

文章编号: 1006-9941(2008)05-0521-04

显微红外光谱法测定 EI 发射药中钝感剂扩散系数

潘清, 王琼林, 于慧芳, 栾洁玉
(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:压伸-浸渍(EI)发射药制造过程中钝感剂的扩散决定了新制火药的内弹道性能。采用红外光谱显微技术考察了聚酯钝感剂 PA 在 EI 发射药中的扩散, 结果表明新制火药的钝感剂浓度分布符合 Fick 第二定律的扩散模型, 并依据浓度分布曲线方程推算出钝感工艺过程中的钝感剂扩散系数为 $1.639 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。内标法与外标法的比对实验结果表明, 在内标法中将钝感层硝化甘油(NG)做均匀分布的数学处理对扩散系数计算结果的数量级没有影响, 因此由于数学模型的不完善带来的浓度分布曲线的系统偏差可以忽略不计。

关键词:分析化学; EI 发射药; 钝感剂; 扩散系数; 显微红外光谱法

中图分类号:TJ55; O65

文献标识码:A

1 引言

EI 发射药(压伸-浸渍发射药, extruded impregnated propellant)是一种新型发射药, 采用“压伸-浸渍”工艺, 先压伸出单孔、七孔或十九孔以硝化棉为基本能量组分的单基药, 然后浸渍爆炸性增塑剂(例如硝化甘油等), 最后用聚酯钝感剂进行钝感处理。这种发射药克服了传统发射药的缺点, 具有装填密度高、火药能量高、燃烧渐增性大、温度敏感系数低等优点, 在武器应用中性能获得了显著改进^[1]。EI 发射药制造过程中钝感剂的扩散决定了新制火药的内弹道性能, 而发射药钝感工艺过程中原材料的选择包括钝感剂的种类及其分子量分布、溶解溶剂的种类, 以及制备条件的选择包括钝感剂初始浓度、钝感时间、钝感温度等与钝感剂在火药中的扩散密切相关。因此, 研究成型火药中钝感剂浓度分布并推算钝感工艺中的扩散系数可应用于钝感工艺条件的优化。显微红外光谱技术在不均匀体系的微区定量分析中显示了独特的优势, 瑞士的 Laurence Jeuniau 等^[2]曾采用该技术研究双基球扁药中小分子钝感剂 DBP 的扩散, Beat Vogelsanger 和 Kurt Ryf^[3]比对了 EI 发射药和双基发射药在模拟长储条件下钝感剂的扩散系数, 获得了与弹道性能相关的数据, Loudon 等^[4]采用面扫描样品采集模式测定 MC/DBP 钝感发射药中钝感剂浓度分布, 并获得浓度分布的三维图。本文详细介绍了红外光谱显微技术测定成型 EI 药

中聚酯钝感剂 PA(钝感剂代号)的浓度分布方法及钝感剂扩散系数的推导过程, 通过内标法与外标法的比对实验, 证实了内标法的可行性和技术优势。

2 原理和方法

2.1 钝感剂浓度分布测试

红外光谱定量的基本原理是朗伯特-比尔定律^[5]: $A = KLC$ 。其中 A 为吸光度, K 为吸光度系数, L 为光程长, c 为组分含量。

2.2 扩散系数的测定

如果发射药中聚酯钝感剂浓度分布曲线符合 Fick 第二定律的扩散模型, 可通过其通解计算钝感工艺过程中的扩散系数。在 Fick 第二定律的扩散模型中, 在各向异性介质中的一维扩散方程可表达为^[6-7]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

其中, c 为钝感剂的浓度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; t 为扩散时间, s ; D 为扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; x 为扩散长度空间坐标, m 。满足 Fick 第二定律的高斯解为:

$$c(x, t) = \frac{s}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2)$$

在高斯解中, s 为未发生扩散前钝感剂聚集在发射药的表面浓度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$, 该值相应于积分 $\int_0^{+\infty} c(x, t) dx$ 。

拟合钝感剂浓度分布数据可获得 Fick 扩散曲线方程:

$$c(x, t) = ae^{-bx^2} \quad (3)$$

依据公式(2)、(3), 计算扩散系数的方法有两种:

$$D = (s/a)^2 / \pi t \quad (4)$$

收稿日期: 2008-05-08; 修回日期: 2008-08-04

基金项目: 国防科工委基础产品创新计划火炸药专项经费资助项目

作者简介: 潘清(1971-), 女, 高级工程师, 从事仪器分析及其应用研究工作。e-mail: IR204@tom.com

或者

$$D = -\frac{1}{4bt} \quad (5)$$

公式(4)中 $s = \int_0^{+\infty} c(x,t) dx$ 。两种方法获得的扩散系数是一致的。

3 实验

3.1 仪器与实验条件

采用德国 Micron HM350 型显微切片机进行样品制备,切片厚度 6 μm 。

采用美国 Thermo-Fisher 公司 Nexus870 型傅里叶变换红外光谱仪及 Continuum 红外显微镜对样品进行检测,扫描次数 120 次,分辨率 8 cm^{-1} ,光谱采集范围 4000 ~ 650 cm^{-1} 。

3.2 标准样品的制备与检测

本实验中, EI 药所选择的爆炸性增塑剂为硝化甘油,它在火药表面形成一几百微米的外层,钝感层中火药组分的硝化甘油含量介于 10% ~ 20% 之间。采用主成分为硝化棉与硝化甘油的双基火药与聚酯钝感剂 PA 配制一系列不同钝感剂含量的标准样品,标准样品中的双基火药配方与 EI 发射药钝感层中火药组分基本相同:硝化甘油含量 15%,硝化棉含量 85%。将标准样品切成厚度为 6 μm 的薄膜,置于红外光谱仪显微镜的操作平台上,聚焦并调节光栏,选择 20 $\mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ 的测试微区进行检测,每个标样随机选择 10 个切片进行检测,得到系列标样的显微红外透射光谱图。

3.3 样品的制备与检测

选择圆柱形 EI 发射药(规格尺寸 $\Phi 6 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$) 的中间段,采用显微切片机垂直于轴线方向切片,切片厚度 6 μm 。将切下的药柱横截面置于显微镜操作平台上,选择显微镜透射模式,聚焦并调节可变光栏确定样品的检测微区。由边缘向中心,以连续移动的微区扫描方式进行数据采集,获得一系列药柱横截面不同区域的红外光谱图,直到谱图中聚酯钝感剂 PA 的酯羰基特征吸收峰消失为止。样品检测微区 20 $\mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$,显微镜操作平台步进移动距离 10 μm 。为消除小药柱颗粒之间的差异,使测试具有统计规律,每批样品选择 20 个试样进行切片与检测。

4 结果与讨论

4.1 工作曲线的绘制

采用内标法进行钝感剂的定量分析:选择 1725 cm^{-1} 处的聚酯钝感剂 PA 的 C=O 吸收峰作为该

体系的定量分析峰; 1160 cm^{-1} 处吸收峰作为该体系的内标峰, 1160 cm^{-1} 处的吸收峰归属于硝化棉的环内氧桥振动和钝感剂酯羰基的 C—O—C 伸缩振动,硝化甘油在此波数处没有吸收峰。由于比尔定律具有加和性, 1160 cm^{-1} 处总吸光度是钝感剂与硝化棉这两种物质在此波数处吸光度之叠加。通过公式推导,可获得如下关系式:

$$\frac{A_{1160 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1725 \text{ cm}^{-1}}} = A + B \frac{W_{\text{NC+NG}}}{W_e} \quad (6)$$

其中, $\frac{A_{1160 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1725 \text{ cm}^{-1}}}$ 为 1160 cm^{-1} 、1725 cm^{-1} 处特征吸收峰强度之比, $\frac{W_{\text{NC+NG}}}{W_e}$ 为双基火药与聚酯钝感剂 PA 的质量比, A、B 为常数。令 $Y = \frac{A_{1160 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1725 \text{ cm}^{-1}}}$, $X = \frac{W_{\text{NC+NG}}}{W_e}$, 则 Y 与 X 线性相关。通过测试系列标准样品的 $\frac{A_{1160 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1725 \text{ cm}^{-1}}}$, 采用最小二乘法求证回归方程,并获得相应定量工作曲线(见图 1)。

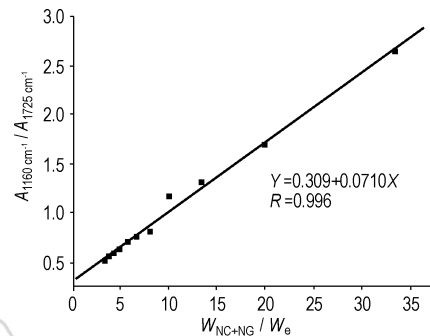


图 1 聚酯钝感剂 PA 的浓度分布测试工作曲线

Fig. 1 Calibration graph of "polyester PA" concentration profile test

4.2 钝感剂浓度分布曲线的绘制和扩散系数的推导

图 2 是 EI 发射药截面不同边距微区的红外光谱图,测定 EI 发射药样品截面的系列红外光谱中的 $\frac{A_{1160 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1725 \text{ cm}^{-1}}}$,在工作曲线上获得相应 $\frac{W_{\text{NC+NG}}}{W_e}$ 值后,由公式(7)获得钝感剂在药粒某一微区中的质量浓度 $c_{\text{钝感剂}}$ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$):

$$c_{\text{钝感剂}} = \frac{1}{1 + \frac{W_{\text{NC+NG}}}{W_e}} \times \rho \quad (7)$$

式中, ρ 为密度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,实验用 EI 发射药的密度为 $1.568 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。将钝感剂浓度对应于红外光谱采集微区边距绘制浓度分布图,并进行曲线拟合(见图 3)。拟合钝感剂扩散曲线方程为:

$$c(x, t) = 3.146 \times 10^5 e^{-\frac{x^2}{9.441 \times 10^{-9}}} \quad (8)$$

由拟合曲线可知, 聚酯钝感剂 PA 在 EI 发射药中的分布符合 Fick 第二定律的扩散模型。在钝感工艺过程中, 钝感时间 t 为 14400 s (4 h), 依据公式 (4) 或 (5) 可计算出在本批次发射药所采用的工艺条件下 (平均工艺特征温度 75 °C), 聚酯钝感剂 PA 的扩散系数 D 为 $1.639 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

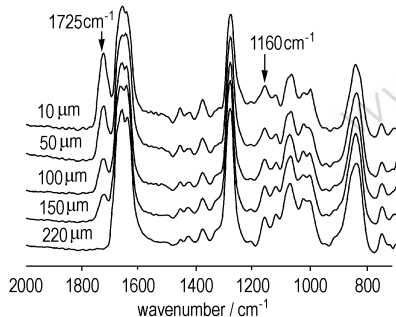


图 2 EI 发射药截面不同边距微区的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of micro-area of different edge distance in EI propellant cross section

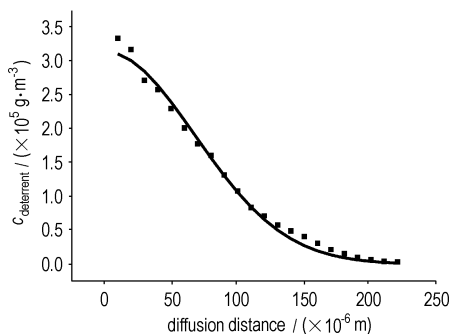


图 3 EI 发射药中聚酯钝感剂 PA 的扩散曲线

Fig. 3 Concentration profile of "polymeric deterrent PA" in EI propellant grain

4.3 内标法与外标法的比对实验

内标法实验设计中将发射药钝感层中硝化甘油浓度做了平均化数学处理, 图 3 给出的钝感剂分布与 Fick 扩散行为有一定的系统偏差。钝感层火药组分的硝化甘油含量介于 10% ~ 20% 之间, 作为内标物的硝化棉含量介于 80% ~ 90% 之间, 而绘制标准曲线所采用的双基火药中硝化棉的含量为一定值 (85%), 因此在某些微区钝感剂浓度测试结果与真实值存在一定偏差, 从而引起钝感剂扩散曲线的偏差。

本文同时采用外标法对同一组试样进行发射药截面不同微区钝感剂浓度的定量测试并绘制钝感剂扩散曲线, 与文中上述内标法测试结果作比对实验。外标法是以聚酯钝感剂特征吸收峰 (1725 cm^{-1}) 绝对强度

来表征钝感剂浓度, 而不采用 1160 cm^{-1} 处的硝化棉特征吸收峰作为内标峰, 从而排除了钝感层中不同区域硝化棉含量的波动对于定量结果的影响。两种方法获得的扩散曲线如图 4 所示, 外标法测定的扩散系数为 $2.010 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与内标法测定值 $1.639 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 在同一数量级。在研究过程中我们更倾向于选择内标法, 是因为内标法可以有效地避免由于制样切片厚度的不均匀、仪器能量的不稳定等因素引起的系统误差, 对于实验条件的重复性没有过于苛刻的要求。由于本研究所关注的是扩散系数的数量级, 对于计算模型带来的浓度分布曲线的系统偏差可以忽略不计。

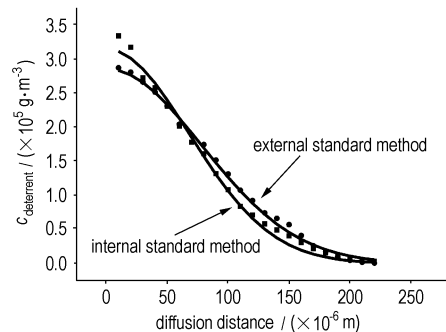


图 4 内标法与外标法测定聚酯钝感剂扩散曲线对比图

Fig. 4 Comparison of concentration profile of polymeric deterrent by using internal standard method and external standard method

5 结论

(1) 显微红外光谱法对于研究新制 EI 发射药中钝感剂的扩散是一种有效的方法, 该方法使确定不同数量级的扩散效应成为可能, 为发射药研制和生产过程中原材料的选择、制备条件的选择以及发射药内弹道性能的预估提供了技术支撑。

(2) 内标法与外标法的比对实验结果表明, 在内标法中将钝感层硝化甘油做均匀分布的数学处理对扩散系数计算结果的数量级没有影响。

(3) 由于内标法可以有效地避免客观因素引起的系统误差, 在研究过程中优选内标法作为测试钝感剂浓度分布、计算迁移系数的方法。

参考文献:

- [1] 王琼林, 李上文, 王泽山. 高分子钝感剂在发射药中的扩散性能研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(1): 14-16.
WANG Qiong-lin, LI Shang-wen, WANG Ze-shan. Research development for diffusion of deterrent in gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 14-16.
- [2] Jeuniau L, Lefebvre M H, Guillaume P, et al. Physical and chemical stability deterred propellants [C] // *Theory and Practice of Energetic*

- Materials (Vol. VI). Beijing: Science Press, 2005: 465 - 474.
- [3] Vogelsanger B, Ryf K. EI technology: The key for high performance propulsion design [C] // 34th Annual Gun and Ammunition Symposium and Exhibition, Monterey CA, 1999.
- [4] Louden J D, Duncan I A, Kelly J, et al. The application of infrared microimaging for the determination of the distribution, penetration depth, and diffusion profile of methyl centralite and dibutyl phthalate deterrents in nitrocellulose monoperforated propellant [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49: 275 - 289.
- [5] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 670 - 671.
- [6] 程晓农, 戴起勋, 邵红红. 材料固态相变与扩散 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 27 - 29.
- [7] Vogelsanger B, Ossola B, Bronnimann E. The diffusion of deterrents into propellants observed by FTIR microspectroscopy: Quantification of the diffusion process [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21: 330 - 336.

Determination of Diffusion Coefficient of Deterrent in EI Propellant by FTIR Microspectroscopy

PAN Qing, WANG Qiong-lin, YU Hui-fang, LUAN Jie-yu

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The diffusion of deterrent in manufacturing process determines the interior ballistic performance of newly manufactured extruded impregnated propellants. The diffusion of polymeric deterrent was investigated by FTIR microspectroscopy. The results show that the concentration profile of deterrent of newly manufactured propellant is in accord with the Second Fickian diffusion model. The diffusion coefficient of deterrent in manufacturing process can be calculated by the concentration profile equation, which is $1.639 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A comparative experiment was carried out between internal standard method and external standard method. The results show that in the internal standard method the mathematical treatment of uniform distribution of NG in deterred layer has no effect on the order of magnitude of the diffusion coefficient, so the systematical deviations of the reconcentration profile obtained from the imperfection of calibration model can be neglected.

Key words: analytical chemistry; extruded impregnated propellant; deterrent; diffusion coefficient; FTIR microspectroscopy

(上接 520 页)

- YU Wei-fei, ZENG Gui-yu, SHANG Yao, et al. Preparation and characterization of BNCP superfine particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 214 - 216.
- [6] Talawar M B, Agrawal A P, Asthana S N. Energetic coordination compounds: Synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato- N^2) tetraammine cobalt (III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, A120: 25 - 35.
- [7] Military specification explosive HNS-IV [S]. MIL-E-82903 (OS), 1994, Dec. 30.
- [8] 董海山, 周芬芬. 高能炸药级相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.

Effect of Surface Area on Sensitivity and Properties of BNCP Superfine Particles

YU Wei-fei, CHEN Ya, NIE Fu-de, ZHI Yong-fa, ZENG Gui-yu, WANG Ping, ZHANG Qi-rong

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Tetraammine-cis-bis (5-nitro-2H-tetrazolato- N^2) cobalt (III) perchlorate (BNCP) superfine particles were obtained by fluid milling and cryogenic drying methods with absolute ethanol as non-solvent. Their particle sizes were mostly under 2 microns and their surface area were from $3.88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $13.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The results show that their impact sensitivity and friction sensitivity decrease with increase of surface area. Electrostatic sensitivity of superfine particles is higher than that of origin particles while they change indistinctively with increase of surface area. DSC exothermic onset temperature and exothermic peak temperature become lower with the increase of surface area.

Key words: physical chemistry; coordination compound; tetraammine-cis-bis (5-nitro-2H-tetrazolato- N^2) cobalt(III)-perchlorate (BNCP); superfine particle; surface area; sensitivity