

文章编号: 1006-9941(2012)04-0418-05

## 微气孔球扁药之空气、溶剂蒸汽成孔机理

郭长平, 蔺向阳, 袁超, 潘仁明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 球扁药的多孔结构能改变其燃烧时的传热、传质方式,同时降低弧厚和增大燃面,从而实现火药在武器中的快速燃烧。针对微气孔球扁药中微气孔的形成原因,提出了空气、溶剂蒸汽、悬浮介质水等几种可能的成孔因素。通过排除或弱化水成孔因素,分别采用静置脱泡和快速升温方法,并测量堆积密度、用扫描电镜观察药粒剖面结构等表征手段,验证了球扁药制备工艺中空气、溶剂蒸汽成孔机理。结果表明:空气是微气孔球扁药成孔的一个因素,但影响很小,可以忽略,孔随机分布在球扁药中;溶剂蒸汽不是微气孔球扁药成孔的因素,快速驱溶不会造成球扁药的多气孔化,但能沿径向改变球扁药密度。

**关键词:** 军事化学与烟火技术;微气孔球扁药;成孔机理;空气;溶剂蒸汽

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.008

### 1 引言

短身管武器如手枪、冲锋枪、猎枪以及榴弹发射器等,要求发射药燃尽时间极短,以免弹丸飞出枪口时发射药尚未燃完,影响武器对发射药的能量利用率和射击精度。目前比较可行的技术途径是采用多气孔发射药来实现其在膛内快速燃尽,其中微气孔球扁药是典型的药型。微气孔球扁药是粒径从几个微米和几个毫米之间的表面和内部均具有微孔结构的球形或球扁状发射药,是短身管武器中潜在的发射药品种<sup>[1]</sup>。

殷继刚等<sup>[2]</sup>人以球扁药内溶法为基础,开发了“一步法”成型工艺,该工艺利用球扁药成型时进入药粒内部的水、空气等做核,制备具有多气孔结构的球扁发射药。微气孔球扁药能实现快速燃烧,关键在于多气孔结构变相地降低了弧厚,极大地增加了比表面积,强化了燃烧时的传热、传质条件。显然,气孔的尺度、分布、数量与燃烧性能有着密切联系,而球扁药的制备工艺及其工艺条件又决定了这三个性能参数大小,因此掌握“一步法”微气孔球扁药成孔机理,是实现孔结构、孔分布有效控制的基础。目前,一些学者提及

微气孔球扁药成孔原因,但都没有系统地研究过成孔机理<sup>[1-2]</sup>。在多孔材料制备的工艺中,常以气体<sup>[3-5]</sup>、液体<sup>[6]</sup>、固体<sup>[7]</sup>等为模板来实现材料的多孔化,这些不同的制备方法对应着不同的成孔机理。本研究以硝化棉基多孔球扁药成型工艺为例,通过实验来验证空气和溶剂蒸汽在微气孔球扁药制备过程中的成孔机理。

### 2 微气孔球扁药成孔机理探讨

“一步法”制备单基微气孔球扁药包括五个步骤:溶解、成球、预蒸、脱水和驱溶。其过程:在合适温度下将硝化棉溶于乙酸乙酯制成高粘度溶液;加入适量水(作悬浮介质),搅拌,将硝化棉溶液被分散成液滴;在表面张力作用和搅拌作用下液滴转化为球形乳滴;加入明胶以防乳滴粘连;适时升温驱除适量的溶剂,再加入无机盐用渗透压法除去粘流态球扁药中的水分以提高小粒药的密实性,缓慢升温驱除溶剂使乳滴由粘流态向玻璃态转化成型,再经洗涤、过滤、干燥,得到成品。该方法制备的球扁药,在脱水不充分时球表面和球内部出现大量孔洞,成品药粒便成为多气孔球形或球扁药,该工艺称为“一步法”工艺。这些孔洞可能有如下几个形成机制:

第一,空气成孔机理。“一步法”工艺制备微气孔球扁药时,若溶解时停止搅拌,会发现硝化棉的乙酸乙酯溶液中包含大量的气泡。若一直停止搅拌,这些气泡随时间的延长缓慢上移到溶液表面最后消失。其原因

收稿日期: 2011-09-06; 修回日期: 2011-11-25

基金项目: 国家科技支撑计划(2008BAK40B02)

作者简介: 郭长平(1982-),男,博士,主要从事含能材料研究。

e-mail: guochangping001@yahoo.com.cn

通讯联系人: 潘仁明(196-),男,研究员,主要从事含能材料研究。

e-mail: panrenming@sohu.com

因：一方面干硝化棉结构酥松，溶解时携带了少量空气进入溶剂；另一方面，硝化棉溶液粘度较大，搅拌作用使空气包裹于其中，因此分散后的乳滴中保留了少量气泡，如图 1 示意图和图 2a 实物图(搅拌溶解 30 min 的硝化棉溶液)所示。但这些气泡不稳定，静置时因浮力作用会逐渐消失，如图 2b(静置 20 h 后的硝化棉溶液)所示。温度升高，溶液粘度下降，气泡消失加速。

第二，溶剂蒸汽成孔机理。在驱溶后期，大部分溶剂已被驱除，从聚集态角度看，粘流态的 NC 液滴已转化为高弹态或玻璃态的颗粒，并失去了塑性变化能力。从工艺过程看，此阶段颗粒中剩余溶剂不多，驱溶水浴温度高于溶剂沸点，溶剂直接气化，如果此时升温速率很快，其结果可能会导致颗粒内部出现气孔，颗粒发生松质化和轻微的弹性形变，如图 3 所示。

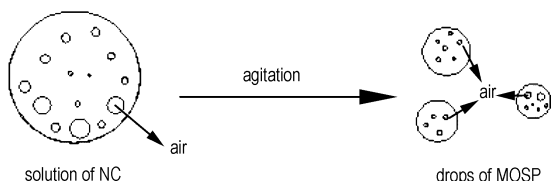
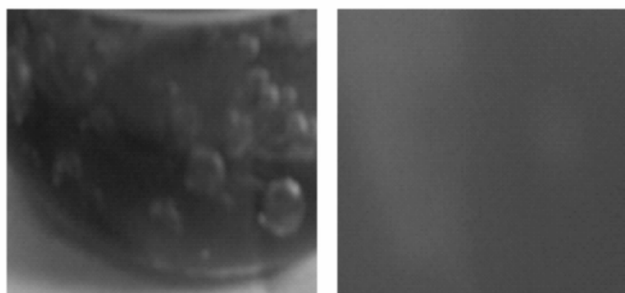


图 1 空气成孔机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the hole formation with air



a. before air bubbles removal b. after air bubbles removal

图 2 脱泡前后硝化棉溶液对比图

Fig. 2 Comparison diagrams of nitrocellulose solution before (a) and after (b) air bubbles removal

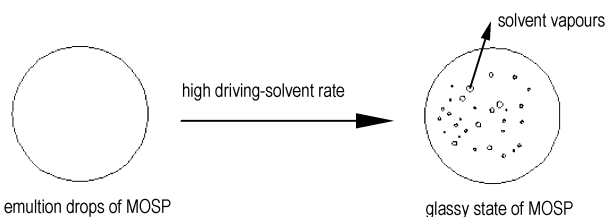


图 3 溶剂蒸汽成孔机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of hole formation with solvent vapor

第三，水成孔机理。水有两种方式进入乳滴。其一，在“一步法”工艺中，体系分为两相，一相是乙酸乙酯溶解的高浓度硝化棉分散相，以乳滴形式存在，另一相是连续的水相，由于水在乙酸乙酯中有一定的溶解度，因此在溶解时一部分水会随溶剂进入液滴，在此，称这种水为“溶解水”。其二，在成球过程中，由于搅拌桨的强烈搅拌，特别在搅拌桨附近形成低压区，促使分散前的高分子溶液或分散后的高分子液滴和水发生强烈碰撞，部分水以小水滴的形式被卷入到具有一定粘度的高分子溶液或液滴中，因此又分为内水相成孔和外水相成孔，分别对应于图 5a 和图 5b，在此，称这种水滴为“包容水”。因水为连续相，液滴中的“溶解水”、“包容水”与连续相水达到平衡后化学势相同，因此它们始终保留于液滴中。在球形药成型工艺后期，随着溶剂的驱除，水滴被保留在固化的药粒中，药粒烘干后便成为气孔，如图 4 和图 5 所示。三种成孔机理的具体工艺步骤和成孔条件列于表 1。

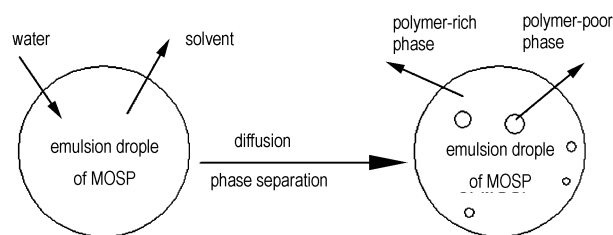
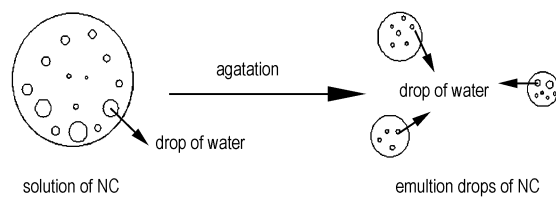


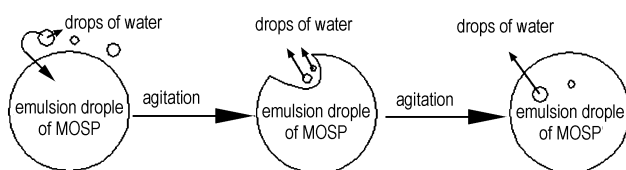
图 4 “溶解水”成孔机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of hole formation with “dissolved water”



a. caused by internal water phase

或者



b. caused by external water phase

图 5 “包容水”成孔机理示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of hole formation with emulsified water

表 1 成孔机理条件及其工艺步骤

Table 1 Mechanisms of hole formation and the corresponding procedures

possible mechanism	procedure steps	conditions
caused by air	solution step	agitation in solution step
caused by solvent vapor	later step of driving-solvent	high driving-solvent rate in later step of driving-solvent
caused by water	balling, pre-driving-solvent, dehydration, driving-solvent	no full dehydration

以上各种机理都可能是球扁药的致孔原因,并且它们对孔的影响程度在不同工艺条件下也可能不尽相同。

### 3 实验

#### 3.1 实验样品及仪器

实验药品: D 级硝化棉(军用级); 乙酸乙酯(工业纯), 无水硫酸钠(分析纯); 明胶(分析纯)。

实验仪器: 三口烧瓶、水浴锅、搅拌器、光学显微镜。

#### 3.2 空气成孔机理实验

为了研究空气对球扁药成品结构中孔洞的贡献, 本实验在 65 °C 将硝化棉乙酸乙酯溶液静置 20 h 以脱出空气, 再进行下一步骤, 然后将该方法制备的球扁药和未脱泡制备的球扁药进行对比。

未脱泡实验: 将 100 g D 级硝化棉溶解于 350 mL 乙酸乙酯中, 65 °C 水浴并以 350 r · min<sup>-1</sup> 的转速搅拌 50 min, 一次性加入 800 mL 蒸馏水, 5 min 后加入适量明胶溶液, 适时升温驱溶进行预蒸, 蒸出 50 mL 左右的溶剂后加入含 70 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 200 mL 水溶液, 适时升温驱溶, 取出球扁药用适量自来水浸泡 24 h 后烘干待用。

脱泡实验: 将 100 g D 级硝化棉溶解于 350 mL 乙酸乙酯中, 65 °C 水浴并以 350 r · min<sup>-1</sup> 的转速搅拌 50 min, 停止搅拌, 恒温静置 20 h。观察溶液中无气泡后, 一次性缓慢加入 800 mL 蒸馏水, 防止空气进入到体系中, 继续搅拌, 5 min 后加入适量明胶溶液, 适时升温驱溶进行预蒸, 蒸出 50 mL 左右的溶剂后加入含 70 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 200 mL 水溶液, 适时升温驱溶, 取出球扁药用适量自来水浸泡 24 h 后烘干待用。

#### 3.3 溶剂蒸汽成孔机理实验

为防止空气的影响, 本实验将硝化棉溶液都进行脱泡处理。在驱溶阶段时改变驱溶条件——提高升温速率和抽真空来研究溶剂蒸汽成孔作用。

实验过程: 按 3.2 中脱泡实验到脱水步骤“蒸出 50 mL 左右的溶剂后加入 70 g 硫酸钠和 200 mL 水”, 其余步骤如下, 脱水 1.5 h 后驱溶, 抽真空以防止团聚, 四种样品经历了多个温度区间不同驱溶速率的驱溶过程, 各个温度区间的驱溶速率以升温时间来表示, 如表 2 所示。取出球扁药用适量自来水浸泡 24 h 后烘干待用。脱水 1.5 h 后驱溶, 抽真空以防止团聚, 四种样品经历了多个温度区间不同驱溶速率的驱溶过程, 各个温度区间的驱溶速率以升温时间来表示(见表 2)。取出球扁药用适量自来水浸泡 24 h 后烘干待用。

表 2 各温度区间的升温时间

Table 2 Time for different temperature rise

temperature/°C	time/min
65 ~ 65	60
65 ~ 70	30
70 ~ 74	60
74 ~ 74	30
74 ~ 77	60
92 ~ 92	30
77 ~ 92	90, 50, 40, 30

### 4 实验结果与讨论

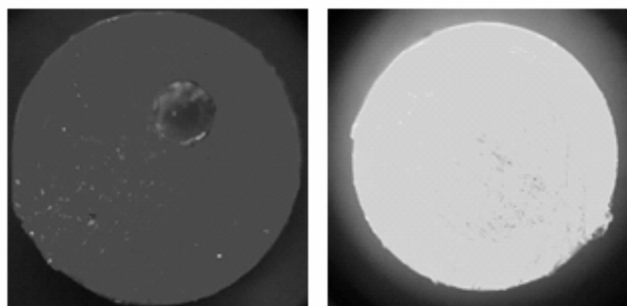
为了分别验证空气、溶剂蒸汽成孔机理, 在实验设计时必须排除或弱化其它几种成孔机理的影响。水成孔机理都是在脱水不充分的条件下发生的, 故采用较高浓度的盐水进行脱水可以排除水成孔机理的影响; 验证空气成孔机理时, 驱溶时间控制在 3 h, 根据以往制备密实球扁药工艺来看, 可防止溶剂蒸汽成孔的影响, 同时, 脱泡实验中排除了空气进入到球扁药乳滴中的可能性(搅拌过程中空气要进入到具有一定粘度的球扁药液滴中很困难); 验证溶剂蒸汽成孔机理时, 为防止空气成孔机理的影响, 在溶解过程中都进行 20 h 的脱泡处理。所以, 若制备的成品球扁药中含有气孔, 则该实验验证了溶剂蒸汽可以成孔的机理。

#### 4.1 空气成孔机理

堆积密度按文献[1]提供的方法测定, 选取 16 ~ 18 目的球扁药, 测得结果为未脱泡球扁药堆积密度 0.93 g · cm<sup>-3</sup>, 经脱泡球扁药堆积密度 0.95 g · cm<sup>-3</sup>。可以看出, 没有经脱泡步骤制备的成品球扁药的堆积密度和经脱泡步骤的成品堆积密度稍有差距。

选取代表性的球扁药, 切片, 用显微镜观察, 结果

如图6所示,其中图6a为未脱泡的球扁药,图6b为脱泡后的球扁药。对于未脱泡的球扁药,选取100颗切片观察,只有5颗存在气孔结构,如图6a;扫描电镜观察发现孔径在微/纳米和几个毫米之间,孔洞随机分布在球扁药中心和边缘,其余95颗球扁药结构致密如图6b所示。对于经脱泡的球扁药,选取100颗切片观察,只有1颗存在气孔结构,类似于图6a,其余为密实结构,类似于图6b。这说明空气是微气孔球扁药的一个成孔因素,但对成孔的贡献非常小。



a. without air bubbles removal b. with air bubbles removal

图6 经脱泡与未经脱泡的球扁药剖面显微结构

Fig. 6 Section microstructures of MOSP with and without removal of the air bubbles

#### 4.2 溶剂蒸汽成孔机理

堆积密度测定结果见表3。表3结果表明,堆积密度随驱溶速率的增加(即同区间升温时间的减少)而减小。

表3 不同驱溶速率下的球扁药堆积密度

Table 3 Bulk density of MOSP with different rates of the solvents driven off

the heating time at 77~92 °C/min	bulk density/g · cm <sup>-3</sup>
90	0.95
50	0.92
40	0.90
30	0.85

剖面显微结构如图7所示,图7表明球扁药均为密实结构,但都有不同程度的分层现象,这说明溶剂蒸汽不能成孔,只能使球扁药在球的径向形成不同的密度分布。分析认为,驱溶过程是溶剂从球内向外扩散,球中的硝化棉大分子藉表面张力作用逐渐向里收缩相互靠得越来越近,最终形成密实球体。驱溶开始阶段,水浴温度稍低于溶剂的沸点,随着温度的升高溶液中的乙酸乙酯逐步挥发,于是硝化棉乳滴和悬浮介质水

中的溶剂就形成了一定的浓度差,在该浓度差的推动下,乳滴表面的溶剂先迁移到水溶液中;同样,由于浓度差的影响,乳滴内部的溶剂向乳滴的表面迁移、进入水中,最终蒸发离开反应器。与此同时,硝化棉球粒由于表面张力作用而收缩,密度逐渐增加;之后,缓慢升温超出溶剂沸点,溶剂直接从逐渐固化的乳滴表面和内部以沸腾的方式气化并穿过水溶液被蒸出,而同时球内部的溶剂又向表面扩散。随着溶剂的逐步驱除,最终形成密实的球体。如果驱溶速率过高,则球中的部分溶剂来不及扩散,球表面就硬化形成薄膜,内部的溶剂很难通过扩散作用完全被驱除,导致内部形成的密实结构密度较外部小,最终形成分层结构。部分未能冲破薄膜的溶剂残留在药体当中,这对火药的能量、弹道性能均有较大的影响,具体表现在使火药的能量降低,膛压和初速下降<sup>[8-9]</sup>。

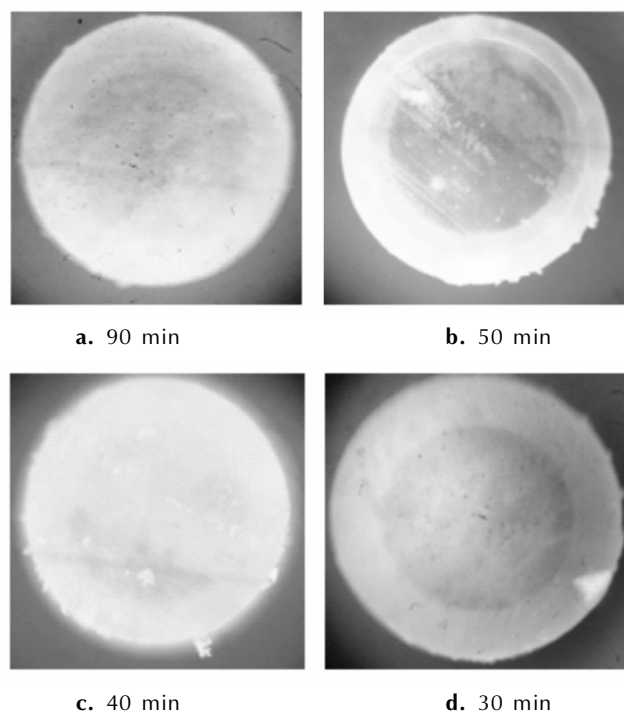


图7 不同驱溶速率下的球扁药剖面显微结构图

Fig. 7 Section microstructures of MOSP with different rates of the solvents driven off

## 5 结论

(1) 空气是微气孔球扁药成孔的一个因素,孔分布无规律,随机分布在整个球扁药中;空气对成孔的数量贡献很小,可以忽略。

(2) 溶剂蒸汽不是微气孔球扁药成孔的因素。改

变驱溶速率不会导致孔洞的形成,但能改变球扁药内部径向的密度分布,导致分层结构,从而影响到球扁药的密实性。

#### 参考文献:

- [1] 寇波. 分层多孔球形药的制备、表征及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.  
KOU Bo. Preparation, characterization and performance of layered spherical propellant grain with a dense shell and a porous core[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [2] 殷继刚. 多孔球扁发射药结构、成型工艺及性能[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.  
YIN Ji-gang. Structure, forming and process performance of micro-pores oblate spherical powder[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [3] Harikrishnan G, Khakhar D V. Modeling the dynamics of reactive foaming and film thinning in polyurethane foams[J]. *AIChE Journal*, 2010, 56(2): 522–530.
- [4] Da-Wu L I, Ting S, Guang-Chun Y, et al. Preparation of foam aluminum with small pores by melt-based route of ZrH<sub>2</sub>[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(1): 143–148.
- [5] Inagaki M. Pores in carbon materials-importance of their control[J]. *New Carbon Materials*, 2009, 24(3): 193–232.
- [6] Chaudhari K R, Shah N, Patel H, et al. Preparation of porous PLGA microspheres with thermoreversible gel to modulate drug release profile of water-soluble drug: Bleomycin sulphate[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2010, 27(4): 303–313.
- [7] Liu X, Zhang J, Guo X, et al. Porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorated by Au nanoparticles and their enhanced sensor performance[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21: 95501.
- [8] 徐建华, 王泽山. 改性双基球形药的制备工艺研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(2): 9–11.  
XU Jian-hua, WANG Ze-shan. Study on the property modification of double-base propellants to ball propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2001, 24(2): 9–11.
- [9] 蔡昇. 废弃火炸药制造小粒药和民用特种炸药的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2003.  
CAI Sheng. Study on preparation of small size spheric propellants and special industrial explosives from obsolete explosives and propellants[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2003.

## Mechanism of Hole Formation with Air and Solvent Vapor in Micro-pores Oblate Spherical Powder

GUO Chang-ping, LIN Xiang-yang, YUAN Chao, PAN Ren-ming

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

**Abstract:** The oblate spherical powder with micro-pores(MOSP) can change the transfer mode of heat and quantity in the process of its combustion, reduce its web thickness and increase its burning surface, so as to achieve the rapid combustion of propellant in weapons. In view of the causes of the hole formation in MOSP, several factors of hole formation were discussed: air, solvent vapor and water. By means of eliminating or weakening the factor of hole formation by water, standing for removing the air bubbles and quick heating respectively, determining bulk density and observing section microstructure of MOSP with a microscope, the mechanisms of hole formation by air and by solvent vapor were confirmed. Results indicate that the air is a tiny factor of hole formation, and can be ignored. The range of pore diameter is from micro/nano to several millimeters, and the pores randomly distribute in MOSP. The solvent vapor is not a factor of hole formation, and the quick heating can not make pores in MOSP, but it can change the bulk density of MOSP along radial.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; micro-pores oblate spherical powder; the pore formation mechanism; air; solvent vapor

**CLC number:** TJ55; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.008