

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.03.002

内部孔隙率对硝化棉基烟花药燃烧性能的影响^{*}

邵 桢 吴丰成 刘大斌 王彬彬
南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 为研究内部孔隙率对硝化棉基烟花药燃烧性能的影响规律,采用捏合塑化-剪切造粒工艺以及添加致孔剂、高温水煮的处理方法,制备了疏松结构的硝化棉基烟花药样品,并对样品的内部孔隙率、表观密度、堆积密度、表观燃速和定容燃烧性能进行了研究。结果表明:添加致孔剂和高温水煮可以明显降低硝化棉基烟花药的表观密度和堆积密度,提高内部孔隙率,显著提高表观燃速,减少定容燃烧时间;当采用 30 mL 致孔剂和 100 ℃ 水煮条件时,与原样相比,内部孔隙率与表观燃速分别提高了 113.8% 和 354.9%。

[关键词] 硝化棉基烟花药;内部孔隙率;表观密度;堆积密度;燃烧性能

[分类号] TQ560.7

Effect of Internal Porosity on the Combustion Performance of Nitrocellulose-Based Fireworks

SHAO Zhen, WU Fengcheng, LIU Dabin, WANG Binbin
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to study the influence of internal porosity on the combustion performance of nitrocellulose-based fireworks, a kneading plasticization-shear granulation process, addition of porogen, and high-temperature water boiling treatment methods were used to prepare samples of nitrocellulose fireworks with a loose structure. Internal porosity, apparent density, bulk density, apparent burning rate and constant volume combustion performance of the samples were studied. The results show that the addition of porogen and high-temperature water boiling treatment can significantly reduce the apparent density and bulk density, increase the internal porosity, significantly increase the apparent burning rate, and reduce the constant volume burning time of nitrocellulose-based fireworks. Compared with the base sample, after the addition of 30 mL porogen and 100 ℃ water boiling, internal porosity and apparent burning rate of the nitrocellulose-based firework increases by 113.8% and 354.9% respectively.

[KEYWORDS] nitrocellulose-based firework; internal porosity; apparent density; bulk density; combustion performance

引言

硝化棉(NC)是一种环保烟花原材料。与传统的黑火药相比,硝化棉的燃烧热高,比容大,且燃烧产物无烟、无毒、无残渣,在环保烟花领域具有良好的应用前景。目前,硝化棉基小粒药一般采用捏合-挤出-旋切法或内、外溶法成型^[1-3],药粒结构过于密实,导致表观燃速较慢,在作为烟花发射药和开苞药使用时极易出现燃烧不完全等问题^[4]。因而,制备高燃速硝化棉基烟花药成为目前重要的研究方

向^[5]。

为提高发射药的燃速,通常向配方中引入高氯酸盐、硝酸盐、金属粉等添加剂,以优化氧平衡或增加热点^[6-8]。刘向凌^[9]向双基药中加入一定比例的高氯酸铵(AP)和铝粉,提升了燃烧热与燃速;研究发现^[10-11],向单基药中加入硝酸铵(AN),能够优化其燃烧性能。但是,加入的盐类氧化剂存在易吸湿受潮的缺点;此外,伴随盐类氧化剂和金属粉的燃烧,金属氧化物等烟尘颗粒、氯化氢(HCl)等有害气体随之产生,加入上述添加剂的方法不符合环保对烟花发射药的要求^[12]。因此,研究者们转为从药粒

^{*} 收稿日期:2021-05-11
第一作者:邵桢(1996 -),男,硕士,主要从事化学工程与技术研究。E-mail:985345583@qq.com
通信作者:王彬彬(1989 -),男,讲师,主要从事发射药配方及工艺研究。E-mail:wangbinbin331@163.com

结构入手,构建疏松多孔的结构,增加药粒的比表面积,改善烟花药的燃烧性能^[13-15]。应三九等^[16-17]研究了超临界流体发泡机理和微孔控制方法;蔺向阳等^[18-19]采用溶盐发泡法制备了微气孔球扁药;Cameron^[20]通过加入惰性油致孔剂构建层级孔结构。

为探究硝化棉基烟花药结构性能对燃烧特性的影响规律,通过一种简单制备工艺与致孔方法,制备了具有疏松结构的硝化棉基烟花药,研究了内部孔隙率、堆积密度等对烟花药表观燃速和定容燃烧性能的影响规律。

1 实验

1.1 试剂与仪器

硝化棉,含氮质量分数 12%,四川北方硝化棉股份有限公司;无水乙醇、丙酮,分析纯,南京化学试剂有限公司;致孔剂,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

捏合机,江苏国贸国泰减速机集团有限公司;剪切造粒机,自行研制;水浴烘箱,南京理工大学机电总厂。

1.2 疏松多孔烟花药样品的制备

将硝化棉原料、致孔剂、乙醇/丙酮混合溶剂按不同配方分别加入捏合机中胶化。胶化后,采用造粒机将药团细断成颗粒样品,再置入高温水浴中水煮处理,快速驱除乙醇/丙酮溶剂,得到疏松多孔结构的烟花药样品。

样品的制备条件如表 1 所示。表 1 中:样品 1[#]为原样,不含致孔剂,未水煮;向 350 g(干量算)原样中加入不同体积的致孔剂,可得样品 2[#]~5[#];将原样分别在 80、85、90、95、100 ℃水中进行水煮处理,得到样品 6[#]~10[#];将样品 2[#]~5[#]进行 100 ℃水煮处理,可得样品 11[#]~14[#]。

1.3 表征方法

1.3.1 表观密度及内部孔隙率测试

采用排水法对不同制备条件所得样品的表观密度进行测试,再通过所测表观密度的数据及式(1)计算样品的内部孔隙率。

$$\theta = (1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: θ 为样品的内部孔隙率; ρ_a 为样品的表观密度, g/cm³; ρ_s = 1.66 g/cm³,为硝化棉的真实密度。

1.3.2 堆积密度测试

采用 GJB 770B—2005 方法 402.1 标准量筒法测定不同制备条件所得样品的堆积密度。

表 1 样品的制备条件

Tab. 1 Preparation conditions of samples

样品编号	制备条件
1 [#]	原样,常温
2 [#]	原样 + 5 mL 致孔剂,常温
3 [#]	原样 + 10 mL 致孔剂,常温
4 [#]	原样 + 20 mL 致孔剂,常温
5 [#]	原样 + 30 mL 致孔剂,常温
6 [#]	原样,80 ℃ 水煮
7 [#]	原样,85 ℃ 水煮
8 [#]	原样,90 ℃ 水煮
9 [#]	原样,95 ℃ 水煮
10 [#]	原样,100 ℃ 水煮
11 [#]	原样 + 5 mL 致孔剂,100 ℃ 水煮
12 [#]	原样 + 10 mL 致孔剂,100 ℃ 水煮
13 [#]	原样 + 20 mL 致孔剂,100 ℃ 水煮
14 [#]	原样 + 30 mL 致孔剂,100 ℃ 水煮

1.3.3 表观燃速测试

采用直管法,通过记录烟花药样品燃烧阵面沿其法线方向的位移和燃烧所用时间,计算出样品的表观燃速。

$$v = \frac{L}{t} \quad (2)$$

式中: v 为表观燃速, cm/s; L 为玻璃管中药柱的装填高度, cm; t 为药柱燃烧时间, s。

表观燃速测试示意图如图 1 所示。

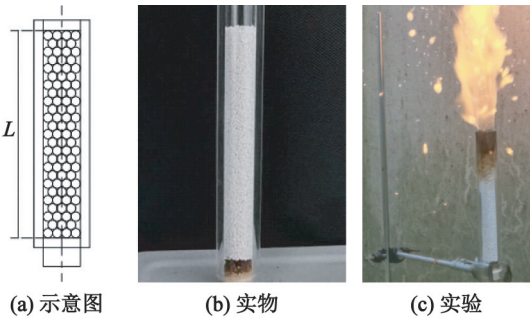


图 1 表观燃速测试

Fig. 1 Apparent burning rate test

1.3.4 定容燃烧性能测试

将 3.0 g 待测样品药包穿入镍铬丝,并接至密闭爆发器内,点火并通过测压装置得到压力随时间变化的数据。密闭爆发器示意图如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 表观密度及内部孔隙率

样品表观密度及内部孔隙率随致孔剂加入量变化的曲线如图 3 和图 4 所示。

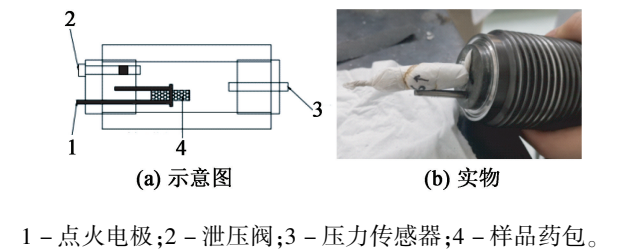


图2 密闭爆发器实验

Fig. 2 Closed explosive device experiment

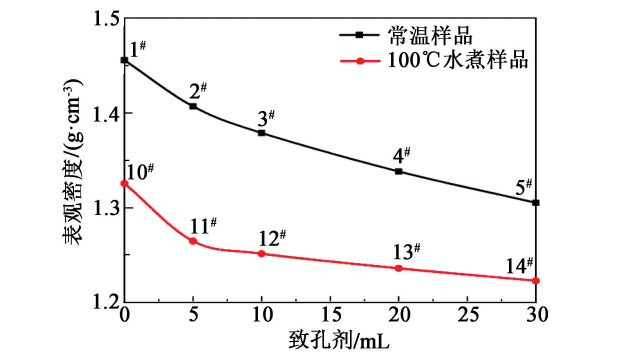


图3 表观密度随致孔剂加入量的变化

Fig. 3 Variation of apparent density with the addition of porogen

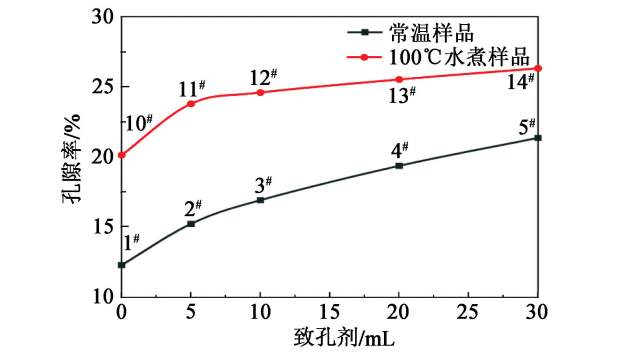


图4 内部孔隙率随致孔剂加入量的变化

Fig. 4 Variation of internal porosity with the addition of porogen

由图3和图4可以看出:随着致孔剂加入量的增加,样品的表观密度逐渐降低;内部孔隙率逐渐增大。常温下,对比原样,加入30 mL致孔剂的样品表观密度降低了10.3%,内部孔隙率增加了73.6%。100℃水煮后,样品的表观密度与未水煮样品相比降低了6.3%~10.1%,内部孔隙率相对地增加了23.2%~63.6%。而加入30 mL致孔剂、100℃水煮处理的样品,内部孔隙率比原样增加了113.8%。

常温下加入30 mL致孔剂处理所得样品与未加致孔剂、100℃水煮处理样品的内部孔隙率相近,但其致孔原理不同。加入致孔剂,一方面稀释了溶剂浓度,降低了对硝化棉的密实塑化效果;另一方面起

到发泡作用。而水煮处理是在样品一定程度塑化的基础上,通过快速驱除溶剂形成孔结构。相较于水煮处理方法,加入致孔剂对样品内部孔隙率的提升效果更好。

原样品表观密度、内部孔隙率随水煮温度的变化曲线如图5所示。

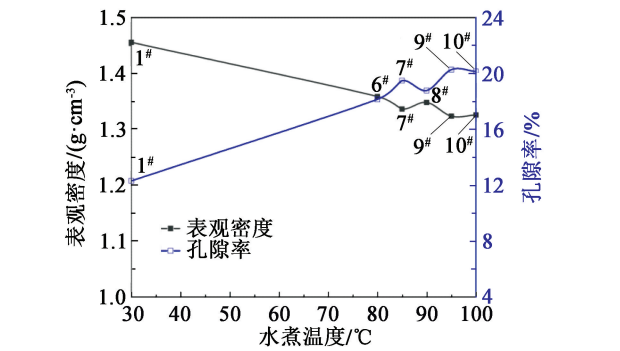


图5 不同温度水煮的原样的表观密度及内部孔隙率

Fig. 5 Apparent density and internal porosity of the base sample boiled in water at different temperatures

由图5可以看出:随着水煮温度的提高,样品的表观密度逐渐下降;内部孔隙率逐渐提升。在80~100℃的升温区间,样品的表观密度呈波动降低趋势;内部孔隙率相对地呈波动上升趋势。

2.2 堆积密度

样品堆积密度随致孔剂加入量的变化曲线如图6所示。

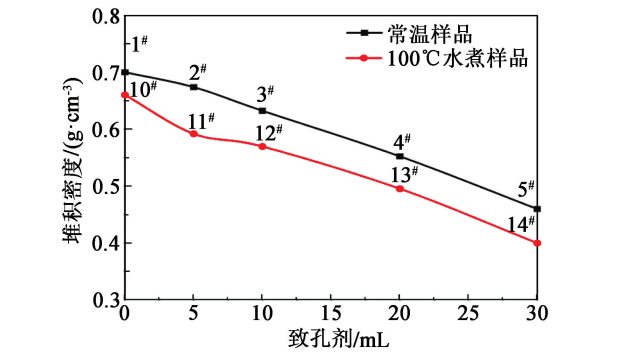


图6 堆积密度随致孔剂加入量的变化

Fig. 6 Variation of bulk density with the addition of porogen

由图6可以看出,随着致孔剂加入量的增加,样品的堆积密度逐渐降低。常温下,对比原样,加入30 mL致孔剂的样品的堆积密度降低了34.4%。100℃水煮后,样品的堆积密度与未水煮样品相比降低了5.7%~13.1%。

样品堆积密度随水煮温度的变化曲线如图7所示。由图7可以看出,随着水煮温度的升高,样品的堆积密度呈现出缓慢下降的趋势。在80~100℃的

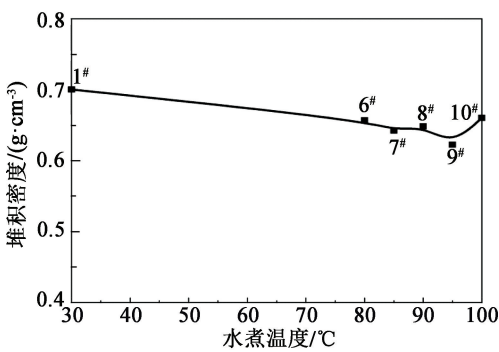


图 7 不同温度下水煮的原样的堆积密度

Fig. 7 Bulk density of the base sample boiled in water at different temperatures

升温区间,样品的堆积密度呈平缓波动趋势,无明显差异。

2.3 表观燃速

样品表观燃速随致孔剂加入量及内部孔隙率的变化曲线如图 8 和图 9 所示。

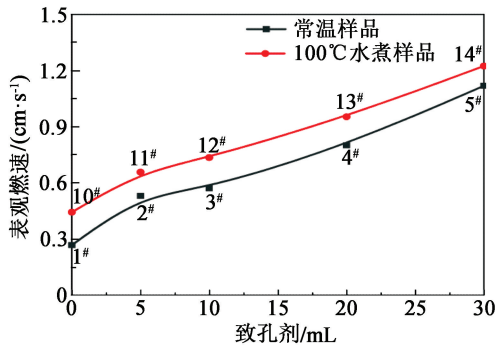


图 8 表观燃速随致孔剂加入量的变化

Fig. 8 Variation of apparent burning rate with the addition of porogen

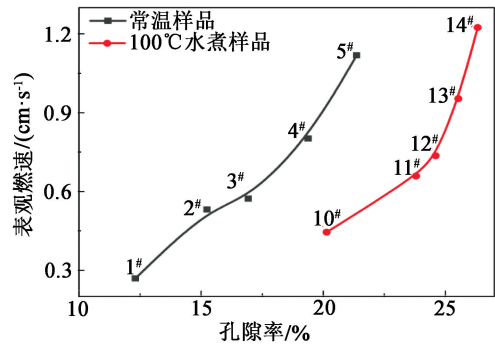


图 9 不同内部孔隙率样品的表观燃速

Fig. 9 Apparent burning rate of samples with different internal porosities

由图 8 可以看出,随着致孔剂加入量的增加,样品表观燃速也随之提高。常温下,对比原样,加入 30 mL 致孔剂的样品的表观燃速提升了 315.6%。100 ℃ 水煮后,样品的表观燃速与未水煮样品相比

提升了 9.4%~65.3%。而加入 30 mL 致孔剂、100 ℃ 水煮处理后,样品的表观燃速比原样提高了 354.9%。

由图 9 可以看出,随着内部孔隙率的增大,样品的表观燃速迅速提高。分析其原因:随着内部孔隙率的增大,药粒的比表面积迅速增大,传火速度更快;同时,药粒内部孔隙率的增大也使得其中的空气含量增加,提升了药粒内部的氧平衡,从而提高了表观燃速。

此外,相同孔隙率时,存在加入少量致孔剂且水煮样品燃速低于加入大量致孔剂而未水煮样品表观燃速的现象。这是因为两种处理的影响机理不同,对表观燃速提升的效果不同:加入致孔剂处理的样品,结构上保留了较多疏松硝化棉纤维结构,表观燃速较高;而经水煮处理的样品,硝化棉纤维多被溶解塑化,速燃特性降低。

样品表观燃速随水煮温度的变化曲线如图 10 所示。由图 10 可以看出:经高温水煮的样品表观燃速有较大的提高;但在 80~100 ℃ 的温度区间,由于水煮温度均高于乙醇/丙酮溶剂的沸点,驱溶效果相近,因此,水煮后样品的表观燃速差异不大。

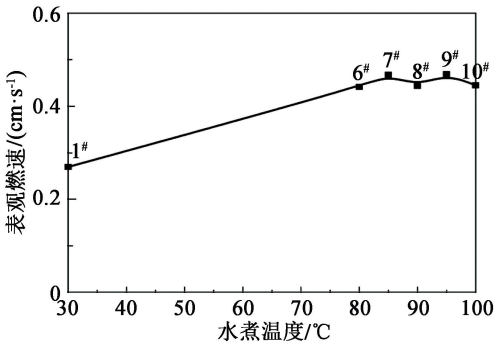


图 10 不同温度水煮的原样的表观燃速

Fig. 10 Apparent burning rate of the base sample boiled in water at different temperatures

2.4 定容燃烧性能

不同样品在密闭爆发器测试条件下定容燃烧的 $p-t$ 曲线如图 11 和图 12 所示。

由图 11 可看出,随着致孔剂用量增加,样品表观燃速加快,定容燃烧压力上升速率增大。分析其原因:随着内部孔隙率的增大,药粒的比表面积增大,因此,药粒的传火速度更快。而定容燃烧起始压力随之降低是因为,随着致孔剂用量增加,样品堆积密度减小,相同质量装药下,样品在密闭爆发器内所占空间增加,空气体积占比相应减少,因此,点火延迟时间增加,起始压力降低。此外,由图 11 可看出,经水煮后的样品燃烧响应更快,燃烧结束的时间大

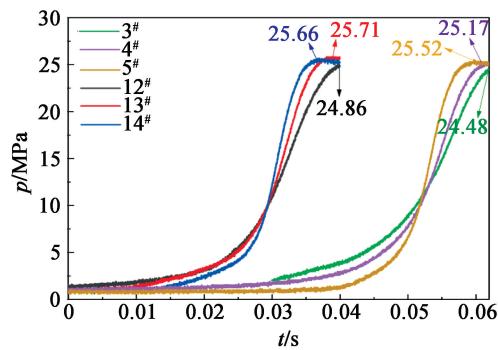


图 11 不同内部孔隙率样品的 $p-t$ 曲线
Fig. 11 $p-t$ curves of samples with different internal porosities

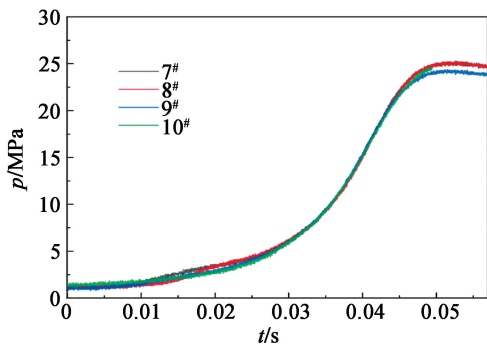


图 12 不同温度水煮原样的 $p-t$ 曲线
Fig. 12 $p-t$ curves of the base sample boiled in water at different temperatures

幅提前。

由图 12 可以看出,在不同温度下水煮,所得的样品 $p-t$ 曲线几乎重合。表明在经水煮处理样品的制备过程中,不同水煮温度对样品的定容燃烧性能影响不大。这与不同水煮温度对样品内部孔隙率和表观燃速影响的规律一致。

3 结论

- 1)采用捏合塑化-剪切造粒法,通过添加致孔剂和采用高温水煮处理,制备得到一系列具有疏松多孔结构的硝化棉基烟花药。
- 2)随着致孔剂加入量的增加,样品的表观密度降低,内部孔隙率增大,堆积密度降低。相应地,样品表观燃速增大,定容燃烧时间减少。
- 3)样品经过水煮处理后,醇酮溶剂被快速驱除,表观密度降低,内部孔隙率增大,堆积密度降低。相应地,样品表观燃速增大,定容燃烧时间减少。在 85~100 ℃ 水煮处理过程中,温度参数对样品性能的影响不大。

参考文献

[1] 吴艳光, 罗运军, 葛震. GAP 改性单基球形药的表征[J]. 火炸药学报, 2012, 35(4): 65-68.
WU Y G, LUO Y J, GE Z. Characterization of GAP modified single base spherical powder [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, 35(4): 65-68.

[2] 高国强. 旋切造粒装置: CN102528963A [P]. 2012-07-04.

[3] 杨建兴, 舒安民, 张阔, 等. 叠氮硝胺发射药内溶法成球工艺研究[J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 87-90.
YANG J X, SHU A M, ZHANG K, et al. Study on the inner dissolution manufacture process for conglomerating of azidonitramine gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2013, 36(3): 87-90.

[4] 王泽山, 何卫东, 徐复铭. 火药装药设计原理与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.

[5] BÖHNLEIN-MAUß J, EBERHARDT A, FISCHER T S. Foamed propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2002, 27(3): 156-160.

[6] 李吉祯, 樊学忠, 刘小刚. AP 和铝粉对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2008, 31(4): 61-63, 90.
LI J Z, FAN X Z, LIU X G. Influence of ammonium perchlorate and aluminum powder on the combustion characteristics of AP-CMDB propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(4): 61-63, 90.

[7] 李玉祥. 高燃速发射药及其燃烧性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
LI Y X. Investigation of high burning rate gun propellant and its burning performances [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.

[8] 刘士林. 利用退役火药制备无烟烟花药剂的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2005.

[9] 刘向凌. DB/AP/Al 燃烧剂设计与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
LIU X L. Preparation and properties of DB/AP/Al incendiary agent [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.

[10] 吕智星, 贺增弟, 肖忠良, 等. 单基发射药氧平衡调节探讨[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 587-591.
LÜ Z X, HE Z D, XIAO Z L, et al. Adjustment of oxygen balance for single-base propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(5): 587-591.

[11] 贺增弟, 刘幼平, 何利明, 等. 硝酸铵对发射药能量性能的影响[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 202-205.

[19] 王卫国. 汽车安全带预紧器用气体发生器的研究[D]. 南京:南京理工大学,2004:2-13.

[20] 王文涛,黄寅生,李锦涛. 一种防水点火药的制备及其性能研究[J]. 爆破器材,2011,40(2):23-24,27.
WANG W T, HUANG Y S, LI J T. Study on the preparation and performance of a waterproof ignition powder[J]. Explosive Materials, 2011, 40(2):23-24,27.

[21] 赵世民,祝艳,唐辉. 虫胶的基本特性及应用[J]. 云南化工,2005,32(3):50-53,56.
ZUAO S M, ZHU Y, TANG H. The basic character of shell-lac and its application[J]. Yunnan Chemical Technology, 2005, 32(3):50-53,56.

[22] 赵杨,郑天,丁玲,等. 四种典型安定剂对硝化棉热安定性能的影响[J]. 含能材料,2021,29(11):1106-1114.
ZHAO Y. ZHENG T, DING L, et al. Effects of four typical stabilizers on the thermal decomposition behavior of nitrocellulose[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2021. 29(11):1106-1114.

[23] 王菲,高丽娟,苏英杰,等. 酚醛树脂保温板热分解过程的 $\ln t_n$ 法研究[J]. 化学研究与应用,2021,33(9):1811-1855.
WANG F, CAO L J, SU Y J, et al. Study of $\ln t_n$ for thermal decomposition process of phenolic resin insulation board[J]. Chemical Research and Application, 2021, 33(9):1811-1855.

[24] 李红霞. 高介电 PVDF 基复合薄膜的制备与性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学, 2016:2.
LI H X. Study on fabrication and properties of PVDF matrix composite films with high dielectric properties[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2016:2.

[25] 谭惠平,薛金根. DSC 法研究高氯酸钾的催化热分解反应[J]. 中南林业科技大学学报,2007,27(3):114-116.
TAN H P, XUE J G. Catalyzed thermal decomposition of potassium perchlorate[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2007, 27(3):114-116.

[26] 刘自翎,劳允亮. 起爆药实验[M]. 北京:北京理工大学出版社,1995:142-143.

(上接第 13 页)

HE Z D, LIU Y P, HE L M, et al. Effects of ammonium nitrate on energy performance of gun propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(2):202-205.

[12] 李大剑. 安全与环保是烟花爆竹转型发展的根本出路[J]. 湖南安全与防灾, 2014(5):39-42.

[13] WEI G B, MA P X. Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering [J]. Biomaterials, 2004, 25(19):4749-4757.

[14] PFATTEICHER A, KUGELSTATTER W, MEßMER A, et al. Foamed propellants with energetic binders [C]// Proceedings of 31st International Annual Conference of ICT. Pfintztal, DE, 2000:111.

[15] BÖHNLEINMAUß J, KRÖBER H, SCHEIDT B. Processing and manufacturing of foamed propellants [C]// Proceedings of 38th International Annual Conference of ICT. Pfintztal, DE, 2007:104.

[16] 应三九,徐复铭. 发射药超临界发泡微孔制备技术研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(8):1028-1036.
YING S J, XU F M. Research on supercritical fluid foaming technology for preparation of microcellular foamed propellants [J]. Acta Armamentarii, 2013, 34(8):1028-1036.

[17] 吴文龙,丁亚军,应三九. 超临界二氧化碳在球扁药中的溶解性能研究[J]. 兵工学报, 2018, 39(10):1965-1970.
WU W L, DING Y J, YING S J. Solubility of supercritical carbon dioxide in oblate spherical propellants [J]. Acta Armamentarii, 2018, 39(10):1965-1970.

[18] 郭长平,李文祥,蔺向阳,等. 微气孔球扁药通孔结构的制备[J]. 火炸药学报, 2012, 35(1):69-72.
GUO C P, LI W X, LIN X Y, et al. Preparation of through hole structure in micro-pores oblate spherical powder [J]. Chinese Journal of Propellants & Explosives, 2012, 35(1):69-72.

[19] 蔺向阳,邵闪,李翰,等. 硝化棉基微孔球形药的结构控制研究[J]. 含能材料, 2017, 25(5):403-408.
LIN X Y, SHAO S, LI H, et al. Structure controlling of nitrocellulose base ball propellant with micro-pores [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(5):403-408.

[20] CAMERON N R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers [J]. Polymer, 2005, 46:1439-1449.