图 1 可看出,当 pH 大于 5 时其 ζ 电势绝对值比纯 UFRDX 粒子的 ζ 电势绝对值低,其原因是由于 1227 的亲水基团带正电,与 UFRDX 粒子表面电荷符号相反,所以 1227 将先与 Stern 层内的 H^+ 进行离子交换吸附,再与表面电荷形成离子对吸附,导致双电层中的电势跃迁增大。从图 2 可知,UFRDX 粒子此时的分散性变差。当 pH 小于 5 时, ζ 电势为正,可能是由于 1227 通过憎水基团的相互作用在 UFRDX 粒子表面上形成双分子吸附层的原因^[4],此时亲水基团指向水中,改善了粒子的润湿性能,使粒子间距增大,范德华力吸引作用减弱,从而改善了分散性。

对于用阴离子表面活性剂 SDBS 改性的 UFRDX,由于 SDBS 的亲水基团与 UFRDX 粒子表面电荷极性相同,二者存在斥力。因此只能通过非极性部分作用吸附,吸附量较小, ζ 电势变化不大(图 1),分散性的改善也较小(图 2)。

对于用两性表面活性剂 BS12 改性的 UFRDX 粒子,由于 BS12 在不同的 pH 值下分别表现为阳离子性和两性^[5],可知其吸附机理与 1227 相同。从图 2 可知 BS12 只有在碱性条件下才能改善 UFRDX 粒子的分散性,这可能是由 BS12 的两性性质所决定的。

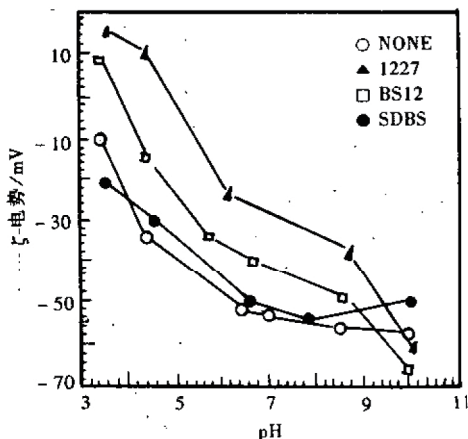


图1 经 1227、BS12、SDBS 改性及未改性的 UFRDX 粒子的 ζ 电势图

Fig.1 The ζ potential of UFRDX particles and those modified by 1227, BS12, SDBS in water

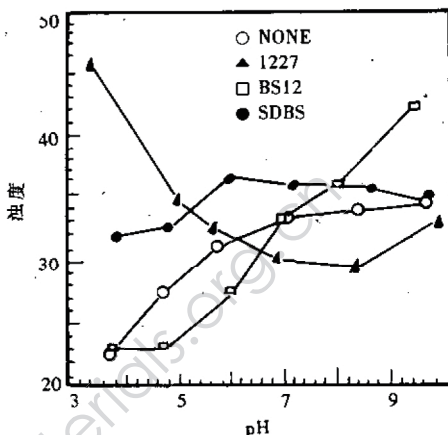


图2 经 1227、BS12、SDBS 改性及未改性的 UFRDX 粒子的浊度图

Fig.2 The turbidity of UFRDX particles and those modified by 1227, BS12, SDBS in water

对于用非离子表面活性剂 OP 和 TWEEN20 改性的 UFRDX,其作用机理主要是通过色散作用和氢键作用吸附,由于没有离解基团的影响,非离子表面活性剂的吸附不受 ζ 电势的影响,其吸附也不会影响粒子的 ζ 电势(图 3)。从图 4 可知,经 OP 改性的 UFRDX 粒子的分散性比经 TWEEN20 改性的 UFRDX 和纯 UFRDX 粒子的分散性有明显改善,其原因是因为由非离子表面活性剂改性的粒子间的排斥作用除静电排斥作用外,还取决于被吸附分子的空间位阻作用^[6],由于 TWEEN20 的聚氧乙烯链比 OP 长,吸附少^[4],所以 OP 比 TWEEN20 能提供更大的空间位阻作用,其对 UFRDX 的改性效果比 TWEEN20 好。

3.3 经复合表面活性剂改性的 UFRDX 在水中的分散性

与图 1 中由 1227 改性的 UFRDX 的 ζ 电势曲线相比,图 5 中经 OP-1227 改性后 UFRDX 的 ζ 电势曲线表现出明显往上迁移的趋势,这是由于 1227 的吸附作用较强,在 UFRDX 粒子表面上的第一层吸附以 1227 为主,然后 OP 与 1227 再通过色散作用和憎水键作用进行第二层吸附,此时由于 OP 分子在 1227 亲水基团间的隔离作用,减弱了 1227 亲水基团间的电荷斥力,使 1227 总吸附量增加的缘故。从图 6 可知,由 OP-1227 改性后粒子的分散性比未改性的好,尤其是当 pH 小于 5 时,有较大提高;但当 pH 大于 5 时分散性却不如仅由 OP 处理的好,这可能是因为:(1) 1227 的吸附作用比 OP 强,此时吸附的 OP 量较仅由 OP 改性时少,从而空间位阻作用减弱;(2) OP-1227 改性的粒子表面不能形成高电荷吸附层,以致不能提供较大的静电排斥作用。

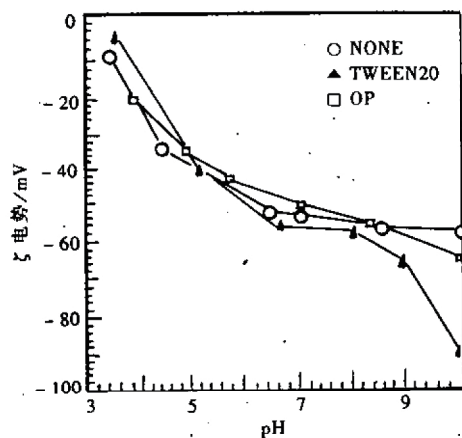


图3 经 TWEEN20、OP 改性及未改性的 UFRDX 粒子的 ζ 电势图

Fig.3 The ζ potential of UFRDX particles and those modified by TWEEN20, OP in water

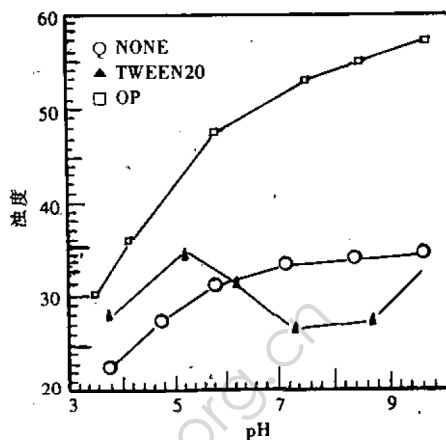


图4 经 TWEEN20、OP 改性及未改性的 UFRDX 粒子的浊度图

Fig.4 The turbidity of UFRDX particles and those modified by TWEEN20, OP in water

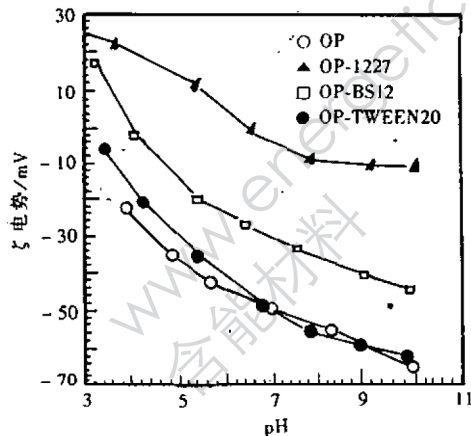


图5 经 OP、OP-1227、OP-BS12、OP-TWEEN20 改性的 UFRDX 粒子的 ζ 电势图

Fig.5 The ζ potential of UFRDX particles modified by OP, OP-1227, OP-BS12, OP-TWEEN20 in water

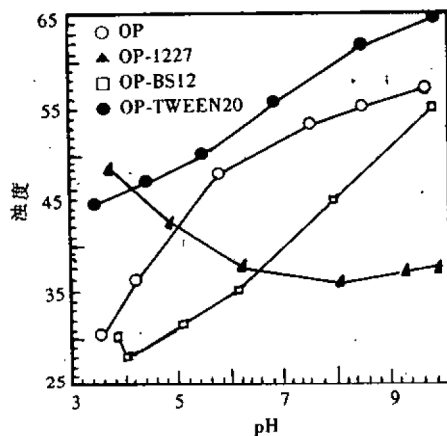


图6 经 OP、OP-1227、OP-BS12、OP-TWEEN20 改性的 UFRDX 粒子的浊度图

Fig.6 The turbidity of UFRDX particles modified by OP, OP-1227, OP-BS12, OP-TWEEN20 in water

因 BS12 的吸附机理与 1227 相似,可知 OP-BS12 的吸附机理与 OP-1227 相同,经 OP-BS12 改性粒子分散性比未改性的粒子好,但不如仅由 OP 改性的粒子,原因与 OP-1227 相同。对于 OP-TWEEN20,其吸附机理可能是 OP 优先吸附,然后再吸附 TWEEN20,两者的吸附对粒子 ζ 电势无明显影响(图 5)。由图 6 知 OP-TWEEN20 改性的粒子的分散性比仅由

OP 改性的好,这可能是 OP-TWEEN20 共同作用时总吸附量增加,致使空间位阻作用增大的缘故。

对于用不同配比的 OP-SDBS 复合表面活性剂改性的 UFRDX 粒子,从图 7 可知其 ζ 电势比仅用 OP 处理的大得多,这可能是由于在 OP 与 SDBS 竞争吸附时,优先吸附 OP,然后 OP 与 SDBS 分子再通过色散作用和憎水键作用吸附上去,由于 OP 分子在 SDBS 分子间的隔离作用,减弱了 SDBS 分子间的电荷斥力,使 SDBS 分子的吸附量增加,整个粒子的表面电荷密度增大,导致 ζ 电势升高。由于 SDBS 分子的亲水基团指向水中,改善了粒子的润湿性,且 ζ 电势升高使静电排斥作用增大,粒子的分散性有显著提高(图 8)。

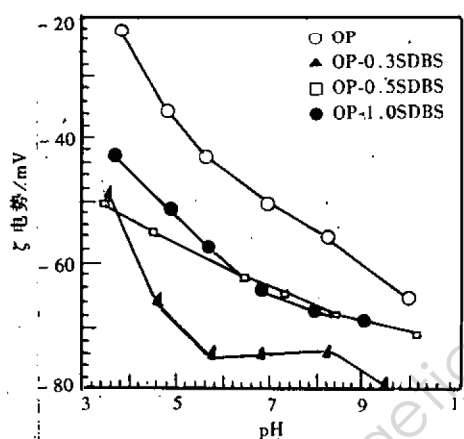


图 7 经 OP、OP-0.3SDBS、OP-0.5SDBS、OP-1.0SDBS 改性的 UFRDX 粒子的 ζ 电势图

Fig.7 The ζ potential of UFRDX particles modified by OP, OP-0.3SDBS, OP-0.5SDBS, OP-1.0SDBS in water

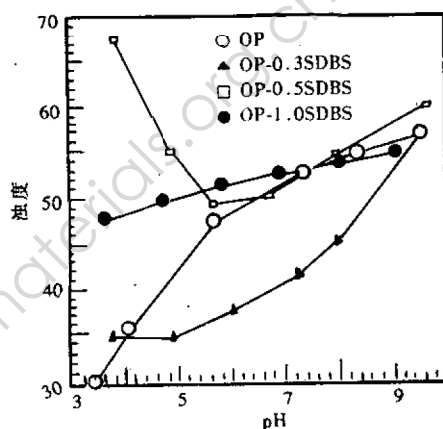


图 8 经 OP、OP-0.3SDBS、OP-0.5SDBS、OP-1.0SDBS 改性的 UFRDX 粒子的浊度图

Fig.8 The turbidity of UFRDX particles modified by OP, OP-0.3SDBS, OP-0.5SDBS, OP-1.0SDBS in water

4 结论

1227 和 BS12 在 UFRDX 粒子表面的吸附以离子交换和离子对吸附为主, SDBS 以色散作用为主, OP、TWEEN20 以色散作用和氢键为主。

经 1227、BS12、SDBS 改性及未改性的粒子在水中的分散性取决于 ζ 电势的大小, 而经 OP、TWEEN20 和复合表面活性剂改性的粒子间的排斥作用由静电排斥作用和空间位阻作用两部分组成。

非离子表面活性剂 OP 和复合表面活性剂能极大地改善 UFRDX 粒子在水中的分散性。

参 考 文 献

- 1 尾崎义治等. 超微颗粒导论. 赵修建, 张联盟译. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991.
- 2 聂福德等. 超细粉体在液相中的分散性研究进展. 化工进展, 1996(4): 24
- 3 郑忠主编. 胶体科学导论. 北京: 高教出版社, 1989.
- 4 赵国玺主编. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984.
- 5 Roson M J. Surfactants and Interfacial Phenomena. New York: John-Wiley & Sons, 1978.
- 6 佐藤 T. 等. 聚合物吸附对胶态分散体稳定性的影响. 北京: 科学出版社, 1988.

DISPERSION OF ULTRAFINE RDX IN WATER

Nie Fude

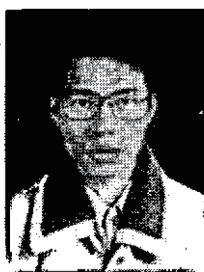
(Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003)

Song Hongchang Li Fengsheng Pei Chonghua

*(Ultrafine Powder and Surface Science & Tech. Institute,**Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)*

ABSTRACT The dispersion of ultrafine pulverized RDX (UFRDX) particles in water was studied by measuring the turbidity of the suspension colloids which had been precipitated for a certain time. The surface of some UFRDX particles was modified by adding several surfactants including ionic, nonionic, zwitterionic and composite surfactants. It is found from the results that nonionic surfactant OP and composite surfactants show a good modification effect, especially OP-sodium dodecyl benzene sulfonate can greatly improve the dispersion of UFRDX particles in water. The adsorption mechanism of surfactants on the particles and the stabilization mechanism of the particles in water were also studied by measuring the ζ potential of UFRDX particles.

KEYWORDS dispersion, surfactant, ultrafine RDX, ζ potential.



作者简介 聂福德(Nie Fude), 1996年毕业于南京理工大学化工学院, 获硕士学位, 现在中国工程物理研究院化工材料研究所工作, 已发表论文五篇。