

文章编号:1006-9941(2022)05-0431-08

# HNS溶解度与介稳区的光流控测定方法研究

周星屹<sup>1,2</sup>, 闫樊钰慧<sup>1,2</sup>, 曹金乐<sup>1,2</sup>, 石锦宇<sup>1,2</sup>, 朱朋<sup>1,2</sup>, 吴立志<sup>1,2</sup>, 沈瑞琪<sup>1,2</sup>

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 微纳含能器件工业和信息化部重点实验室, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为了获得炸药晶体的溶解度、介稳区宽度等结晶热力学参数,提出了一种基于光流控的炸药结晶热力学参数的测定方法,并以六硝基芪(HNS)炸药为样本验证了该种方法的适用性。以5 K为步长,测定了HNS自318.15 K至333.15 K,在体积比为10:0, 7:3, 5:5, 3:7, 0:10的DMSO/DMF溶剂体系下的溶解度及HNS在以上DMSO/DMF溶剂体系,318.15 K至333.15 K下的介稳区宽度。采用Apelblat模型、 $\lambda h$ 模型对收集到的溶解度数据进行拟合,研究了溶剂体系对介稳区宽度的影响,并对结晶参数进行了筛选。根据经典成核理论计算了HNS的表观成核级数 $m$ ,并对HNS的降温结晶成核机理进行了分析。结果表明,基于光流控的结晶热力学参数测定方法对HNS晶体有着很好的适用性。随着温度的升高与体系内DMSO体积比例的增加,HNS的溶解度增大。随着体系内DMSO体积比例的增加,介稳区宽度变窄。得到最佳结晶条件:以纯DMSO作为溶剂,溶液温度设置为333.15 K,溶质浓度为 $0.029 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。 $m$ 的值约为4,受起始温度的影响不大,可以推测HNS的成核机制属于连续成核。

**关键词:** 光流控;六硝基芪(HNS);溶解度;介稳区宽度;成核级数

中图分类号: TJ5

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022025

## 1 引言

炸药的晶体结构形态是影响其能量释放、安定性、相容性、力学与环境适应性的重要因素<sup>[1-3]</sup>。获得综合性能优异炸药晶体的关键步骤之一,是对其结晶过程进行监测,使结晶过程清晰可控,为结晶过程的控制提供理论支撑<sup>[4]</sup>。结晶过程从热力学角度出发可以看做是从一个固液平衡态到另一个固液平衡态的过程,这个过程中存在着能量的产生和消耗,这种能量的转化作为结晶的推动力<sup>[5]</sup>。因此,研究炸药结晶热力学是控制与理解炸药结晶过程的重要一步。

目前,国内外对结晶热力学的研究主要集中在对晶体溶解度、介稳区宽度等热力学参数的测定<sup>[6-13]</sup>,分为间接测定法与直接测定法<sup>[5]</sup>。间接法即采用折射

率、电导率、浊度等物理量来判定过饱和溶液中出现首批晶核导致物性改变的方法,但其存在测量精度不高、晶核出现时刻难以判定等缺点;直接法即采用目测、激光等手段来直接判定过饱和溶液产生首批晶核的方法,虽然分别具有方法简单、精度较高等优势,但其仍是在宏观尺度下的测量。而对于临界晶核此类尺寸处于纳米级的物质而言,一种尺度更接近于其自身尺寸的测定方法则更为适用。

近年来,随着人们对芯片实验室(LOC)、微全分析系统( $\mu$ TAS)、微机电系统(MEMS)等技术的关注和投入,研究者们发现,当微流控和光学两个独立的部分结合在一起时,两部分之间可产生协同作用,其功能远远大于单独一种技术或者简单两种技术的加和,可实现更多的功能和应用<sup>[14]</sup>,继而提出了光流控这一概念。光流控的应用可分为两方面,一方面是利用光来控制流体的特性和运动,主要是利用光学或者基于微机电系统光学器件来控制流体的特性,例如:光镊<sup>[15]</sup>、光控微阀<sup>[16-17]</sup>等;另一方面则是利用微流控来控制光,例如:微流体透镜<sup>[18-20]</sup>、流体光纤<sup>[21]</sup>等。光流控方法的出现为炸药结晶热力学参数的测定提供了新的思路。

为了进一步提升临界晶核测定精度、缩短测量时

收稿日期:2022-01-24;修回日期:2022-03-09

网络出版日期:2022-04-14

基金项目:国家自然科学基金资助(22075145)

作者简介:周星屹(1998-),男,博士研究生,主要从事微化学反应系统与含能材料研究。e-mail:xyzhou@njjust.edu.cn

通信联系人:朱朋(1978-),男,副研究员/博士生导师,主要从事爆炸点火与起爆微系统、微流控芯片和微化学反应系统等研究。e-mail:zhupeng@njjust.edu.cn

引用本文:周星屹,闫樊钰慧,曹金乐,等. HNS溶解度与介稳区的光流控测定方法研究[J]. 含能材料,2022,30(5):431-438.

ZHOU Xing-yi, YAN Fan-yu-hui, CAO Jin-le, et al. Measuring Method of Solubility and Metastable Zone of HNS Based on Optofluidics[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(5):431-438.

间,本研究提出了一种基于光流控的炸药结晶热力学参数的测定方法,将激光发生接收装置与微流控芯片相结合,构建了适用于结晶热力学参数测定的实验装置,并以HNS炸药为样本对此测定方法的适用性进行了验证。利用该方法测定了HNS在不同配比DMSO/DMF溶剂体系、不同起始温度下的溶解度与介稳区宽度,通过对温度、时间与激光信号间关系的分析与处理,得到了一系列结晶热力学参数。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与原料

二甲亚砜(DMSO),分析纯,国药化学试剂有限公司;二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,国药化学试剂有限公司;乙醇,纯度99.7%,国药化学试剂有限公司;去离子水,自制;六硝基芪(HNS),纯度 $\geq 97.2\%$ ,湖北东方化工有限公司。

### 2.2 实验装置

本研究将激光发生接收装置与微流控芯片相结合,采用动态激光法对HNS的溶解度与介稳区宽度进行检测,测试系统如图1所示。

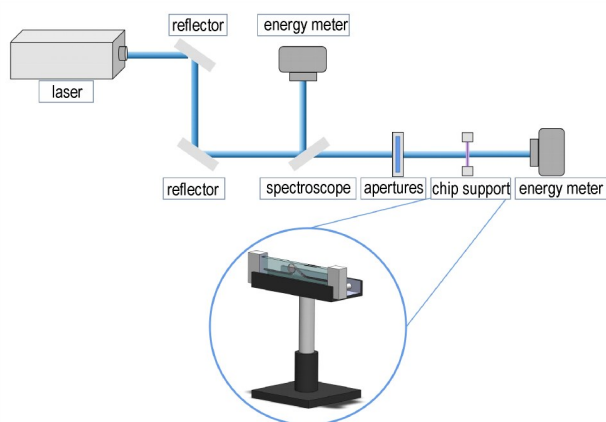


图1 基于光流控方法的测试系统

Fig.1 Testing system based on optofluidics method

测试系统由激光发生装置、反射镜、分光镜、光阑、芯片支架、微流控芯片和在线能量计等部件组成。其中,激光器型号为Nd:YAG脉冲激光器(波长为1064 nm,脉宽为65 ns),最大脉冲能量800 mJ。在光路系统构建完毕后,需要对激光能量进行标定,采用激光能量计(Model 30A, Ophir, 以色列)测量不同电压下的激光能量,在每个电压示数下,测量10次求平均值,以得到激光器控制面板电压数值与实际激光能量的对应关系。

微流控芯片为一带有圆形结晶腔室的单通路PMMA芯片,其微通道的宽度与深度均为0.5 mm,圆形腔室的直径与深度分别为10 mm与0.5 mm,其示意图与实物图如图2所示。其腔室中埋有微型温度传感器,用于芯片中溶液温度的实时测量。利用芯片支架将微流控芯片置于偏振片与能量接收器的中间,调整芯片支架高度使激光束打在结晶腔室的中心位置。

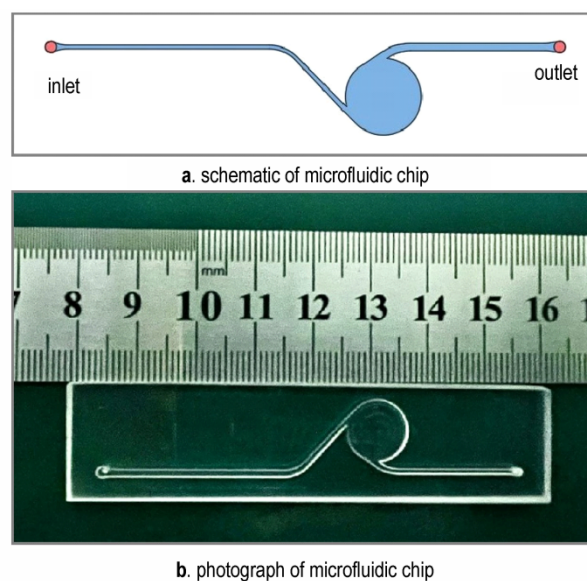


图2 微流控芯片示意图与实物图

Fig.2 Schematic and photograph of microfluidic chip

### 2.3 溶解度的测定

动态激光法测定溶解度的原理为:光在通过非均相体系时会发生弹性散射现象,在晶核形成的时刻,光被晶核散射而导致接收到的透射光强度减弱,溶液中晶核浓度与接收到的光强度具有正相关性,通过测量溶液的透射光强度随时间的变化可检测溶液中晶体的溶解和成核过程,进而获得其溶解度。

研究采用动态激光与微流控芯片相结合的方式测定HNS在不同配比DMSO/DMF混合溶剂体系中的溶解度。与静态溶解度测定方式相比,动态激光法测量时间短、测定效率高、样品消耗量少,能够有效减少实验误差。混合溶剂中溶解度(摩尔分数)的计算公式为:

$$x_i = \frac{m_s/M_s}{m_s/M_s + m_a/M_a + m_b/M_b} \quad (1)$$

式中, $x_i$ 为HNS的溶解度; $m_s$ 为溶质HNS的质量,g; $M_s$ 为溶质HNS的摩尔质量, $g \cdot mol^{-1}$ ;  $m_a$ 为溶剂DMSO的质量,g; $M_a$ 为溶剂DMSO的摩尔质量, $g \cdot mol^{-1}$ ;  $m_b$ 为溶剂DMF的质量,g; $M_b$ 为溶剂DMF的

摩尔质量,  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

测定的主要实验过程如下:

(1)将DMSO与DMF分别按体积比10:0,7:3,5:5,3:7,0:10配制5种DMSO/DMF溶剂体系,量取5种配比的溶剂于干燥洁净的烧杯,并向各烧杯中加入2 mg HNS原料,之后将烧杯置于恒温水浴锅,起始温度设置为318.15 K。

(2)打开激光器,设置控制面板电压为630 V,脉宽为65 ns,调整微流控芯片支架位置,检查光斑是否落在结晶腔室的正中央,打开能量计和数据软件,对数据进行记录。

(3)将配制好的溶液使用注射器通过微通道注入结晶腔室内,采集激光在结晶腔室前后的能量值并通过软件进行实时记录。此时溶液处于不饱和状态,激光信号值最大,入射光与出射光能量平行。

(4)每次向体系中加入0.2~0.5 mg的HNS原料。重复上述操作,直到激光信号值出现衰减且5 min内不再升高即达到溶解终点,记录此时HNS的加入量与注射量。

(5)测定318.15,323.15,328.15,333.15,338.15,343.15,348.15 K和353.15 K下HNS在体积比为10:0,7:3,5:5,3:7,0:10的DMSO/DMF溶剂体系中的溶解度。所有温度点均按照上述操作进行溶解度的测定。为保证数据准确性,每个温度点重复测量3次,取算术平均值作为各温度下的溶解度。

## 2.4 介稳区宽度的测定

结晶介稳区是超溶解度与溶解度曲线之间的区域。因此,起始温度 $T_0$ 与降温结晶临界温度 $T_{\text{nuc}}$ 的差值即为介稳区宽度。HNS在5种配比溶剂中介稳区宽度测定的主要实验过程如下:

(1)根据溶解度测定实验中得到的溶解度数据,精确配制318.15,323.15,328.15 K和333.15 K的4组温度下不同溶剂体系的饱和HNS溶液。

(2)调节恒温水浴锅温度高于起始温度3 K,充分搅拌至HNS全部溶解。

(3)将溶液使用注射泵注入结晶腔室,并同步开启激光系统与温度传感器记录仪,溶液降温至结晶临界温度 $T_{\text{nuc}}$ 时,激光信号出现衰减,这说明检测到晶核的形成,记录此时的温度点。为保证实验数据准确,重复3次上述操作,并取算术平均值作为最终介稳区宽度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 溶解度的测定

#### 3.1.1 溶解度模型

结晶过程是固体物质以晶体状态从气态、液态与熔融中析出的过程,该过程的推动力源自结晶物系热力学的非平衡性<sup>[22]</sup>。HNS的降温结晶属于典型的溶液结晶过程,属于固液相平衡(solid liquid equilibrium, SLE)范畴。基于SLE的溶解度模型<sup>[23]</sup>建立方法主要包括状态方程法、经验模型法、人工神经网络法等。其中,经验模型的理论基础虽较其余两种方式的更薄弱,但具有针对性强,所需物性参数少且精度高的优势。所以本研究采用Apelblat模型<sup>[24]</sup>、 $\lambda h$ 模型<sup>[25]</sup>对收集到的溶解度数据进行拟合。

此外,为保证模型的适用性与准确性,采用均方根偏差<sup>[26]</sup>(RMSD)对溶解度测定值与模型拟合值之间的差异进行评估:

$$\text{RMSD} = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(x_{\text{cal}} - x_i)^2}{n} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中, $x_i$ 是实验测得的溶解度值; $x_{\text{cal}}$ 是根据Apelblat模型、 $\lambda h$ 模型拟合计算得到的溶解度值, $n$ 为溶解度数据点的个数。

#### (1) Apelblat模型

Apelblat简化经验模型假定溶液的焓变是温度的线性函数,根据Clausius-Clapeyron方程<sup>[27]</sup>推导出如下所示的经验方程:

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (3)$$

式中, $x$ 为溶质溶解度; $T$ 为实验温度,K; $A$ 、 $B$ 、 $C$ 为Apelblat模型中的模型参数。通过软件对 $x$ 和 $T$ 进行该模型下的拟合回归,即可得到模型参数 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 。

#### (2) $\lambda h$ 模型

Buchowski等提出的 $\lambda h$ 模型适用于多元混合溶剂体系,模型相关性高且测试结果准确。其表达式如下:

$$\ln \left[ 1 + \frac{\lambda(1-x)}{x} \right] = \lambda h \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (4)$$

式中, $x$ 为溶质溶解度; $\lambda$ 表示饱和和非理想型量度; $h$ 表示焓因子; $T_m$ 为溶质的熔点,K; $T$ 为实验温度,K。 $\lambda$ 和 $h$ 是 $\lambda h$ 模型的模型参数,通过 $x$ 与 $T$ 的函数关系,即可通过数据回归求出模型参数 $\lambda$ 和 $h$ 。

### 3.1.2 HNS在不同溶剂体系下的溶解度测定

实验测定了自 318.15 K 起至 353.15 K, HNS 在体积比为 10:0, 7:3, 5:5, 3:7, 0:10 的 DMSO/DMF 溶剂体系下的溶解度数据。根据测定数据以及式(1), 得到 HNS 在各实验参数下的溶解度。HNS 溶解度与溶剂体系和温度的关系如图 3 所示。由图 3 可知, 随着温度的升高, HNS 在这 5 种体系中的溶解度均增大, 且溶解度曲线较陡, 说明 HNS 溶解度随温度变化敏感, 即意味着以上 5 种溶剂体系都可以作为 HNS 降温结晶的溶剂; 同时, 随着体系中 DMF 体积的增加, HNS 溶解度减小, 这是因为 DMF 的极性弱于 DMSO 的, HNS 更容易与极性大的溶剂作用而产生溶解。

采用 Apelblat 模型对实验数据进行拟合关联, 图 4 为  $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{DMF}}=10:0$  溶剂体系下温度与溶解度的拟合关系。

同理, 根据式(3)绘制其余溶剂体系下的拟合关系图, 可求得式(3)中相关参数  $A$ 、 $B$ 、 $C$  及相关系数  $R^2$ , 并由式(2)求得 RMSD, 各参数值见表 1。由表 1 可知, 该模型拟合的回归结果  $R^2$  均大于 0.98, 误差较小, 精度较高。

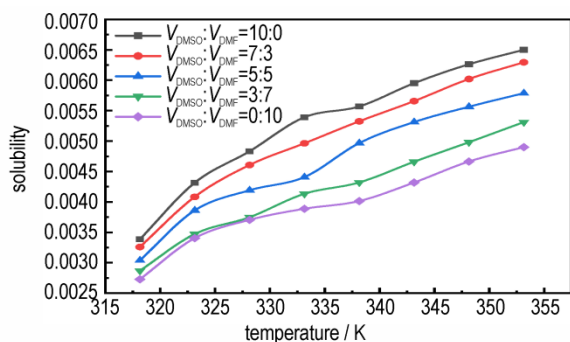


图 3 HNS 在 5 种 DMSO/DMF 溶剂体系下温度与溶解度的关系

Fig.3 Relation between temperature and solubility of HNS in 5 DMSO/DMF solvent systems

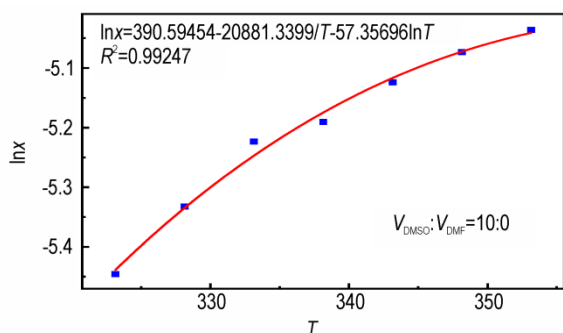


图 4 Apelblat 模型对溶解度数据的拟合关系图

Fig.4 Fitting relation of solubility by Apelblat model

表 1 5 种 DMSO/DMF 溶剂体系下 Apelblat 模型各参数的回归结果

Table 1 Regression results of Apelblat model parameters in 5 DMSO/DMF solvent systems

$V_{\text{DMSO}}:V_{\text{DMF}}$	A	B	C	$R^2$	RMSD / %
10:0	390.59454	-20881.33990	-57.35693	0.99247	0.0831
7:3	492.57366	-26079.04886	-72.23715	0.99272	0.0616
5:5	534.25464	-28118.43307	-78.37109	0.99186	0.1011
3:7	327.62921	-17939.1763	-48.08068	0.98723	0.1104
0:10	-8.779	-991.6228	1.0683	0.99534	0.1002

采用  $\lambda h$  模型对实验数据进行拟合关联, 图 5 为  $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{DMF}}=10:0$  溶剂体系下温度与溶解度的拟合关系。

同理, 根据式(4)绘制其余溶剂体系下的拟合关系图, 可求得式(4)中相关参数  $\lambda$ 、 $h$  及相关系数  $R^2$ , 并由式(2)求得 RMSD, 各参数值见表 2。

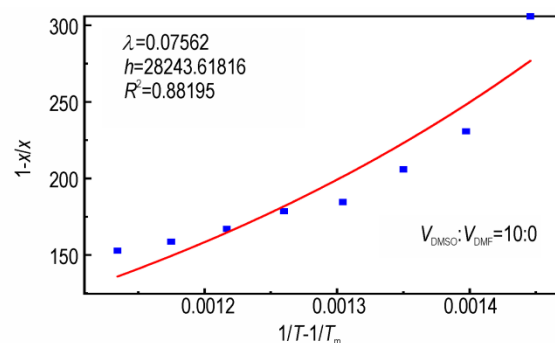


图 5  $\lambda h$  模型对溶解度数据的拟合关系图

Fig.5 Fitting relation of solubility by  $\lambda h$  model

表 2 5 种 DMSO/DMF 溶剂体系下  $\lambda h$  模型各参数的回归结果

Table 2 Regression results of  $\lambda h$  model parameters in 5 DMSO/DMF solvent systems

$V_{\text{DMSO}}:V_{\text{DMF}}$	$\lambda$	$h$	$R^2$	RMSD / %
10:0	0.07562	28243.61816	0.88195	0.2014
7:3	0.04864	38013.68048	0.94883	0.1406
5:5	0.05014	38499.94206	0.93204	0.2451
3:7	0.03431	50580.78469	0.95960	0.0432
0:10	0.02419	63458.96081	0.92569	0.2145

由表 1、2 中的  $R^2$  与 RMSD 可知, 两种模型的拟合误差均较小, 均方根偏差均小于 0.25%, 说明通过经验模型所得到的溶解度数据与测量值偏差很小, 精度很高。尤其是 Apelblat 模型, 它能够很好地拟合出 HNS 在 5 种溶剂体系下的溶解度, 相关系数  $R^2$  均大于 0.98。

相较于 Apelblat 模型,  $\lambda h$  模型的  $R^2$  相对偏低, 由

图5可知,在温度较高的区域,拟合曲线与实验数据间的偏差变大。分析原因应该是当温度较高时,溶液温度与环境温度的差距变大,且此时的溶解度相较室温溶解度增大较多,因此溶液在通入芯片结晶腔室的过程中,由于环境温度对微管道的影响,产生少量结晶而误认为已到达平衡溶解度,以致提前停止实验,使得测量值较真实值偏小,造成实验误差。其中,对于Apelblat模型,其拟合关系图的因变量为溶解度 $x$ 的自然对数,且由于 $x$ 的值较小,因此即便在实验中产生少量误差,在取自然对数之后,数据间的差异并不会非常明显;而对于 $\lambda h$ 模型,其拟合关系图的因变量为 $(1-x)/x$ ,测量值出现少量偏差也可对数值产生较大影响,当测量值偏小时会导致数据偏大,从而产生如图5所示的偏差。尽管如此,该模型仍具有较好的拟合结果。

结果表明,Apelblat模型与 $\lambda h$ 模型都可用于关联HNS在不同DMSO/DMF溶剂体系、不同温度下的溶

解度。

### 3.2 溶剂体系对HNS介稳区宽度的影响

对于炸药结晶体系而言,其结晶过程属于快速结晶,过饱和态到达晶核生成态在毫秒级尺度下完成。实验证明,当起始温度高于333.15 K时,介稳区宽度过窄,成核时间早,难以通过激光信号捕捉到其成核时刻,数据可靠性低。因此对温度在318.15, 323.15, 328.15 K和333.15 K,5种DMSO/DMF溶剂体系下的HNS饱和溶液介稳区宽度进行了测定。配制不同饱和浓度的HNS溶液,将注射泵流速固定为 $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,利用测试系统进行了4种温度、5种溶剂体系下的20组实验。图6为实验温度333.15 K时,结晶过程中激光能量与时间之间的关系。当温度达到析晶点时,激光能量出现衰减,图6中出射能量的拐点即为析晶时刻。该时刻的温度即为析晶点温度,起始实验温度与该温度的差值为结晶介稳区宽度。

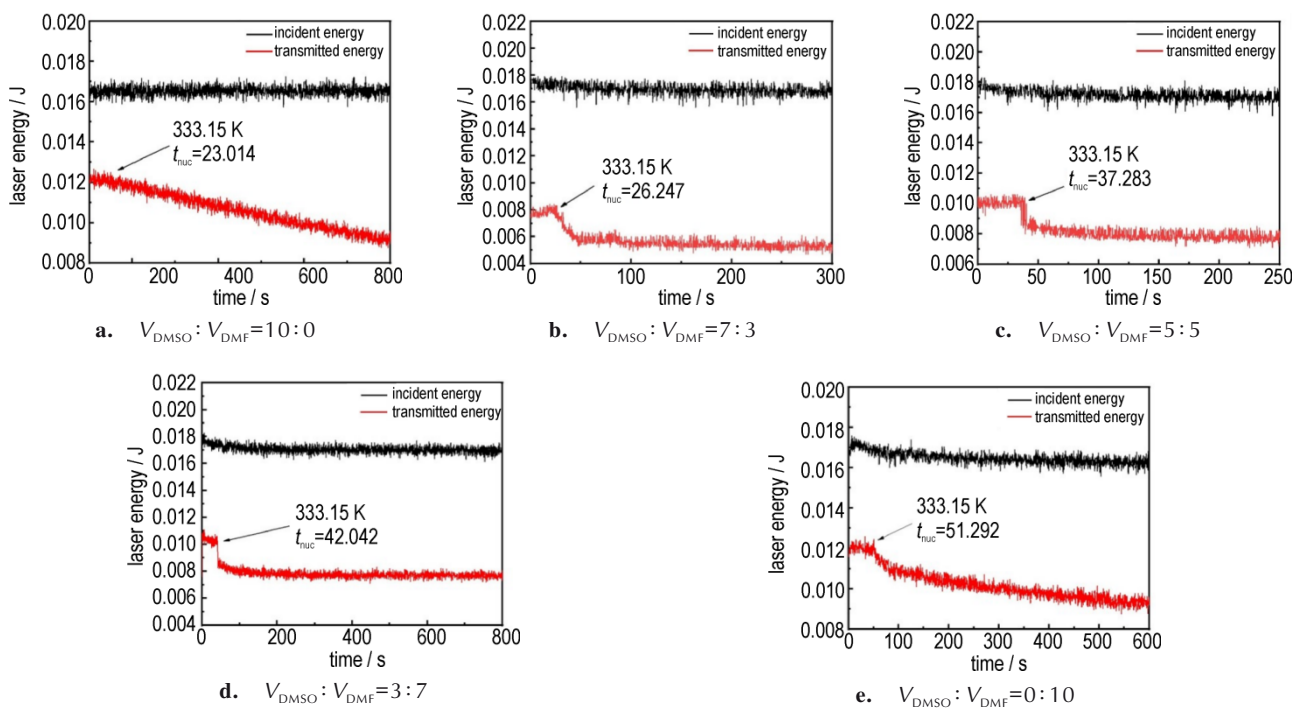


图6 333.15 K下5种DMSO/DMF溶剂体系的HNS析晶点时刻图

Fig.6 Time chart of nucleation point of HNS in 5 DMSO/DMF solvent systems at 333.15 K

根据20组实验的激光能量数据,可得到HNS在5种DMSO/DMF溶剂体系下的介稳区宽度,结果如图7所示。由图7可知,在温度一定时,介稳区宽度随着溶剂中DMSO含量的增加而变窄。这是因为随着DMSO体积比例的增加,HNS在混合溶剂中的溶解度增大,导致在同一结晶区域内的分子数量增加,从而增大了分子间碰撞的概率,晶核形成的可能性增大,介稳

区变窄;在溶剂体系一定时,介稳区宽度随着温度的升高而变窄。这是因为随着温度的升高,溶解度增大且溶质分子的热运动加快,使得溶质分子间的碰撞几率增加,形成晶核的时间提前,介稳区变窄。

HNS的晶体质量评价体系中认为粒径越小,粒径分布越窄且晶形完整无缺陷的HNS更适合于应用。对于HNS这种纳米级晶粒的生长而言,成核过程可近

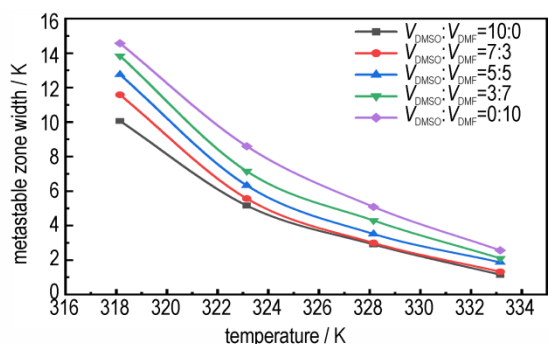


图7 不同DMSO/DMF溶剂体系下HNS的介稳区宽度

Fig.7 Metastable zone width of HNS in different DMSO/DMF solvent systems

似为均相成核。因此,想要制备大量尺寸均一的纳米颗粒,就需要在尽可能短的时间内以爆发方式成核,降低成核所需克服的能量,使成核相对容易。而介稳区变窄能够缩短成核时间,增加成核数量,从而得到粒径分布窄的纳米颗粒。因此在筛选结晶条件时,认为以纯DMSO作为溶剂,溶液温度设置为333.15 K,溶质浓度为 $0.029 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 为最佳结晶参数。

### 3.3 HNS降温结晶成核机理分析

基于经典成核理论与自洽Nývlt介稳区方程<sup>[28]</sup>可以对HNS的表观成核级数与成核速率进行求解并依此分析HNS的降温结晶成核机理。

Sangwal介稳区方程<sup>[29]</sup>定义了成核常数 $K$ ,并采用幂函数的形式将介稳区边界附近的成核速率 $J$ 表示为:

$$J = K(\ln S)^m \quad (5)$$

式中, $S$ 为过饱和度; $m$ 为表观成核级数; $K$ 表示单位时间体积的临界晶核数目, $\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

过饱和度可以表示为起始温度与溶液温度的关系式:

$$S = \frac{C_0}{C} = e^{\left(\frac{\Delta H_s}{R_c T} \times \frac{\Delta T}{T_0}\right)} \quad (6)$$

式中, $T$ 是溶液温度,K; $T_0$ 是起始温度,K; $\Delta T$ 为过冷度,K; $\Delta H_s$ 是溶解焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $R_c$ 是气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; $\Delta H_s/R_c T$ 的标准值大约为4。

溶解焓可以由范特霍夫方程<sup>[27]</sup>得出:

$$\ln x = -\frac{\Delta H_s}{R_c T} + \frac{\Delta S}{R_c} \quad (7)$$

式中, $x$ 为溶质溶解度的摩尔分数; $\Delta S$ 是溶解熵, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

同时该介稳区方程假设在介稳区附近成核速率 $J$ 与相对过饱和度的变化率成正比,则成核速率 $J$ 表

示为:

$$J = f \frac{\Delta C}{c_1 \Delta t} = f \left( \frac{\Delta H_s}{R_c T} \right) \left( \frac{R}{T_0} \right) \quad (8)$$

式中, $R$ 为降温速率, $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ ;常数 $f$ 为单位体积溶液所含粒子数,通常取值 $10^{27} \text{ m}^{-3}$ 。因此联立式(5)、(6)和(7),当温度差为介稳区宽度时,有:

$$\ln \left( \frac{\Delta T_{\max}}{T_0} \right) = \frac{1-m}{m} \ln \left( \frac{\Delta H_s}{R_c T} \right) + \frac{1}{m} \ln \left( \frac{f}{K} \right) - \frac{1}{m} \ln T_0 + \frac{1}{m} \ln R \quad (9)$$

式中, $\Delta T_{\max}$ 为极限过冷度,即介稳区宽度,K。通过对注射泵流速的设置,获得降温速率为12,24,48,72,108  $\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$ 的介稳区数据,根据式(9)可以得到 $\ln(\Delta T_{\max}/T_0)$ 与 $\ln R$ 的线性关系,如图8所示。

根据图8中直线的斜率和截距结合公式(9)可得成核级数 $m$ 与成核常数 $K$ ,相关动力学参数如表3所示。

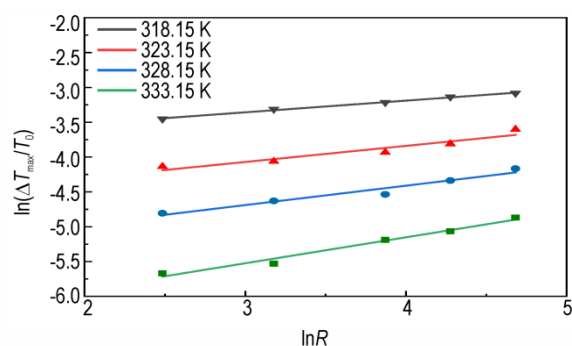


图8 HNS在DMSO中 $\ln(\Delta T_{\max}/T_0)$ 与 $\ln R$ 的关系

Fig.8 The relation between  $\ln(\Delta T_{\max}/T_0)$  and  $\ln R$  of HNS in DMSO

表3 HNS的成核动力学参数

Table 3 Nucleation kinetics parameters of HNS

$T_0 / \text{K}$	$k$	$b$	$m$	$K / 10^{28}$	$R^2$
318.15	0.21567	-3.86048	4.63	2.79	0.99726
323.15	0.23099	-4.76373	4.33	14.86	0.98403
328.15	0.24838	-5.5248	4.03	24.54	0.99224
333.15	0.27265	-6.64309	3.67	33.96	0.99797

Note:  $T_0$  is initial temperature,  $k$  is slope,  $b$  is intercept,  $m$  is nucleation orders,  $K$  is nucleation constant.

从表3中可以看出成核级数与起始温度间的关系并不大, $m$ 的值大约在4左右。表观成核级数 $m$ 的大小代表了溶质与溶剂间的相互作用力大小, $m$ 越小,相互作用力越强,更有利于溶质在溶剂中扩散,使生长单元聚集,能够形成稳定晶核的能力越强。这有利于增强扩散过程,扩散控制生长机制符合均相形核方式,有

利于生成尺寸一致的颗粒。根据先前的文献, Kashchiev等<sup>[30]</sup>提出,表现成核级数 $m > 3$ 时,控制成核的主导机理为连续成核,这意味着在高于318.15 K时,在DMSO溶剂中HNS是以爆发式成核作为主导成核方式的。与此同时,从成核常数 $K$ 的数据可以看出,随着起始温度的升高,单位时间体积内的晶核数目也随之升高,这与3.2节得到的结论相一致。

## 4 结论

(1)溶解度测定结果显示,在5种DMSO/DMF溶剂体系下,随着温度的升高,HNS的溶解度均增大;随着体系内DMSO体积比例的增加,HNS的溶解度增大。

(2)利用Apelblat模型与 $\lambda h$ 模型对HNS的溶解度数据进行关联拟合,得到了相应的模型参数、相关系数与均方根偏差。拟合结果显示,两种模型对溶解度数据均有较好的拟合效果,能够为HNS的溶解度测试提供数学指导。

(3)溶剂体系对HNS介稳区宽度影响的测定结果表明,随着体系内DMSO体积比例的增加,介稳区宽度变窄。应用自洽Nývlt介稳区方程与介稳区实验数据计算了HNS的成核热力学参数,得 $m$ 的值约在4,受起始温度的影响不大,可以推测HNS的成核机制属于连续成核。

### 参考文献:

- [1] 刘杰,李凤生.微纳米含能材料科学与技术[M].北京:科学出版社,2020.  
LIU Jie, LI Feng-sheng. Science and technology of micro/nano energetic materials[M]. Beijing: Science Press, 2020.
- [2] 任慧,焦清介.微纳米含能材料[M].北京:北京理工大学出版社,2015.  
REN Hui, JIAO Qing-jie. Micron-nanometer energetic materials[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015.
- [3] 曾贵玉,聂福德.微纳米含能材料[M].北京:国防工业出版社,2015.  
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de. Micro/nano energetic materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015.
- [4] YANG Zhi-jian, GONG Fei-yan, HE Guan-song, et al. Perfect energetic crystals with improved performances obtained by thermally metastable interfacial self-assembly of corresponding nanocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18 (3) : 1657-1665.
- [5] 黄明,段晓惠.炸药晶态控制与表征[M].西安:西北工业大学出版社,2020:55-57.  
HUANG Ming, DUAN Xiao-hui. Crystal state control and characterization of explosives[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2020: 55-57.
- [6] 布汝朋,周小清,李洪珍,等.LLM-105在二甲基亚砷中的结晶介稳区研究[J].含能材料,2017,25(6):479-485.  
BU Ru-peng, ZHOU Xiao-qing, LI Hong-zhen, et al. Crystallization metastable zone of LLM-105 in dimethyl sulfoxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(6): 479-485.
- [7] 刘欣玉,孙杰,罗义芬,等.ADN的溶解度、结晶介稳区及诱导期的测定[J].含能材料,2019,27(9):766-772.  
LIU Xin-yu, SUN Jie, LUO Yi-fen, et al. Measurement of solubility, metastable zone and induction period of ADN [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(9): 766-772.
- [8] 朱剑秋,俞永盛,何潮洪. $\lambda h$ 方程在混合溶剂中的应用[J].高校化学工程学报,1998(4):8-13.  
ZHU Jian-qi, YU Yong-sheng, HE Chao-hong. Application of  $\lambda h$  equation in mixed solvents [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 1998(4): 8-13.
- [9] 单军辉,周小清,李洪珍,等.诱导期法研究过饱和度对LLM-105成核的影响[J].含能材料,2020,28(9):841-847.  
SHAN Jun-hui, ZHOU Xiao-qing, LI Hong-zhen, et al. Effect of supersaturation on nucleation of LLM-105 based on induction period measurement method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 841-847.
- [10] JING Ding-ding, WANG Jing-kang, ZHANG Mei-jing. Nucleation kinetics and growth model of penicillin sulfoxide in butyl acetate [J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2013, 36 (10): 1773-1778.
- [11] HAO Hong-xun, WANG Jing-kang, WANG Yong-li. Determination of induction period and crystal growth mechanism of dexamethasone sodium phosphate in methanol-acetone system [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 274(3-4): 545-549.
- [12] 冷一欣,谭倩,黄春香,等.L-酒石酸水溶液结晶介稳区和诱导期的测定[J].化工学报,2016,67(6):2433-2439.  
LENG Yi-xin, TAN Qian, HUANG Chun-xiang, et al. Determination of the metastable zone and induction period of L-tartaric acid aqueous solution [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(6): 2433-2439.
- [13] MITCHELL N A, FRAWLEY P J. Nucleation kinetics of paracetamol ethanol solutions from metastable zone widths [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(19): 2740-2746.
- [14] 金名亮,水玲玲.光流控研究现状及趋势[J].华南师范大学学报(自然科学版),2015,47(2):12-16.  
JIN Ming-liang, SHUI Ling-ling. Status and trend of optofluidics [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2015, 47(2): 12-16.
- [15] CRONIN-GOLOMB M, DOMACHUK P, MAGI E C, et al. Applications of optical tweezers to optofluidics [J]. *Optofluidics*, 2006, 6329: U74-U83.
- [16] CHO H S, KIM H Y, KANG J Y, et al. Capillary passive valve in microfluidic systems [C]//NSTI Nanotech, Technical Proceedings, Boston, 2004 263-266.
- [17] SELVAGANAPATHY P, CARLEN E T, MASTRANGELO C H. Electrothermally actuated inline microfluidic valve [J]. *Sensors and Actuators A-Physical*, 2003, 104(3): 275-282.
- [18] GRILLI S, MICCIO L, VESPINI V, et al. Liquid micro-lens array activated by selective electrowetting on lithium niobate substrates [J]. *Optics Express*, 2008, 16(11): 8084-8093.
- [19] WON R. Optofluidics tunable microlenses [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(10): 578-578.

- [20] LI Chen-hui, JIANG Hong-rui. Electrowetting-driven variable-focus microlens on flexible surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(23): 231105.
- [21] HASHIMOTO M, MAYERS B, GARSTECKI P, et al. Flowing lattices of bubbles as tunable, self-assembled diffraction gratings[J]. *Small*, 2006, 2(11): 1292–1298.
- [22] 姚玉英. 化工原理-下册[M]. 天津: 天津大学出版社, 1999.  
YAO Yu-ying. Principles of chemical engineering-volume II[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1999.
- [23] 曲红梅, 周立山, 杨志才, 等. 有机物系固-液相平衡理论研究评述[J]. 天然气化工, 2004, 29(6): 57–60, 67.  
QU Hong-mei, ZHOU Li-shan, YANG Zhi-cai, et al. Comment on the theory of solid-liquid equilibrium for organic compound[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2004, 29(6): 57–60+ 67.
- [24] WANG Liu-cheng, WANG Fu-an. Solubility of niacin in 3-picoline plus water from (287.65 to 359.15) K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, 49(1): 155–156.
- [25] BUCHOWSKI H, KSLAZCAK A, PLETRZYK S. Solvent activity along a saturation line and solubility of hydrogen-bonding solids[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1980(84): 975–979.
- [26] XIE Yong, SHI Hong-wei, DU Cun-bin, et al. Solubility determination and modeling for 4, 4'-dihydroxydiphenyl sulfone in mixed solvents of (acetone, ethyl acetate, or acetonitrile) plus methanol and acetone plus ethanol from (278.15 to 313.15) K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data: the ACS Journal for Data*, 2016, 61(10).
- [27] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学-上册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.  
FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang, et al. Physical chemistry-volume I [M]. Beijing: Higher Education Press, 2005.
- [28] NYVLT J. Kinetics of nucleation in solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1968, 3/4: 377–383.
- [29] SANGWAL K. A novel self-consistent Nyvlt-like equation for metastable zone width determined by the polythermal method[J]. *Crystal Growth*, 2010, 312(5): 698–704.
- [30] KASHCHIEV D, BORISSOVA A, HAMMIND R B, et al. Effect of cooling rate on the critical undercooling for crystallization [J]. *Crystal Research and Technology*, 2009, 44(3): 231–247.

## Measuring Method of Solubility and Metastable Zone of HNS Based on Optofluidics

ZHOU Xing-yi<sup>1,2</sup>, YAN Fan-yu-hui<sup>1,2</sup>, CAO Jin-le<sup>1,2</sup>, SHI Jin-yu<sup>1,2</sup>, ZHU Peng<sup>1,2</sup>, WU Li-zhi<sup>1,2</sup>, SHEN Rui-qi<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Key Laboratory of Nano-Micro Energetic Devices, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** A measurement method of explosive crystallization thermodynamic parameters based on optofluidics was proposed to obtain the crystallization thermodynamic parameters such as solubility and metastable zone width of explosive crystal, and the applicability of this method was verified by taking HNS explosive as a sample. The solubility of HNS in DMSO/DMF solvent system with volume ratio of 10:0, 7:3, 5:5, 3:7 and 0:10 from 318.15 to 353.15 K and the metastable zone width of HNS in the above DMSO/DMF solvent system from 318.15 to 333.15 K were measured with a step of 5 K. Apelblat model and  $\lambda h$  model were employed to fit the collected solubility data. The effect of solvent system on the metastable zone width was studied, and the crystallization parameters were screened. According to the classical nucleation theory, the apparent nucleation order  $m$  of HNS was calculated, and the nucleation mechanism of HNS by cooling crystallization was analyzed. The results indicate that the measurement method of crystallization thermodynamic parameters based on optofluidics exhibit exceptional applicability to HNS crystals. With the increase of temperature and the volume ratio of DMSO in the system, the solubility of HNS increases. With the increase of DMSO volume ratio in the system, the width of metastable zone becomes narrower. The optimum crystallization conditions are as follows: pure DMSO is utilized as solvent, the solution temperature is set at 333.15 K, and the solute concentration is  $0.029 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . The value of  $m$  is approximately 4, which is not affected by the initial temperature. It can be inferred that the nucleation mechanism of HNS belongs to continuous nucleation.

**Key words:** optofluidics; hexanostilbene(HNS); solubility; metastable zone width; nucleation orders

**CLC number:** TJ5

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022025

(责编: 高毅)