

文章编号:1006-9941(2022)04-0301-08

Zr/Pb₃O₄微胶囊化的制备及其性能

韩晓丽,陈雨,祁轩,王天平,李林,易镇鑫,张琳,李燕,Haseena Saeed

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210094)

摘要: 为了提高锆/四氧化三铅(Zr/Pb₃O₄)混合药剂的混合均匀性和工艺安全性,以海藻酸钠(SA)为微胶囊黏合剂,通过液相连续流混合,在水相中利用SA与Ca²⁺交联生成海藻酸钙(CA)凝胶,制备了CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊。对CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊和传统工艺制备的NC/Zr/Pb₃O₄颗粒进行形貌、粒度、球形度、流散性以及假密度等表征,表明CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊平均粒径为517.10 μm,方差为44.21 μm,球形度为0.90,安息角为27.44°,粒径均一,球形度良好,流散性好。对CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊进行火焰感度、燃速、火焰长度以及感度测试,表明CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊火焰感度为65.38 mm,低于Zr/Pb₃O₄粉末的81.83 mm,火焰感度有所下降;CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊燃速偏差为6.86,远低于Zr/Pb₃O₄粉末的燃速偏差12.04,燃烧一致性好;CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊的火焰长度比Zr/Pb₃O₄火焰长17.1 mm,粒子更多;CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊的静电感度大于156.25 mJ,远大于Zr/Pb₃O₄粉末的0.71 mJ,静电感度有所降低,两者撞击感度都大于100 J,摩擦感度都大于360 N。制备工艺在水相中进行,安全性高且方法具有普适性,适用于多种火工药剂。

关键词: 锆/四氧化三铅(Zr/Pb₃O₄);海藻酸钙(CA);微胶囊;均匀性;工艺安全性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021284

1 引言

点火药是指在一定的外部初始脉冲作用下能发生爆燃,产生高温气体、热残渣并伴有大量热量,从而点燃起爆药或烟火药的物质^[1]。点火药接受外界刺激可点燃下一级装药或实现某些特定的功能,如点火、传火、延期、产气、作动、爆燃转爆轰(DDT)等。点火药多为混合物,按照可燃剂的种类可分为硼系点火药、硅系点火药、锆系点火药以及其他点火药^[2]。使用黏合剂进行造粒,可以改善点火药的敏感性并提高其成分的稳定性^[3]。目前,点火药的造粒方法有内溶法、外溶法、球扁化法等^[4]。这几种方法工艺繁琐,且影响因素较多,在胶化成球阶段要考虑水药比、溶剂比、温度、搅

拌速度等;在对球形药的密度控制阶段要考虑脱水剂、脱水时间、温度以及搅拌速度等影响因素;由于使用的是有机溶剂,所以驱溶阶段费时且对环境不友好^[4]。另外,工业化的点火药造粒基本都是用切割盘或者挤出造粒的方法^[5-7],剪切过程中伴随极大的摩擦力,经常会造成安全事故。造粒前基本采用干混法进行混药,操作安全性低、易产生粉尘、组分间密度的差异易导致其混合不均匀^[8]。

锆/四氧化三铅(Zr/Pb₃O₄)是一种应用广泛的点火药,但是锆粉本身静电感度比较高,干燥处理安全性低;传统的耐水药采用硝化棉(NC)进行造粒,而NC本身热安定性差,导致生产过程中操作安全性低。基于以上考虑,本研究采用实验室自制的微胶囊造粒仪,通过液相连续流混合,在水相中利用SA与Ca²⁺交联生成海藻酸钙(CA)凝胶对Zr/Pb₃O₄进行包覆造粒制备CA/Zr/Pb₃O₄点火药微胶囊,对Zr/Pb₃O₄粉末、CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊的性能进行了分析表征,同时与传统工艺得到的点火药NC/Zr/Pb₃O₄进行了一些物理性能对比,这些工作可为解决当前点火药存在的均匀性、流散性、工艺一致性以及点火一致性差等问题提供参考。

收稿日期:2021-10-26;修回日期:2021-12-26

网络出版日期:2022-03-07

基金项目:国家自然科学基金资助(22075144)

作者简介:韩晓丽(1996-),女,硕士,主要从事火工药剂制备及造粒技术研究。e-mail:1628581792@qq.com

通信联系人:张琳(1976-),女,研究员,主要从事共结晶技术和微纳含能材料应用。e-mail:zhang@mail.njust.edu.cn

引用本文:韩晓丽,陈雨,祁轩,等. Zr/Pb₃O₄微胶囊化的制备及其性能[J]. 含能材料,2022,30(4):301-308.

HAN Xiao-li, CHEN Yu, QI Xuan, et al. Preparation of Zr/Pb₃O₄ Microencapsulation and Its Property[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022,30(4):301-308.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

四氧化三铅(Pb_3O_4),分析纯,60 μm ,上海精化科技研究所;锆粉(Zr),分析纯,5 μm ,株洲润峰新材料有限公司;海藻酸钠(sodium alginate, Sigma-Aldrich)、氯化钙(CaCl_2)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

微胶囊仪:实验室自制;数字式三维视频显微镜:KH-7700 Hirox;热重分析-差示扫描量热仪(TG-DSC):STA 449C 德国耐驰有限公司;高速摄影仪:UX50 日本 Photron;BAM 撞击感度仪:BFH 12 爱迪赛恩有限公司;BAM 摩擦感度仪:FSKM 10 爱迪赛恩有限公司;高功率数控超声波清洗器:KQ-200KDE 昆山市超声仪器有限公司;电子天平:PWN124ZH/E 奥豪斯仪器(常州)有限公司;智能恒温定时磁力搅拌器:B13-3 上海司乐仪器有限公司;水浴烘箱:AHX-871 南京理工大学机电总厂;电热鼓风干燥箱:WG 71 天津市泰斯特仪器有限公司。

2.2 实验过程

(1) $\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 粉末的混合

Pb_3O_4 在使用前先放置水浴烘箱中 24 h,烘箱温度设置为 50 $^\circ\text{C}$,然后过 250 目筛。Zr 在使用前要先抽滤,之后放置水浴烘箱中 24 h,烘箱温度设置为 50 $^\circ\text{C}$ 。 Pb_3O_4 处理好后,先过 250 目筛,之后与 Zr 进行混合。具体过程:将 Zr 和 Pb_3O_4 按一定的比例进行混合,先手混一遍,再过 3 遍以上 150 目筛,用防静电袋封装,每次混药不超过 10 g。

(2) $\text{CA}/\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 微胶囊的制备

$\text{CA}/\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 微胶囊制备过程如图 1 所示。

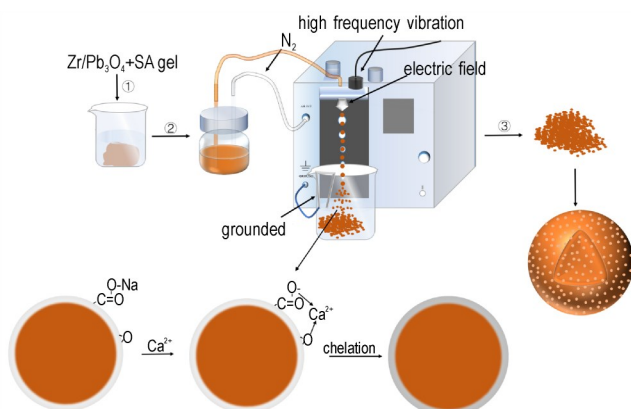


图1 $\text{CA}/\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 微胶囊制备过程

Fig.1 Preparation process of $\text{CA}/\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ microcapsules

具体步骤为:① 配置一定浓度的 SA 胶溶液,将 SA 胶与 $\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 均匀混合,玻璃棒搅拌后超声 10 min;② 设置仪器参数,包括电压、震动频率和气压的调节;③ 利用 N_2 将配置好的料液压入仪器,仪器利用电场和震动将料液均匀分散,并滴入 CaCl_2 溶液中,SA 与 Ca^{2+} 发生自聚合作用形成凝胶,对 $\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 进行包覆形成 $\text{CA}/\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 微胶囊;④ 将微胶囊颗粒抽滤、洗涤、烘干即可。

(3) $\text{NC}/\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 传统工艺的制备:将制备好的 $\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 粉末与 1% 的 NC 胶均匀混合,在机械搅拌的条件下,缓慢倒入去离子水中,实验结束后将其抽滤、洗涤、烘干,过筛。

(4) 表征和性能测试

密闭爆发器实验:参照国军标 GJB736.16A-2019 点火压力-时间曲线测定,容量为 25 mL,药量为 (300 ± 2) mg,点火头电阻为 1.5 Ω 。

药剂形貌、粒度和球形度的表征:视频三维电子显微镜。

流散性:参照国军标 GJB5891.4-2006 安息角法。

假密度:参照国军标 GJB1047.10-1990 假密度的测定。

TG-DSC 分析:热重分析-差示扫描量热仪,试样皿为氧化铝坩埚,CA 样品质量为 (5 ± 0.2) mg, $\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 粉末及 $\text{CA}/\text{Zr}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ 微胶囊样品质量为 (1 ± 0.1) mg,气氛为流动氩气,温度范围为室温至 1000 $^\circ\text{C}$,升温速率 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

火焰感度:参照国军标 GJB5891.25-2006 火焰感度试验。采用 Neyer's D-最优化法^[9]进行点火药的点火感度实验,每组实验 15 发。每发样品量为 (20 ± 0.2) mg,压力为 60 MPa。将试样孟放置于玻璃导管下方 10 mm 处,用长度为 (100 ± 2) mm 左右的导火索在一定高度处点燃,步长取 2 mm。

燃速和火焰长度:高速摄影设备记录药剂的激光点火燃烧图像。

静电感度:参照国军标 GJB5891.27-2006 静电火花感度试验,测试条件:电容为 500 pF,不串联电阻,电极间间隙为 0.12 mm,气泵压力为 3~4 MPa,电压最高 25 kV。利用 Neyer's D-最优化法计算得到 50% 发火电压,按 $E=0.5CU^2$ 计算静电感度。

撞击感度: BAM 撞击感度仪测试药剂撞击感度,药量 (20 ± 0.2) mg,落锤质量 10 kg,高度 100 cm,试验 15 发。

摩擦感度: BAM 摩擦感度仪测试药剂摩擦感度,

药量(20±0.2) mg, 试验 15 发。

3 结果与讨论

3.1 最佳配比的确定

为了探究 SA 的最佳含量, 对 Zr/Pb₃O₄ 及 SA 含量分别为 1%、2%、3%、4% 的 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊进行了密闭爆发器实验, 得到 $p-t$ 曲线及 SA 含量与最大压力 p_{\max} 的关系如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着 SA 含量的增加, 最大压力 p_{\max} 随之减小。

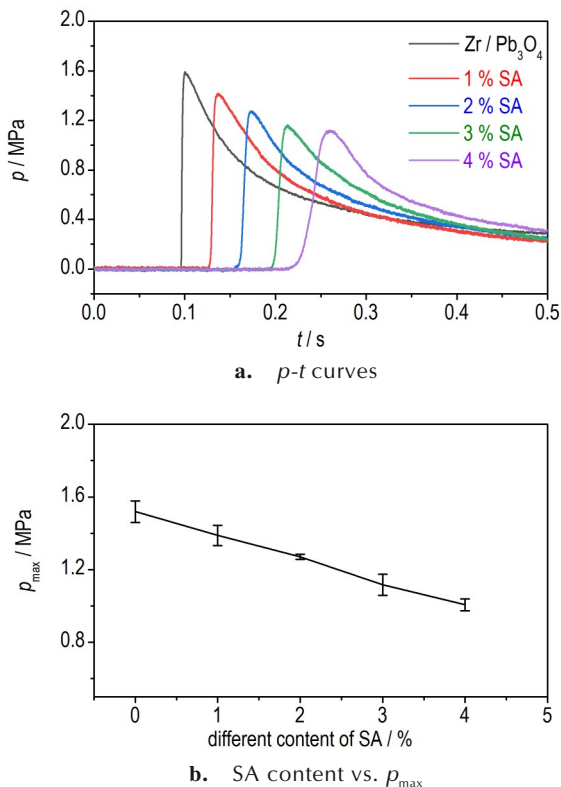


图 2 Zr/Pb₃O₄ 粉末与不同 SA 含量下的 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的密闭爆发器实验结果

Fig. 2 Closed bomb results of Zr/Pb₃O₄ powder and CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules with different SA contents

对未包覆的 Zr/Pb₃O₄ 粉末以及 SA 含量不同的 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的电容燃烧压力随时间的变化曲线进行数据处理, 得到不同 SA 含量的最大峰压、升压时间和升压速率(表 1)。从表 1 可以看出, 与未经包覆的 Zr/Pb₃O₄ 粉末对比, 在其他条件不变的情况下, 当 SA 含量为 1% 时, 其对点火药的影响最小, 最大峰压、升压时间和升压速率分别为 1.41 MPa、4.89 ms、239.61 MP·s⁻¹, 均优于其他 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊。主要原因是 SA 为非含能黏合剂, SA 的加入会导致药剂的相对含量减少, 且其具有一定的阻燃性能, 因此

SA 的加入会导致药剂的放热量减少, 故后续试验均采用 1% SA 的微胶囊作为研究对象。

表 1 Zr/Pb₃O₄ 粉末与不同 SA 含量下的 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的 $p-t$ 曲线数据处理结果

Table 1 $p-t$ curve results of Zr/Pb₃O₄ powder and CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules with different SA contents

SA content /%	maximum peak pressure/MPa	boost time /ms	pressure rate /MPa·s ⁻¹
0	1.60	2.52	557.05
1	1.41	4.89	239.61
2	1.27	8.01	123.91
3	1.18	10.01	90.26
4	1.14	25.64	41.32

3.2 微胶囊点火药的形貌及粒度表征

采用数字式三维视频显微镜对制备的 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊和 NC/Zr/Pb₃O₄ 颗粒的形貌进行了表征, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊颗粒均匀, 大小均一(图 3a) 而 NC/Zr/Pb₃O₄ 的颗粒大小则不均匀(图 3b)。

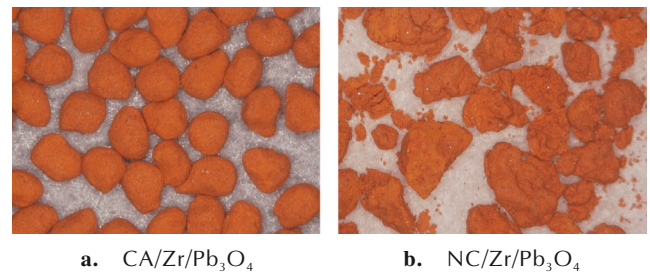


图 3 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊与 NC/Zr/Pb₃O₄ 颗粒的视频三维电子显微镜图像(50×)

Fig. 3 Video 3D electron microscope image of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules and NC/Zr/Pb₃O₄ particles at 50 times magnification

采用软件 Image J 对 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊和传统工艺制备的 NC/Zr/Pb₃O₄ 颗粒进行粒度测试^[10-11]。各随机选取 100 个颗粒进行测试, CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊和传统工艺制备的 NC/Zr/Pb₃O₄ 颗粒的粒径分布如图 4 所示。通过数据计算得到 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊平均直径 $D=517.10 \mu\text{m}$, 方差 $\sigma=44.21 \mu\text{m}$, 由此可得到 95% 的置信区间为 (508.44, 525.76), 粒度比较均匀(图 4a), 而传统工艺制备的 NC/Zr/Pb₃O₄ 分布过宽, 粒度不均。(图 4b), 其原因是微胶囊制备方法可以控制颗粒大小, 工艺一致性较好, 而传统工艺制备过程没有办法控制颗粒大小。

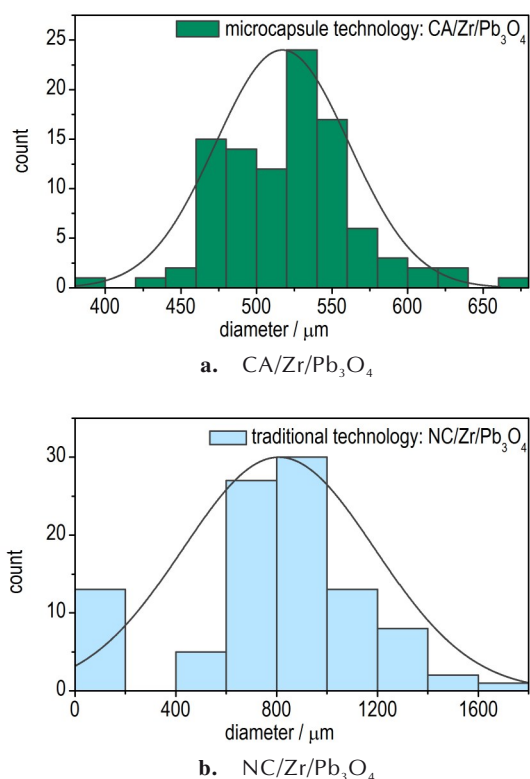


图4 CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊与NC/Zr/Pb₃O₄颗粒的粒径分布
Fig. 4 Size distribution of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules and NC/Zr/Pb₃O₄ particles

3.3 球形度表征

形状因子(shape factor)是表征颗粒形状的参数,

有九种定义方法,其中圆度(circularity)是基于二维图像分析的形状因子定义方法,可以用来表征球形度,易于测量,可同时测量多个颗粒。圆度的形状因子是表面积与体积比的二维等效值^[12-13]。其计算公式为:

$$\Phi_{\text{circularity}} = \frac{4\pi \cdot A}{P_{\text{rough}}^2} \quad (1)$$

式中, $\Phi_{\text{circularity}}$ 为圆度的投影形状因子; A 为颗粒的投影面积, cm^2 ; P_{rough} 为颗粒的全部投影周长, cm 。

采用视频三维电子显微镜得到CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊的原始图像,然后用Image J对图像进行边缘提取^[14],其过程如图5a所示。得到每个颗粒投影面积和投影轮廓的像素后,结合MATLAB软件,带入式(1)即可得到单个微胶囊颗粒的形状因子。随机选取20个CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊颗粒,得到其形状因子平均值为0.90,标准方差为0.0047,证明得到的CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊球形化良好。按同样的方法测试传统工艺制备的NC/Zr/Pb₃O₄,过程如图5b所示,得到的形状因子平均值为0.77,标准方差为0.0459,说明球形度较差。其原因是微胶囊制备方法可以通过调整仪器参数控制颗粒形状,而传统工艺制备过程没有办法控制颗粒形状。

3.4 流散性

流散性是点火药的重要物理性能之一。安息角^[15]是表征粉体力学行为和流动特性的重要参数,固体粉末在自重力的作用下,自由落成圆锥体时,其圆锥

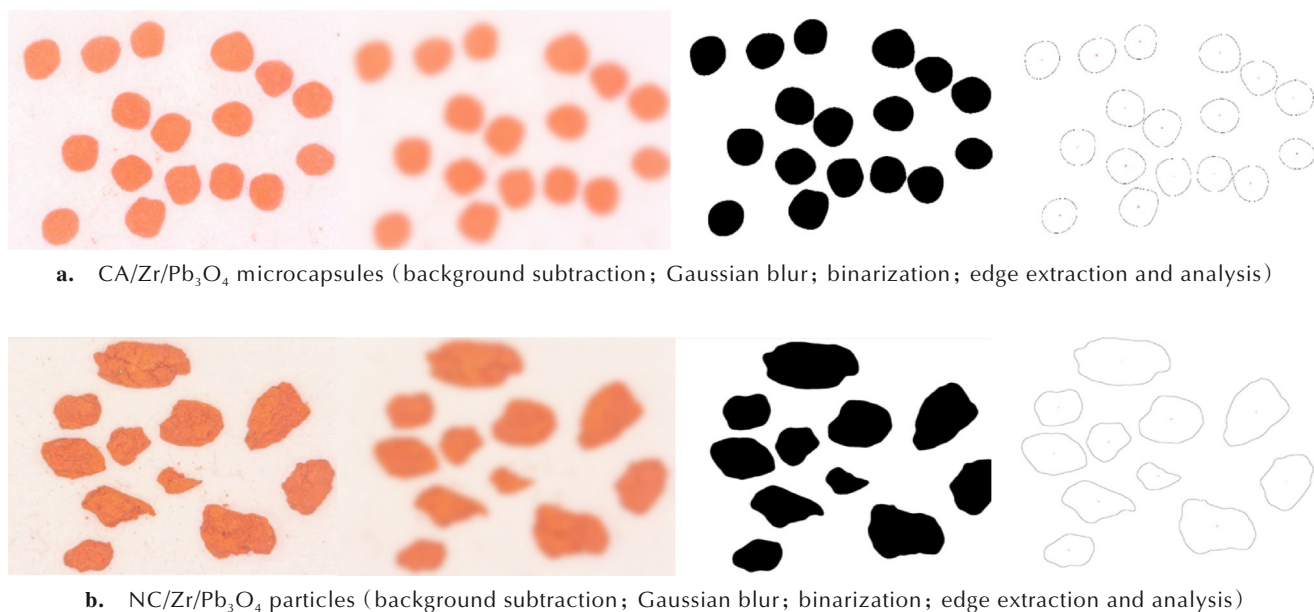


图5 CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊与NC/Zr/Pb₃O₄颗粒轮廓提取过程
Fig.5 Contour extraction process of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules and NC/Zr/Pb₃O₄ particles

的母线与平面的夹角称为安息角。药剂的安息角越大流散性就越差,反之安息角越小流散性就越好^[16]。安息角的计算公式^[16]为:

$$\theta = \arctg \frac{H}{R} \quad (2)$$

式中, θ 为安息角, $(^\circ)$; H 为圆锥体高度,cm; R 为圆锥体半径,cm。

参照 GJB5891.4-2006 的安息角法测定点火药的流散性。称取 20.0 g CA/Zr/Pb₃O₄, 倒入漏斗中, 底面放一坐标纸, 物体自由下落至坐标纸上形成一圆锥体, 用测量工具测得圆锥体的 H 和 R , 带入式 (2) 可得 CA/Zr/Pb₃O₄ 的安息角。按同样的方法测传统工艺制备的 NC/Zr/Pb₃O₄ 的安息角, 结果见表 3。由表 3 可见, CA/Zr/Pb₃O₄ 的安息角比 NC/Zr/Pb₃O₄ 的小, 说明 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的流散性高于传统造粒工艺得到的 NC/Zr/Pb₃O₄ 的流散性。

表 3 CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊与 NC/Zr/Pb₃O₄颗粒的安息角
Table 3 Repose angle of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules and NC/Zr/Pb₃O₄ particles

ignition powder	M/g	H/cm	R/cm	$\theta/(^\circ)$
CA/Zr/Pb ₃ O ₄ microcapsules	20	3.10	5.97	27.44
NC/Zr/Pb ₃ O ₄ particles	20	2.80	4.10	34.36

Note: M is the mass of the sample; H is the height of the cone; R is the radius of the cone; θ is the angle of repos.

3.5 假密度

假密度是点火药的重要物理性能之一。参照 GJB1047.10-1990 的方法测定 CA/Zr/Pb₃O₄ 和 NC/Zr/Pb₃O₄ 的假密度计算公式为:

$$\rho = \frac{m - m_0}{V} \quad (3)$$

式中, m 为接受器与试样的质量, g; m_0 为接收器质量, g; V 为接收器容积, cm³。

采用式 (3) 计算 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊和 NC/Zr/Pb₃O₄ 颗粒的假密度, 结果见表 4。由表 4 可见, CA/Zr/Pb₃O₄

表 4 CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊与 NC/Zr/Pb₃O₄颗粒的假密度
Table 4 Apparent density of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules and NC/Zr/Pb₃O₄ particles

ignition powder	m /g	m_0 /g	V /cm ³	ρ /g·cm ⁻³
CA/Zr/Pb ₃ O ₄ microcapsules	24.25	48.17	10.00	2.39
NC/Zr/Pb ₃ O ₄ particles	24.27	47.33	10.00	2.31

Note: m is the mass of the receiver and the sample; m_0 is the mass of the receiver; V is the volume of the receiver; ρ is the false density.

微胶囊的假密度略高于 NC/Zr/Pb₃O₄ 颗粒, 说明微胶囊化后药剂的假密度能有一定程度的增加。

3.6 Zr/Pb₃O₄粉末与 CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊的热性能

为了探究 Zr/Pb₃O₄ 粉末及其微胶囊的热分解反应历程, 利用热重分析-差示扫描量热仪 (Thermogravimetric Analysis-Differential Scanning Calorimeter, TG-DSC) 对 CA、Zr/Pb₃O₄ 粉末以及制备得到的 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊进行热分析测试。实验在氩气气氛下进行, 温度范围为室温~1000 °C, 升温速率为 10 K·min⁻¹, 样品量为 (5±0.2) mg, 结果如图 6 和图 7 所示。

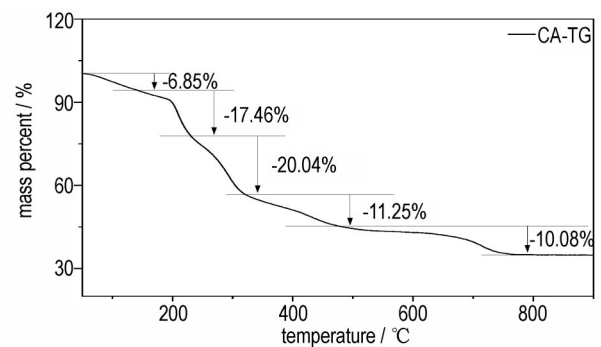


图 6 CA 的 TG 曲线

Fig.6 TG curve of CA

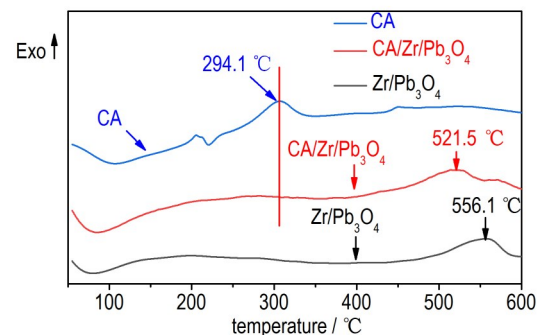


图 7 CA、CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊、Zr/Pb₃O₄粉末的 DSC 曲线对比

Fig.7 DSC curves comparisons of CA, CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules and Zr/Pb₃O₄ powder

图 6 表明, CA 的热分解反应分为 5 步进行: 第一步发生在 50~150 °C, 应为 CA 分解出 CaCO₃^[17], 对应 TG 曲线质量损失约 6.85%; 第二步发生在 170~230 °C, 对应 TG 曲线质量损失约 17.46%, 对应一吸热峰, 峰值为 203.9 °C, 为 CA 内部结合水的失去^[18]; 第三部分解发生在 230~330 °C, 对应 TG 曲线质量损失约 20.04%, 出现一个放热峰, 峰值为 294.1 °C, 是主要的热分解阶段, 该阶段发生大分子骨架的断裂, 形成稳定的中间产物, 相邻羟基以水分

子形式脱去^[19];第四阶段发生在 320~480 °C,对应 TG 曲线质量损失约 11.25%,有一小放热峰,峰值为 438.1 °C,表明中间产物进一步分解,产物部分碳化,脱羧放出 CO₂。

图 7 是 CA、CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊以及 Zr/Pb₃O₄ 粉末的 DSC 曲线对比。由图 7 可见,CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的 DSC 曲线与 Zr/Pb₃O₄ 粉末的 DSC 曲线基本重合,仅位于 556.1 °C 的主反应峰提前至 521.5 °C,这说明 CA 包覆的 Zr/Pb₃O₄ 微胶囊混合的更加均匀。观察 CA 的 DSC 曲线,可以发现在 294.1 °C 左右有个放热峰,但这个峰在 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的 DSC 曲线中并没有出现,推测原因可能是 CA 含量过低,在 CA/Zr/Pb₃O₄ 中占比过少,因此在其热分析曲线上无法体现出来。

3.7 Zr/Pb₃O₄ 粉末与 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的感度性能

静电感度、撞击感度和摩擦感度的结果见表 5。由表 5 可见,Zr/Pb₃O₄ 粉末和 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的撞击感度均大于 100 J,摩擦感度都大于 360 N,而 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的静电感度(大于 156.25 mJ)则大大降低。

火焰感度的测试结果为,CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的发火特征高度在 65.38 mm 左右,Zr/Pb₃O₄ 粉末的发火特征高度为 81.83 mm 左右,说明 CA 的加入会在一定程度上降低点火药的火焰感度。

表 5 Zr/Pb₃O₄ 粉末和 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的感度结果

Table 5 Sensitivity results of Zr/Pb₃O₄ powder and CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules

igniting powder	electrostatic sensitivity /mJ	impact sensitivity /J	critical friction /N
Zr/Pb ₃ O ₄ powder	0.71	>100	>360
CA/Zr/Pb ₃ O ₄ microcapsule	>156.25	>100	>360

3.8 Zr/Pb₃O₄ 粉末与 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的燃速及火焰长度

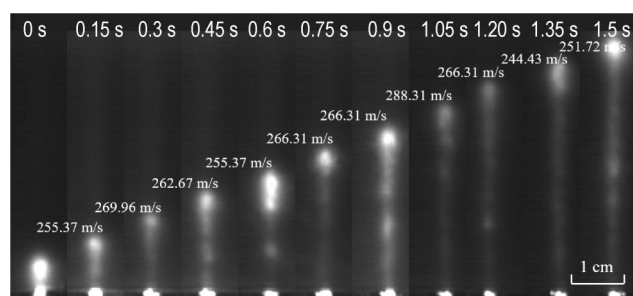
为了获得 Zr/Pb₃O₄ 粉末和 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的燃速和火焰长度,采用高速摄影设备记录各样品的激光点火燃烧图像,高速摄影拍摄速度为 5000 帧/s。将被测样品在 60 MPa 压力作用下压入半透明 PC(聚碳酸酯)管内,管内径为 2 mm、外径为 30 mm、长度为 50 mm。利用(100±2) mm 长的导火索点燃药剂,并用高速摄影相机记录下药剂的燃烧过程。表 6 给出了 Zr/Pb₃O₄ 粉末和 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的装药密度及燃

速,从表 6 可以看出,CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的装药密度低于 Zr/Pb₃O₄ 粉末,燃速也有所下降,证明黏合剂的加入会在一定程度影响点火药的燃速;图 8 为 Zr/Pb₃O₄ 粉末及 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的燃烧过程,取中段稳定燃烧部分(长度 40 mm)进行燃速计算,其中每 4 mm 计算一个平均燃速,结果如图 8 所示。计算得出 Zr/Pb₃O₄ 粉末燃速的标准偏差为 12.04,CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊燃速的标准偏差为 6.86,证明 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊一致性更好,燃速更稳定;图 9 为 Zr/Pb₃O₄ 粉末及 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的燃烧火焰图,测试得出 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的火焰长度最长为 51.7 mm,Zr/Pb₃O₄ 粉末的火焰长度最长为 34.6 mm,说明 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的火焰长度更长,粒子更多,证明微胶囊法制备的 Zr/Pb₃O₄ 反应更剧烈。

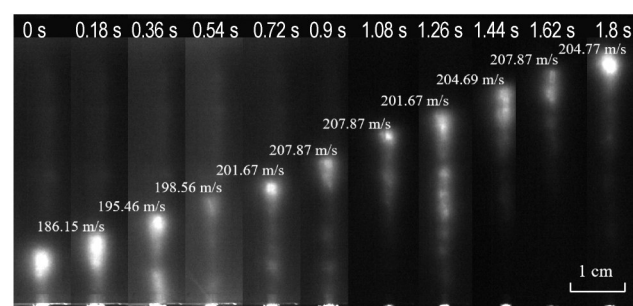
表 6 Zr/Pb₃O₄ 粉末与 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的燃速

Table 6 Burning rate of Zr/Pb₃O₄ powder and CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules

igniting powder	charge density /g·cm ⁻³	burning rate /m·s ⁻¹
Zr/Pb ₃ O ₄ powder	4.72	262.67
CA/Zr/Pb ₃ O ₄ microcapsules	4.16	201.67



a. Zr/Pb₃O₄ powder



b. CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsule

图 8 Zr/Pb₃O₄ 粉末和 CA/Zr/Pb₃O₄ 微胶囊的燃烧过程

Fig. 8 Combustion process of Zr/Pb₃O₄ powder and CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsule

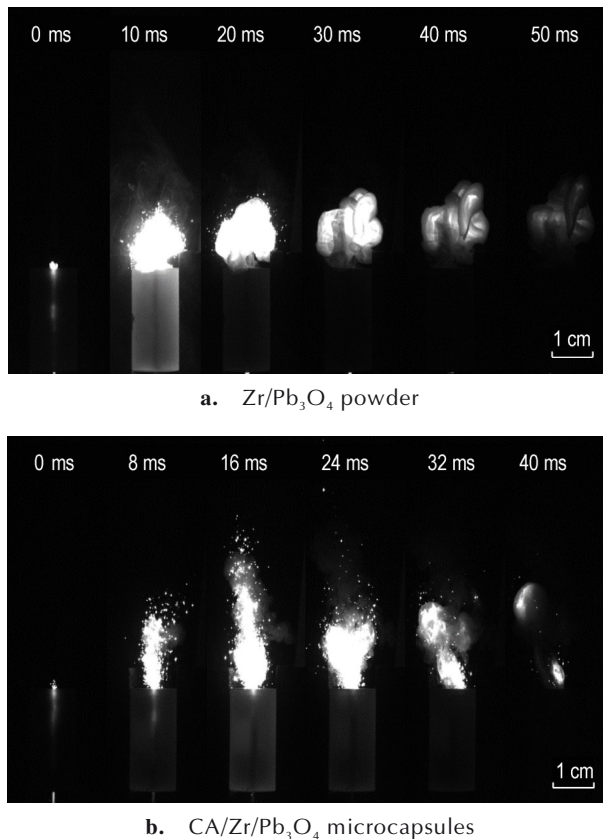


图9 Zr/Pb₃O₄粉末和CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊的火焰长度
Fig.9 Flame length of Zr/Pb₃O₄ powder and CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsule

4 结论

(1)以SA为黏合剂,通过液相连续流混合,在水相中利用SA与Ca²⁺交联生成CA凝胶的方法成功制备出CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊。该微胶囊的平均粒度为517.10 μm,方差44.21 μm,球形度为0.90,安息角为27.44°,其粒径均一,球形度良好,流散性好。

(2)CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊的撞击感度大于100 J,摩擦感度大于360 N,静电感度大于156.25 mJ,其发火特征高度65.38 mm左右,表明CA的加入会在一定程度上影响点火药的点火性能;高速摄影结果表明CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊燃速偏差为6.86,远低于Zr/Pb₃O₄粉末的燃速偏差12.04,证明CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊燃烧一致性好,燃速更稳定。CA/Zr/Pb₃O₄微胶囊的火焰长度比Zr/Pb₃O₄火焰长17.1 mm,粒子更多。

(3)本实验所采用的微胶囊制备方法通过液相连续流混合,提高了药剂混合的一致性和生产过程的安全性,为后续实现人机隔离的自动化生产奠定了基础。

参考文献:

- [1] 劳允亮. 火工药剂学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2011: 242.
LAO Yun-liang. Applied detonation physics[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2011: 242.
- [2] 朱胤. 两种铅丹硅系药头敏化剂的实验探究[J]. 淮南职业技术学院学报, 2013, 13(54): 12-14, 19.
ZHU Yin. Experimental study on two kinds of sensitizers of lead-dan and silicon-based drug heads[J]. *Journal of Huainan Vocational and Technical College*, 2013, 13(54): 12-14, 19.
- [3] Azizullah K, Malik A Q, Lodhi Z H. Effect of silicon contents on different oxidizers used in delay composition [J]. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2019, 41(5): 735-741.
- [4] 蔺向阳. 含能高分子材料球形化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 48-78.
LIN Xiang-yang. Sphericalization technology of energetic polymer materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 48-78.
- [5] 黄平, 张晓铭. 烟火药沸腾造粒工艺的安全性研究[C]//国际安全科学与技术学术研讨会. 中国辽宁沈阳, 2010, 6.
HUANG Ping, ZHANG Xiao-ming. Research on the Safety of Pyrotechnic Pellet Boiling Granulation Process [C]//International Security Science and Technology Symposium. Shenyang, Liaoning, China, 2010, 6.
- [6] 李其意. 新型多功能黑火药造粒机: CN200720065528.2 [P], 2008.
LI Qi-yi. New type multifunctional black powder granulator: CN200720065528.2[P], 2008.
- [7] 辛和平, 辛鸿智, 辛鸿章. 一种单碾刀旋转分体式烟火药自动造粒机: CN201720186021.6[P], 2018.
XIN He-ping, XIN Hong-zhi, XIN Hong-zhang. Single-mill knife rotating split type automatic pyrotechnic powder granulator: CN201720186021.6[P], 2018.
- [8] 李昊杰, 王保国, 王智. 一种高能点火药制备与性能测试[J]. 测试技术学报, 2016, 30(6): 528-533.
LI Hao-jie, WANG Bao-guo, WANG Zhi. Preparation and performance test of a high-energy ignition powder[J]. *Journal of Testing Technology*, 2016, 30(6): 528-533.
- [9] Neyer B T. A D-optimality-based sensitivity test[J]. *Technometrics*, 2012, 36(1): 61-70.
- [10] 徐栢棣, 许东, 林亲录, 等. 基于手机拍照和ImageJ软件的大米外观形状参数的测定[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(10): 109-113.
XU Wei-zhen, XU Dong, LIN Qin-lu, et al. Measurement of rice appearance shape parameters based on mobile phone photography and ImageJ software [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2019, 34(10): 109-113.
- [11] Abramoff M D, Magalhães P J, Ram S J. Image processing with ImageJ[J]. *Biophotonics International*, 2004, 11(7): 36-42.
- [12] Ouwman A M B, Bosma J C, Vonk P. Which shape factor(s) best describe granules? [J]. *Powder Technology*, 2004, 146(1-2): 66-72.
- [13] 徐瑞娟, 康彬, 黄辉, 等. HMX晶体颗粒球形度的定量表征[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 280-283.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Quantitative characterization of the sphericity of HMX crystal particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,

- 2006, 14(4): 280–283.
- [14] 宋玉丹, 容幸福, 秦志钰. 利用 Imagej 提取目标物平面图像外轮廓的方法 [J]. 中国高新技术企业, 2008 (1): 104, 114.
SONG Yu-dan, RONG Xing-fu, QIN Zhi-yu. Method of extracting the outer contour of the plane image of the target object using Imagej[J]. *China HighTech Enterprises*, 2008 (1): 104, 114.
- [15] 盛涤伦. 用安息角定量测定起爆药的流散性[J]. 火工品, 1996 (2): 47–48.
SHENG Di-lun. Quantitative determination of the dispersion of initiating explosives by the angle of repose[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1996(2): 47–48.
- [16] Müller D, Fimbinger E, Brand C. Algorithm for the determination of the angle of repose in bulk material analysis[J]. *Powder Technology*, 2021, 383: 598–605.
- [17] 沈秀红, 纪全, 张建军, 等. 海藻酸钙纤维的热裂解研究[C]//2010年中国阻燃学术会议. 青海: 西宁, 2010, 7.
SHEN Xiu-hong, JI Quan, ZHANG Jian-jun, et al. Study on Pyrolysis of Calcium Alginate Fiber[C]//2010 China Flame Retardant Academic Conference. Qinghai: Xining, 2010, 7.
- [18] Said A A, Hassan R M. Thermal decomposition of some divalent metal alginate gel compounds [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 39(3): 393–397.
- [19] 席国喜, 田圣军, 成庆堂, 等. 海藻酸钠的热分解研究[J]. 化学世界, 2000 (5): 254–258.
XI Guo-xi, TIAN Sheng-jun, CHENG Qing-tang, et al. Study on thermal decomposition of sodium alginate [J]. *Chemical World*, 2000 (5): 254–258.

Preparation of Zr/Pb₃O₄ Microencapsulation and Its Property

HAN Xiao-li, CHEN Yu, QI Xuan, WANG Tian-ping, LI Lin, YI Zhen-xin, ZHANG Lin, LI Yan, Saeed Haseena

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

Abstract: The mixing uniformity and processing safety of widely used zirconium/lead tetroxide (Zr/Pb₃O₄) composites are indispensable. In the current paper, a Zr/Pb₃O₄ microcapsule bonded with the adhesive alginate was prepared by crosslinking the liquid phase with sodium alginate (SA) and Ca²⁺ in aqueous phase to form calcium alginate (CA) gel. The morphology, particle size, sphericity, fluidity and apparent density of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules and the traditional-made NC/Zr/Pb₃O₄ controlled sample were evaluated. The average particle size, variance, sphericity and repose angle of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules is measured to 517.10 μm, 44.21 μm, 0.90, and 27.44°, respectively. The flame sensitivity, burning rate, flame length and sensitivity of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules were tested to 65.38 mm, which was lower than that of Zr/Pb₃O₄ powder (81.83 mm). Besides, the combustion rate deviation of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules and Zr/Pb₃O₄ powder is 6.86 and 12.04, respectively, implying an excellent combustion consistency. Furthermore, much more flame length of 17.1 mm and burning particles than Zr/Pb₃O₄ were obtained in of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules. In addition, a reduced the electrostatic sensitivity of CA/Zr/Pb₃O₄ microcapsules (156.25 mJ) and Zr/Pb₃O₄ powder (0.71 mJ) were realized. More importantly, the water-phase preparation carried out in the current paper may pave a high-safety and universal way for a variety of pyrotechnic agents.

Key words: zirconium/lead tetroxide (Zr/Pb₃O₄); calcium alginate (CA); microcapsules; uniformity; process safety

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021284

(责编: 王艳秀)