

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-11

单基发射药的药型对分子裁剪反应过程动力学的影响

彭智华¹,王欣雨¹,顾玉乐¹,范红蕾¹,李世影^{2,3},李纯志⁴,王晓倩⁵,肖忠良^{2,3},吴晓青¹

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051; 2. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 3. 南京理工大学 特种能源材料教育部重点实验室, 江苏 南京 210094; 4. 泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646003; 5. 驻太原地区防化军代室, 山西 太原 030000)

摘要: 为研究药型尺寸对单基发射药分子裁剪反应过程的影响,以水合肼为脱硝试剂,对七孔、单孔和无孔单基发射药进行表层分子裁剪,制备了3种梯度硝基单基发射药。基于Avrami模型对不同药型单基发射药分子裁剪反应过程的动力学进行了研究,结果表明:Avrami模型可以用于描述3种药型单基发射药的分子裁剪反应过程;七孔单基发射药的Avrami指数,在70~75 °C范围内 $n>1$,分子裁剪反应过程受化学反应过程控制;在75~80 °C范围内 $n<1$,分子裁剪反应过程受内扩散和化学反应共同控制。单孔和无孔单基发射药的Avrami指数 $n<1$,分子裁剪反应过程受内扩散和化学反应共同控制。依据Fick定律求得单孔和无孔单基发射药的扩散系数 D ,单孔单基发射药的扩散系数为 $3.8\times 10^{-13}\sim 10.2\times 10^{-13}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,无孔单基发射药的扩散系数为 $3.7\times 10^{-13}\sim 5.1\times 10^{-13}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$;利用Arrhenius方程计算出3种单基发射药的表观活化能,七孔、单孔和无孔单基发射药的表观活化能分别为45.84, 52.88和38.26 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。研究通过对不同药型单基发射药分子裁剪反应过程动力学的研究,为梯度硝基单基发射药的可控制备提供理论指导。

关键词: 梯度硝基单基发射药;不同药型;分子裁剪;反应动力学;Avrami模型

中图分类号: TJ55;TQ562+.21

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024183

0 引言

提高发射药燃烧渐增性是改善身管武器弹道性能的方法之一^[1-2]。目前,针对发射药提高燃烧渐增性的研究,主要集中于对发射药几何形状尺寸进行设计和在发射药基体中渗透小分子物质,如钝感等处理方法^[3-4]。但是钝感剂会加剧发射药的负氧平衡,使发射药燃烧后留有残留物、枪口烟雾大等不良现象^[5-7]。对此,近年来,南京理工大学肖忠良教授^[8-9]基于硝化纤维素分子的特点和能量释放过程控制方法,创新性提出了表层分子裁剪方法,该方法是利用脱硝试剂对发射药表层含能基团硝酸酯基进行还原,将硝酸酯基还原为羟基,实现发射药表层硝酸酯基的浓度分布呈现

由表及里梯度增加,并将使用该方法制备的发射药称之为梯度硝基发射药(Gradiently denitrated gun propellant, GDGP)。李世影等^[10]对球扁药、单孔单基发射药和七孔单基发射药的梯度硝基实现过程进行了详细研究,验证了梯度硝基发射药的可行性,解决了发射过程中因钝感剂而产生的烟雾、火焰、残渣、储存稳定性等诸多问题^[11-14]。

梯度硝基单基发射药的制备过程是脱硝试剂与发射药之间的固液非均相反应过程,包括脱硝试剂在发射药颗粒中的扩散过程和脱硝试剂与发射药表层硝酸酯基的化学反应过程。单基发射药颗粒的药型尺寸会影响脱硝试剂与发射药颗粒之间的非均相反应过程。因此,研究不同药型尺寸单基发射药表层硝酸酯基分子裁剪反应过程动力学,对寻求找到较佳的生产工艺条件具有重要的意义。目前,研究固液非均相反应动力学过程的模型主要有收缩未反应芯模型^[15]、Avrami模型等^[16]。邓迪^[17]在最佳铜浸出动力学试验中,将不同热力学温度条件下的浸出率带入到Avrami模型中,拟合得出Avrami指数 n 值,当 $n>1$ 时,浸出过程符合

收稿日期:2024-07-09;修回日期:2024-08-08

网络出版日期:2024-11-20

基金项目:国家自然科学基金(22205111)

作者简介:彭智华(1998-),男,硕士研究生,主要从事含能材料制备及性能调控研究。e-mail: pengzhihua0905@163.com

通信联系人:范红蕾(1985-),女,副教授,硕士生导师,主要从事含能材料制备及性能调控研究。e-mail: fanhonglei@nuc.edu.cn

引用本文:彭智华,王欣雨,顾玉乐,等.单基发射药的药型对分子裁剪反应过程动力学的影响[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2024183.

PENG Zhi-hua, WANG Xin-yu, GU Yu-le, et al. Influence of Single-base Propellant Type on the Kinetics of Molecular Clipping Reaction Process[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024183.

界面化学控制模型, $n < 0.5$ 时, 浸出模型符合内扩散模型, n 值为 $0.5 \sim 1$ 时, 浸出过程属于混合控制模型。崔璠^[18-19]制备出了梯度硝基无孔单基发射药, 论述了无孔单基发射药的脱硝过程符合收缩未反应芯(SUC模型)动力学模型; 并借助 Avrami 模型对无孔单基发射药的脱硝反应动力学过程进行构筑, 研究发现其脱硝过程由内扩散和界面化学反应混合控制。但关于不同药型尺寸对单基发射药表层硝酸酯基分子裁剪反应过程动力学影响的研究较少。

由于收缩未反应芯模型适用于无孔圆柱形颗粒的固液非均相反应, 对于单孔和多孔单基发射药来说收缩未反应芯模型不太适用^[15]。因此, 本研究以七孔、单孔和无孔单基发射药为研究对象, 以水合肼为脱硝试剂进行硝酸酯基分子裁剪反应。通过研究不同工艺

条件下不同药型单基发射药表层硝酸酯基分子裁剪反应过程中的脱硝率和脱硝厚度的变化, 分析药型尺寸对分子裁剪反应过程的影响。采用 Avrami 模型^[20-21]研究药型尺寸对单基发射药表层硝酸酯基分子裁剪反应过程动力学的影响, 为梯度硝基单基发射药的可控制备确定提供指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 七孔单基发射药、单孔单基发射药和无孔单基发射药为泸州北方化学工业有限公司提供, 3种单基发射药的具体尺寸参数如表 1 所示; 水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$, 80%)购于成都市科隆化学品有限公司, AR; 去离子水为本实验自制。

表 1 3种单基发射药的尺寸

Table 1 Dimensions of three single-base propellants

original material	web thickness / mm	d_1 / mm	d_2 / mm	h / mm	specific surface area / $mm^2 \cdot g^{-1}$
seven-holes single-base propellant	0.6	1.596	0.135	4.145	0.166
one-hole single-base propellant	1.1	1.276	0.176	3.897	0.115
non-hole single-base propellant	-	0.761	-	2.077	0.224

Note: d_1 is the radius of the propellants, mm. d_2 is the radius of the hole, mm. h is the length of the propellants, mm.

仪器: 超景深三维显微镜, VHX-2000C, KEYENCE 公司; RF-C7000 爆热型自动热量计, 长沙瑞方能源科技有限公司。

1.2 样品制备

采用一步绿色脱硝工艺制备梯度硝基单基发射药^[18], 步骤如下: 将一定浓度的水合肼溶液加入到 500 mL 的三口烧瓶中, 开启搅拌, 搅拌速度设定为 $290 \sim 300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 当温度达到设定温度后, 向三口烧瓶中加入 50 g 单孔单基发射药进行分子裁剪反应。当达到实验设定的反应时间后停止反应, 并将过滤得到的发射药固体颗粒置于大量去离子水中, 单孔单基发射药与去离子水固液比为 1:4, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下洗涤 60 min。最后将得到的单孔单基发射药颗粒在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴烘箱中干燥 48 h, 即得到梯度硝基单孔单基发射药。采用相同的制备方法获得了梯度硝基七孔和无孔单基发射药, 编号分别为 sample 1, sample 2, sample 3。样品名称及实验条件见表 2, 其制备过程如图 1 所示。

1.3 实验

(1) **超景深测试**: 将测试样品 sample 1-120、sample 2-120、sample 3-120 纵向刨切, 采用超景深三

维显微镜测试样品反应层厚度, 放大倍数为 $100\times$ 。

(2) **密度试验**: 依据 GJB 770B-2005 方法, 采用液体静力称量法测定梯度硝基单基发射药的密度, 测试温度为 $(20 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ 。以去离子水为介质, 取梯度硝基单基发射药样品 $(8 \pm 0.0002) \text{ g}$, 每个样品平行测试 2 次, 两次测试结果差值小于 $0.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1}$, 计算两次结果的平均值记为样品的密度。

(3) **直径表征**: 依据 GJB 770B-2005 方法 412.1 小型药药性尺寸测量法, 采用 ISO-9001 型数显游标卡尺测定梯度硝基单基发射药样品的直径 d , 每个样品测试 50 个, 计算 50 次直径结果的平均值。

(4) **爆热试验**: 依据 GJB 770B-2005 方法 701.1 绝热法, 采用氧弹量热仪测定单基发射药样品分子裁剪反应前后的能量变化。称取单基发射药样品 $(6.000 \pm 0.0001) \text{ g}$, 在容积为 5.8 L 的爆热氧弹内引爆, 测试样品的爆热值, 每个样品测试一次^[18]。

由于发射药颗粒的分子裁剪反应过程是利用脱硝试剂将发射药颗粒表层硝酸酯基转变为羟基, 而单基发射药中含能基团硝酸酯基的含量与其能量成正比, 因此本研究利用分子裁剪反应前后单基发射药样品能

表2 样品制备

Table 2 Sample preparation

type	sample	reaction condition		
		C / %	T / °C	t / min
seven-holes single-base propellant	sample 1	—	—	—
	sample 1-60	12	75	60
	sample 1-90	12	75	90
	sample 1-120	12	75	120
	sample 1-150	12	75	150
one-hole single-base propellant	sample 2	—	—	—
	sample 2-60	12	75	60
	sample 2-90	12	75	90
	sample 2-120	12	75	120
	sample 2-150	12	75	150
non-hole single-base propellant	sample 3	—	—	—
	sample 3-60	12	75	60
	sample 3-90	12	75	90
	sample 3-120	12	75	120
	sample 3-150	12	75	150

Note: C is the concentration of denitration reagent, %. T is the denitration reaction temperature, °C. t is the denitration reaction time, min.

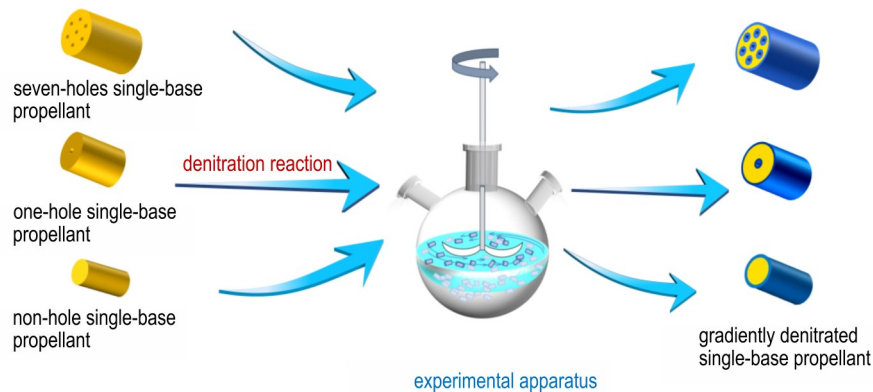


图1 梯度硝基单基发射药制备过程示意图

Fig.1 Process schematic for preparing gradiently denitrated single-base propellants

量的变化来反映发射药颗粒表层中硝酸酯基被分子裁剪的程度,即脱硝率。公式(1)为脱硝率的计算公式^[18]:

$$\alpha = \frac{Q_0 - Q_t}{Q_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, α 为脱硝率,%; Q_0 为单基发射药的爆热值, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$; Q_t 为梯度硝基单基发射药样品的爆热值, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 药型对反应层厚度的影响

为探究药型对单基发射药分子裁剪产物反应层厚度的影响,采用超景深三维显微镜,对 sample 1-120、sample 2-120、sample 3-120 的剖切表面有明显的白

色脱硝区域的反应层厚度进行了测量,结果见图2。当水合肼浓度为12%、反应温度为75 °C、反应时间为2.0 h时, sample 3-120 的反应层厚度为0.103 mm (图2c), sample 1-120 药粒表面和药粒孔道的反应层厚度分别为0.077 mm和0.084 mm(图2a), sample 2-120 的药粒表面和药粒孔道的反应层厚度分别为0.064 mm和0.068mm(图2b)。sample 3-120 的反应层厚度大于 sample 1-120 和 sample 2-120 的反应层厚度,且 sample 2-120 和 sample 1-120 孔道内反应层厚度略高于其表层的反应层厚度,其因素可能是脱硝剂在孔内滞留引起的,这也说明在相同的工艺条件下,不同药型单基发射药分子裁剪程度不同,反应层厚度也不一样。

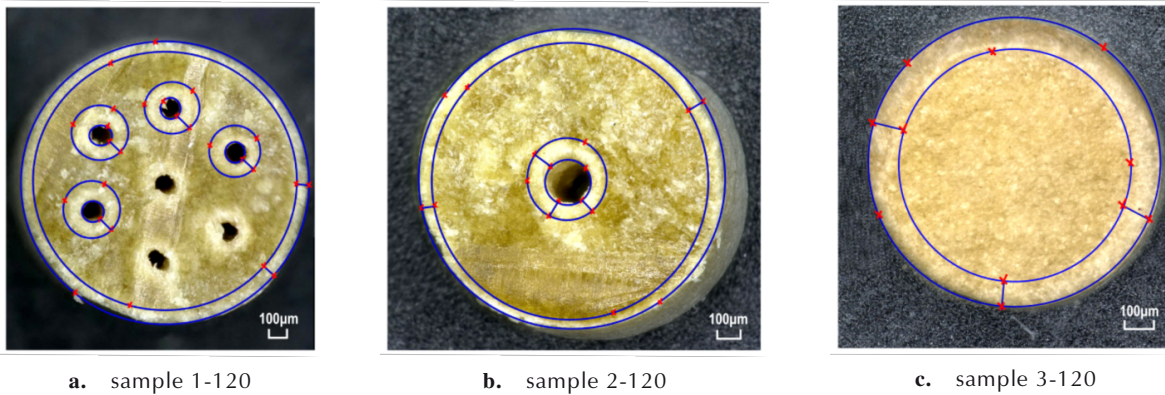


图2 3种梯度硝基单基发射药的超景深图

Fig.2 Depth of field images of three gradiently denitrated single-base propellants

2.2 药型对反应产物密度和直径的影响

表3为不同工艺条件下所制备的3种梯度硝基单基发射药的密度和直径,由表3中的 $\Delta\rho$ 和 Δd 可以看出,3种梯度硝基单基发射药的密度和直径较其原料略有变化,但变化幅度不大,说明单基发射药表层硝酸酯分子裁剪反应过程对其密度与直径影响较小,对发射药质量及装药影响较小。

2.3 药型对脱硝率的影响

图3为不同工艺条件下3种单基发射药的脱硝率,由图3可以看出,3种单基发射药的脱硝率均随着反应时间的延长而增大,且无孔单基发射药的脱硝率

最大;而七孔单基发射药,在反应时间为0~60 min时脱硝率小于单孔单基发射药,在反应时间延长至120 min时,其脱硝率大于单孔单基发射药,而在反应时间达到150 min时,其脱硝率又小于单孔单基发射药。分析认为,对于七孔单基发射药,反应初期的七孔单基发射药的孔道半径小于单孔单基发射药,水合肼溶液在单位质量单基发射药颗粒表面中扩散进入到七孔单基发射药孔道内的量较少,此时七孔单基发射药脱硝率小于单孔单基发射药;随着反应时间的增加,浸入到七孔单基发射药孔道中水合肼的量增多,且其比表面积($0.166 \text{ mm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)略大于单孔单基发射药的比

表3 不同工艺条件下所制备的3种梯度硝基单基发射药的密度和直径测试结果

Table 3 The densities and particle sizes of three gradiently denitrated single-base propellants prepared under different technological conditions

type	sample	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	d / mm	$\Delta d / \text{mm}$
seven-holes single-base propellant	sample 1	1.609	0	1.596	0
	sample 1-60	1.604	-0.005	1.607	0.011
	sample 1-90	1.603	-0.006	1.602	0.006
	sample 1-120	1.607	-0.002	1.596	0
	sample 1-150	1.599	-0.010	1.591	-0.005
one-hole single-base propellant	sample 2	1.618	0	2.552	0
	sample 2-60	1.619	0.001	2.566	0.014
	sample 2-90	1.617	-0.001	2.554	0.002
	sample 2-120	1.615	-0.003	2.559	0.007
	sample 2-150	1.620	0.002	2.523	-0.029
non-hole single-base propellant	sample 3	1.602	0	1.522	0
	sample 3-60	1.585	-0.017	1.512	-0.010
	sample 3-90	1.591	-0.011	1.531	0.009
	sample 3-120	1.597	-0.005	1.534	0.012
	sample 3-150	1.596	-0.006	1.542	0.020

Note: ρ is the density of the propellant sample, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. $\Delta\rho$ is the difference in density between single-base propellants and gradiently denitrated single-base propellants, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. d is the diameter of the three single-base propellants, mm. Δd is the particle size difference between single-base propellants and gradiently denitrated single-base propellants, mm.

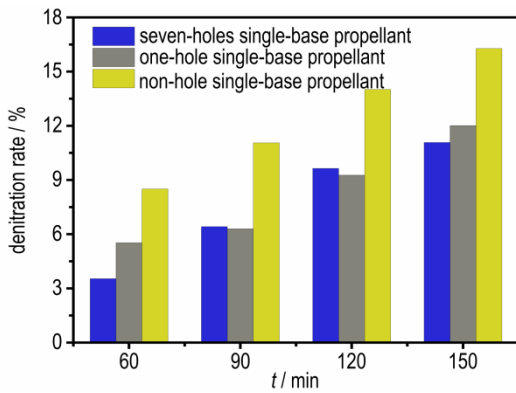


图3 3种药型单基发射药的脱硝率随时间变化图

Fig.3 The denitration rates of three single-base propellants

表面积($0.115 \text{ mm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),故而七孔单基发射药的脱硝率超过单孔单基发射药。而当反应时间达到150 min后,由于七孔单基发射药孔道内的产物层较厚且孔道小,孔道内固液表面扩散交换速率减小,分子裁剪反应过程的速率减小;而单孔单基发射药依然保持较高的表面扩散交换速率,因此具有较高的分子裁剪速率。

3 不同药型单基发射药分子裁剪反应过程动力学分析

为探究药型尺寸对3种单基发射药分子裁剪反应过程动力学的影响,将不同工艺条件下单基发射药的脱硝率 α 带入到Avrami模型^[17-18],通过方程中的 n 值来判定该分子裁剪反应过程的速率控制步骤。

Avrami模型方程为:

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^n \quad (2)$$

Avrami模型方程对数形式为:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

式中, α 为单基发射药的脱硝率,%; k 为反应速率常数, min^{-1} ; n 为Avrami系数; t 为反应时间, min 。

绘制 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 与 $\ln t$ 的拟合曲线,拟合的相关参数如表4所示。由表4可知,3种单基发射药在不同温度条件下, $\ln[-\ln(1-\alpha)]-\ln t$ 具有较高的线性相关性,表明在温度(70~80 °C)范围内,Avrami模型可用于描述这3种单基发射药表层硝酸酯基的分子裁剪反应过程,且七孔、单孔和无孔单基发射药的Avrami指数 n 依次减小。对于七孔单基发射药,当反应温度为70~75 °C时,其Avrami指数 $n > 1$,此时七孔单基发射药的分子裁剪反应过程受界面化学反应控制。而当反应温度为80 °C时, $n = 0.956$, $0.5 \leq n < 1$,此时分子裁剪反应过程受内扩散和界面化学反应共同控制。对于单

表4 不同温度下3种单基发射药的Avrami模型指数 n 值

Table 4 Avrami model index n values for three gradiently denitrated single-base propellants at different temperatures

$T / ^\circ\text{C}$	seven-holes single-base propellant		one-hole single-base propellant		non-hole single-base propellant	
	n	R^2	n	R^2	n	R^2
	70	1.292	0.9811	0.885	0.9679	0.834
75	1.330	0.9898	0.791	0.9269	0.765	0.9972
80	0.956	0.9445	0.884	0.9967	0.608	0.9847

Note: n is Avrami model index. R^2 is the judgment coefficient.

孔和无孔单基发射药而言,Avrami指数 n 值均在 $0.5 \leq n < 1$ 范围内,说明在工艺参数温度(70~80 °C)范围内单孔和无孔单基发射药的分子裁剪反应过程受内扩散和界面化学反应共同控制。

3.1 分子裁剪反应过程中的扩散过程分析

由上表4可知,由于单孔和无孔单基发射药的分子裁剪反应过程受界面化学反应和内扩散共同控制。为讨论分子裁剪过程中的界面化学反应和内扩散共同控制机理,本部分基于Fick第一扩散定律对单基发射药分子裁剪反应过程中脱硝试剂在发射药颗粒中的扩散系数 D 进行计算。

(1) 扩散系数的计算

3种梯度硝基单基发射药为圆柱体,假设圆柱体由若干个平面组成,每个都平面符合Fick定律的稳态扩散。水合肼作为扩散物质从发射药表面向内部扩散,假设界面处水合肼与硝酸酯基反应速率远大于水合肼通过反应层的扩散速率。如图4所示,假定A点处水合肼的浓度为100%,B点处水合肼的浓度为0%,结合Fick第一定律^[24]可得:

$$\frac{dm}{dt} = D \times S \times \frac{1}{\delta} \quad (4)$$

式中, dm 为时间 dt 后通过反应层迁移的A物质的质量,g; S 为平板间接触面积, mm^2 ; δ 为反应层厚度, mm 。

由于 dm 的水合肼流扩散到发射药未反应界面后,会与发射药中的硝酸酯基反应,形成体积为 $Sd\delta$ 的产物层,因此水合肼迁移过来的量 dm 正比于 $Sd\delta$,即:

$$dm = DSd\delta \quad (5)$$

对式(5)进行积分,得:

$$\delta^2 = Dt \quad (6)$$

根据文献[22-25],利用Fick扩散定律计算扩散系数由下式(7)进行计算,

$$\delta = (Dt)^{1/2} \quad (7)$$

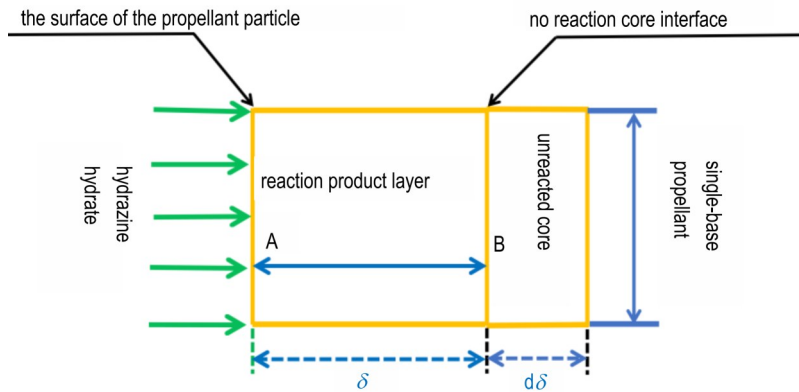


图4 水合肼在单基发射药中的稳态扩散示意图

Fig.4 Schematic diagram of steady-state diffusion of hydrazine hydrate in single-base propellants

式中, D 为扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, t 为生成反应层厚度为 δ 的产物所需要的时间, 即反应时间, min 。

(2) 反应层厚度的计算

假设单基发射药分子裁剪反应的产物层中只有纤维素且纤维素的能量忽略不计, 对于硝酸酯基分布均匀的单基发射药进行分子裁剪反应过程前后单颗发射药颗粒的能量与未反应芯的体积成正比。

$$\frac{q_i}{q_0} = \frac{V_i}{V_0} \quad (8)$$

式中, q_0 为单颗单基发射药的能量, J ; q_i 为单颗梯度硝基单基发射药样品的能量, J ; V_0 为单颗单基发射药的体积, mm^3 ; V_i 为单颗梯度硝基单基发射药样品未反应芯的体积, mm^3 。

已知单基发射药分子裁剪反应过程前后的爆热值和密度, 计算单颗梯度硝基单基发射药中未反应芯的体积:

$$V_i = \frac{Q_i m_i V_0}{Q_0 m_0} \quad (9)$$

式中, m_0 为单颗单基发射药的质量, g ; m_i 为单颗梯度硝基单基发射药样品的质量, g 。

由表3可知3种单基发射药在不同工艺条件下分子裁剪反应产物的直径基本保持不变, 即分子裁剪反应过程前后单基发射药的体积基本保持不变。因此式(9)转化为:

$$V_i = \frac{Q_i \rho_i V_0}{Q_0 \rho_0} \quad (10)$$

式中, ρ_0 为单基发射药的密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; ρ_i 为梯度硝基单基发射药样品的密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

根据圆柱体积与半径的关系 $V = \pi r^2 h$, 此时可得梯度硝基单基发射药未反应芯的半径 r_i :

$$r_i^2 = \frac{Q_i \rho_i r_0^2}{Q_0 \rho_0} \quad (11)$$

单基发射药颗粒半径 r_0 与梯度硝基单基发射药未反应芯半径 r_i 之差即为反应层厚度 δ :

$$\delta = r_0 - r_i \quad (12)$$

式中, δ 为反应层厚度, mm ; r_0 为单基发射药颗粒半径, mm ; r_i 为梯度硝基单基发射药未反应芯半径, mm 。

通过不同工艺条件下分子裁剪反应前后单基发射药的爆热值和密度, 可得不同工艺条件下单基发射药分子裁剪反应过程的反应层厚度。将不同工艺条件下的反应层厚度代入公式(7)进行 $\delta-t^{1/2}$ 线性拟合, 拟合曲线如图5所示。从图5可以看出七孔、单孔和无孔单基发射药的 $\delta-t^{1/2}$ 线性拟合的相关系数较高, 表明不同工艺条件下单基发射药的反应层厚度可以由公式(7)进行描述分析。表5为不同温度下, 水合肼在3种单基发射药中的扩散系数。表5可知, 在70~80℃范围内, 水合肼在单孔单基发射药中的扩散系数大于其在无孔单基发射药中的扩散系数。这是因为单孔单基发射药的比表面积大, 随着反应程度的增加, 单颗单孔单基发射药的未反应表面积大于无孔单基发射药的未反应表面积。在相同脱硝试剂浓度和反应温度下, 单孔单基发射药的扩散面积大于无孔单基发射药的扩散面积。对于七孔单基发射药, 反应温度为80℃时分子裁剪反应过程受内扩散和化学反应共同控制, 所计算80℃时水合肼在七孔单基发射药中的扩散系数均小于水合肼在单孔单基发射药和无孔单基发射药中的扩散系数, 其原因可能是七孔单基发射药内孔中随着反应层厚度大, 阻碍了孔道中脱硝试剂浸入量, 孔道内脱硝试剂浓度梯度下降, 扩散速率仅与比表面积有关。

3.2 分子裁剪反应过程中的化学反应过程分析

将七孔、单孔和无孔单基发射药的 Avrami 指数 n

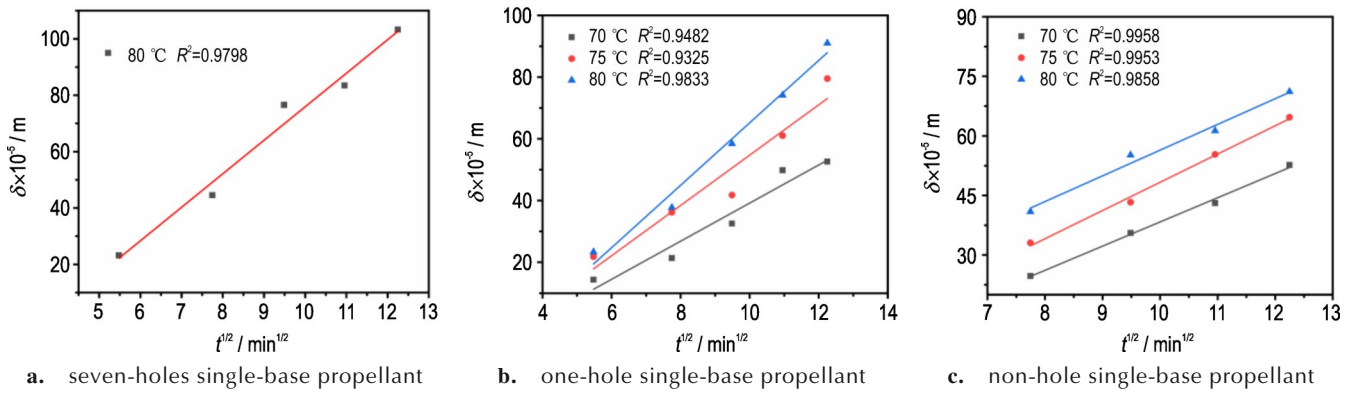


图5 3种单基发射药的 δ 与 $t^{1/2}$ 的拟合图

Fig.5 Fitting diagrams of δ and $t^{1/2}$ of the three single-base propellants

表5 不同温度下水合肼在单基发射药中的扩散系数

Table 5 Diffusion coefficients of hydrazine hydrate in the single-base propellants at different temperatures

type	T / °C	$D \times 10^{-13} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
seven-holes single-base propellant	80	3.190
	70	3.811
one-hole single-base propellant	75	6.641
	80	10.226
non-hole single-base propellant	70	3.715
	75	5.063
	80	4.200

Note: D is the diffusion coefficient, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

值的平均值 1.193、0.853 和 0.736, 带入到 Avrami 方程式(2)中, 则可得到七孔、单孔和无孔单基发射药分子裁剪过反应过程的 Avrami 方程:

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^{1.193} \quad (13)$$

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^{0.853} \quad (14)$$

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^{0.736} \quad (15)$$

为了获得七孔、单孔和无孔单基发射药分子裁剪反应过程的速率常数, 将不同工艺条件下 3 种单基发

射药的脱硝率 α 分别带入 Avrami 方程式(13)~(15)中, 作 $-\ln(1-\alpha)-t^n$ 的线性拟合曲线, 如图 6 所示。从图 6 可以看出, 不同温度下 3 种单基发射药 $-\ln(1-\alpha)$ 与 t^n 有较高的线性相关性, 表明在 70~80 °C 范围内, 3 种单基发射药的分子裁剪反应过程满足 Avrami 方程。此外, 图 6 中各直线的斜率即为不同温度下单基发射药分子裁剪反应过程的速率常数 k 。表 6 为不同温度下单基发射药分子裁剪反应过程的速率常数, 由表 6 可以看出, 七孔、单孔和无孔单基发射药分子裁剪反应过程的速率常数 k 均随反应温度升高而增大。

在化学反应中, 反应速率常数与温度的关系式可用 Arrhenius 公式^[26]:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (16)$$

式中, A 为指前因子; T 为温度, K ; E_a 为分子裁剪反应过程的表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, 数值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

将求得的反应速率常数 k 带入到 Arrhenius 公式(16)中, 作 $\ln k - 1000/T$ 的拟合曲线, 即可获得 Arrhenius 公

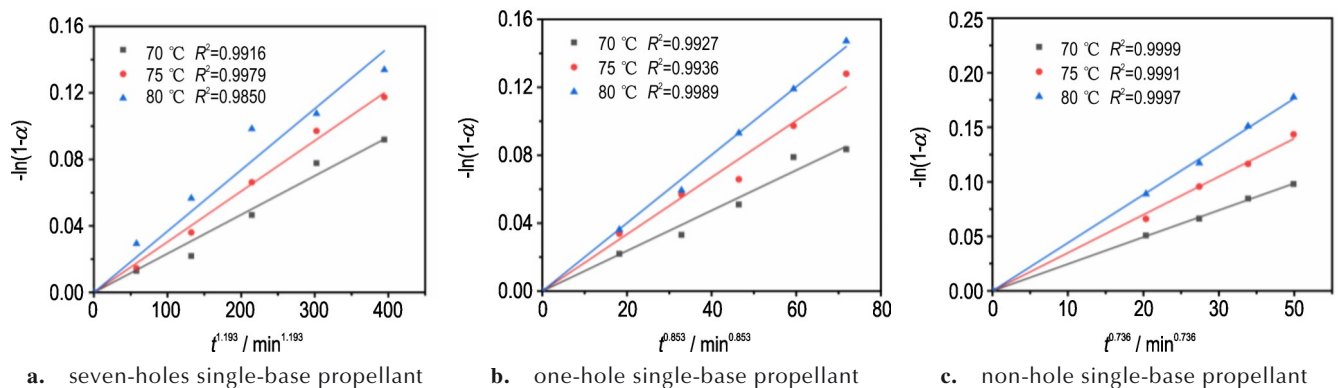


图6 $-\ln(1-\alpha)-t^n$ 的拟合曲线

Fig.6 Fitting curves of $-\ln(1-\alpha)-t^n$

表6 不同温度下3种单基发射药分子裁剪反应过程的反应速率常数

Table 6 Reaction rate constants of the molecular tailoring reaction process of three single-base propellants at different temperatures

type	T / °C	k / min ⁻¹
seven-holes single-base propellant	70	2.34×10 ⁻⁴
	75	3.04×10 ⁻⁴
	80	3.68×10 ⁻⁴
one-hole single-base propellant	70	1.19×10 ⁻³
	75	1.67×10 ⁻³
	80	2.01×10 ⁻³
non-hole single-base propellant	70	3.49×10 ⁻³
	75	4.41×10 ⁻³
	80	5.10×10 ⁻³

Note: k is reaction rate constant, min⁻¹.

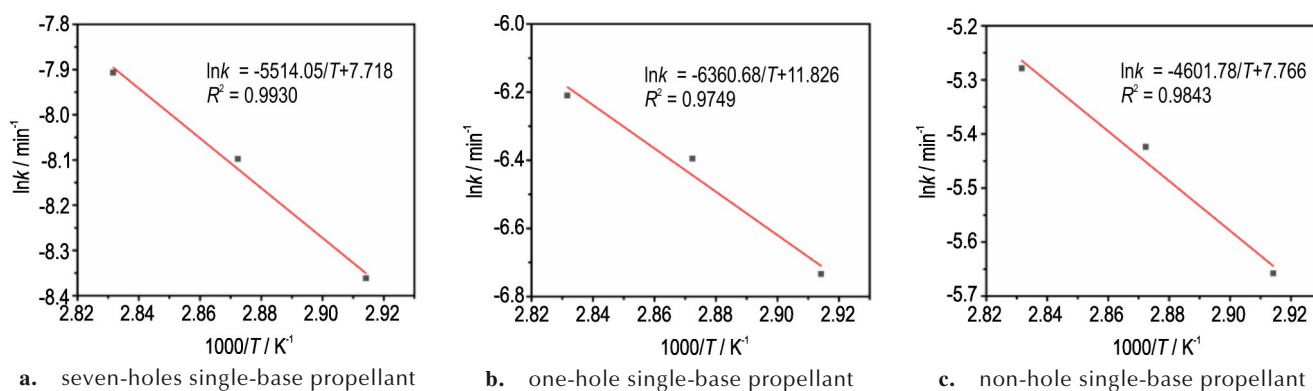


图7 3种单基发射药在不同温度下的Arrhenius拟合曲线

Fig.7 Arrhenius curves of three single-base propellants at different temperatures

4 结论

研究以3种不同的圆柱粒状单基发射药为研究对象,进行表层硝酸酯基分子裁剪反应,制备出3种梯度硝基单基发射药。借助Avrami模型,探究了药型对单基发射药表层硝酸酯基分子裁剪反应过程动力学的影响,得出了以下结论:

1)在相同的工艺条件下,不同药型的单基发射药的反应层厚度和脱硝率不同,其中比表面积最大的无孔单基发射药具有最大的反应层厚度和脱硝率。对于七孔和单孔单基发射药,孔道的反应层厚度均大于发射药粒表层的反应层厚度。

2)Avrami模型适用于描述3种不同药型的单基发射药表层硝酸酯基分子裁剪反应过程,根据3种单基发射药的Avrami指数n值可以得出,在70~80℃温度范围内,单孔单基发射药与无孔单基发射药的分子

式中的表观活化能 E_a 。图7为七孔、单孔和无孔单基发射药的Arrhenius拟合曲线。由图7可知,3种单基发射药的 $\ln k-1000/T$ 的拟合曲线有较高的相关性,且七孔、单孔和无孔单基发射药分子裁剪反应过程的表观活化能分别为45.84、52.88和38.26 kJ·mol⁻¹。由文献[27]可知,单基发射药的特性(如直径、孔隙度)以及尺寸等对分子裁剪反应过程动力学有显著影响。比表面积大的单基药与水合肼分子反应接触量越大,分子裁剪反应过程就越容易,表观活化能就越小。在反应温度为70~80℃范围内,无孔单基发射药分子裁剪反应过程的表观活化能最小,这是由于无孔单基发射药具有最大的比表面积,使得其与水合肼溶液进行分子裁剪反应过程时有更多的接触量,表观活化能降低。

裁剪反应过程受内扩散和界面化学反应共同控制;而七孔单基发射药的分子裁剪反应过程在70~75℃受界面化学反应过程控制,在80℃时受内扩散和界面化学反应共同控制;

3)根据Fick第一定律,借助不同工艺条件下单基发射药的反应层厚度计算得到不同温度下水合肼在3种单基发射药中的扩散系数,且扩散系数均随反应温度的增大而增大。

4)根据Arrhenius公式获得在70~80℃温度范围内七孔、单孔和无孔单基发射药分子裁剪反应过程的表观活化能分别为45.84、52.88和38.26 kJ·mol⁻¹,比表面积最大的无孔单基发射药具有最低的表观活化能。

参考文献:

- [1] 王泽山. 火炸药科学技术[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2002.

- WANG Ze-shan. Science and technology of explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2002.
- [2] 肖忠良. 火炸药导论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2019.
- XIAO Zhong-liang. Introductory theory of propellants and explosives[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2019.
- [3] 韩进朝. 改性单基发射药的制备及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.
- HAN Jin-chao. Preparation and properties of modified single base propellant[D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [4] 李世影, 肖忠良, 李宇, 等. 某中小口径武器用梯度硝基发射装药效应[J]. 含能材料, 2023, 31(11): 1134-1140.
- LI Shi-ying, XIAO Zhong-liang, LI Yu, et al. Study on the effect of nitro gradiently distributed propellant charge for a small and medium caliber weapon [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(11): 1134-1140.
- [5] 梁勇, 王琼林, 于慧芳, 等. 增能钝感单基药的燃烧特性[J]. 含能材料, 2007(06): 597-599.
- LIANG Yong, WANG Qiong-lin, YU Hui-fang, et al. Combustion characteristics of passive-enhancing monobasic drugs [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007(06): 597-599.
- [6] 杨丽侠, 蒋树君, 李丽, 等. 表面处理对叠氮硝胺发射药起始燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2004(01): 66-67+73.
- YANG Li-xia, JIANG Shu-jun, LI Li, et al. Effect of surface treatment on initial combustion performance of nitramine azide propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004(01): 66-67+73.
- [7] 肖忠良, 丁亚军, 李世影, 等. 发射药表层梯度硝基裁剪方法与效应[J]. 中国材料进展, 2022, 41(2): 92-97+139.
- XIAO Zhong-liang, DING Ya-jun, LI Shi-ying, et al. Gradient tailoring method and effect of nitro gradiently distributed propellant [J]. *Materials China*, 2022, 41: 92-97.
- [8] 张勇, 丁亚军, 肖忠良. 双基球扁药中的钝感剂迁移现象及其对燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(3): 220-227.
- ZHANG Yong, DING Ya-jun, XIAO Zhong-Liang. Migration phenomenon of deterrent in double-base oblate spherical propellant and its influence on combustion performance [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(3): 220-227.
- [9] LIANG H, DING Y, LI S, et al. Combustion performance of spherical propellants deterred by energetic composite deterring agents [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(20): 13024-13032.
- [10] 李世影, 丁亚军, 梁昊, 等. 梯度硝基发射药的设计原理与实现方法[J]. 兵工学报, 2020, 41(11): 2198-2205.
- LI Shi-ying, DING Ya-jun, LIANG Hao, et al. Design principle and realizable approach of nitro gradiently distributed propellant [J]. *Acta Armamentarii*, 2020, 41(11): 2198-2205.
- [11] 梁昊, 王多良, 孙倩, 等. 梯度硝基发射药制备过程安全风险分折[J]. 含能材料, 2024, 32(8): 804-810.
- LIANG Hao, WANG Duo-liang, SUN Qian, et al. Safety risk analysis of Gradiently denitrated gun propellant preparation process [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(8): 804-810.
- [12] LI S, LI Y, DING Y, et al. One-step green method to prepare progressive burning gun propellant through gradient denitration strategy [J]. *Defence Technology*, 2023, 22: 135-143.
- [13] LI S, LI Y, DING Y, et al. Reaction kinetics model of surface-denitrated spherical gun propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(2): e202200210.
- [14] LI S, TAO Z, DING Y, et al. Gradient denitration strategy eliminates phthalates associated potential hazards during gun propellant production and application [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(7): 1156-1167.
- [15] TANG S, HUANG D, HE Z. A review of autogenous shrinkage models of concrete [J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 44: 103412.
- [16] 黄通文. 镁基储氢合金吸氢动力学形核-生长-碰撞模型研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.
- HUANG Tong-wen. Study on hydrogen uptake kinetics nucleation-growth-collision model of magnesium base hydrogen storage alloy [D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [17] 邓迪, 邓春健, 刘婷婷, 等. EDTA和EDTA+CA浸出电镀污泥中铜的动力学[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(12): 23-28.
- DENG Di, DENG Chun-jian, LIU Ting-ting, et al. Kinetics of leaching copper from electroplating sludge by EDTA and EDTA+CA [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2022(12): 23-28.
- [18] 崔璠, 范红蕾, 李世影, 等. 梯度硝基单基发射药构筑过程的Avrami模型[J/OL]. 兵工学报, 1-9 [2024-11-15].
- CUI Fan, FAN Hong-lei, LI Shi-ying, et al. Avrami model of the construction process of graded nitro monobasic propellant [J/OL]. *Acta Armamentarii*: 1-9 [2024-11-15].
- [19] CUI F, FAN H L, LI S Y, et al. Kinetic model for denitration reaction process of cylindrical single-base gun propellant [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(48): 46197-46204.
- [20] 何妙妙. 衣康酸基生物基聚酰胺的合成及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- HE Miao-miao. Synthesis and properties of Itaconic acid based bio-based polyamide [D]. Beijing: Beijing University Of Chemical Technology, 2017.
- [21] OLADOJA N A. A critical review of the applicability of Avrami fractional kinetic equation in adsorption-based water treatment studies [J]. *Desalin Water Treat*, 2015, 57(34): 1-13.
- [22] 刘峻麟. 低渗煤层CO₂-ECBM过程气体吸附解吸-扩散-渗流特征及煤岩物性响应机理[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2024.
- LIU Jun-lin. Characteristics of gas adsorption, desorption, diffusion and percolation in CO₂-ECBM process of low permeability coal seam and response mechanism of coal petrophysical properties [D]. Huainan: Anhui University Of Science & Technology(aust), 2024.
- [23] 赵建华, 刘日平, 周镇华, 等. 一种测量液态金属扩散系数的新方法——固/液-液/固复合3层膜法[J]. 物理学报, 1999(03): 35-39.
- ZHAO Jian-hua, LIU Ri-ping, ZHOU Zhen-hua, et al. A new method for measuring diffusion coefficient of liquid metal - solid/liquid-liquid/solid composite three-layer film method [J]. *ActaPhysica Sinica*, 1999(03): 35-39.
- [24] BELLANTONE R A, NICOLETTOS N, PLAKOGIANNIS F M. Faster determination of membrane permeabilities without using the lag time method [J]. *International journal of pharmaceuticals*, 2002, 248(1-2): 81-92.
- [25] KÄRGER J, RUTHVEN D M. Diffusion in nanoporous materials: fundamental principles, insights and challenges [J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(5): 4027-4048.
- [26] YUAN J, LI H, DING S. Leaching kinetics of aluminum from

alkali-fused spent cathode carbon using hydrochloric acid and sodium fluoride[J]. *Processes*, 2022, 10(5): 849.

[27] 刘建华, 张家芸, 周土平. CO及CO-H₂气体还原铁氧化物反应表观活化能的评估[J]. *钢铁研究学报*, 2000(01):9-13.

LIU Jian-hua, ZHANG Jia-yun, ZHOU Tu-ping. Evaluation of apparent activation energy of CO and Co-H₂ gas reducing iron oxide reactions [J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2000 (01): 9-13.

Influence of Single-base Propellant Type on the Kinetics of Molecular Clipping Reaction Process

PENG Zhi-hua¹, WANG Xin-yu¹, GU Yu-le¹, FAN Hong-lei¹, LI Shi-ying^{2,3}, LI Chun-zhi⁴, WANG Xiao-qian⁵, XIAO Zhong-liang^{2,3}, WU Xiao-qing¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 3. Key Laboratory of Special Energy Materials, Nanjing University of Science and Technology, Ministry of Education, Nanjing 210094, China; 4. Lu Zhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646003, China; 5. Defense military office in Taiyuan area, Taiyuan 030000, China)

Abstract: In order to study the effect of shape and size on the molecular tailoring process of single-base propellant, three gradiently denitrated single-base propellants (seven-holes, one-hole and non-hole single-base propellants) were prepared by using hydrazine hydrate as denitration agent. Based on the Avrami model, the kinetics of the molecular tailoring process of different shapes of single-base gun propellants has been investigated. The results showed that the Avrami model could be used to describe the molecular tailoring process of three single-base propellants. The Avrami index n of seven-holes propellant was greater than 1 when the reaction temperature was in the range of 70–75 °C, which was controlled by the chemical reaction process. When the temperature was in the range of 75–80 °C, $n < 1$, it was controlled by a combination of internal diffusion and chemical reaction. The Avrami index $n < 1$ for one-hole and non-hole single-base propellants, and the molecular tailoring process was controlled by a combination of internal diffusion and chemical reaction. According to Fick's law, the diffusion coefficient D of one-hole single-base propellants was $3.8 \times 10^{-13} \sim 10.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, and that of non-hole single-base propellants was $3.7 \times 10^{-13} \sim 5.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Using the Arrhenius equation, the apparent activation energies of the seven-holes, single-hole and non-hole single-base propellants were calculated to be 45.84, 52.88 and 38.26 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The study of the kinetics of molecular tailoring reaction for different shapes of single-base propellants can provide theoretical guidance for the controllable preparation of gradiently denitrated single-base propellants.

Key words: gradiently denitrated single-base propellant; different shapes; molecular tailoring; reaction kinetics; Avrami model

CLC number: TJ55;TQ562+.21

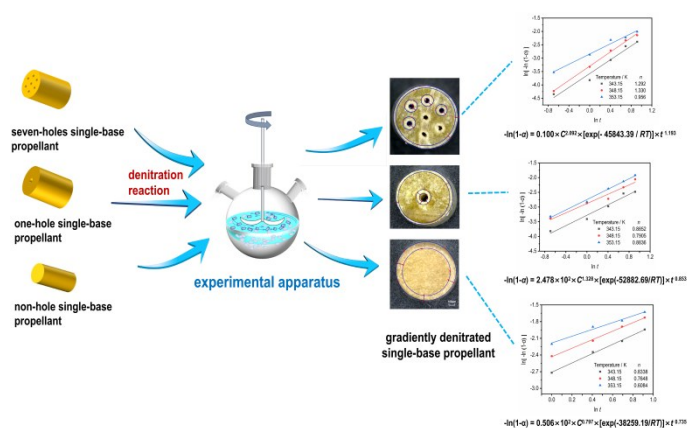
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024183

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22205111)

(责编:姜梅)

图文摘要:



Based on the Avrami model, the kinetic process of molecular shear reaction of three different shapes of single-base propellants (seven-holes, one-hole and non-hole single-base propellant) was studied.