

文章编号: 1006-9941(2007)01-0076-03

## 超细赤磷的安定性及发烟剂烟幕 对 10.6 $\mu\text{m}$ 激光的消光性能

鞠剑峰<sup>1</sup>, 徐 铭<sup>2</sup>, 李澄俊<sup>2</sup>

(1. 南通大学化学化工学院, 江苏 南通 226007; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 采用无机-有机双层微胶囊包覆法对超细赤磷进行处理, 研究其安定性, 将处理后的超细赤磷与氧化剂等混合配制成发烟剂, 测定其烟幕对激光的消光性能。结果表明, 超细赤磷包覆后安定性大大提高, 其烟幕对 10.6  $\mu\text{m}$  激光具有优异的遮蔽效果, 透过率降到 14% 以下。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 超细赤磷; 安定性; 10.6  $\mu\text{m}$  激光; 消光性能

**中图分类号:** TJ53

**文献标识码:** A

### 1 引言

海湾战争以来, 具有可遮蔽可见光、红外、激光、毫米波等的宽波段快速成烟发烟剂研究备受关注, 并成为发烟剂领域研究的热点。目前, 其研究主要集中在两个方面: 一是提高成烟速度, 二是对发烟材料及烟幕粒子的选择<sup>[1]</sup>。以赤磷为主要原料的赤磷发烟剂烟幕对可见光和红外具有优异的遮蔽效果, 受到各国重视并已装备部队<sup>[2]</sup>, 但其对激光遮蔽性能方面的研究报道还不多, 拓展其应用范围具有重要意义<sup>[3,4]</sup>。

常规赤磷发烟剂由赤磷、安定剂、氧化剂等组成, 由于赤磷颗粒较大, 安定剂与其接触不紧密, 影响其安定性。超细赤磷粒径小于 5  $\mu\text{m}$ , 常用作阻燃剂, 将其用作发烟剂主体材料, 可加快发烟剂燃烧速度, 但其安定性很差。为此, 本试验采用无机-有机双层微胶囊包覆法对超细赤磷进行处理, 对经过包覆的超细赤磷的安定性及其发烟剂烟幕对 10.6  $\mu\text{m}$  激光的衰减性能进行了研究。

### 2 实验

#### 2.1 试剂

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (广东汕头西陇化工厂)、氨水 (上海试剂四厂)、三聚氰胺 (国药集团化学试剂有限公司)、甲醛 (广东汕头西陇化工厂)、冰醋酸 (上海试剂四厂昆山分厂) 均为 AR。

#### 2.2 无机-有机双层包覆超细赤磷的制备

称取一定量超细赤磷, 于去离子水中搅拌分散, 搅

拌下加入一定量的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 用质量浓度为 15% 的氨水调 pH 值至 8, 可见有乳白色  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体生成, 静置, 过滤, 真空干燥, 得表面包覆一层  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体的超细赤磷。量取一定量的三聚氰胺-甲醛树脂预聚体水溶液, 加入已包覆  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体的超细赤磷, 搅拌分散, 滴加冰醋酸至 pH 为 4.5, 形成三聚氰胺-甲醛树脂对超细赤磷进行包覆。80  $^\circ\text{C}$  真空干燥, 得  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体和三聚氰胺-甲醛树脂双层包覆的超细赤磷<sup>[5]</sup>。

#### 2.3 SEM 测试

采用北京中科科仪技术发展责任有限公司产 KYKY2800 型扫描电镜观测了解超细赤磷包覆前后的表面形貌。

#### 2.4 DTA 试验

DTA 曲线能直观地记录样品在升温加热过程中发生的物理化学性能变化, 从样品燃烧反应放热峰峰温漂移变化大小, 可判断超细赤磷包覆后的相容性及安定性<sup>[6]</sup>。试验采用 CRD-1 型差热分析仪 (上海天平仪器厂), 升温速度 20  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 空气氛, 参比物为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

#### 2.5 吸湿性试验

赤磷尤其是超细赤磷易吸湿发生化学反应, 吸湿性可以作为判断其安定性的方法之一<sup>[7]</sup>。称量 10.0000 g 样品, 100  $^\circ\text{C}$ , RH 90% 条件下进行加速老化试验, 测出一定时间后样品增重量, 作出样品增重百分率-时间关系曲线, 判断吸湿性。

#### 2.6 摩擦感度试验

采用 WM-1 型摩擦感度仪, 摆角为 80 $^\circ$ , 试验参照炸药摩擦感度试验标准进行<sup>[6]</sup>。

#### 2.7 激光衰减性能测定

包覆后的超细赤磷不外加安定剂, 直接与氧化剂

收稿日期: 2006-05-22; 修回日期: 2006-07-04

作者简介: 鞠剑峰 (1969 - ), 男, 讲师, 博士, 主要从事新材料应用研究。e-mail: jjf1969@163.com

$\text{KNO}_3$  等配制成发烟剂,在烟雾箱中测定其对激光消光性能,测定温度 16  $^{\circ}\text{C}$ ,RH 32%。将 4.5 g 配好的发烟剂平铺在金属盘中点燃,烟雾箱长 3 m,体积 9.1  $\text{m}^3$ ,箱内装有风扇,保证烟雾粒子分散均匀,一端为波长 10.6  $\mu\text{m}$  的  $\text{CO}_2$  激光器,触发电压 7 kV,工作电压 6 kV,最大工作电流 5 mA,最大功率 3W,稳定度  $\leq \pm 5\%$ ,发散角 1.2 mrad,另一端为激光能量计,测定激光随时间衰减情况。

### 3 实验结果和讨论

#### 3.1 SEM 测试结果

以三聚氰胺—甲醛树脂预聚体溶液分散  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体包覆的超细赤磷,酸催化时,表面形成致密的三聚氰胺—甲醛树脂体型聚合物膜对超细赤磷形成双层包覆。超细赤磷包覆前后分散都比较均匀,具有较好的流散性。

超细赤磷包覆前后的扫描电镜 (SEM) 照片 (放大 2500 倍) 如图 1 和图 2 所示。



图 1 包覆前的超细赤磷 SEM 图

Fig. 1 SEM photograph of ultra-fine red phosphorus before encapsulated

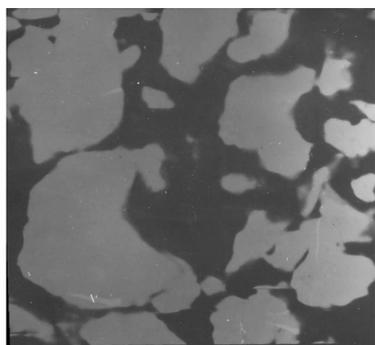


图 2 包覆后的超细赤磷 SEM 图

Fig. 2 SEM photograph of encapsulated ultra-fine red phosphorus

图 1 和图 2 表明,包覆前,超细赤磷表面光滑,包覆后表面形貌发生了明显变化,表面上可见透明物质的存在,表明表面上已形成了包覆膜。

#### 3.2 DTA 测试结果

超细赤磷包覆前后 DTA 测试结果见图 3。

图 3 表明,超细赤磷燃烧放热峰为 395  $^{\circ}\text{C}$ ,比常规发烟剂所选用赤磷放热峰燃烧温度 407  $^{\circ}\text{C}$  前移了 12  $^{\circ}\text{C}$  [2],进一步说明超细赤磷的安定性较差。包覆后超细赤磷 DTA 曲线上出现了两个峰,452  $^{\circ}\text{C}$  为表面包覆物质缓慢氧化的放热峰,485  $^{\circ}\text{C}$  为超细赤磷燃烧峰,比包覆前的超细赤磷燃烧放热峰后移了 90  $^{\circ}\text{C}$ ,表明超细赤磷经双层包覆后安定性大大提高。

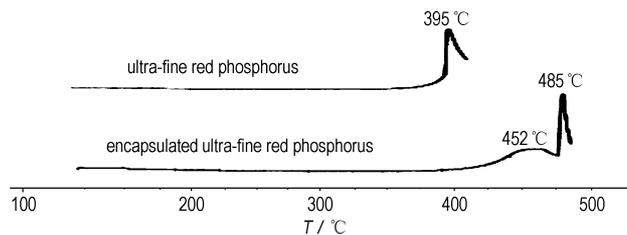


图 3 超细赤磷包覆前后 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curves of ultra-fine red phosphorus

#### 3.3 吸湿性试验测试结果

超细赤磷包覆前后的吸湿性试验测试结果如图 4 所示。图 4 表明,超细赤磷包覆前后的增重百分率~时间关系曲线基本上都是直线,前者吸湿率远远超过后者,在相同时间下,超细赤磷绝对增重量也远远大于包覆后的超细赤磷,这说明超细赤磷包覆后吸湿性大大降低。

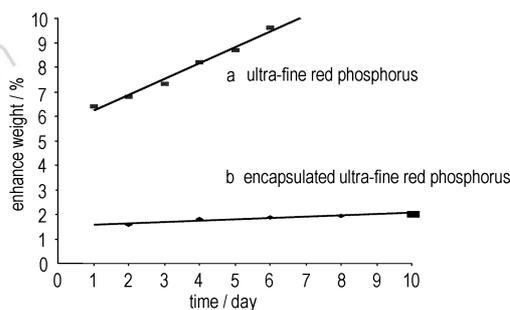


图 4 超细赤磷包覆前后的吸湿性曲线

Fig. 4 Curves of moisture absorption for ultrafine red phosphorus and encapsulated ultrafine red phosphorus

#### 3.4 摩擦感度试验结果

摩擦感度试验测试结果表明,超细赤磷双层包覆后,爆炸率从 100% 降低到 10%,超细赤磷包覆后感度大大降低。

#### 3.5 激光消光性能测试结果

配制的发烟剂对 10.6  $\mu\text{m}$  激光消光性能测定结果如图 5 所示。

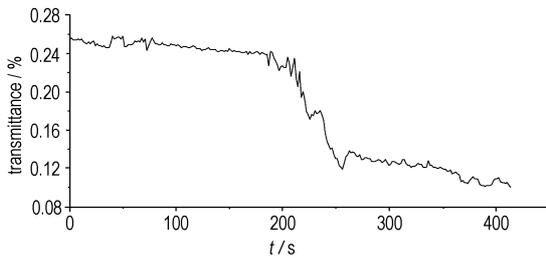


图5 激光消光性能测定结果

Fig. 5 Test result of laser extinction capability

图5表明,随着发烟剂的燃烧,激光的透过率迅速下降,达到稳定状态后,激光的透过率保持在14%以下。

根据公式(1)<sup>[4]</sup>计算发烟剂的质量消光系数:

$$M_c = \frac{1}{CL} \ln \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

式中, $C$ 为烟幕浓度, $L$ 为光程, $I_0$ 和 $I$ 分别为入射光强度和透过烟幕后透射光强度。

本实验中 $C = 0.495 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ , $L = 3 \text{ m}$ , $I/I_0 = 14\%$ ,因此,利用式(1)得 $M_c = 1.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

计算结果比文献[4]报道的常规赤磷发烟剂对 $10.6 \mu\text{m}$ 激光质量消光系数 $0.603 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 大得多,与石墨烟幕 $1.29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 相当,表明采用包覆后的超细赤磷配成的发烟剂烟幕对 $10.6 \mu\text{m}$ 激光具有优异的遮蔽效果。

#### 4 结论

(1) 采用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体和三聚氰胺—甲醛树脂双层包覆后的超细赤磷安定性大大提高,可以直接用作发烟剂的主体材料,配制发烟剂时不需外加安定剂。

(2) 应用包覆后的超细赤磷配制的发烟剂对

$10.6 \mu\text{m}$ 激光具有优异的遮蔽效果,可望在宽波段快速发烟成烟剂中取得应用。

#### 参考文献:

- [1] 任慧,乔小晶,焦清介. 宽频谱烟幕干扰材料研究[J]. 兵器材料科学与工程,2001,24(6): 61-63.  
REN Hui, QIAO Xiao-jing, JIAO Qing-jie. Study on smoke screen material for interfere in broadband electromagnetic radiation [J]. *Ordnance Materials Science and Engineering*, 2001, 24(6): 61-63.
- [2] 鞠剑峰. 赤磷微颗粒包覆技术研究及应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2001.  
JU Jian-feng. Study and appliance of micro-encapsulation technology of red phosphorus [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2001.
- [3] 王玄玉,潘功配. 红磷烟幕对 $10.6 \mu\text{m}$ 激光的消光系数测试研究[J]. 红外与激光工程,2005,34(6): 636-640.  
WANG Xuan-yu, PAN Gong-pei. Study and test of extinction coefficient of red phosphorus smoke to  $10.6 \mu\text{m}$  laser emission [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, 34(6): 636-640.
- [4] 王玄玉,潘功配. 几种烟幕对 $\text{CO}_2$ 激光的衰减性能研究[J]. 激光与红外,2006,36(2): 144-146.  
WANG Xuan-yu, PAN Gong-pei. Study of the extinction ability of several kinds of smoke screen to  $\text{CO}_2$  laser emission [J]. *Laser and Infrared*, 2006, 36(2): 144-146.
- [5] 鞠剑峰,胡啸林,苏广均. 超细赤磷微胶囊阻燃剂对棉织品的阻燃效果研究[J]. 印染助剂,2004,21(1): 48-50.  
JU Jian-feng, HU Xiao-lin, SU Guang-jun. Study of the efficiency of the flame retardant finishing of cotton textiles with microcapsules of ultra-fine red phosphorus [J]. *Textile Auxiliaries*, 2004, 21(1): 48-50.
- [6] 鞠剑峰. 偶联剂包覆赤磷及其安定性研究[J]. 火工品,2003,(2): 19-21.  
JU Jian-feng. Study of the micro-encapsulation of coupling agent and its effect on the stability of red phosphorus [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2003, (2): 19-21.
- [7] 潘功配,杨硕. 烟火学[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1997.

### Stability of Ultra-fine Red Phosphorus and Extinction Capability of Its Smoke Composition to $10.6 \mu\text{m}$ Laser Emission

JU Jian-feng<sup>1</sup>, XU Ming<sup>2</sup>, LI Cheng-jun<sup>2</sup>

(1. Chemistry and Chemical Engineering Department, Nantong University, Nantong 226007, China;

2. Chemical Engineering and Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The stability of ultra-fine red phosphorus was studied by the method of inorganic and organic microcapsulation. The laser extinction capability of the smoke composition made of the encapsulate ultra-fine red phosphorus was also studied. The results show that the stability of the encapsulated ultra-fine red phosphorus is highly enhanced, and the smoke composition has excellent laser extinction capability to  $10.6 \mu\text{m}$  laser emission.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics technique; ultra-fine red phosphorus; stability;  $10.6 \mu\text{m}$  laser emission; extinction capability