

文章编号: 1006-9941(2008)05-0606-03

## 聚乙烯醇缩丁醛包覆氯酸钾及其安全性研究

钱新明, 王鹏飞

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 为了提高氯酸钾的安全性, 采用液相分离法, 用聚乙烯醇缩丁醛对氯酸钾进行表面包覆。通过光电子能谱仪(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)对包覆效果进行了表征, 采用绝热加速度量热仪器(ARC)、撞击感度仪、摩擦感度仪对包覆前后氯酸钾的安全性进行了比较。结果表明: 聚乙烯醇缩丁醛对氯酸钾的包覆度可达到95.13%; 与未改性的比, 含改性氯酸钾的烟火药剂初始放热温度提高了36.08℃、最大压力减小了0.63 MPa·g<sup>-1</sup>, 摩擦感度降低了64%, 撞击感度降低了72%。含改性氯酸钾的烟火药剂安全性明显改善。

**关键词:** 安全技术及工程; 氯酸钾; 聚乙烯醇缩丁醛(PVB); 包覆; 烟火药剂

**中图分类号:** TJ55; TQ567.9

**文献标识码:** A

### 1 引言

我国烟花爆竹业每年的安全生产事故达到数百起, 死亡人数达到200~400人, 其中绝大部分与非法使用氯酸钾有关<sup>[1]</sup>。含氯酸钾烟火药剂在外界热、摩擦、撞击等形式的能量作用下容易发生燃烧爆炸反应。现有的研究中有用高氯酸盐、硝酸盐替代氯酸钾的, 但高氯酸钾成本高、硝酸盐吸湿严重, 替代物适应面窄, 不能完全达到氯酸钾的作用<sup>[2]</sup>; 也有通过物理的方法向配方中添加钝感剂的办法来提高安全性的, 但这种方法很难做到混合均匀, 容易造成燃速不均或断火、瞎火<sup>[3]</sup>。目前为止还很少有文献报道通过对氯酸钾改性来提高烟火药剂安全性。本实验采用液相分离的方法在氯酸钾颗粒表面包覆一层光滑、柔软的高分子有机材料聚乙烯醇缩丁醛来对它进行改性研究。

### 2 实验

#### 2.1 氯酸钾颗粒的包覆

先将氯酸钾放入盛有硅烷偶联剂的甲苯溶液的三口烧瓶中搅拌分散, 80℃下冷凝回流反应2h时后, 过滤干燥得到产品。再将该产品加入到聚乙烯醇缩丁醛的三氯甲烷溶液中, 边搅拌边向该溶液中滴加非溶剂正己醇, 等到聚乙烯醇缩丁醛完全从溶液中沉淀包覆在氯酸钾颗粒上后, 过滤干燥得到最后的产品。聚乙

烯醇缩丁醛的用量分别为氯酸钾质量的2%(1<sup>#</sup>)、4%(2<sup>#</sup>)、6%(3<sup>#</sup>)、8%(4<sup>#</sup>)、10%(5<sup>#</sup>)。

#### 2.2 表征及性能测试

采用光电子能谱仪(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)对聚乙烯醇缩丁醛的包覆效果进行表征。并把包覆后的氯酸钾与硫、铝配成烟火药剂后, 相应得到烟火药样品0<sup>#</sup>、1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>, 采用绝热加速度量热仪(ARC)、摩擦感度仪、撞击感度仪对它们的热安全性、摩擦感度、撞击感度进行了测试。

### 3 结果与分析

#### 3.1 XPS测试

用XPS对氯酸钾颗粒表面所含元素的种类和相对含量进行了测试, 根据颗粒表面元素相对含量的变化, 可以利用公式(1)来计算包覆度<sup>[4]</sup>。

$$R = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $R$  为包覆度;  $A_0$  为未包覆样品表面A原子质量百分数, %;  $A_x$  为包覆后样品表面A原子质量百分数, %。

包覆度  $R$  反映了不同条件下样品表面某原子质量百分数的变化情况, 可相对表征包覆物质在固体颗粒表面上的覆盖程度, 其值越大说明效果越好。测试结果见表1。表1结果表明4<sup>#</sup>样品包覆效果最好, 包覆度达到了95.13%。

由表1可以看出, 经过聚乙烯醇缩丁醛包覆后, 氯酸钾表面的K元素相对含量从36.95%最多减少到1.8%, 包覆效果最好的4<sup>#</sup>样品, 包覆度达到95.13%; 在相同条件下, 随聚乙烯醇缩丁醛用量的增加, 包覆效果变好; 当用量增加到一定程度时, 继续增加用量, 包覆度

收稿日期: 2007-08-07; 修回日期: 2008-07-23

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(批准号20060007017); 河南省煤矿瓦斯与火灾防治重点实验室基金资助项目(批准号HKLGF200505)

作者简介: 钱新明(1967-)男, 教授, 从事爆炸安全研究。

e-mail: Qsemon@bit.edu.cn

不再继续增加,甚至还略微有所下降。这主要是因为当聚乙烯醇缩丁醛用量较少时,不足以对氯酸钾形成完整的包覆;当用量达到能足以完整包覆氯酸钾时继续增加使用量,聚乙烯醇缩丁醛的三氯甲烷浓度过高,不利于在氯酸钾颗粒表面形成良好的湿润,不利于包覆的进行。

3.2 SEM 观察

XPS 测试效果较好的 4# 样品和未包覆氯酸钾的

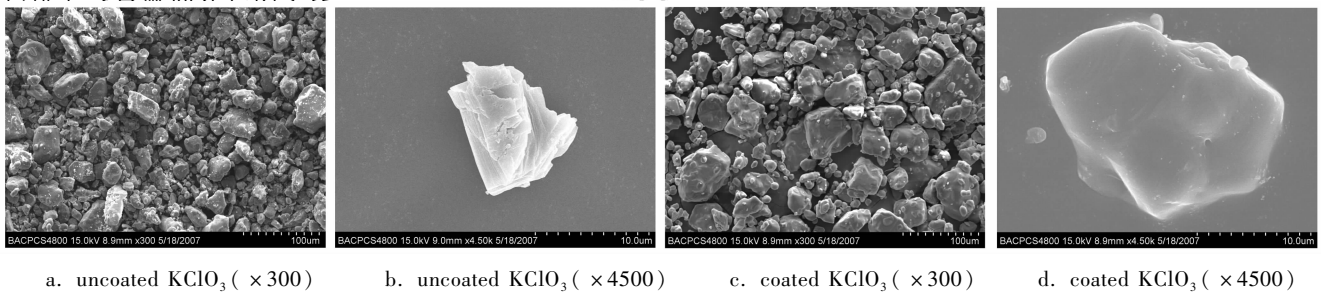


图1 氯酸钾包覆前后的 SEM 照片

Fig.1 SEM photographs of coated and uncoated potassium chlorate

从 SEM 图片可以看出,包覆后的颗粒表面更加圆润、光滑、具有光泽;由此可以推断聚乙烯醇缩丁醛能对氯酸钾形成比较完整、光滑的包覆膜。

3.3 绝热加速度量热仪 (ARC) 测试

采用加速度量热仪与常用的 DSC、TG、DTA 等方法来研究热安全性相比,不仅能得到关于热分解过程的温度数据,还能得到其压力数据,从而对所测物质的安全性有更加全面的认识。其测试原理见文献<sup>[5-7]</sup>。

实验所得温度-时间、压力-时间曲线见图2、图3。由于样品反应产生的热量不仅用于加热自身,而且还要加热样品室,因此需要按热惰性因子  $\phi$  来修正,得出反应热全部用于加热样品自身时即完全绝热条件下的热分解参数,从而可以更准确地分析和评价热安全性。热惰性因子  $\phi$  值可由式(2)计算<sup>[8]</sup>。修正后得到的热分解参数见表2。从表2可以看出,由包覆氯酸钾组成的烟火药剂,初试放热温度提高,反应产生的压力降低。效果较好的4#样品,初始放热温度提高了36.08℃、最大压力降低了0.63 MPa·g<sup>-1</sup>。原因可解释为:经过包覆后的氯酸钾因为有了一层包覆膜的存在,在一定程度上阻止了液体硫、硫碎片侵入氯酸钾晶格内部,使化学反应不会在较低的温度下就会发生。即使在较高温度下,硫碎片的侵入能力增强,有一部分硫侵入氯酸钾晶格内部,发生了放热反应,因为有了包覆膜的阻挡作用,硫和氯酸钾也不能在短时间内充分接触,从而导致反应相对缓和,激烈程度有所降低。

表1 氯酸钾包覆前后的 XPS 测试结果

Table 1 The XPS results for coated and uncoated potassium chlorate

sample	element content on the surface/%				coating rate /%
	K	Si	O	C	
0#	36.95	0	53.81	9.24	0
1#	5.97	0.53	33.38	60.12	83.84
2#	4.16	0.48	31.83	63.53	88.74
3#	2.79	0.44	31.57	65.20	92.45
4#	1.80	0.42	31.19	66.59	95.13
5#	1.91	0.42	29.01	68.66	94.83

$$\phi = \frac{M \overline{C_v} + M_b \overline{C_{v,b}}}{M \overline{C_v}} \quad (2)$$

式中,  $M$  为样品质量, g;  $M_b$  为样品室小球质量, g;  $\overline{C_v}$  为样品热容, J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>;  $\overline{C_{v,b}}$  为样本室小球热容, J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。

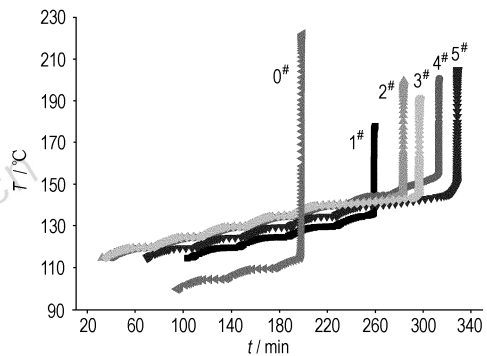


图2 ARC 实验的温度-时间曲线

Fig.2 Curves of temperature vs time by ARC

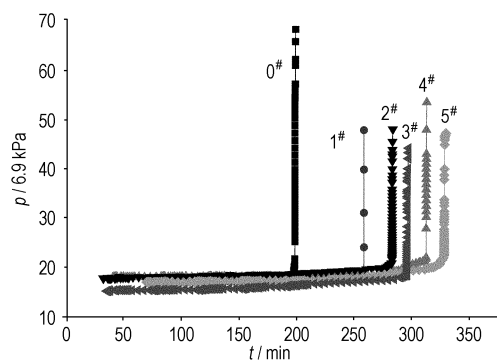


图3 ARC 实验的压力-时间曲线

Fig.3 Curves of pressure vs time by ARC

表 2  $\text{KClO}_3$  和含包覆  $\text{KClO}_3$  烟火药剂热分解特性参数  
Table 2 Thermal decomposition characteristics obtained from ARC test for the pyrotechnics with uncoated and coated  $\text{KClO}_3$

sample	0 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
$T_0/^\circ\text{C}$	112.61	131.03	137.84	137.98	148.69	138.03
$m_0/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.25	0.17	0.07	0.07	0.28	0.05
$\Delta T_{\text{ad}}/^\circ\text{C}$	178.95	71.11	99.17	107.81	82.96	85.98
$\theta_{\text{m}}/\text{min}$	1.92	4.89	56.80	65.96	14.40	70.97
$T_{\text{m}}/^\circ\text{C}$	176.46	161.63	184.76	212.45	201.22	179.81
$T_{\text{f}}/^\circ\text{C}$	291.56	202.15	237.02	245.79	231.65	224.01
$p_{\text{m},\text{s}}/\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1}$	2.91	2.04	2.12	2.01	2.28	1.92

Note:  $T_0$  is onset temperature;  $m_0$  is maximal temperature rising rate;  $\Delta T_{\text{ad}}$  is adiabatic maximal temperature rising;  $\theta_{\text{m}}$  is the time to maximal temperature rising;  $T_{\text{m}}$  is the maximal temperature rising value;  $T_{\text{f}}$  is the maximal temperature rising value at adiabatic state;  $p_{\text{m},\text{s}}$  is the maximal pressure value in bomb of per gram sample.

### 3.4 机械感度的测试

分别用 WL-1 型落锤仪<sup>[9]</sup>和 MGY-1 型摆式摩擦感度仪<sup>[10]</sup>对包覆前后的氯酸钾组成的烟火药剂的撞击感度和摩擦感度测试,结果见表 3。从表 3 看出,由包覆氯酸钾组成的烟火药剂的摩擦感度和撞击感度均降低,包覆效果较好的 4<sup>#</sup>样品,摩擦感度降低了 64%,撞击感度降低了 72%。感度降低原因可能是包覆后的氯酸钾表面更加光滑,受到外界撞击和摩擦作用时,摩擦力减小;因包覆层为有机物质,柔软有弹性,在受到外力作用时,包覆层发生塑性形变,导致应力分布均匀;以上两个方面都能从一定程度上降低热点形成的概率。

表 3 机械感度的测试结果表

Table 3 Results of mechanical sensitivity tests

sample	0 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
friction sensitivity/%	100	52	46	42	36	40
impact sensitivity/%	100	44	34	32	28	30

## 4 结 论

(1) 聚乙烯醇缩丁醛能对氯酸钾形成比较完整的

包覆,包覆度可达到 95.13%。

(2) 含改性氯酸钾的烟火药剂初始放热温度提高了 36.08  $^\circ\text{C}$ 、最大压力降低了 0.63  $\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1}$ 、摩擦感度降低了 64%、撞击感度降低了 72%,安全性有明显改善。

### 参考文献:

- [1] 汪配兰,李桂茗. 火工与烟火技术 [M]. 北京:北京理工大学出版社,1995.
- [2] 藏娜. 烟花爆竹烟火药用氯酸钾的安全性研究 [D]. 北京:北京理工大学,2006.  
ZANG Na. Safety study on potassium chlorate of pyrotechnic compound [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2006.
- [3] 张杰. 加速度量热仪在评价烟花爆竹安全性中的应用 [D]. 北京:北京理工大学,2006.  
ZHANG Jie. Evaluating safety of pyrotechnic by accelerating rate calorimeter [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2006.
- [4] 张杰,杨荣杰. 聚乙烯醇缩丁醛包覆硝酸铵的性能研究 [J]. 火炸药学报, 2001(1): 41-43.  
ZHANG Jie, YANG Rong-jie. Study on properties of coated AN with polyvinyl butyral [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2001(1): 41-43.
- [5] 朱华桥,钱新明,傅智敏. 两种硝铵炸药的绝热分解研究 [J]. 含能材料, 2003, 11(1): 46-49.  
ZHU Hua-qiao, QIAN Xing-ming, FU Zhi-min. Study on adiabatic decomposition of expanded andisdel oil explosive and expanded an-trinitrotoluene-diesel oil explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(1): 46-49.
- [6] 傅智敏. 绝热加速度量热法在反应性物质热稳定性中的应用 [D]. 北京:北京理工大学,2002.  
FU Zhi-min. Evaluating thermal stability for reactive chemical by accelerating rate calorimeter [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2002.
- [7] 冯长根,傅智敏,钱新明. 绝热方法评价热安全性的改进模型和应用 [J]. 北京理工大学学报, 2003, 23(1): 22-25.  
FENG Chang-gen, FU Zhi-min, QIAN Xing-ming. Improved models and application of adiabatic method for evaluating the stability of chemicals [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2003, 23(1): 22-25.
- [8] Town D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. *Thermochimica*, 1980, 37: 1-30.
- [9] GB10631-2004 烟花爆竹安全与质量 SN0545-1996 [S].
- [10] WJ-1871-89 火工品药剂摩擦感度测定法 [S].

## Study on the Coating of Potassium Chlorate with PVB and its Safety

QIAN Xin-ming, WANG Peng-fei

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** To improve the safety of potassium chlorate in pyrotechnics, the method of liquid phase separation was adopted to coat potassium chlorate. XPS and SEM were used to test the coating results, and ARC, impact sensitivity and friction sensitivity apparatus were used to analyze the safety properties of the coated potassium chlorate. The results show that the coating degree of potassium chlorate by using PVB can be 95.13%; compared with uncoated potassium chlorate, the initial exothermic temperature of coated potassium chlorate is increased by 36.08  $^\circ\text{C}$ , maximal pressure produced by unit mass decreased by 0.63  $\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1}$ , friction sensitivity decreased by 64%, and impact sensitivity decreased by 72% respectively.

**Key words:** safety technology; potassium chlorate; polyvinyl butyral (PVB); coat; pyrotechnics