

文章编号: 1006-9941(2012)03-0333-04

改进“一步法”制备闭孔结构微气孔球扁药

郭长平¹, 殷继刚², 袁超¹, 李生有¹, 潘仁明¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 五洲工程设计研究院, 北京 100053)

摘要:以传统球扁药工艺和微胶囊技术制备球扁药方法为基础,采用质量浓度为7%的 Na_2SO_4 溶液替代纯水作为分散介质,避免溶解在硝化棉溶液中的水易导致的药粒内部孔壁之间通孔结构的形成,用添加不同量内水相和化学发泡法两种方法来控制球扁药中闭孔结构的形成。结果表明:采用内水相用量来控制孔结构方法时,内水相用量低于30 mL时能制备孔径分布均匀、具有闭孔结构的球扁药;采用化学发泡法时,驱溶量为总溶剂量的29%时发泡能制备孔径分布较均匀、低堆积密度、具有闭孔结构的球扁药。

关键词:高分子化学;微气孔球扁药;闭孔结构;制备方法

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.015

1 引言

微气孔球扁药(MOSP)是粒径从几微米到几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,多孔结构使其在身管武器中的燃尽时间极短,确保弹丸在飞出武器前发射药燃烧完全,能有效提高武器对发射药的能量利用率和射击精度,因此是短身管武器中潜在的发射药品种^[1]。MOSP能实现快速燃烧,关键在于多气孔结构变相地降低了弧厚,极大地增加了表面积,改变了燃烧时的传热、传质条件,将平行层燃烧变为对流燃烧,因此,当孔隙率较大时多孔药燃烧稳定性不高,容易发生燃烧转爆轰导致安全隐患^[2-3]。显然,气孔的孔径、分布、数量、开孔方式等与燃烧性能有着密切联系。开展孔结构的控制方法研究,特别是开孔方式的研究对新型火药的研制、燃烧性能控制以及安全使用等均有实际意义。具有闭孔结构的MOSP能增强药体强度、提高燃烧稳定性和安全使用性等。

殷继刚等^[1]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做核制备MOSP。由于水在反应体系中有一

定的溶解度,按该工艺制备的球扁药内部的孔洞一般不是严格意义的闭孔结构,在大孔孔壁之中仍含有许多相互连接的孔结构,实际上仍为通孔结构,如图1所示。因此,采用“一步法”工艺制备MOSP,很难得到具有严格意义上的闭孔结构的药粒。国内外关于闭孔结构材料制备方法的研究较多,张小锋等^[4-6]分别研究了成型条件、原材料等对陶瓷闭孔结构的影响;石振海等^[7]研究了闭孔碳微球泡沫材料制备工艺;罗洪杰等^[8]研究了闭孔泡沫铝材料制备过程中气泡的形成与演化;Wong等^[9]以亲水泡沫为模板制备了不同开孔方式的聚偏氟乙烯(PVDF)和 Al_2O_3 多孔材料;Bhattacharya等^[10]以超临界 CO_2 为发泡剂,用双螺旋挤出成型法制备出了高熔体强度的聚丙烯发泡材料,但在MOSP中孔结构控制方面研究的文献鲜有报道。本文通过改进“一步法”工艺消除大孔孔壁中的通孔结构,拟采用两种方法来制备具有闭孔结构的MOSP。

2 实验

2.1 一步法

“一步法”制备MOSP的原理和主要过程为: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,再加入适量无机盐用渗透压除去粘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粘流态向玻璃态转化成型,再经洗涤、

收稿日期: 2011-08-25; 修回日期: 2011-10-14

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,主要从事含能材料研究。

e-mail: guochangping001@yahoo.com.cn

通讯作者: 潘仁明(1963-),男,研究员,主要从事含能材料研究。

e-mail: panrenming@sohu.com

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。南京理工大学课题组经过大量实验研究,确定了悬浮介质水是 MOSP 成孔的主要原因:由于水在溶剂乙酸乙酯中有一定的溶解度,在水中成型、驱溶时水不可避免地被保留在药粒中,当药粒烘干后这些水滴占据的空间就形成相应结构的孔洞。

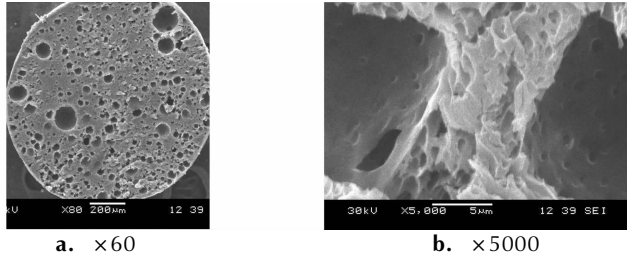


图1 “一步法”制备 MOSP 剖面孔结构电镜图

Fig.1 SEM image of section structure of MOSP by one step process

2.2 对“一步法”的改进

若用“一步法”以水为分散介质制备 MOSP,水是致孔剂,水以两种形式存在:一部分水以水滴的形式被包裹在硝化棉乳滴中,最终将导致大孔的形成;还有一部分水溶解在硝化棉乳滴中,随着溶剂的驱除这些水最终将形成大孔孔壁间相互连接的孔洞,导致闭孔结构制备方法失败。本实验将以质量浓度为 7% 的 Na_2SO_4 水溶液代替水为分散介质,以盐溶液为致孔剂,该浓度的盐溶液中水具有很低的渗透压,可以避免水溶解在硝化棉乳滴中,防止大孔壁间的小孔形成通孔结构;同时以适量质量浓度为 7% 的 KNO_3 为内水相,作为包裹在乳滴内的水滴,以形成大孔。

2.3 实验仪器和试剂

实验药品: D 级硝化棉(军用级); 乙酸乙酯(工业纯), 硝酸钾(分析纯); 硫酸(分析纯); 碳酸氢铵(分析纯); 明胶(分析纯)。

实验仪器: 三口烧瓶 水浴锅 搅拌器 扫面电镜。

2.4 实验步骤

主要实验步骤为: (1) 溶解: 将 100 g 硝化棉溶于 350 mL 乙酸乙酯中, 恒温搅拌 0.5 h 后加入一定量浓度为 7% 的 KNO_3 水溶液, 继续溶解; (2) 成球: 加入 800 mL 质量浓度为 7% 的 Na_2SO_4 水溶液作为分散相, 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凝结; (3) 驱溶: 适时升温驱溶; (4) 将药粒取出后煮洗、烘干待用。

3 实验结果与讨论

3.1 内水相用量对 MOSP 结构的影响

一般来说闭孔结构的球扁药堆积密度要比通孔结构的球扁药大, 而制备闭孔结构的球扁药目的是研究孔结构和燃烧性能的关系, 需要与相同堆积密度的通孔结构球扁药做对比, 因此需要通过一定的实验方法制备更低堆积密度的闭孔球扁药。“一步法”以包裹到球扁药乳滴中的水滴为模板制备多孔结构球扁药, 水滴的数量与粒径及成品球扁药中孔数量和孔结构有着直接联系, 因此改变进入到球扁药液滴中的水量可以控制孔数量和结构, 实验通过改变溶解步骤中加入的盐溶液用量来实现, 在此, 称该盐溶液为内水相。实验采用质量浓度为 7% 的 Na_2SO_4 溶液为内水相, 用量分别为 5, 10, 30, 50 mL。

将实验处理后的球扁药过筛, 取 16 ~ 18 目药粒, 按文献[11]测量堆积密度。堆积密度能从宏观上表征球扁药的孔隙率, 并为后面取样观察剖面结构起指导作用。该粒径的密实球扁药堆积密度为 $0.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

取有代表性孔结构的球形药用刀片从中间切开后用扫面电镜观察结构, 以 30 mL 内水相球扁药为例, 放大 60 倍后的球扁药药整体剖面结构和放大 1000 倍的局部区域如图 2 所示。

表1 不同内水相用量下 MOSP 堆积密度

Table 1 Bulk density of MOSP by different dosage of inner water phase

dosage of inner water phase/mL	5	10	30	50
bulk density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.80	0.70	0.62	0.50

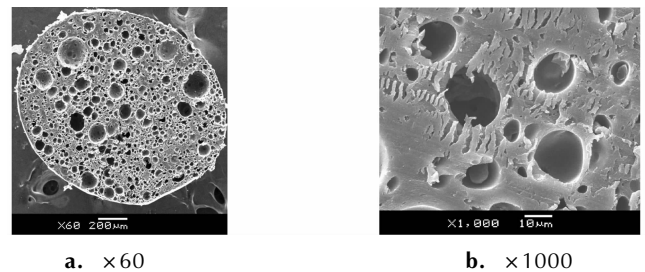


图2 30 mL 内水相球扁药剖面结构

Fig.2 Section structure of MOSP by 30 mL inner water phase

表1 堆积密度表明, 该实验方法可以制备不同孔隙率的球扁药, 并且内水相含量越高, 孔隙率越大, 堆积密度普遍高于具有通孔结构的药粒密度。为了便于说明, 按孔径大小将孔分为大孔和小孔, 放大 60 倍可以看清的孔洞称为大孔(孔径一般在 $10 \mu\text{m}$ 以上), 放大 60 倍

看不清的孔洞称为小孔(孔径一般在 $10\ \mu\text{m}$ 以下),如图 2 所示。显微剖面图表明该实验方法可以制备闭孔结构球扁药,孔随机分布在整个球体中,孔径分布范围较广,主要在零点几微米到几百微米之间。实验结果表明,当内水相用量低于 $30\ \text{mL}$ 时,球扁药中大孔、小孔均为闭孔结构;当内水相用量增加至 $50\ \text{mL}$ 时,小孔结构不变,但大孔结构由闭孔逐渐向通孔结构转变。

3.2 化学发泡对 MOSP 孔结构影响

采用盐溶液为内水相时,为了增加孔数量和孔径,一般采用增加内水相的用量,但内水相增加到一定量后很容易导致孔径分布不均匀,部分大孔孔径太大形成通孔结构。为了进一步增加泡孔的数量和增大孔径进而降低堆积密度,实验采用化学发泡法来实现。在发泡制备工艺中,基体的粘度是一个很重要的因素,粘度过低,产生的气体可能会溢出基体表面或形成较大的单孔孔洞;若粘度较大则不易产生孔洞。本实验中基体为硝化棉的乙酸乙酯溶液,有效控制粘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,粘度越小,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 $30\ \text{mL}$ 质量浓度为 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,采用质量浓度为 7% Na_2SO_4 溶液作分散相,发泡时机分别为驱溶 $50, 100, 150, 200\ \text{mL}$ 时,采用适量硫酸溶液发泡,硫酸用量分别以中和上述 KHCO_3 溶液为标准。

堆积密度测量方法同上,结果见表 2。不同驱溶量时发泡 MOSP 的剖面扫描电镜结构如图 3 所示,扫描电镜显示当溶剂驱除量为 $50, 150, 200\ \text{mL}$ 时大孔基本为闭孔结构,溶剂驱除 $100\ \text{mL}$ 时,大孔大部分为通孔结构;所有小孔结构由于有密实的孔壁均为闭孔结构。表 2 表明堆积密度随驱溶量的增加先增大再减小,但普遍低于只靠内水相来制孔的球扁药堆积密度。分析原因,驱溶 $50\ \text{mL}$ 时发泡,由于硝化棉乳滴粘度较小,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 $100\ \text{mL}$ 即为总溶剂量的 29% 时,乳滴粘度有所增加,但未固化,基本为粘流态,此时产生的气体不会大量逸出到乳滴外部,孔数量也增加,相互之间连通;驱溶 $150\ \text{mL}$ 时发泡,乳滴开始固化,由粘流态向高弹态转变,产生的气体相互连通的机会减少,通孔结构减少;驱溶 $200\ \text{mL}$ 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 $150\ \text{mL}$ 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,导致大孔径孔洞的出现。

表 2 不同驱溶量发泡 MOSP 堆积密度

Table 2 Bulk density of MOSP with different foaming time controlled by different dosage of solvent evaporated

dosage of evaporated solvent/mL	50	100	150	200
bulk density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.29	0.28	0.41	0.32

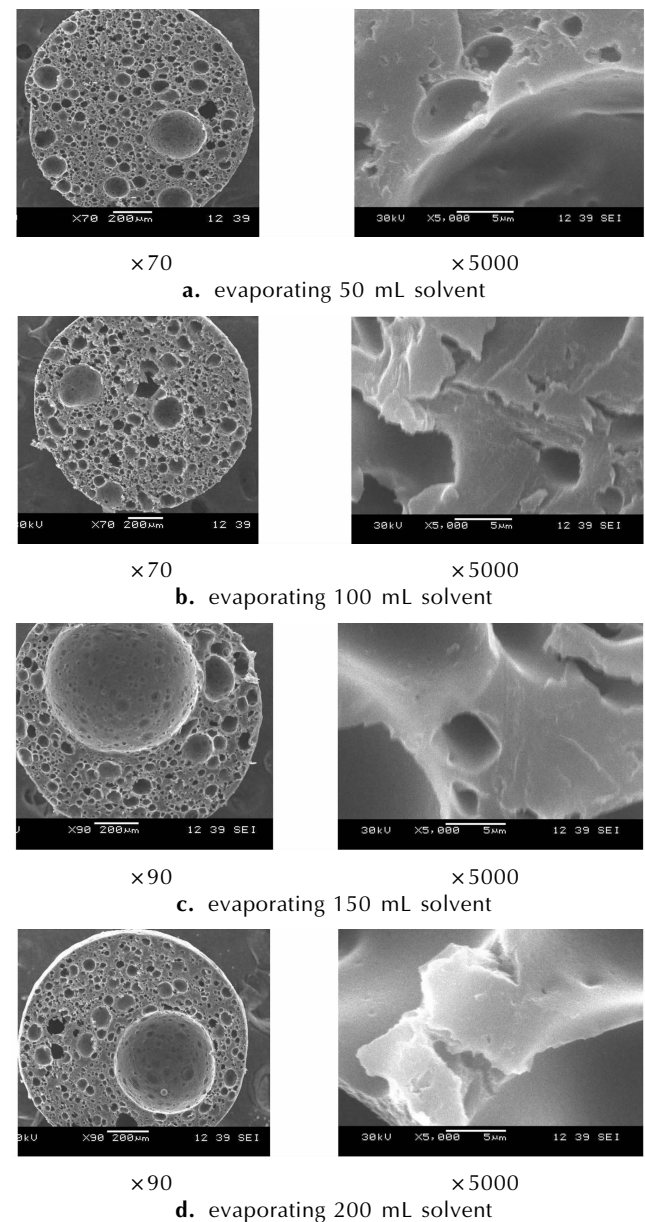


图 3 不同驱溶量时发泡 MOSP 剖面结构

Fig. 3 Section structure of MOSP with different foaming time controlled by different dosage of solvent evaporated

4 结 论

实验以质量浓度为 7% 的 Na_2SO_4 溶液替代纯水作为分散介质, 采用的两种方法所制备的 MOSP 大孔孔壁中的小孔均为闭孔结构; 大孔结构较复杂: 采用不同量内水相来制备孔结构时, 控制内水相用量在 30 mL 以内, 可以得到孔径分布较均匀、具有闭孔结构的 MOSP; 采用化学发泡法时, 驱容量为总溶剂量的 29% 时部分大孔为闭孔结构, 驱容量少于或多于该值时均可以得到闭孔结构 MOSP。

参考文献:

- [1] 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: Master Thesis of Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [2] 王伯羲. 火药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [3] 王艳宾. 多孔切口杆状发射药燃烧性能研究[D]. 南京: 南京理工大学化工学院, 2008.
WANG Yan-bin. The study on the combustion performance of rod-shaped porous propellant [D]. Nanjing: Master Thesis of Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [4] 张小锋, 刘维良, 余小曼. 中铝质闭孔泡沫陶瓷砖的制备和性能研究[J]. 中国陶瓷工业, 2010, 17(5): 18-21.
ZHANG Xiao-feng, LIU Wei-liang, SHE Xiao-man. Study on preparation and properties of the middle-alumina closed-cell foam ceramic bricks[J]. *China Ceramic Industry*, 2010, 17(5): 18-21.
- [5] 池跃章, 余爱民, 沈光银, 等. 成型压力和烧成温度对利用废渣和尾矿制备闭孔发泡陶瓷的影响[J]. 中国陶瓷, 2009(10): 69-71.
CHI Yue-zhang, YU Ai-ming, SHENG Guang-ming, et al. The influence of forming pressure and firing temperature on producing closed porosity ceramics using solid residue and tailings [J]. *China Ceramics*, 2009(10): 69-71.
- [6] 孙国梁, 石纪军, 唐燕超, 等. 原料和制备工艺对闭孔石英泡沫陶瓷性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(A01): 463-466.
SUN Guo-liang, SHI Ji-jun, TANG Yan-chao, et al. Effect of materials and fabrication processes on properties of closed pore ceramic foam of silica [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(A01): 463-466.
- [7] 石振海, 李克智, 李贺军, 等. 闭孔碳微球泡沫材料制备工艺与性能研究[J]. 功能材料, 2005, 36(12): 1944-1946.
SHI Zhen-hai, LI Ke-zhi, LI He-jun, et al. Study on preparation of closed-celled microspheric carbon foams [J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(12): 1944-1946.
- [8] 罗洪杰, 姚广春, 张晓明, 等. 闭孔泡沫铝材料制备过程中气泡的形成与演化[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(8): 1377-1381.
LUO Hong-jie, YAO Guang-chun, ZHANG Xiao-ming, et al. Formation and evolution of bubble in fabricating closed-cell aluminum foam [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(8): 1377-1381.
- [9] Wong J C H, Tervoort E, Busato S, et al. Controlling phase distributions in macroporous composite materials through particle-stabilized foams [J]. *Langmuir*, 2011, 27(7): 3254-3260.
- [10] Bhattacharya S, Gupta R K, Jollands M, et al. Foaming behavior of high-melt strength polypropylene/clay nanocomposites [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2009, 49(10): 2070-2084.
- [11] 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: Master Thesis of Nanjing University of Science and Technology, 2007.

Preparation of Micro-pores Oblate Spherical Powder with Closed-pore Structure by Improvement of One Step Process

GUO Chang-ping¹, YIN Ji-gang², YUAN Chao¹, LI Sheng-you¹, PAN Ren-ming¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Wuzhou Engineering Design Institute, Beijing 100053, China)

Abstract: A new process of fabricating micro-pores oblate spherical powder (MOSP) with closed-pore structure was put forward, which is based on the traditional ball propellant process and the way of making the micro-capsule. 7% sodium sulfate solution is used as a dispersion medium for making MOSP instead of water. This method can effectively avoid the hole connection structure between pore walls in MOSP caused by water which is dissolved in nitrocellulose solution. Both changing the dosage of inner water phase and chemical foaming are used to prepare MOSP with closed-pore structure. The results indicate that: MOSP with uniform pore and closed-pore structure can be prepared when the amount of the inner water phase is less than 30 mL; MOSP with uniform pore, closed-pore structure and low bulk density can be prepared when 29% of solvent is evaporated.

Key words: polymer chemistry; micro-pores oblate spherical powder; closed-pore structure; preparation method

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.015