

TiO₂ 前驱体微胶囊型缓蚀剂的制备与性能研究

李洪广, 闫 军, 汪明球, 孟胜皓, 杜仕国

(军械工程学院 三系, 石家庄 050003)

摘 要: 随着火炮初速、膛压、射速的提高, 炮膛的烧蚀磨损逐渐变得严重, 对高效缓蚀剂的需求越来越迫切。本研究以聚乙烯醇(PVA)为壁材, 在 W/O/W 复乳体系中利用界面交联法制备了 TiO₂ 前驱体微胶囊, 探讨了微胶囊的形成机理。扫描电镜观察表明微胶囊呈现出球形形貌, 分散性好, 囊壁致密、包覆完整, 粒径分析显示其平均粒径在 10 μm 左右; 红外分析进一步证实微胶囊是由醇醛树脂层包覆 TiO₂ 前驱体形成; 热分析表明微胶囊中固体 TiO₂ 含量约为 35%。利用烧蚀管试验法测试其降烧蚀性能, 结果表明 TiO₂ 前驱体微胶囊型缓蚀剂不影响发射药的燃烧规律, 在相对于发射药质量 2.5wt% 的添加量下, 降烧蚀效率达到 35% 左右。

关 键 词: 烧蚀磨损; 缓蚀剂; TiO₂ 前驱体; 微胶囊

中图分类号: TJ307 文献标识码: A

Microcapsulation of TiO₂ precursor and Its Performance as Inhibitor of Erosion

LI Hong-Guang, YAN Jun, WANG Ming-Qiu, MENG Sheng-Hao, DU Shi-Guo

(The 3rd Department of Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: As erosion and wear of gun bore become increasingly serious with the increase of muzzle velocity, chamber pressure and rate of fire, the demand for their high effective inhibitor is urgent. TiO₂ precursor microcapsules with polyvinyl alcohol (PVA) as wall material were prepared by interfacial crosslinking method in W/O/W multiphase emulsion. The microcapsules were characterized by scanning electron microscope (SEM), particle size analyzer, fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), thermogravimetric analyzer (TG). The results showed that the microcapsules were dispersive spherical particles at average size of 10 μm with integral and dense shell. The microcapsules were composed of about 35% solid TiO₂ and aldol resin layer. Its anti-erosion effect was tested by erosion tube method, and showed that the combustion law of propellant was not affected after application and the anti-erosion efficiency was 35% when added 2.5wt% microcapsules relative to propellant mass.

Key words: erosion and wear; inhibitor; TiO₂ precursor; microcapsule

现代战争要求火炮具有更高的初速以增大射程、更高的射速以增强火力, 随着火炮初速、膛压、射速的提高, 炮膛的烧蚀磨损变得十分严重, 大大

缩短了武器的使用寿命。大威力火炮应用新型高能发射药, 造成火炮身管的寿命成倍地下降^[1]。在新型电热化学炮发射过程中, 高能、高密度的发射装药

收稿日期: 2014-04-16; 收到修改稿日期: 2014-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(51272284); 军械工程学院科学研究基金(YJJXM13016)

National Natural Science Foundation of China (51272284); Science Research Foundation of Ordnance Engineering College (YJJXM13016)

作者简介: 李洪广(1988-), 男, 博士研究生. E-mail: qdlhgcy6@126.com

通讯作者: 杜仕国, 教授. E-mail: yan-junjun@263.net

也将对炮管造成更为严重的烧蚀, 炮管烧蚀也成为新型电热化学发射技术中的关键而备受关注^[2]。

针对身管武器烧蚀磨损问题, 国内外专家学者探索了使用低爆温发射药、内膛涂镀层技术、抗烧蚀衬管技术、缓蚀剂技术以及复合身管制造技术等多种措施^[3-9]。其中, 较实用、有效、被国内外广泛采用的方法是在装药系统中加入缓蚀剂^[10-11]。即使火炮身管采用了内膛镀铬技术, 也必须同缓蚀剂技术配合使用, 才能更有效地提高身管使用寿命^[12]。因此, 大威力火炮和速射武器的不断发展还将依赖于缓蚀剂技术的进步^[13]。

传统的缓蚀剂主要是由二氧化钛、滑石粉、石蜡、地蜡及其混合物组成^[9, 14-15], 多涂覆在纤维布上以护膛衬里的形式应用。为改进性能与使用效果, 碳酸钙、有机硅、超细滑石粉以及纳米材料等也应用在新型缓蚀剂配方的设计中^[1, 11, 16-17]。目前来看, 缓蚀剂的结构多为有机载体材料加无机粉体材料的形式。该型缓蚀剂在满足大威力火炮的基本降烧蚀要求的同时, 存在用量大、占用装药空间大、内膛表面分散性较差、局部聚积不完全燃烧残渣, 以及对内弹道性能不良影响增大等问题^[18]。

微胶囊技术是一种用成膜材料把固体、液体或气体包覆形成微小粒子的技术, 在各领域有广泛应用。微胶囊的粒径小、表面积大, 有利于分散和燃烧完全; 无机芯材被包覆于有机壁材内, 可防止其在爆炸燃烧过程中的聚积; 液态或半固态 TiO_2 前驱体被包覆转化为自由流动的固体粉末, 可方便使用和装填。因此, 微胶囊自身的这些特点有可能帮助解决缓蚀剂在使用中存在的诸多问题。

为此, 本研究探索了新型结构形式的微胶囊缓蚀剂。设计了以有机树脂为壁材、 TiO_2 前驱体为芯材的微胶囊型缓蚀剂。并对所制备的微胶囊进行了表征, 采用烧蚀管试验法, 测试了其降烧蚀性能。

1 实验方法

1.1 设计思想

TiO_2 前驱体是由有机钛醇盐, 如钛酸丁酯, 通过控制水解获得的溶胶体系, 该前驱体在炮膛的高温、高压环境下会转变成 TiO_2 , 形成隔热层, 降低火药气体对炮管的烧蚀。聚乙烯醇因具有易成膜、机械性能好、热稳定性高、安全低毒、价格便宜、使用方便等优点, 在微胶囊中得到广泛应用^[19-22]; 同时聚乙烯醇的化学成分与石蜡相似, 发射过程中会形成冷的边界层, 起到保护内膛的作用。

1.2 微胶囊的制备

将钛酸丁酯、乙酰丙酮按体积比 15:1 溶于无水乙醇中, 剧烈搅拌条件下缓慢滴加去离子水至完全沉淀, 然后滴加浓度为 30% 的硝酸至沉淀消失形成透明的 TiO_2 溶胶^[23]。将质量分数为 50% 的戊二醛水溶液加入到上述溶胶中, 搅拌均匀后作为内水相, 内水相中戊二醛的体积分数为 10%。将 Span-80 溶于环己烷形成油相, 油相中 Span-80 的体积分数为 5%。在 8000~10000 r/min 的乳化速率下, 将内水相加入油相形成 W/O 乳状液。在 600~800 r/min 的搅拌速率下, 将上述乳液滴加入质量分数为 1% 的 PVA 水溶液中形成 W/O/W 复相乳液, 于 40℃ 下保温 1 h。离心分离产物, 并用水和乙醇洗涤 3~5 次, 冷冻干燥后得到微胶囊样品。

1.3 样品的分析与表征

样品的形貌由 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM, 日本 HITACHI 公司)观察; 粒径分布通过 JL-1155 型激光粒度分布仪(成都精细粉体测试设备有限公司)测试; 结构通过 VERTEX 70 型傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司, KBr 压片)测试; 利用 TGA 7 型热重分析仪(美国 PerkinElmer 公司)研究样品热性能; 利用 CDR-4P 型差式扫描量热仪(上海天平厂, 静态空气气氛, 升温速率为 5 °C/min, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比)测定样品的 DSC 曲线。

1.4 降烧蚀性能试验

采用烧蚀管失重法检测微胶囊的降烧蚀性能, 烧蚀管材料为 45[#]钢, 发射药的装药量为 11.8 g, 燃烧环境为半密闭爆发器, 点火药为 2[#]NC。选用的发射药为含有硝化甘油(NG)、烧蚀性强的双基药。利用 DSC 法测试了微胶囊与该型发射药的相容性, 测试按照 GJB772A-97 方法 502.1 条进行。实验条件为: 铝坩埚, 静态空气气氛, 升温速率为 5 °C/min, 试样量均为 0.7 mg, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊的形貌及形成过程

W/O/W 复乳体系中制备微胶囊的工艺流程如图 1 所示。在微胶囊制备过程中发现, W/O 乳液的稳定性是制备分散均匀微胶囊的关键。图 2 和图 3 分别为实验条件下所制备的 W/O 乳液的显微镜照片及微胶囊的 SEM 照片。由图可见, W/O 乳液液滴的大小与形状基本上决定了微胶囊的大小与形貌。

由图 2 可见, 所制备的 W/O 乳液液滴的粒径均一、分散性好; 在此基础上制备出的微胶囊呈现出规

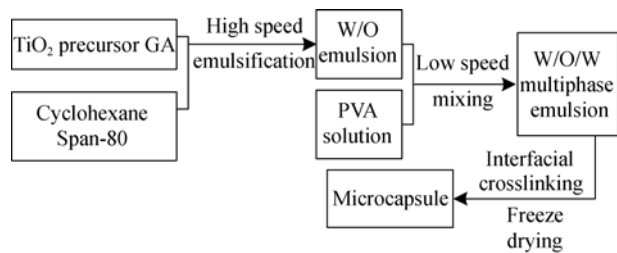


图 1 微胶囊的制备工艺流程

Fig. 1 Preparing process of microcapsules

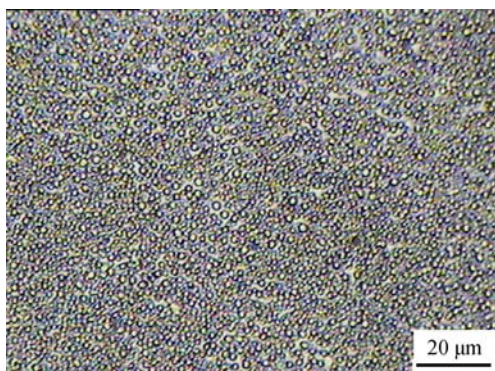


图 2 稳定的 W/O 乳液的显微镜照片

Fig. 2 Microscope graph of stabled W/O emulsion

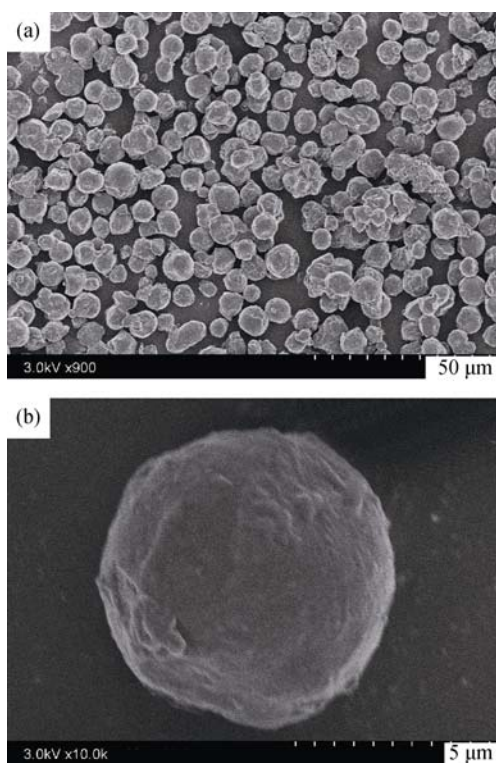


图 3 微胶囊的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of microcapsules

整的球形形貌, 分散性好且粒径均匀, 囊壁致密, 包覆完整且无明显的孔隙。图 4 为微胶囊的粒度分布曲

线, 结果表明微胶囊的粒径分布范围在 2~20 μm 之间, 其平均粒径为 10 μm 。

在 W/O/W 复相乳液中, 交联剂 GA 由内水相向外水相扩散到油相与外水相的界面, 并与吸附在相界面的 PVA 发生缩醛反应, 进而沉积在相界面完成对 TiO_2 前驱体的包覆形成微胶囊。油水界面发生缩醛化反应的界面交联过程如图 5 所示。

2.2 FT-IR 分析

图 6 为样品的 FT-IR 图谱。图中的醇醛树脂由 PVA 与 GA 在水溶液中直接发生交联反应生成, TiO_2 是由微胶囊样品在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧后形成。

从醇醛树脂的红外光谱曲线(a)可见, 3440 cm^{-1} 和 1378 cm^{-1} 处的吸收峰为 PVA 中未缩醛化的 -OH 的伸缩振动与弯曲振动; 2928 cm^{-1} 和 2857 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰; 1640 cm^{-1} 处为 H-O-H 的弯曲振动峰; 1740 cm^{-1} 处为 $-\text{CHO}$ 上的羰基的吸收峰, 表明醇醛树脂中含有未反应的醛基; 1140 cm^{-1} 处的吸收峰为缩醛反应生成的 C-O-C-O-C 的伸缩振动峰, 说明 PVA 与 GA 发生了交联反应。从 TiO_2 的曲线(c)可知, 400~800 cm^{-1} 间的宽吸收峰是由 TiO_2 中 Ti-O 的伸缩振动和 Ti-O-Ti 的弯曲振动引起^[24]。与醇醛树脂的红外曲线(a)对比, 微胶囊的红外曲线(b)中, 1140 cm^{-1} 处的吸收峰在 1090~1173 cm^{-1} 范围内分裂为 3 个峰, 这是由 C-O-C-O-C 的伸缩振动发生偶合导致, 说明微胶囊制备过程中 PVA 与 GA 的交联反应更充分; 而 400~800 cm^{-1} 范围内出现的宽吸收峰对应于 TiO_2 红外曲线(c)中的 Ti-O 的伸缩振动和 Ti-O-Ti 的弯曲振动, 说明 TiO_2 前驱体已被包覆在微胶囊中。这与 SEM 对微胶囊所观察到的结果相对应(图 3), 进一步说明了微胶囊是由醇醛树脂层包覆 TiO_2 前驱体所形成。

2.3 TG/DTG 分析

醇醛树脂和微胶囊样品的 TG/DTG 曲线如图 7 所示。由图 7 可知, 250 $^{\circ}\text{C}$ 以前, 醇醛树脂基本没有失重, 醇醛树脂的热分解主要发生在 250~500 $^{\circ}\text{C}$ 之间。微胶囊在 250 $^{\circ}\text{C}$ 以前失重约为 10%, 这是由微胶囊内的吸附水及其他低沸点物质(如少量的溶剂、油相等)的挥发所致。250~500 $^{\circ}\text{C}$ 之间微胶囊样品的失重约为 55%, 此温度区间内包括囊壁材料醇醛树脂的热分解和芯材 TiO_2 前驱体的失重。微胶囊热分析曲线中 380~450 $^{\circ}\text{C}$ 之间较大的失重峰主要为 TiO_2 前驱体向 TiO_2 转变过程, 由前驱体内的结构水和醇的挥发所致。500 $^{\circ}\text{C}$ 以上微胶囊样品基本无失重, 其总失重约为 65%, 由此推知微胶囊样品中固体 TiO_2 的含量约为 35%。

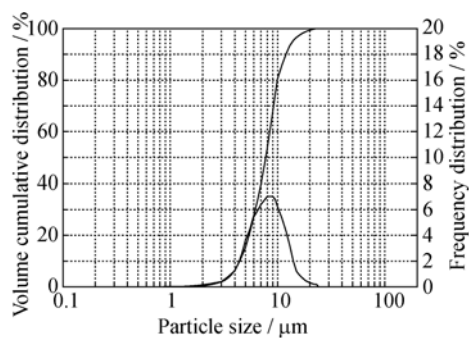


图 4 微胶囊的粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of microcapsules

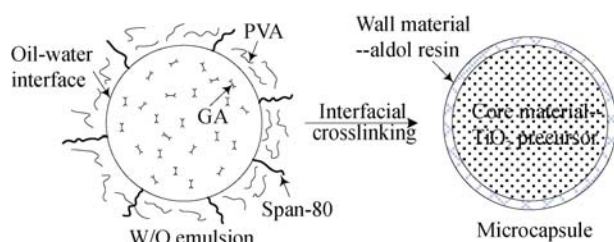


图 5 界面交联过程示意图

Fig. 5 Process of interfacial crosslinking

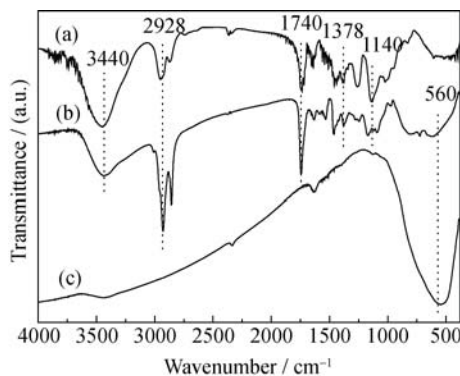


图 6 样品的红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of samples

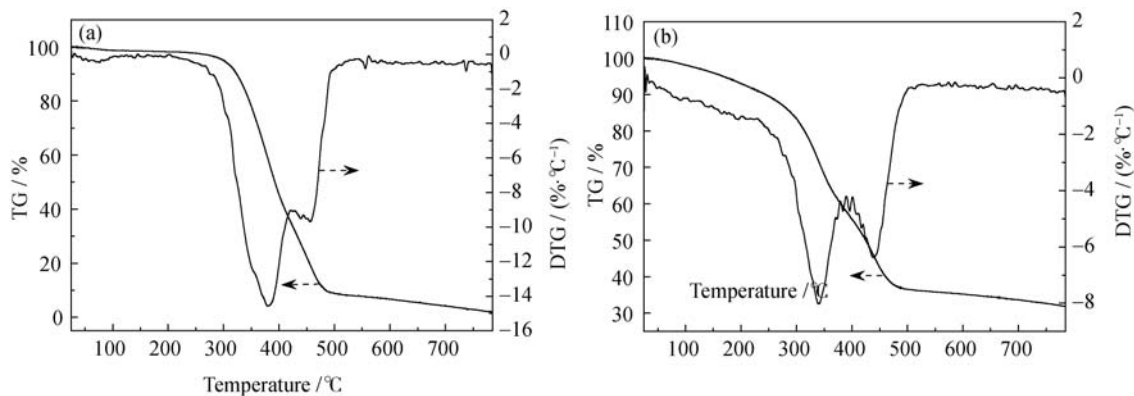
(a) Aldol resin; (b) Microcapsule; (c) TiO₂

图 7 样品的 TG/DTG 曲线

Fig. 7 TG/DTG curves of samples

(a) Aldol resin; (b) Microcapsule

2.4 烧蚀试验结果

烧蚀管失重法是一种利用半密闭爆发器试验装置,以烧蚀管经烧蚀前后的失重量为指标检验缓蚀剂降烧蚀效果的方法。烧蚀管的烧蚀程度与发射药的爆温以及所受的火药气体的压力相关,故试验中保持发射药的装药量不变。将微胶囊缓蚀剂用同样大小的可燃纸包住,并置于发射药的前端,试验烧蚀量及平均压力是 3 发的平均值。

烧蚀试验前用 DSC 法测试了微胶囊与发射药的相容性。微胶囊、发射药及其质量比为 1:1 混合体系的 DSC 分析结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,对于单一组分,发射药的分解峰值温度为 196.0℃,微胶囊的分解峰值温度为 305.6℃。微胶囊与发射药混合后,微胶囊/发射药二元体系的第一分解峰值温度为 196.1℃,将发射药的分解吸热峰值温度推迟了 0.1℃,表明微胶囊与发射药具有良好的相容性。

烧蚀试验中,对微胶囊在 3 个不同装填量下的降烧蚀性能进行了测试。加入微胶囊缓蚀剂后半密闭爆发器的 $P-t$ 曲线与纯发射药的 $P-t$ 曲线非常接近(图 9),所以加入缓蚀剂后没有影响发射药的燃烧规律。从试验结果(表 1)来看:1) 与空白试验对比,微胶囊型缓蚀剂表现出了较好的降烧蚀效果,在 245 MPa 压力水平下,降烧蚀率达 35%左右,与相同压力水平下的有机无机复合缓蚀剂^[11]相比,提高了约 9 个百分点。2) 微胶囊缓蚀剂在较少的装填量(试验中为 0.3 g,相对发射药用量为 2.5wt%)时,就表现出很好的降烧蚀效果,符合高效缓蚀剂的要求;当装填量增至 0.5 g 时,虽然降烧蚀率有所提高,但其压力也有所降低;继续增加装填量至 0.8 g,降烧蚀率明显下降。

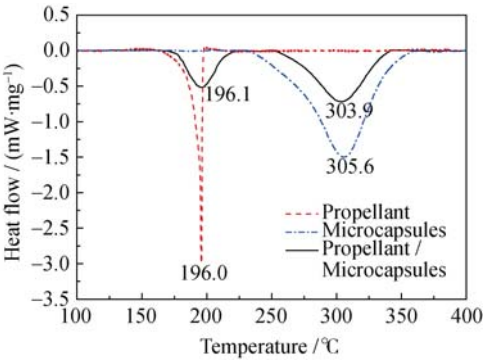


图 8 微胶囊、发射药和微胶囊/发射药混合物的 DSC 曲线
Fig. 8 DSC curves of microcapsules and their mixture with propellant

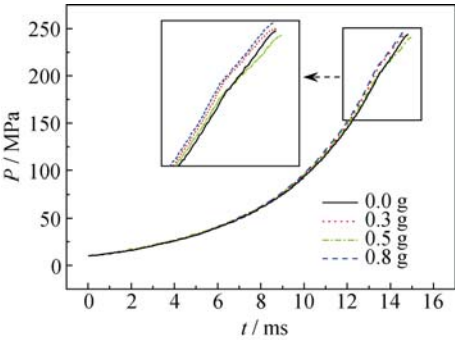


图 9 不同试验条件下的 $P-t$ 曲线
Fig. 9 $P-t$ curves at different conditions

表 1 烧蚀试验结果
Table 1 The results of erosion test

Propellant mass/ g	Inhibitor mass/ g	Average pressure/ MPa	Amount of erosion/ mg	Erosion-reducing efficiency/ %
11.8	—	245.2	399.7	—
11.8	0.3	247.9	260.9	34.7
11.8	0.5	242.9	256.8	35.8
11.8	0.8	248.7	289.7	27.5

2.5 降烧蚀机理分析

由于在半密闭爆发器试验条件下难以收集微胶囊样品经过爆炸燃烧过程后形成的产物, 故将微胶囊在常压高温条件下煅烧一定时间, 收集煅烧后的产物并观察其形貌。微胶囊样品经常压高温煅烧后所得产物形貌与实际试验情况有一定差别, 但分析观察其形貌有助于分析其降烧蚀机理。微胶囊在两种升温条件下煅烧, 一是将微胶囊在 5 °C/min 的升温速率下升温至 800 °C 并保温 10 min, 一是将微胶囊直接在 800 °C 下煅烧 10 min, 煅烧后形成产物的扫描电镜照片如图 10 所示。

TiO₂ 前驱体微胶囊型缓蚀剂具有较高降烧蚀效率的机理可从以下几方面作出推测:

1) 微胶囊的平均粒径较小, 约 10 μm 左右, 在短暂的发射过程中可以与火药气体充分作用, 更高效地发挥降烧蚀作用。

2) 囊壁聚乙烯醇是一种较好的缓蚀材料, 能够为膛壁提供冷边界层; 而芯材 TiO₂ 前驱体在高温下向 TiO₂ 的转变过程, 如吸附水和结合水的蒸发以及 TiO₂ 自身的晶型转变等, 可以吸收大量的热, 增强了冷边界层效应, 降低了内膛表面温度, 从而减少了火药气体对身管内膛的烧蚀。

3) 由图 10 可见, 微胶囊经缓慢升温煅烧后, 芯材 TiO₂ 前驱体形成了结构规整的微球(图 10(a)); 而经过高温直接煅烧后, 形成了结构松散的微球以及纳米粒子(图 10(b)和(c))。微胶囊经高温单因素的作用, 结构强度较低的 TiO₂ 前驱体形成了结构松散的微球和纳米小颗粒, 而在瞬时、高温、高压的爆炸过程中, 微胶囊的芯材要经历高温、高压两个因素的冲击, 且爆炸过程中的冲击波和震动本身有使物质震荡、使之松散的力量, 由此推断, 结构强度较低的 TiO₂ 前驱体在爆炸过程中形成纳米

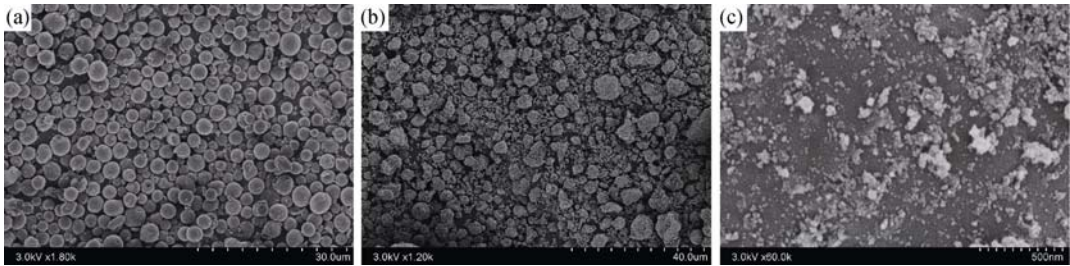


图 10 微胶囊样品煅烧后的扫描电镜照片

Fig. 10 SEM images of microcapsules after calcined at 800 °C (increased from normal temperature at 5 °C/min) (a) and directly at 800 °C (b, c) for 10 min

粒子的机率增大。而纳米粒子优越的小尺寸效应、高的比表面积更容易使 TiO_2 与火药气体充分接触发挥自身的降烧蚀作用,也更容易沉积在内膛表面形成保护层,减少火药气体的热、化学烧蚀及机械磨损。同时,分散的纳米 TiO_2 粒子也具有润滑、修复表面等效应。

4) 微胶囊的装填量增加至 0.8 g, 降烧蚀率明显下降,这可能是由以下原因造成: a) 微胶囊的装填量增大,发射过程中不能完全燃烧(该条件下半密闭爆轰器腔内存在可见的残渣),影响了其降烧蚀的效果; b) 装填量增大,微胶囊燃烧后产生的无机粒子增多,而单位体积内的纳米粒子增多会引起团聚,加剧了对烧蚀管的冲蚀^[25],从而使烧蚀量增大。

3 结论

1) 在 W/O/W 复相乳液中,利用界面交联法制备了粒径在 10 μm 左右的 TiO_2 前驱体微胶囊。微胶囊的包覆完整且分散性好,微胶囊中固体 TiO_2 的含量约为 35%。

2) DSC 方法测试表明,微胶囊与试验用双基发射药的相容性好。

3) TiO_2 前驱体微胶囊是一种高效的缓蚀剂,在相对发射药 2.5wt% 的添加量、247 MPa 的平均压力水平下,降烧蚀效率达 35% 左右。

参考文献:

- [1] HU SHAN-BAO. Study on Microcapsule Technology of Borewear Reducing Additive. Nanjing: Master Thesis of Nanjing University of Science & Technology, 2008.
- [2] WANG BAO-SHENG. Research for Gun Barrels Anti-erosion Materials and Technologies. GF94582, Beijing: the 210 Research Institute of China Ordnance Industries Group, 2012: 1–69.
- [3] CHEN YONG-CAI, SONG QIU-ZHI, WANG JIAN-ZHONG. New technologies to extend the erosion life of gun barrel. *Acta Armamentarii*, 2006, **27**(2): 330–334.
- [4] LI DA-YONG, GAO SHOU-ZHEN, LUO CHANG-HONG, *et al.* Research on renovating the abrasion and ablation of the gun barrel bore. *Journal of Gun Launch & Control*, 2012(1): 47–50.
- [5] SWAB J J, DANNA D, LEVERITT C, *et al.* Evaluation of a Foreign Silicon Nitride as a Potential Gun Barrel Liner. ARL-TR-5146, Maryland: U.S. Army Research Laboratory, 2010: 1–18.
- [6] LEVY R A. Investigation of Chemically Vapor Deposited Tantalum for Medium Caliber Gun Barrel Protection. OMB No.0704–0188, New Jersey: New Jersey Institute of Technology, 2008: 1–35.
- [7] STORM R, WITHERS J C, RAMOS R, *et al.* Fabrication of Si_3N_4 gun barrel liners for very high temperature erosion resistant gun barrels. *Materials and Manufacturing Processes*, 2012, **27**(8): 875–877.
- [8] SONG QIU-ZHI, DUO YING-XIAN. Influence of a nanomaterial on propellant and the function of a nanomaterial for increasing the service life of a gun barrel. *Journal of Harbin Engineering University*, 2011, **32**(9): 1173–1178.
- [9] JOHNSTON I A. Understanding and Predicting Gun Barrel Erosion. DSTO-TR-1757, Edinburgh: Defence Science and Technology Organisation, 2005: 1–37.
- [10] GE CHAO-HUI, LIANG XI-YAO. Application Research of a New Ammunition Inhibitor in Armor-piercer. Symposium of the Professional Committee of Tanks and Armored Vehicles of China Ordnance Society, Urumqi, 2006: 318–321.
- [11] JI YUE-PING, ZHANG YU-XIANG, LU XIAN-MING, *et al.* Study on prescription designed of the new type inhibitor. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(4): 39–41.
- [12] LIANG XI-YAO, REN YING-LIANG. Study on erosion reduction and useful properties of inhibitor. *Ordnance Material Science and Engineering*, 1997, **20**(3): 24–29.
- [13] BAI RUO-HUA. Application of erosion reducing additives as important technical measures in improving the erosion life of a gun barrel. *Acta Armamentarii*, 1995(3): 54–58.
- [14] COTE P J, RICKARD C. Gas-metal reaction products in the erosion of chromium-plated gun bores. *Wear*, 2000, **(241)**: 17–25.
- [15] BRACUTI A J, FIELD R. Wear Reducing Additives. ARWEC-TR-02006, New Jersey: U.S. Army Armament Research, Development and Engineering Center, 2002: 1–16.
- [16] ZHEN SHUANG, LIU BO, LIU SHAO-WU, *et al.* Application of a new agent of low erosion in the small caliber weapon. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2011, **19**(3): 335–338.
- [17] CHEN YONG-CAI, SONG QIU-ZHI, WANG JIAN-ZHONG. Thermochemical erosion of propellant with nanometer additives. *Acta Armamentarii*, 2007, **28**(3): 329–331.
- [18] GUO DE-HUI, WU YONG-GANG. Research on the Anti-erosion Techniques of a Large-caliber Gun Barrel. Annual Meeting of China Ordnance Society, Suzhou, 2011: 178–183.
- [19] YUN J, KIM H. Dual-responsive release behavior of pH-sensitive PVA/PAAc hydrogels containing temperature-sensitive PVA/ PNIPAAm microcapsules. *Polymer Bulletin*, 2012(68): 1109–1119.
- [20] GALBIATI A, ROCCA B M, TABOLACCI C, *et al.* PVA engineered microcapsules for targeted delivery of camptothecin to HeLa cells. *Materials Science and Engineering C*, 2011(31): 1653–1659.
- [21] LI J J, WANG B, YE G D, *et al.* Study of synthesizing energy storage microcapsules in PVA spinning solution and thermal regulating fibers prepared by this solution. *Fibers and Polymers*, 2013, **14**(4): 537–541.
- [22] YUN J, IM J S, LEE Y S, *et al.* pH and electro-responsive release behavior of MWCNT/PVA/PAAc composite microcapsules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010(368): 23–30.
- [23] YAN JUN, WANG BIN, CUI HAI-PING, *et al.* Low temperature preparation and photo-absorbance property of micron size Cu/nano- TiO_2 composite particles. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(4): 370–374.
- [24] SONG C Y, YU W J, ZHAO B, *et al.* Efficient fabrication and photocatalytic properties of TiO_2 hollow spheres. *Catalysis Communications*, 2009(10): 650–654.
- [25] SONG QIU-ZHI, WANG JIAN-ZHONG, CHEN YONG-CAI, *et al.* Influence of dispersing property of nanomaterial mixed into propellant on the service life of gun barrel. *Acta Armamentarii*, 2009, **30**(3): 289–294.