

微气孔球扁药通孔结构的制备

郭长平¹, 李文祥², 蔺向阳¹, 潘仁明¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 采用改变药型、以不同盐溶液为内水相、化学发泡法 3 种方法制备微气孔球扁药。利用测量堆积密度和扫描电镜观察药粒剖面结构等手段表征孔隙率和孔结构。结果表明, 将球状药改型为球扁状药, 药粒中大孔和小孔均为通孔结构。当内水相盐浓度高于 0.20 g/cm^3 时, 药粒中大孔和小孔均由闭孔结构向通孔结构转变。采用化学发泡法制备微气孔球扁药, 小孔均为闭孔结构, 不同驱溶量发泡对大孔结构有很大影响, 驱溶量为 29% 时, 发泡制备的球扁药中大孔为通孔结构。实验采用的 3 种方法均能有效控制微气孔球扁药中的通孔结构。

关键词: 材料科学; 微气孔球扁药; 通孔结构; 发射药

中图分类号: TJ55; O641

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2012)01-0069-04

Preparation of Through Hole Structure in Micro-pores Oblate Spherical Powder

GUO Chang-ping¹, LI Wen-xiang², LIN Xiang-yang¹, PAN Ren-ming¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The micro-pores oblate spherical powder (MOSP) was prepared by changing the shape of MOSP, using different concentration of salt solution as internal water phase, and chemical foaming. The porosity and hole structure of MOSP were characterized by measuring bulk density and viewing section structure by SEM. The results indicate that by changing spherical powder to oblate spherical powder, both small and big hole in MOSP become through hole structure. The structure of small and big hole changes from closed structure to through structure as the concentration of salt solution in the internal water phase is higher than 0.20 g/cm^3 . All of the small hole structure are closed in MOSP by chemical foaming, different amounts of solvent evaporated in chemical foaming has a great impact on big hole structure, most of the big hole are through structure when the solvent is evaporated 29% of total solvent. The three ways which were used in the experiment can effectively control the through structure in MOSP.

Key words: material science; micro-pores oblate spherical powder; through hole structure; gun propellant

引 言

微气孔球扁药是粒径在 3 mm 以下、表面和内部均具有微孔结构的球形或球扁状发射药, 其微气孔结构强化了燃烧时的传热、传质条件并且变相地降低了弧厚, 极大地增加了比表面积, 从而能实现快速燃烧以满足在短身管武器中的应用^[1-2]。开孔形式与燃烧性能有着密切联系, 因此, 研究对球扁药孔结构的控制具有重要意义。殷继刚^[3]等人以球扁药内容法为基础, 开发了“一步法”成型

工艺。关于通孔结构的材料制备方法, 国内外许多学者有过研究, Zhang 等^[4]采用高内相乳液成功制备了相互贯通的聚合物大孔材料; Williams 等^[5]研究发现, 表面活性剂对油的比例提高有利于获得相互贯通的多孔结构; Cameron^[6]通过加入惰性油溶剂作为致孔剂, 在高分子材料孔壁上产生二级孔结构, 形成分层次的相互贯通的孔结构。本实验以“一步法”成型工艺中成孔机理和多孔材料通孔结构制备方法为基础, 研究具有通孔结构的球扁药制备方法。

收稿日期: 2011-08-22; 修回日期: 2011-10-24

基金项目: 国防科技工业基础产品创新计划

作者简介: 郭长平(1982-), 男, 博士研究生, 从事含能材料研究。

通讯作者: 潘仁明(1963-), 男, 研究员, 从事含能材料研究。

1 实 验

1.1 材料与仪器

D 级硝化棉, 泸州北方化学工业有限公司; 乙酸乙酯, 工业纯, 南京化学厂; 硝酸钾、硫酸、碳酸氢铵、明胶均为市售分析纯。

三口烧瓶、水浴锅、搅拌器均为改装产品; 扫描电镜, JEOL JSM-6380LV, 日本电子株式会社。

1.2 实验方法

在合适温度下将硝化棉溶于乙酸乙酯制成高黏度溶液; 加入适量水(作悬浮介质), 搅拌, 将硝化棉溶液分散成液滴, 因表面张力作用和搅拌作用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, 再加入适量无机盐用渗透压除去黏流态球扁药中的部分水分以提高小粒药的密实性, 缓慢升温驱除溶剂使乳滴由黏流态向玻璃态转化成型, 再经洗涤、过滤、干燥, 得到成品。当脱水不充分时, 球扁药中就会留下孔洞。为了制备通孔结构的球扁药, 在制备过程中应让水尽可能多的进入到黏流态球形药体中, 因此本实验制备工艺和以往制备微气孔球扁药方法^[3]相比有所不同。

具体实验步骤: (1) 溶解: 将 100 g 硝化棉溶于 350 mL 乙酸乙酯中, 恒温搅拌一段时间后加入适量水或水溶液, 继续溶解; (2) 成球: 加入 800 mL 水作为分散相, 搅拌作用促使硝化棉溶液分散为小液滴, 再加入适量明胶作为表面活性剂防止分散的液滴粘结; (3) 驱溶: 适时升温驱溶; (4) 将药粒取出后清洗、烘干待用。

1.3 表征方法

剖面结构观察: 选取有代表性的药粒用刀片从中心剖开, 用扫描电镜观察其结构, 具体方法参考文献^[1]。

堆积密度测定: 将实验后的球扁药过筛, 取 1~1.18 mm 间的药粒, 按文献^[3]测量堆积密度, 密实球扁药的堆积密度为 0.95 g/cm³。

2 结果与讨论

2.1 球状药变为球扁状药对孔结构的影响

通过在黏流态下将球状药变为球扁药, 减小药滴体积, 将其内部水滴挤压, 可能使其连通而制备通孔结构球扁药。球扁药外形取决于驱溶时硝化棉乳滴的受力情况, 若合力使乳滴径向收缩, 则成

为球状; 若合力使乳滴沿短径方向收缩, 则成为扁球状。本实验通过改变溶解步骤的时长来控制药粒球形度, 分别得到球状和球扁状外形药粒。剖面扫描电镜图见图 1。

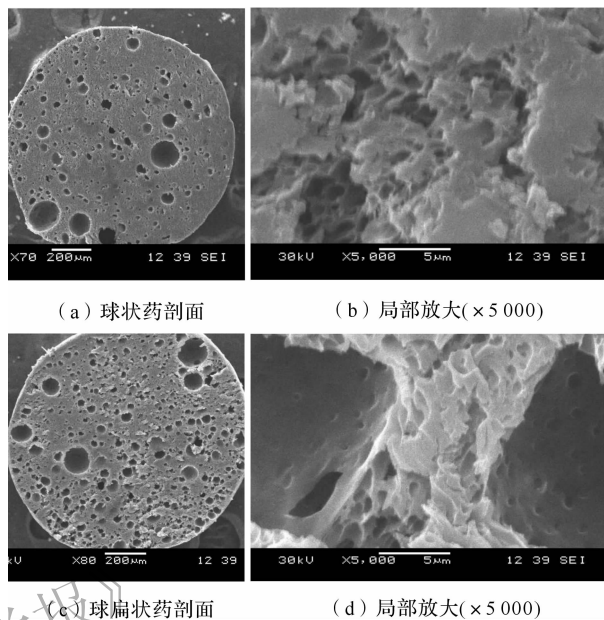


图 1 球状药和球扁状药内部孔结构电镜图

Fig. 1 Section structure of spherical and oblate spherical MOSP by SEM

球形和球扁形药粒的堆积密度分别为 0.55 g/cm³ 和 0.41 g/cm³, 远低于密实药粒堆积密度, 说明在不使用脱水剂条件下可以制备较高孔隙率的球扁药。为了便于描述, 将放大 100 倍左右的球扁药剖面图中能明显看到的孔洞称为大孔(孔径一般大于 10 μm), 放大 100 倍看不到的孔洞称为小孔(孔径一般小于 10 μm), 如图 1 所示。从整个剖面结构图来看, 球状药中大孔数量较少, 大孔之间相互间隔, 为闭孔结构, 如图 1(a) 所示; 球扁药中大孔结构与球状药相比, 数量明显增加, 孔分布也更紧密, 部分大孔间相互连通形成通孔结构, 如图 1(c) 所示。放大 5000 倍后的图显示球状药和球扁状药中含有大量小孔, 且为通孔结构, 如图 1(b) 所示、图 1(d) 所示。其原因如下: 在成球步骤后期和驱溶步骤前期, 硝化棉液滴由于表面张力作用会以黏流态球状形式存在, 球体内部含有大量的水滴, 水滴之间可能没有连通, 若在驱溶步骤中将这球形液滴逐渐转为球扁形, 使其体积减小, 而此时球体内部的水滴之间可能会相互挤压连通, 同时, 随着溶剂的驱除, 球体开始由黏流态转变为玻璃态或高弹态, 当水分蒸发后这些水滴占据的位置就转变为相应的通孔结构。

2.2 不同浓度盐水作为内水相对孔结构的影响

为了增加进入到球扁药乳滴中的水量,除了利用“包容水”成孔机理外,还利用“扩散水”成孔机理,在溶解步骤中将一定量的 KNO_3 溶液分散到硝化棉溶液中,以此来降低乳滴内部水的渗透压,让外部的水通过扩散作用大量进入到乳滴内部。通过以往的经验,内水相中盐的浓度或用量都不能过高,否则制备的球扁药药型不规则甚至会发生团聚现象导致实验失败。硝酸钾浓度分别采用 0.05、0.10、0.15 和 0.20 g/mL,用量采用 30 mL。

图 2 为不同浓度盐溶液作为内水相的球扁药剖面扫描电镜图。

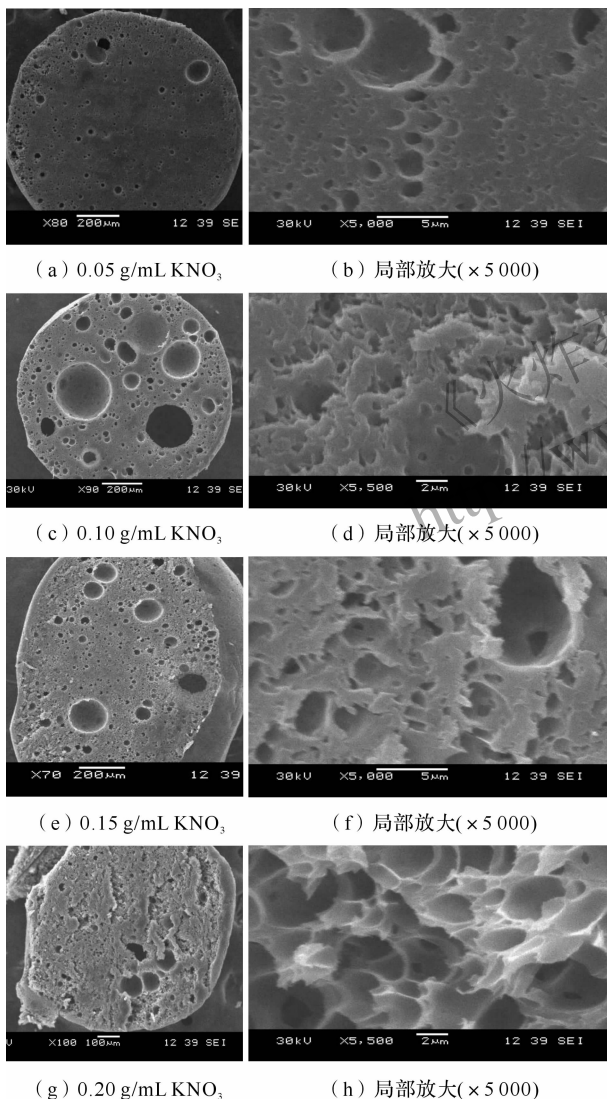


图 2 不同内水相浓度球扁药的扫描电镜图

Fig. 2 SEM photos of MOSP with different concentration of salt solution in the internal phase

图 2 表明,内水相为 0.05 g/mL 的 KNO_3 药粒大孔和小孔均为闭孔结构;内水相为 0.10 g/mL KNO_3 的药粒大孔为闭孔结构,小孔为通孔结构;内水相为 0.15 g/mL KNO_3 的药粒大孔大多数为闭孔

结构,少量为通孔结构,小孔为通孔结构;内水相为 0.20 g/mL KNO_3 的药粒大孔大部分为通孔结构,小孔也为通孔结构。说明大孔和小孔结构均随着内水相浓度的增加而由闭孔结构向通孔结构转变。其原因是由于内水相盐浓度的增加,硝化棉乳滴内部水的渗透压减小,更多的水会通过扩散作用进入乳滴内部,水、硝化棉、乙酸乙酯形成的三相体系平衡被破坏,进行液液分相,形成聚合物贫相和富相,贫相即为水滴,水滴所占据的空间最终将形成孔洞,因此水滴的数量越多就越容易形成通孔结构。

由于该工艺内水相中用盐,外水相中无脱水剂来平衡渗透压,所以工艺不太稳定,特别是盐浓度较高时,甚至无法成型。制备出的微气孔球扁药药型不好,所以对堆积密度的测定没多大意义。

2.3 不同驱溶量时发泡对孔结构的影响

为了进一步增加泡孔的数量和增大孔径从而更有可能得到通孔结构,实验采用化学发泡法来实现。在发泡制备工艺中,基体的黏度是一个很重要的因素,黏度过低,产生的气体可能会溢出基体表面或形成较大的单孔孔洞;若黏度较大则不易产生孔洞。基体为硝化棉的乙酸乙酯溶液,有效控制黏度的方法是通过调节溶剂乙酸乙酯的量,溶液中乙酸乙酯的量越多,黏度越小,反之越大。通过升温来驱除乙酸乙酯,由于实验体系较复杂,温度和被驱除的溶剂往往没有很精确的对应关系,因此通过温度来控制发泡剂发泡的物理发泡法不适用于本实验,故采用化学发泡法。内水相采用 30 mL 质量分数为 7% 的 KHCO_3 作为发泡剂,为了平衡内外水相的渗透压制备形貌较好的球扁药,外水相采用质量分数为 7% 的 Na_2SO_4 溶液代替水作为分散相,发泡时机在驱溶 50、100、150 和 200 mL 时,采用适量硫酸溶液和上述内水相 KHCO_3 溶液反应生成 CO_2 作为发泡剂。

发泡驱溶量为 50、100、150 和 200 mL 时,球扁药堆积密度为 0.29、0.28、0.41 和 0.32 g/cm^3 。不同发泡时机球扁药剖面结构如图 3 所示。

从堆积密度结果中可以看出,球扁药堆积密度随驱溶量先增大后减小。图 3 结果显示当溶剂驱除量为 50、150 和 200 mL 时大孔基本为闭孔结构;溶剂驱除量为 100 mL 时,大部分大孔为通孔结构;所有小孔结构由于有密实的孔壁均为闭孔结构。分析原因,驱溶 50 mL 时发泡,由于硝化棉乳滴黏度较小,产生的气体容易逸出乳滴或相互并聚导致通孔结构的减少;驱溶 100 mL 即为总溶剂量 29% 时,乳滴黏度有所增加,但未固化,基本为黏流态,此时

产生的气体不会大量逸出到乳滴外部,孔数量有所增加,相互之间连通;驱溶 150 mL 时发泡,乳滴开始固化,由黏流态向高弹态转变,产生气体相互连通的机会减少,通孔结构减少;驱溶 200 mL 时发泡,乳滴基本固化,产生的气体不易长大,通孔结构较少,孔径也减小。当驱溶超过 150 mL 时,在球体中易出现个别远大于其他孔径的大孔,导致孔径分布不均匀,可能是溶剂驱除量超过一定量后球扁药外层开始固化,发泡产生的气体很难排除到球体外,由于先核生长优势,一些先形成的大孔变得更大,导致大孔径孔洞出现。为了提高工艺的稳定性,在外水相中采用与内水相同浓度的盐来平衡渗透压,水无法通过渗透压扩散进入到乳滴内部,这样导致孔壁为密实结构,因此小孔为闭孔结构。

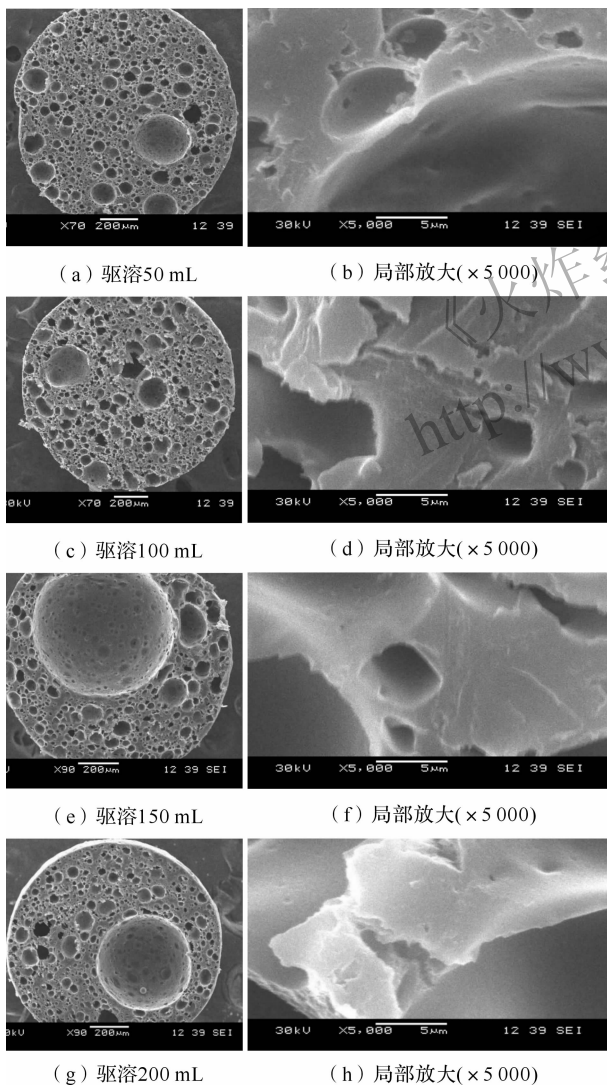


图 3 不同驱溶量时发泡球扁药剖面结构图

Fig. 3 Section structure of MOSP by different solvent evaporated

3 结 论

(1) 在无脱水剂条件下,制备的球状药中小孔具有通孔结构,大孔具有闭孔结构;球扁状药中大孔和小孔均为通孔结构。

(2) 随着内水相盐浓度的提高,小孔和大孔均由闭孔结构向通孔结构转变;内水相盐浓度为 0.20 g/cm^3 时,制备的微气孔球扁药含有通孔结构的小孔和大孔。

(3) 采用化学发泡法制备微气孔球扁药,小孔均为闭孔结构,驱溶量对大孔结构的影响很大,驱溶量为 29% 时发泡能制备大孔为通孔结构的球扁药。

参考文献:

- [1] 寇波. 分层多气孔球形药的制备、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] 蔺向阳,程向前,潘仁明,等. 微气孔球扁药的常压燃烧特性[J]. 火炸药学报,2005,28(4):68-71.
LIN Xiang-yang, CHENG Xiang-qian, PAN Ren-ming, et al. Combustion property of oblate propellant with micropores in air[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(4): 68-71.
- [3] 殷继刚. 多气孔球扁发射药结构,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.
- [4] Zhang H, Cooper A I. Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials[J]. Soft Materials, 2005, 1(2): 107-113.
- [5] Williams J M, Wroblewski D A. Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene[J]. Langmuir, 1988, 4(3): 656-662.
- [6] Cameron N R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers[J]. Polymer, 2005, 46(5): 1439-1449.