

文章编号: 1006-9941(2000)01-0037-05

CDBS 和 CSA 与硝酸铵的相容性和物理作用

刘金河¹, 高仁孝², 胡荣祖²

(1. 石油大学(华东)炼制系, 山东 东营 257062;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用复分解反应制备了硝酸铵(AN)炸药示踪检测添加剂十二烷基苯磺酸钠(CDBS)和硬脂酸钠(CSA)。用元素分析、ICP-AES 和 FT-IR 表征了 CDBS 和 CSA。DSC 和 VST 法研究结果表明, CDBS 和 CSA 与 AN 是相容的。用 SEM、ESCA 和 FT-IR 观察了 CDBS 和 CSA 与 AN 的相互作用, 认为: 固体 CDBS 和 CSA 可以自发地分散在 AN 颗粒表面, 形成一层憎水膜, 从而有效地防止 AN 的吸湿、结块, 这一过程以物理吸附为特征。

关键词: 硝酸铵(AN); 十二烷基苯磺酸钠(CDBS); 硬脂酸钠(CSA); 相容性; 物理作用

中图分类号: TQ56; O647

文献标识码: A

1 引言

Kaizerman 等人^[1]首次制备了 CDBS; Kaeriyama^[2]将其作为苯乙烯反应的催化剂; 1963 年, Misra 等人^[3]研究了 CSA 制备过程中反应物的配比, 认为硬脂酸钠与硝酸亚铯反应时严格按照 3: 1 的摩尔比反应, 不会有其它产物出现; 1995 年, Mehrotra 等人^[4]对 CSA 的制备、红外光谱、熔点、溶解性、分子结构、导电性等进行了研究。

这两种物质作为 AN 的防潮、防结块剂和 AN 炸药检测的示踪添加物尚未见文献报道。在这一方面, 我们开展了系列研究工作^[5]。本文报道了 CDBS 和 CSA 与 AN 的相容性和物理作用的研究结果。

2 CDBS 和 CSA 的制备与表征

2.1 原料

十二烷基苯磺酸钠, 化学纯, 用前经无水乙醇精制; 硬脂酸钾, 化学纯; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯。

2.2 方法

CDBS 和 CSA 分别参照文献[1]和[2]制备。

2.3 结构表征

CDBS 和 CSA 的 IR 谱用美国 Nicolet 公司的 60SXR

FT-IR 光谱仪测定, KBr 压片, 分辨率 1 cm^{-1} ; CDBS 和 CSA 的碳、氢元素含量用意大利 Carlo Erba 公司的 MODII06 型自动元素分析仪测定; 金属元素的定性和定量分析用法国的 JY-38-Plus ICP-AES 测定。

CDBS 的组成式为 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3)_3\text{Ce}$, C、H 和 Ce 的计算值(%): Ce 12.56, C 58.12, H 7.80; 实测值(%): Ce 13.01, C 57.82, H 7.92。主要基团的 IR 吸收为 $\nu_{\text{s-o}} = 1229, 1133, 1048\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{s-o}} = 690\text{ cm}^{-1}$; 苯环的 $\nu_{\text{C=C}} = 1602, 1575, 1497\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} = 832\text{ cm}^{-1}$; 甲基的 $\nu_{\text{C-H}} = 2950\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} = 1378, 1410\text{ cm}^{-1}$; 亚甲基 $\nu_{\text{C-H}} = 2927, 2854\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} = 1467\text{ cm}^{-1}$; $(\text{CH})_n$ 的 $\delta_{\text{C-H}} = 724\text{ cm}^{-1} (n \geq 4)$ 。

CSA 的组成式为 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{Ce}$, C、H 和 Ce 的计算值(%): Ce 14.16, C 65.39, H 10.60; 实测值(%): Ce 14.12, C 64.51, H 10.54。主要基团的 IR 吸收为: 甲基的 $\nu_{\text{C-H}} = 2956\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} = 2917, 2850\text{ cm}^{-1}$; 亚甲基的 $\nu_{\text{C-H}} = 2917, 2850\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-O}} = 1529, 1467\text{ cm}^{-1}$; $(\text{CH}_2)_n$ 的 $\delta_{\text{C-H}} = 720\text{ cm}^{-1} (n \geq 4)$ 。

3 CDBS 和 CSA 与 AN 的相容性

3.1 仪器及实验条件

DSC 实验在上海天平仪器厂生产的 CDR-1 型差动热分析仪上进行。操作条件为: 不锈钢密闭池; 样品量约 0.7 mg, 参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 加热速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 仪器灵敏度为 $\pm 20.92\text{ mJ} \cdot \text{s}^{-1}$, 温度用高纯锡标定。实

收稿日期: 1999-04-19 修回日期: 1999-10-08

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-919-04-02)

作者简介: 刘金河(1970-), 男, 硕士, 从事物理化学的教学与科研工作。

验用 AN 为分析纯,用前经 100 ℃ 烘干,研细,过 60 目筛。CDBS 和 CSA 按第 2 部分所述方法制备,用前经 60 ℃ 烘干,研细,过 60 目筛。

VST 实验条件为:试样量,单一物质 2.5 g;二元体系(AN/CDBS 1/1,AN/CSA 1/1,质量比,下同)5 g;三元体系(AN/CDBS/CSA 1/1/1)7.5 g;实验温度(100.0 ± 0.5) ℃;实验时间 40 h。

3.2 实验结果

AN、CDBS、CSA、AN/CDBS(1/1)、AN/CSA(1/1)和 AN/CDBS/CSA(2/1/1)的 DSC 曲线示于图 1。

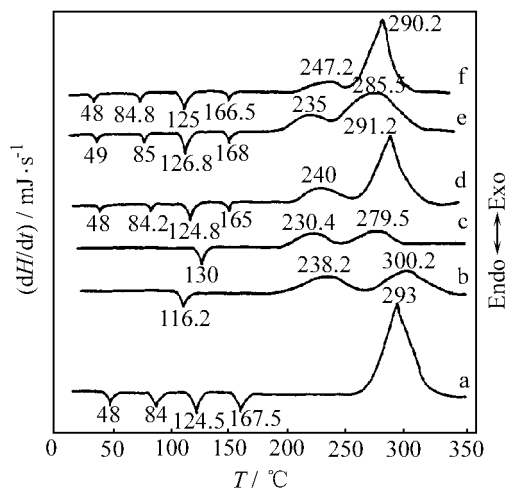


图 1 CDBS、CSA、AN 及其混合物的 DSC 曲线(10 ℃ · min⁻¹)

Fig. 1 DSC curves of CDBS, CSA, AN

and their mixtures (10 ℃ · min⁻¹)

a—AN, b—CDBS, c—CSA, d—AN/CDBS(1/1),
e—AN/CSA(1/1), f—AN/CDBS/CSA(2/1/1)

由图 1 可知,AN 的 DSC 曲线上有四个吸热峰,前三个归因于 AN 的晶相转变,第四个归因于 AN 的熔化;峰温为 293 ℃ 的放热峰是 AN 的分解峰。CDBS 在 116.2 ℃、CSA 在 130 ℃ 的吸热峰归因于它们的熔化。CDBS 在 238.2 ℃ 和 300.2 ℃,CSA 在 230.4 ℃ 和 279.5 ℃ 分别有两个放热峰,前一个归因于它们的分解,后一个可归因于它们分解产物的二次反应。在 AN 与 CDBS 和 AN 与 CSA 的混合物的 DSC 曲线上,170 ℃ 以下的前三个吸热峰为 AN 的晶相转变峰,第四个吸热峰为 AN 的熔化峰,而 CDBS 和 CSA 的固有熔化吸热峰因与 AN 在 125 ℃ 附近的晶相转变峰重叠而未出现。

AN 和 CDBS 的混合物出现两个放热峰,前一个峰

顶温度为 240 ℃,可归因于 CDBS 的分解,后一个峰顶温度为 291.2 ℃,略低于 AN 的分解放热温度,可归因于 AN 的分解放热和 AN 与 CDBS 分解产物的二次反应。

AN 和 CSA 的混合物出现两个放热峰,峰顶温度分别为 235 ℃ 和 285.5 ℃,前一个可归因于 CSA 的分解放热,后一个可归因于 AN 的分解放热和 AN 与 CSA 分解产物的二次反应。

AN 与 CSA、CDBS 的混合物有四个吸热峰,其归属与纯 AN 的 DSC 曲线相同,后两个放热峰,峰顶温度分别为 247.2 ℃ 和 290.2 ℃,前一个可归因于 CDBS 和 CSA 的分解放热,后一个可归因于 AN 的分解和 AN 与 CDBS、CSA 分解产物的二次反应。

根据混合样品放热分解主峰的峰顶温度改变量 ΔT_p 分别向低温方向下移 1.8, 7.5, 2.8 ℃ 的实验事实,结合 GJB772A-97(方法 502.1)的推荐性评价标准,判定: CDBS 和 AN 是相容的,而 CSA 与 AN 及 CDBS/CSA 与 AN 的相容性较差。

用真空安定性试验(VST)法(压力传感器法, GJB772A-97 方法 501.2)考察 CDBS 和 CSA 及其混合物与 AN 的相容性,结果见表 1。根据 GJB772A-97(方法 501.2)的推荐性评价标准和表 1 中三个混合样品的每克放气量均不大于 2 ml,净放气量均小于 3.0 ml 的实验事实,可认为上述三个混合样品的安定性是合格的,CSA 和 CDBS 与 AN 是相容的。

表 1 CDBS、CSA 与 AN 的相容性实验结果(VST 法)

Table 1 Compatibility of CDBS and CSA with AN tested by VST

样 品	放气量/ml	净放气量/ml
AN	0.28	—
CDBS	0.53	—
CSA	9.30	—
AN/CDBS	1.84	1.03
AN/CSA	7.30	-2.28
AN/CDBS/CSA	9.67	-0.44

4 AN 与 CDBS、CSA 的相互作用

4.1 含 CDBS 和 CSA 的 AN 试样的制备

将分析纯 AN 在 100 ℃ 烘干,研细,过 60 目筛, CDBS 和 CSA(自制)在 60 ℃ 烘干。液相包覆处理法配制的混合物 AN/CDBS(99/1)和 AN/CSA(99/1),供扫描电镜(SEM)观察和 X 射线光电子能谱(XPS)分

析用。液相包覆处理法配制的混合物 CDBS/AN 和 CSA/AN(摩尔比 1: 1),供红外光谱(IR)分析用。

4.2 仪器及实验条件

SEM 观察在日本电子技术有限公司的 JSM-5800 型仪器上进行,放大 1 000 倍,电压 15 kV。XPS 分析在美国 Perkin-Elmer 公司的 PHI-5400 型电子化学位移分析仪(ESCA)上进行,Mg 靶,真空度 3×10^{-3} Pa。FT-IR 谱用美国 Nicolet 公司的 60XR FT-IR 光谱仪测定,KBr 压片,分辨率 1 cm^{-1} ,实验采用差谱技术。

4.3 结果与讨论

AN 及添加剂处理过的 AN 的 SEM 照片见图 2。

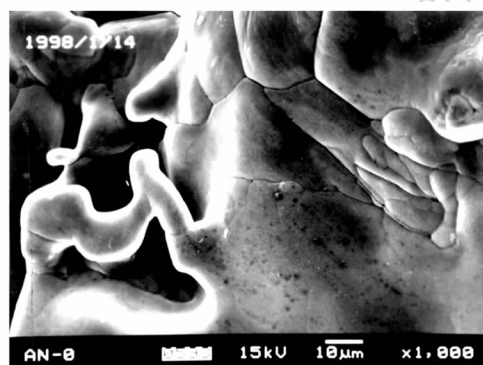
从图 2 看,添加剂处理前后的 AN 表面存在明显的差异。未经添加剂处理的 AN 晶体表面较光滑圆润,经添加剂处理过的 AN 表面则呈现一非连续致密的吸附层。说明添加剂已吸附在 AN 表面,形成一憎水膜,使 AN 与大气中的水分交换受阻,抑制 AN 表面发生溶解及重结晶,从而减轻或消除 AN 的结块。

由 X 光电子能谱峰值得到添加剂处理前后的 AN 中 NO_3^- 和 NH_4^+ 的 N_{1s} 结合能数据列于表 2。

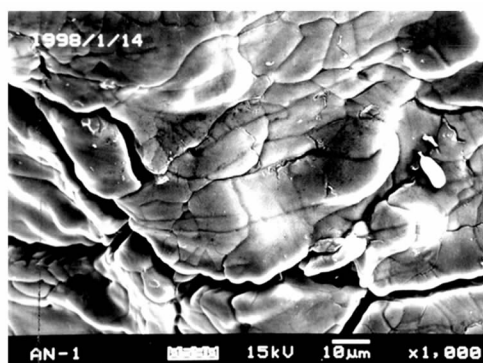
从表 2 可以看出:与纯 AN 相比较,用 CDBS 和 CSA 处理过的 AN 的 NO_3^- 和 NH_4^+ 中的 N_{1s} 结合能均有所变化,其中 NH_4^+ 中 N_{1s} 的结合能变化大于 NO_3^- 中 N_{1s} 的结合能变化,说明 CDBS 和 CSA 主要与 NH_4^+ 发生作用。但两种氮的结合能变化不大,未出现其它氧化态的氮的结合能。这说明在含 CDBS 和 CSA 的 AN 中,添加剂与 AN 未发生化学反应,它们之间仅为物理作用。

AN 及含添加剂 AN 的 IR 谱示于图 3。

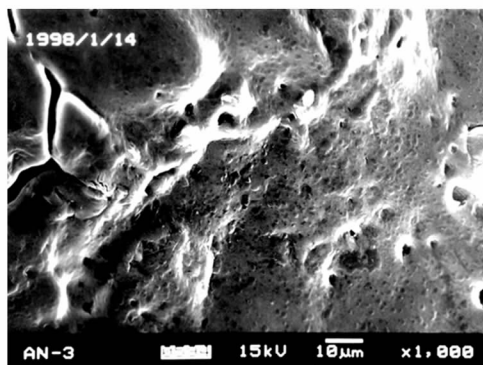
由图 3 可见:a 谱中在 $1\,215$ 、 $1\,130$ 、 $1\,043 \text{ cm}^{-1}$ 处出现典型的 $\nu_{\text{S-O}}$ 振动吸收峰,在 690 cm^{-1} 处出现磺酸根 S-O 的弯曲振动吸收峰以及在 $2\,957$ 、 $2\,925$ 、 $2\,855$ 、 $1\,604 \text{ cm}^{-1}$ 等处出现烷基中 C-H 的振动吸收峰的事实,说明 AN 表面确有 CDBS 存在。c 谱既不同于 b 谱,又与 d 谱有较大差异,但出现新官能团的吸收峰,说明 CDBS 与 AN 之间未发生化学反应,仅发生物理作用。e 谱在 $1\,546$ 、 $1\,467 \text{ cm}^{-1}$ 处出现 COO^- 中 C-O 键的伸缩振动吸收峰,说明 AN 表面有 CSA 存在。f 谱与 b 和 g 谱有较大差别,但出现新官能团的吸收峰,说明 CSA 与 AN 之间亦是物理作用。



a AN



b AN/CDBS



c AN/CSA

图2 AN 及含 CDBS 和 CSA 的 AN 的 SEM 照片
Fig.2 SEM photographs of AN and mixtures of AN with CDBS or/and CSA

表2 AN 中 NO_3^- 和 NH_4^+ 的 N_{1s} 结合能

Table 2 Bonding energy of $\text{N}_{1s}(\text{NO}_3^-)$ and $\text{N}_{1s}(\text{NH}_4^+)$ in AN

样品	结合能/eV	
	$\text{N}_{1s}(\text{NH}_4^+)$	$\text{N}_{1s}(\text{NO}_3^-)$
AN	401.60	406.63
CDBS 处理的 AN	401.72	406.73
CSA 处理的 AN	401.77	406.74

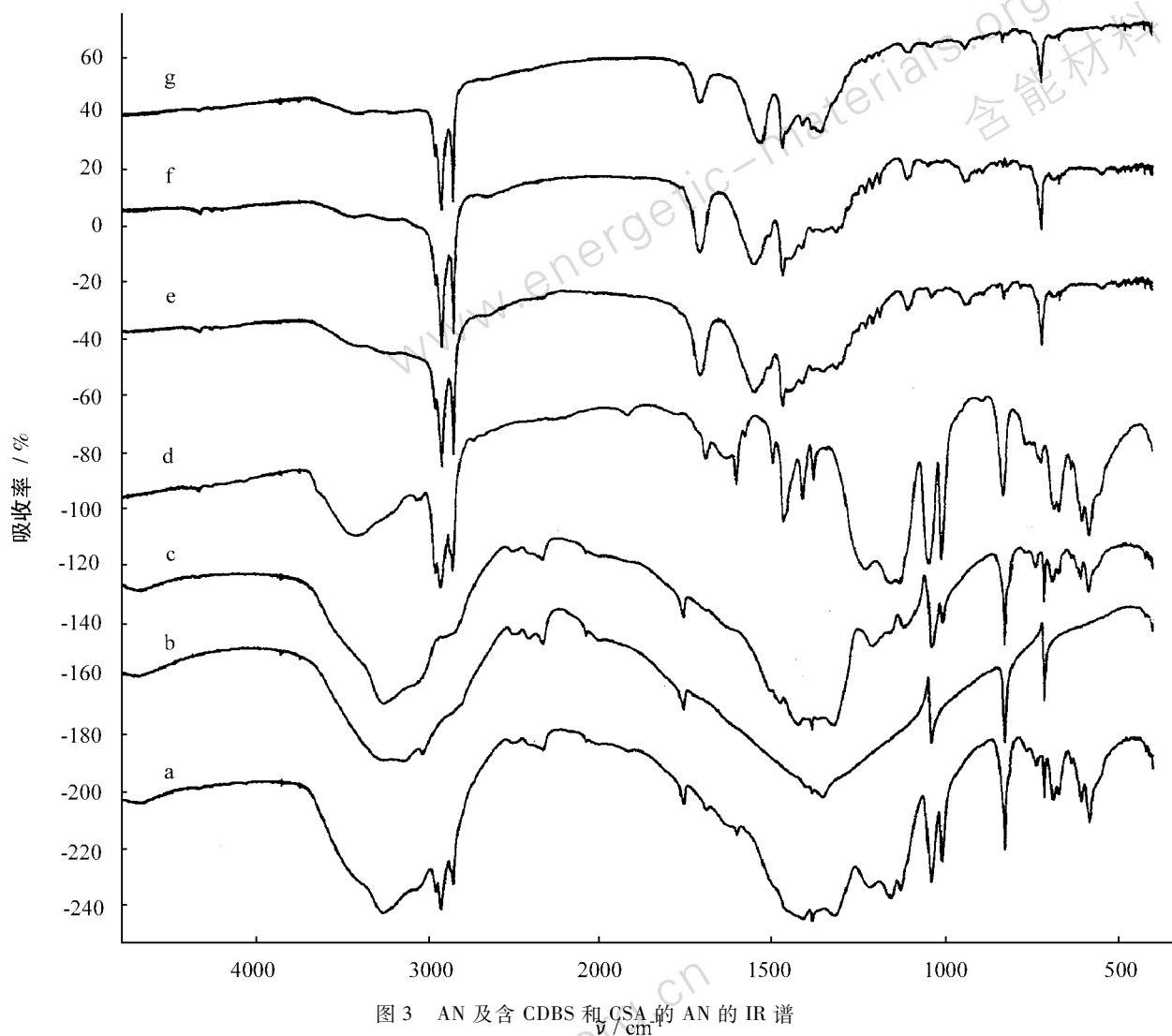


图3 AN及含CDBS和CSA的AN的IR谱

Fig.3 IR spectra of AN and AN containing CDBS or CSA

a—AN/CDBS, b—AN, c—IR subtraction spectra of a and d, d—CDBS, e—AN/CSA, f—IR subtraction spectra of e and b, g—CSA

上述结果表明,CSA 和 CDBS 可以自发地分散在 AN 表面,形成一稳定的单分子层,是固态表面活性剂吸附在固体表面,其吸附类型为固-固物理吸附。

5 结论

(1) CDBS 和 CSA 与 AN 有良好的相容性。

(2) SEM、XPS 和 FT-IR 谱分析结果表明,CSA 和 CDBS 可以自发地分散在 AN 表面,形成稳定的单分子层,该过程为以固-固吸附为特征的物理吸附。

参考文献:

- [1] US P 2922801.
- [2] Kaeriyama K. Bull. Chem. Soc. Jap., 1968,41(3): 721-723.
- [3] Misra S N. J. Inorg. Nucl. Chem., 1963,25(1): 195-197.
- [4] Mehrotra K N, Shukla R K, Chauham M. Spectroscopic and conductometric studies of lanthanide soaps[J]. Bull. Chem. Soc. Jap., 1995,68(7): 1825-1831.
- [5] 刘金河. 硝铵炸药示踪添加物及其探测研究[D]. 西安:西安近代化学研究所,1998.

Compatibility and Physical Interaction of CDBS and CSA with AN

LIU Jin-he¹, GAO Ren-xiao², HU Rong-zu²

(1. *Petroleum University (East China), Dongying 257062, China;*

2. *Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)*

Abstract: Two tracers used for detecting ammonium nitrate (AN) explosive, cerium (Ⅲ) *n*-dodecylbenzene sulfonate (CDBS) and cerium (Ⅲ) stearate (CSA), are prepared by using double decomposition reaction and characterized by using the elemental analysis, ICP-AES and FT-IR. The compatibility of CDBS and CSA with AN is tested by DSC and VST. The results show that the mixture of CDBS and CSA with AN is compatible. The interaction of CDBS and CSA with AN is examined by means of SEM, ESCA and FT-IR. It is found that CDBS and CSA in solid are spontaneously dispersed on the surface of AN, but the changes of bonding energy of $N_{1s}(NO_3^-)$ and $N_{1s}(NH_4^+)$ in AN is not beyond 0.5 eV and there are not new functional group absorption peaks in IR spectra of AN containing CDBS or CSA. All these facts show that it is a process of physical adsorption, and the lipophilic layer formed thereof can efficiently decrease the hygroscopicity and caking of AN.

Key words: ammonium nitrate (AN); cerium (Ⅲ) *n*-dodecylbenzene sulfonate (CDBS); cerium (Ⅲ) stearate (CSA); compatibility; physical interaction

本刊加入万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,我刊现已入网“万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群”,所以,向本刊投稿并录用的文章,将一律由编辑部统一纳入万方数据资源系统 (ChinaInfo),进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投它刊。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群是国家“九五”重点科技攻关项目,截止 1999 年 7 月已有 600 种期刊全文上网 (网址: <http://www.chinainfo.gov.cn/periodical>),将在年内增至 1000 余种科技期刊。本刊全文内容按照统一格式制作编入万方数据资源系统 (ChinaInfo),读者可上因特网进入万方数据资源系统 (ChinaInfo) 免费 (一年后开始酌情收费) 查询浏览本刊内容,也欢迎各界朋友通过万方数据资源系统 (ChinaInfo) 向我刊提出宝贵意见、建议或征订本刊。