纳米二氧化钛改性弹药用涂料的研究

吴雪艳[1]，高欣宝[1]，姚恺[1]，王耀济[2]
（1. 军械工程学院，河北 石家庄 050003；2. 解放军 78409 部队，贵州 龙里 551200）

［摘　要］ 为了降解吸附弹药库房中的有害气体，以减少对保管人员及弹药的危害，分析了弹药库房中的有害气体来源及危害。讨论了 TiO_2 特殊的光降解性能，以嵌入 TiO_2 的膨胀石墨为填料，以聚氨酯清漆为粘结剂对弹药用涂料进行改性。对甲醛进行降解试验，验证了新型涂料有较好的降解能力和吸附能力。通过改性制备与试验证明：运用膨胀石墨为载体，纳米二氧化钛改性弹药用涂料的方法是可行的，新型涂料物化性能良好，具有较好的降解应用前景。

［关键词］ 弹药；有害气体；涂料；降解
［中图分类号］TQ630.7　　［文献标识码］A　　［文章编号］1001－3660(2008)06－0027－03

Performance of the Ammunition Dope Modified by Nano-TiO_2

WU Xue-yan[1], *GAO Xin-bao*[1], *YAO Kai*[1], *WANG Yao-ji*[2]
(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;
2. No. 78409 Unit of the PLA, Longli 551200, China)

[**Abstract**] In order to degrade and adsorb the deleterious gas in magazine, reduce the harm for the keeper and ammunition, the source of magazine deleterious gas and the harm were analyzed. Base on the study on especial capability of TiO_2, the ammunition dope was modified by the filling of exfoliated graphite inserting TiO_2 and the bond of a varnish. The dope capability of degradation and adsorption was confirmed by experiment for formaldehyde. The conclusion was be done by experiments that the method which the ammunition dope was modified by the exfoliated graphite inserting TiO_2 was feasible, the dope of physical and chemical capability and the application foreground was good.

[**Key words**] Ammunitions; Deleterious gas; Dopes; Degradation

0　引　言

弹药在仓库条件下储存，为了减缓弹药质量的变化，在潮湿季节来临时，必须对库房进行密闭。密闭期间，库房内气体相对封闭，库内气体环境与成分相对稳定。通过对弹药仓库气体成分及含量进行测定分析，可得[1]：由于不同原因，弹药库房长期存在一些有害气体，主要包括 NO_2、NO、CO 等无机气体和甲醛、氯乙烯、苯、甲苯、二甲苯、丙酮、醋酸丁酯、乙醛等有机气体，且某些气体含量较高。这些气体的存在既影响保管人员的身体健康，又严重危害弹药的储存质量，尤其是存在相当的安全隐患。

1　弹药库房有害气体的来源及危害

弹药库房在潮湿季节，库房门要长时间密闭，特别是华南地区、四川盆地及长江中下游地区全年密闭 9 个月左右，致使弹药库房内大量有害气体不能排出。仓库中的有害气体主要来源于建筑材料、包装涂料及弹药装药 3 个方面。这些材料中弹药装药会发生缓慢的物理化学变化，放出 NO_2、NO、CO 等有害气体。建筑材料和包装涂料所含的成分会挥发出甲醛、氯乙烯、苯、甲苯、二甲苯、丙酮等气体。

经分析，有毒有害气体已超出国家室内空气质量标准的浓度值，已对人体健康构成明显危害。如 CO 严重超标，达到室内空气质量标准的 10 倍以上，并超过车间空气质量最高极限浓度的 4 倍，人员已不能长时间在此环境下作业。有些有害气体（如 NO_2、SO_2）对弹药发射装药和弹药金属部件会产生严重影响，例如：NO_2 能加速发射药的分解，影响它的弹道性能，还能够腐蚀药筒，使药筒产生大面积的锈蚀，从而影响弹药的长储性能。尤其是当可燃爆气体的浓度达到一定极限值范围附近，如果存在一定的外能（如雷击、静电等产生电能，火灾引起的热能等），就可能产生燃爆等危害现象。

弹药装药虽会发生缓慢分解，释放有害气体，但通过改进发射药成分及配比，就可降低分解的速度，而且即使有气体释放，也因为弹药元件及包装的密封性较好，一般不会影响库内空气质量。对于建筑材料产生的气体，通过实践证明，仅在库房始建之初或修建后短时期内有影响，一段时间后通过不断通风，气体就会被置换出去。只有弹药包装所产生的有害气体对库内气体环境的影响是长期有效的。

2　弹药用涂料改性及性能试验

弹药常用的涂料按用途主要分为弹体涂料、药筒涂料、包装

［收稿日期］2008－07－11
［作者简介］吴雪艳（1978－），女，河北栾城人，讲师，硕士，主要从事弹药装备储运管理、安全防护及包装工程方面的教学科研。

涂料及标志涂料等,通常根据弹药种类、表面性质、工艺方法选取适当的涂料。近些年,对于弹药用涂料和军用涂料的研究发展比较迅速,为实现不同的作战要求,隐身涂料、伪装涂料、防腐防霉涂料、防静电涂料、防电磁涂料等相继被研制出来。但是这些涂料仍然大量产生有害气体,不但危害人员的健康,影响装备的长期储存,还会造成一定的安全隐患。

纳米二氧化钛是20世纪80年代发展起来的主要纳米材料之一。不仅具有优异的颜料特性——高遮盖力、高消色力、高光泽度、高白度和强的耐候性外,还具有特殊的力学、光、电、磁功能,更具有高透明性、紫外线吸收能力以及光催化活性、"随角异色效应"。特别是随着环境污染的日益严重,TiO_2 高效的光催化降解污染物的能力成为当前最为活跃的研究热点之一。

将纳米二氧化钛掺杂在涂料中,就可以得到纳米二氧化钛复合涂料。这种复合涂料的性能主要取决于纳米 TiO_2 在涂料中的分散与稳定问题。目前,纳米 TiO_2 的分散可以使用现行的涂料生产设备(如砂磨机、球磨机、三辊机、胶体磨、高速分散机等)和超声波分散[2]。分散时要求长期分散均匀,防止纳米粒子在涂料液中沉降、絮凝。为了使表面活性很大的纳米微粒在涂料中稳定存在,并且均匀分散,常对 TiO_2 进行有机和无机改性来提高其分散稳定性。只有真正解决了纳米 TiO_2 的分散稳定问题,其在涂料改性中才能得到广泛的应用。

实践中,将 TiO_2 负载到一种载体上就可以解决纳米 TiO_2 的分散稳定问题,对这种载体的要求就是载体能够长期均匀地分散在涂料液中。膨胀石墨由于质量较轻,经搅拌后,可以均匀分散在涂料中,所以选择膨胀石墨作为载体。TiO_2 可以均匀地嵌入石墨蠕虫的腔内和腔壁上,嵌入的 TiO_2 被固定在膨胀石墨上,在溶剂中不会从膨胀石墨上脱落。而且负载的膨胀石墨存在大量的微小孔径,对于有毒有害气体也可以进行吸附[3]。因此,将这种负载 TiO_2 的膨胀石墨掺入涂料中,就得到了纳米 TiO_2 复合涂料,我们制备并分析了新型涂料的性能。

2.1 材料的制备

2.1.1 试验所用的药品与仪器

选用药品为:嵌入 TiO_2 的膨胀石墨(膨胀体积为280mL/g,自制)、聚氨酯清漆。

选用仪器为:恒温水浴锅、马弗炉、搅拌器。

2.1.2 试验方法与步骤

将制备好的嵌入 TiO_2 的膨胀石墨材料、聚氨酯清漆、聚氨酯清漆专用稀料、聚氨酯清漆专用色浆以一定的比例加入到搅拌器中,在搅拌器中搅拌均匀,即制得改性新涂料。

2.2 性能试验

2.2.1 涂层表面物性测试

选取PVC塑料板,将其切割成150mm×150mm的材料,并进行相应的表面处理,保持试样表面清洁,然后涂刷制备的新涂料,待涂层实干后,在室温条件下静置12h,作为样本。样本实物如图1所示。

利用划擦法附着力测定仪、光洁度测定仪对样本进行测试得出,嵌入 TiO_2 的膨胀石墨材料可以与涂料相容,油漆中没有出现自生不溶的微粒、硬块,证明没有发生微聚,制成的涂料均匀。制备的新涂料可任意涂刷在样板上成膜,经过一段时间后,涂膜没有发生起泡、脱裂现象,密集均匀,表面光洁。

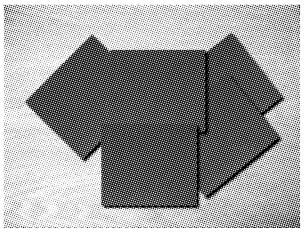


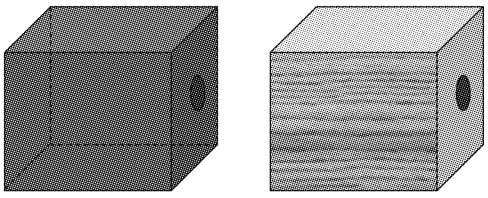
图1 试验用涂层试样实物

Figure 1 Practicality of coating sample

2.2.2 有害气体降解试验

由于弹药库房产生的有害气体种类较多,所以不可能对每种气体进行逐一试验。而在这些有害气体中尤以甲醛的含量较高,危害较大。所以,以甲醛为测试气体,用新制备的涂料对其进行降解试验,通过试验结果来分析新涂料对这一类气体降解的效果。

用木板制成2个体积都为 $1m^3$ 正方体空心木箱,之所以用木箱作为试验载体,是为了最大限度地模拟弹药库房内的环境,即每年有密闭期,在弹药库房密闭期间产生的有害气体浓度较大,危害较重,但又不可能完全对库房进行密闭,密闭期间还要进行收发作业等活动,所以在试验中选择木箱。木箱的所有内壁用双飞粉(其胶粘剂为聚乙烯醇缩甲醛,又称107胶)覆盖和密封,在其一侧装有30W的紫外灯和小风扇,另一侧留有可以封闭的取样孔。其中一个木箱的内壁和顶盖涂刷掺杂了 TiO_2 的膨胀石墨的新制备涂料,作为试验箱,其示意图如图2a所示;另一个不涂涂料,作为对照箱,其示意图如图2b所示。2个木箱安装完毕后,用双飞粉从外部密封所有的边角。分析仪器为721可见光光度计。



a 涂刷了新型涂料的试验箱　　b 验证试验对照箱

图2 甲醛降解试验箱示意图

Figure 2 Sketch map of degradation experiment box for formaldehyde

本试验是模拟弹药库房的空气环境,甲醛从箱内壁和双飞粉的胶粘剂聚乙烯醇缩甲醛(107胶)中缓慢释放出来,木箱里涂刷的新涂料对甲醛进行降解,通过测试木箱内甲醛的浓度随时间变化的情况,分析新涂料的降解能力。为得到良好的试验结论,我们采用了2套试验方案。

方案1:试验箱密封好之后启动紫外灯和风扇,随即从木箱内分别取出300mL气体进行分析,以后每隔一段时间取样分析。经分析发现箱内甲醛含量较少,试验过程中甲醛含量变化不大。其原因可能是由于时间的限制和木箱内释放甲醛含量有限,在短时间内测试效果不明显,因此换用第2套试验方案。

方案2:采用人为增大木箱内甲醛浓度的方法,使试验效果更加明显。试验时先通过取样孔分别向2个木箱注入10mL浓度为30%~38%的甲醛饱和溶液,再启动紫外灯和风扇,随即从木箱内分别取出300mL气体进行分析。以后每隔一段时间取样分析,记录下每一次的数据。按照甲醛的分子量为30和空

气中有害气体的测定方法[4]，空气中甲醛的质量浓度用 $\times 10^{-6}$ mg/m^3 表示。试验结果如表 1 所示。

表 1　甲醛浓度的测定结果

Table 1 Determine conclusion of formaldehyde concentration

检测项目	时间/h							
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	11.0	26.0	40.0
试验箱甲醛浓度/($\times 10^{-6}$mg·m^{-3})	>140	46	36	27	20	10	2	1
对照箱甲醛浓度/($\times 10^{-6}$mg·m^{-3})	>140	80	75	63	57	36	33	30

2.3　试验结论

通过表 1 的数据可得，开始 2 个箱内的甲醛含量是相等的，这是因为往它们里面加入的甲醛溶液的量是相等的，而二氧化钛涂料还没有来得及对甲醛进行降解。随着时间的推移，内壁涂有二氧化钛涂料的试验箱中的甲醛浓度降低非常明显，最后几乎完全消失，而没有在内壁涂二氧化钛涂料的对照箱中的甲醛浓度降低得很缓慢，说明在紫外线的照射下，二氧化钛涂料在极短的时间内把甲醛催化分解掉了。内壁没有涂二氧化钛涂料的对照箱中甲醛浓度也有所降低，其原因是由于紫外光本身也有一定分解甲醛的作用，但此能力有限，致使甲醛浓度降低得很慢；加之木箱的密封性有限，造成部分气体外泄，这也是甲醛浓度降低的原因。

通过本试验的数据可以看出，掺入纳米二氧化钛的新涂料对甲醛的降解效果良好。但受试验条件的限制，没有测试新涂料对库房产生的其他气体的降解效果。根据二氧化钛的性质及在此次试验中表现的功能，可以推断出新型涂料对其他气体同样具有降解能力。

3　涂料改性后的优点和应用范围

1）具有光催化效应　新涂料的涂膜在紫外光照射下，对甲醛、苯等有机物具有明显的降解能力。应用 TiO_2 的光催化效应，可以在建筑涂料中添加适量的 TiO_2，能够较好地净化室内空气中的挥发性有机化合物（VOC）、氮的氧化物等污染性气体[5]，有效净化室内环境。应用到弹药外包装箱上，可以有效地分解弹药库房内涂料及火炸药散发出的各种有毒有害气体。

2）具有一定的防静电功能　由于 TiO_2 是嵌入在膨胀石墨上的，而石墨具有导电性能，膨胀石墨没有破坏原石墨的整体结构，只是增大了石墨的层间距，因此，它仍保持了原石墨的良好导电性，并因其具有膨松的蠕虫状结构，作为复合材料的导电介质时，能在复合材料中形成导电网络，使材料具有较好的静电防护能力[6]。

3）具有良好的杀菌作用　新涂料之所以具有杀菌作用，是由于纳米 TiO_2 在光催化作用下使细菌分解而达到抗菌效果。

4）具有耐老化能力　利用纳米二氧化钛的紫外屏蔽功能，能有效提高涂料的力学性能和耐紫外老化性能。

4　结　论

在改性后的新型军用涂料中，纳米二氧化钛均匀稳定地分散，从而可以有效地降解弹药库房内的有害气体。膨胀石墨存在大量的微孔，能够吸附弹药库房内的有害气体。涂料的涂膜密集均匀，表面光洁。

纳米二氧化钛作为一种新型的功能材料，虽然目前各方面的研究都还很不成熟，但其所显示的巨大应用潜力是不容忽视的。我国钛资源丰富，探索纳米二氧化钛的应用具有十分重要的现实意义。因此，把二氧化钛用于弹药包装材料中，发挥其优良的性能，在军事应用中具有广阔的前景。

［参 考 文 献］

[1]　孙贵之，安振涛，高欣宝，等. 弹药库房密闭期间有害气体的分析[J]. 安全与环境学报，2004，4(2)：76-78
[2]　郑高，杜楠，梁红波. 纳米二氧化钛表面改性及其在聚氨酯涂层中的分散性质[J]. 表面技术，2007，36(4)：42-44
[3]　李冀辉，贾志欣，冯莉莉. 负载二氧化钛的膨胀石墨的制备及表征[J]. 材料导报，2006，20(6)：97-98
[4]　杭世平. 空气中有害物质测定方法[M]. 第二版. 北京：人民卫生出版社，1986. 86-93
[5]　刘小强，杜仕国，闫军，等. 纳米二氧化钛改性及其在涂料中的应用[J]. 化工时刊，2004，18(11)：13-16
[6]　姚恺，吴雪艳，安振涛，等. 新型涂料在弹药储运环境防护中的运用研究[J]. 装备环境工程，2006，3(5)：53-57

（上接第 11 页）

3　结　论

通过对不同织物表面化学镀镀层形貌进行分析，结果表明：与聚酰胺纤维、聚酯纤维、聚丙烯腈纤维 3 种合成纤维相比，天然纤维棉线由于表面存在大量短纤维，且微观结构扭曲、盘卷，镀镍层形貌上较粗糙，且镀层不连续，断裂较多，表面电阻较大。

［参 考 文 献］

[1]　赵俊，吕广庶，王迎春，等. 涤纶织物化学镀镍前处理粗化工艺的研究[J]. 电镀与涂饰，2006，25(5)：16-19
[2]　甘雪萍，胡文彬，张青青，等. 电磁波屏蔽织物的发展现状[J]. 表面技术，2006，35(6)：48-50
[3]　詹建朝，张辉，沈兰萍. 不同增重率化学镀银电磁屏蔽织物的研究[J]. 表面技术，2006，35(3)：25-27
[4]　杜宁，罗欣，汪晓东. 化学镀法制备电磁屏蔽聚酯织物的研究[J]. 北京化工大学学报，2007，34(3)：275-278
[5]　詹建朝，张辉，沈兰萍. 涤纶织物化学镀镍的研究[J]. 上海纺织科技，2006，34(6)：15-18
[6]　张辉，沈兰萍，詹建朝. 涤纶织物不同还原剂化学镀银及防电磁波性能[J]. 材料工程，2007，5(1)：31-35
[7]　汪澜，袁近. 涤/粘混纺织物的电磁波屏蔽化技术研究[J]. 电镀与精饰，2006，28(2)：14-17