

文章编号: 1006-9941(2004)03-0161-04

环保型彩色发烟剂的初步研究

宋志民, 赵家玉, 杜志明, 唐桂林, 米悦
(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 进行了环保型彩色发烟剂配方设计研究,总结了氧化剂、可燃剂和环保染料的选择原则;利用颜色加成法配方,同时对使用的染料进行了初步毒性测试,表明由氯酸钾/乳糖/环保型染料组成的发烟剂配方既能满足发烟要求又对人体无害。

关键词: 应用化学; 彩色发烟剂; 环保; 染料; 颜色加成

中图分类号: TQ567

文献标识码: A

1 彩色发烟剂研究现状

彩色发烟剂是一种可以产生气溶胶效应的烟火药^[1]。在军事上主要用作白天传递信号和指示目标,民用则主要用于影视效果和娱乐观赏。因此,彩色发烟剂所形成的彩色烟雾对人体毒害应尽可能小,尤其不允许有致癌作用^[2]。但目前广泛使用的染料,多为偶氮类、蒽醌类等对人体健康有危害并致癌的有机化合物,如橙7(α -二甲苯-偶氮- β -萘酚)、溶剂绿3(1,4-甲苯氨基蒽醌)、染料蓝15(酞青蓝)、紫(1,4-二氨基-2,3-二氢化蒽醌)、瓮黄4(二苯并(a,h)吡-7,14-二酮)和喹啉黄(2-(2-喹啉基)-1,3-茚满二酮)等。因此,改进在军事及民用中彩色发烟药剂的配方具有重要意义。本实验进行了彩色发烟剂配方设计研究,提出了满足环境要求的环保型配方。

2 彩色发烟剂组分选择原则

2.1 氧化剂/可燃剂选择原则

本研究中彩色发烟剂的氧化剂应具备以下特点:① 固体,熔点一般不应高于500℃;② 应含有比较高的有效氧量,且燃烧时放出氧;③ 对人体无害等。因此在氧化剂中,比较适合于彩色发烟剂的有分解温度较低的硝酸钾、氯酸钾和高氯酸钾等,其中最常用的是氯酸钾。

可燃剂应具备以下特点:① 燃烧热值低,燃烧温

度低,防止染料分解;② 杂质少,防止产生副作用;③ 具备一定的粒度,以便混合均匀,燃烧稳定等。因此本研究采用乳糖、蔗糖和淀粉等有机可燃剂。

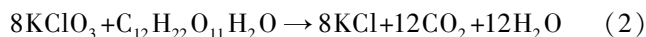
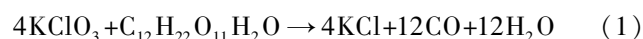
2.2 环保染料选择原则

本研究中染料的选择应具备:① 无毒性;② 无致癌性③ 迅速升华,少分解,烟色纯度高,在空气中稳定性好等特点。因此挑选了新型环保红、黄和蓝三种染料,从其分子结构分析均不含有联苯胺、乙萘胺等结构,而且均不在德国和欧共体禁用的22种致癌染料之列^[3,4]。

3 环保型彩色发烟剂配方设计

3.1 氧化剂与可燃剂比例计算

本研究中药剂比例计算是在零氧平衡和接近零氧平衡的负氧平衡基础上进行的^[5],然后通过实验来调整确定各成分的比例。在此以氯酸钾与乳糖反应为例说明,有以下反应:



反应(1)为接近零氧平衡的负氧平衡,其中氯酸钾与乳糖的比例为:1.35;反应(2)为零氧平衡,其比例为2.72。因此,氯酸钾与乳糖反应时,比值应在1.35~2.72之间方可达到氧平衡。

3.2 氧化剂与可燃剂的筛选

为了实现对氧化剂和可燃剂的筛选,设计了以下实验来进行,如表1所示。

收稿日期: 2003-10-25; 修回日期: 2004-02-09

作者简介: 宋志民(1979-),男,硕士研究生,从事火工烟火的相关研究。e-mail: zhmsong@bit.edu.cn

表 1 氧化剂与可燃剂的筛选实验
Table 1 Selection of oxidizer and fuel

组别	染料		氧化剂		可燃剂		实验结果
	名称	含量/g	名称	含量/g	名称	含量/g	
1	红色	2.5	氯酸钾	1.5	乳糖	1	反应充分,色纯度 $\geq 90\%$
2	红色	2.5	高氯酸钾	1.5	乳糖	1	无法充分反应
3	红色	2.5	硝酸钾	1.5	乳糖	1	无法充分反应
4	黄色	2.5	氯酸钾	1.5	乳糖	1	反应充分,持续时间较长,色纯度 $\geq 90\%$
5	黄色	2.5	高氯酸钾	1.5	乳糖	1	无法充分反应,只有顶部少量发烟。
6	黄色	2.5	硝酸钾	1.5	乳糖	1	无法充分反应,仅有顶部少量发烟。
7	蓝色	2.5	氯酸钾	1.5	乳糖	1	反应速度快,且充分,色纯度 $\geq 90\%$
8	蓝色	2.5	高氯酸钾	1.5	乳糖	1	无法完全反应,只有少部分发烟。
9	蓝色	2.5	硝酸钾	1.5	乳糖	1	无法充分反应,仅有顶部少量发烟。
10	红色	2.5	氯酸钾	1.5	淀粉	1	未加点火药情况下无法反应,点火温度高。
11	红色	2.5	氯酸钾	1.5	蔗糖	1	反应速度明显很慢,不易反应。
12	红色	5	高氯酸钾	3	淀粉	2	基本无法发烟,后加入点火药,仍然无法发烟。
13	红色	5	高氯酸钾	3	蔗糖	2	基本无法发烟,后加入点火药,仍然无法发烟。
14	红色	5	硝酸钾	3	淀粉	2	基本无法发烟,后加入点火药,仍然无法发烟。
15	红色	5	硝酸钾	3	蔗糖	2	基本无法发烟,后加入点火药,仍然无法发烟。
16	红色	5	高氯酸钾	3	乳糖	2	无法发烟

由以上 4 组共 16 个燃放实验可以得出结论:氯酸钾作为氧化剂、乳糖作为可燃剂其效果最好。另外虽然相同质量的高氯酸钾、氯酸钾和等量的乳糖反应,高氯酸钾放出的热量多,但由于高氯酸钾的着火点太高,以至于引线燃烧放出的热量不足以点燃发烟剂。而氯酸钾和硝酸钾相比,等量的氯酸钾与乳糖反应放出的

热量比硝酸钾与乳糖反应放出的多,所以氧化剂为氯酸钾时成烟时间最短,成烟最快。

3.3 红黄蓝发烟剂配方中染料比例优化

目前国内外彩色发烟剂的大部分配方中氧化剂约占 25%~35%,可燃剂约占 10%~20%,染料则约占 40%~60%。实验优化红、黄、蓝三基色染料比例的设计见表 2。

表 2 三基色染料比例优化实验
Table 2 Optimization of red/yellow/blue dye compositions

组别	染料		氧化剂		可燃剂		发烟时间/s	发烟效果
	名称	含量/g	名称	含量/g	名称	含量/g		
1	红色	5	氯酸钾	3	乳糖	2	24	反应充分,色纯度 $\geq 90\%$
2	红色	4	氯酸钾	3	乳糖	2	18.3	烟量少
3	红色	3	氯酸钾	2	乳糖	2	17.3	烟量少
4	黄色	5	氯酸钾	3	乳糖	2	29	反应质量好持续时间长
5	黄色	4	氯酸钾	3	乳糖	2	21	烟量少,持续时间短
6	黄色	3	氯酸钾	3	乳糖	2	17	颜色淡后转为白色
7	蓝色	5	氯酸钾	3	乳糖	2	30	反应质量好持续时间长
8	蓝色	5	氯酸钾	3	乳糖	2	11	烟量少,持续时间短
9	蓝色	5	氯酸钾	3	乳糖	2	10	烟量更少,持续时间短

综合以上 3 组共 9 个实验得出结论:红、黄和蓝三基色染料所占比例均在 50% 左右时,能发挥彩色发烟剂的最佳效果。

对于颜色加成法配方,可以在不改变氧化剂、可燃剂的情况下,仅改变组合染料之间的相对比例,然后得出最佳组分。为此设计以下实验,方案见表 3。

表3 颜色加成实验
Table 3 Color synthesizing experiments

组别	染料 A		染料 B		氧化剂/3 g	可燃剂/2 g	发烟时间/s	发烟效果
	名称	含量/g	名称	含量/g				
1	红色	4	蓝色	1	氯酸钾	乳糖	31	深紫红色,色纯度 $\geq 95\%$,实用性很强
2	红色	3.75	蓝色	1.25	氯酸钾	乳糖	27	紫色纯度低,偏红色
3	红色	3.33	蓝色	1.66	氯酸钾	乳糖	33	紫色纯度 $\geq 99\%$,效果好
4	红色	2.5	蓝色	2.5	氯酸钾	乳糖	23.6	颜色偏深,发蓝色(蓝紫色)
5	红色	1.66	蓝色	3.33	氯酸钾	乳糖	23	颜色更偏向于蓝色
6	红色	1.66	黄色	3.33	氯酸钾	乳糖	25	橙黄色,橙色纯度 $\leq 40\%$
7	红色	2.5	黄色	2.5	氯酸钾	乳糖	32	橙色纯度 $\geq 95\%$
8	红色	3.33	黄色	1.66	氯酸钾	乳糖	22	颜色偏红色,橙红色
9	黄色	4	蓝色	1	氯酸钾	乳糖	42	时间持续较长,为浅绿色
10	黄色	3.75	蓝色	1.25	氯酸钾	乳糖	32	初期颜色效果好,20 s后稍淡
11	黄色	3.33	蓝色	1.66	氯酸钾	乳糖	42	绿色纯度 $\geq 95\%$,且持续时间长,效果好
12	黄色	2.5	蓝色	2.5	氯酸钾	乳糖	24.6	颜色偏蓝,蓝色多
13	黄色	1.66	蓝色	3.33	氯酸钾	乳糖	26	颜色基本为是蓝色

我们通过以上3组13个实验,得出以下结论:
(1) 66.6%的红色环保型染料,33.3%的蓝色环保型染料相加可以得到最为纯正的紫色;(2) 各50%的红色和蓝色环保型染料相加时可以得到最为纯正的橙色;(3) 66.6%的黄色环保型染料,33.3%的蓝色环保型染料相加可以得到最为纯正的绿色。

4 发烟剂基本性能测试

4.1 颜色质量

颜色质量初步利用观察并照相的方法评估,经过优化的配方可以达到较好的色纯度(明度和饱和度),用颜色加成法得到的配方颜色也能满足要求,从而取代了单色有毒染料。

4.2 染料毒性测试

染料毒性研究是环保型彩色发烟剂的研究重点,在以上实验中均采用了环保型染料,在此我们将从染料本身属性上设计实验来评估其毒性。实验如下:

将0.01 g红色环保型染料溶于5 ml温水中(约50℃),用注射器直接将染料溶液注入一只身长300 mm小白鼠的胃脏内,观察小白鼠的生理状况。实验发现,经过4昼夜(96 h),小白鼠生理状况没有发生任何异常。通过对生物的毒性实验可以初步得出结论实验用环保型染料对人体无害。

5 结束语

进行了环保型彩色发烟剂配方设计研究,发现氯酸钾和乳糖为最好的氧化剂和可燃剂;红、黄和蓝三

基色环保染料所占比例均在50%左右时,能发挥彩色发烟剂的最佳效果;得到了颜色加成法的配方组分;初步确定环保型染料对人体无害。

参考文献:

- [1] 潘功配,杨硕. 烟火学[M]. 北京:北京理工大学出版社,1997. 295-304.
PAN Gong-pei, YANG Shuo. Principle of Pyrotechnics [M]. Beijing: Press of Beijing Institute of Technology, 1997. 295-304.
- [2] 彭和平. 国外军用发烟器材发展现状与趋势[J]. 火工品,1995,2: 37-43.
PENG He-ping. Present situation and trend of development for military smoking material [J]. Pyrotechnics, 1995,2: 37-43.
- [3] 章杰. 有关环保型染料的几个热点问题[J]. 上海化工,2000,25(12): 4-8.
ZHANG Jie. Several topics of general interest on environmental type dyestuff [J]. Shanghai Chemical Industry, 2000,25(12): 4-8.
- [4] 章杰. 有关环保型染料的几个热点问题(二)[J]. 印染,2000,26(8): 42-45.
ZHANG Jie. Several problems in great demand concerning environmental type of dyestuff (II) [J]. Dyeing and Finishing, 2000,26(8): 42-45.
- [5] 米悦. 环保型彩色发烟剂的研究[D]. 北京:北京理工大学,2003.
MI Yue. Study of environment-friendly colored smoke [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2003.

Preliminary Study on Environment-friendly Colored Smoke

SONG Zhi-min, ZHAO Jia-yu, DU Zhi-ming, TANG Gui-lin, MI Yue

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Formulations of colored smoke were studied, in which a series of new environment-friendly dyes were used. Experiment results showed that potassium chlorate (KClO_3) and lactose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) are the best oxidizer and the fuel, and 50% red, yellow or blue dye is the optimum content in the primary color formulations. In the synthesis of color 66.6% red and 33.3% blue, 50% red and 50% yellow, 33.3% blue and 66.6% yellow are the optimums to synthesize purple, orange and green respectively. The non-toxicity dyes used in the study were preliminarily verified through biological experiment.

Key words: applied chemistry; colored smoke composition; environment-friendly; dye; color synthesizing

(上接 160 页)

- [3] SONG Ji-rong, CHEN Zhao-xu, HU Rong-zu, et al. Thermal decomposition mechanism, thermodynamical and quantum chemical of properties [$\text{Pb}(\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, 58: 257–267.
- [4] SONG Ji-rong, MA Hai-xia, HUANG Jie, et al. Crystal structure and quantum chemical investigation of [$\text{Cd}(\text{NTO})_4\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6$]·4 H_2O [J]. *Science in China (Series B)*, 2003, 46(3): 302–312.
- [5] MA Hai-xia, SONG Ji-rong, SUN Xiao-hong, et al. Preparation, Crystal Structure and thermodynamic properties of [$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$]($\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 389: 43–47.
- [6] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision A. 1 [M]. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$]($\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热分解机理及量子化学研究

马海霞¹, 宋纪蓉¹, 徐抗震¹, 胡荣祖¹, 文振翼²

(1. 西北大学化工学院/陕西省物理无机化学重点实验室, 陕西 西安 710069;
2. 西北大学现代物理所, 陕西 西安 710069)

摘要: 用碱式碳酸镁与 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮 (NTO) 在水中合成了 [$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$]($\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。用 DSC, TG/DTG 和 IR 研究了它的热分解机理。以晶体实验构型为初始值对配合物用 6-31G 基组在 B3LYP 水平下进行量子化学计算。结果表明 Mg 原子与配位水分子之间的配位键具有共价键性质。NTO 环上的成环氮原子都带负电荷, 而硝基上 ($-\text{NO}_2$) 的氮原子带有正电荷, 说明标题配合物在加热至一定温度时, $-\text{NO}_2$ 将首先离去, 这与热分解实验结果一致。

关键词: 物理化学; 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮 (NTO); 镁配合物; 热分解机理; 量子化学研究

中图分类号: O643; TQ564.2; O6-04

文献标识码: A