

文章编号:1006-9941(2005)03-0173-03

HC基新型抗红外发烟剂研究

王玄玉^{1,2}, 潘功配¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 防化指挥工程学院烟火技术实验室, 北京 102205)

摘要: 分析了传统 HC 烟幕对可见光和红外的遮蔽特性, 针对 HC 发烟剂配方的局限性和发烟原理, 通过用镁粉代替锌粉, 用氧化锰代替氧化锌, 添加红磷和富碳有机化合物等途径并结合大量实验确定了系列抗红外发烟剂配方。在中型烟幕试验柜中对该系列配方的发烟剂形成的烟幕的抗红外性能进行了测试评价, 给出了具体的评价试验方法和典型烟幕对红外目标进行遮蔽的热成像图。在此基础上优选了两种 HC 基的新型抗红外发烟剂, 给出了相应的红外消光系数测定数据与傅立叶变换红外光谱。与传统的 HC 烟幕相比, 新研究的 HC10 号和 HC06 号抗红外发烟剂形成的烟幕在 3~5 μm 和 8~14 μm 波段的红外消光系数分别增大了 41.86% 和 78.46%, 使传统 HC 烟幕的抗红外性能得到显著提高, 尤其是在远红外波段效果更为明显。

关键词: 烟火技术; 烟幕; HC; 发烟剂; 气溶胶; 消光系数; 红外光谱

中图分类号: TJ53⁺6

文献标识码: A

1 引言

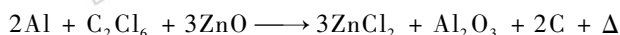
HC (halogenated organic compound) 是目前很多国家装备的主要发烟剂种类之一, 如美国 ABC-M5 发烟罐、M226 发烟榴弹, 俄罗斯 CX-15 发烟弹、英国 HCF 发烟榴弹、德国弗斯特 76 mm 发烟榴弹等都将 HC 作为主要成分。大量实验表明, 该发烟剂形成的烟幕能够对可见光产生显著的遮蔽作用, 总遮蔽能力可以达到 $429.7 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[1], 但对中远红外的遮蔽、干扰作用非常有限^[2], 尤其是在远红外波段平均质量消光系数小于 $0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。为此, 世界各国的科学家和烟幕研究人员曾不断对其进行改进, 设计出了各种型号的 HC 发烟剂, 但它们都是以氧化锌和卤素给予体作为主要成分。表 1 为两种有代表性的 HC 发烟剂配方。

表 1 HC 发烟剂配方

Table 1 Prescriptions of HC smoke agent

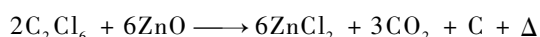
	ingredient				impurity
	ZnO	C ₂ Cl ₆	Al	Zn	
proportion/%	45.5	46.4	5.4	-	2.7
proportion/%	22	50	-	28	-

由表 1 可见, 传统 HC 发烟剂的主要成分为 ZnO、C₂Cl₆、Al 或者 Zn 粉, 其发烟过程为:



收稿日期: 2004-11-22; 修回日期: 2005-1-24

作者简介: 王玄玉 (1965-), 男, 教授, 博士研究生, 主要从事军事化学和烟火技术研究。e-mail: wxycrs@yahoo.com.cn



从上述反应机理可以看出, HC 发烟剂主要通过生成氯化锌并利用其吸湿性形成浓密烟幕, 而产物中细微的碳粒子是该类烟幕具有一定抗红外性能的主要因素之一。

本文针对传统 HC 烟幕在配方上的局限性对其主要成分进行更换并通过以下途径进行交叉试验:

(1) 用镁粉代替锌粉或铝粉;

(2) 用氧化锰代替氧化锌;

(3) 根据红磷烟幕在 8~11 μm 波段内对红外有一个明显的特征吸收峰^[3]这一现象, 在 HC 发烟剂中添加适量的红磷;

(4) 添加蒽等富碳有机化合物, 通过该类物质的不完全燃烧生成大量的直径为几个微米到数十个微米的碳微粒加强对红外的消光作用^[4];

(5) 添加氯酸钾等成分改善发烟剂性能。

实验时按一定规律改变发烟剂的成分和配比并进行野外点火与发烟试验, 然后根据各种配方的野外点火特性、成烟效果、燃烧速度等直观现象确定若干个有效配方, 并据此配制抗红外发烟剂试样, 样品编号依次为 HC01 号、HC02 号、HC03 号直至 HC15 号发烟剂。

红外辐射在烟幕中传输会发生反射、散射及吸收效应, 在一定浓度条件下红外透过烟幕后的强度 I 与入射强度 I_0 之比服从 Lambert-Beer 定律:

$$I = I_0 e^{-McL} \quad (1)$$

式中, T 为红外穿透烟幕后的透过率; M_c 为烟幕对红外的质量消光系数, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; C 为烟幕的浓度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; L 为红外穿透烟幕介质的长度, m 。

对于在烟幕试验柜中进行的测试, 通常情况下 L 是已知的, 经过搅拌后烟幕的浓度 C 可以认为是均匀分布的, 于是:

$$M_c = \frac{1}{CL} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{1}{CL} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

因此, 只要测定红外穿透烟幕后的透过率 T , 就可以根据(2)式计算出烟幕对红外的质量消光系数并据此对新型抗红外发烟剂配方进行选择 and 评价。

2 试验部分

2.1 测试设备

2.1.1 烟幕试验柜

采用自行设计的中型烟幕试验柜^[5]。烟幕柜总体积 5.58 m^3 , 最大光程 2.42 m 。图1为该烟幕柜外观结构示意图。

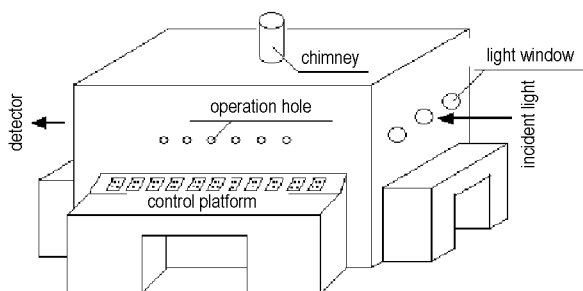


图1 5.58 m³ 烟幕试验柜示意图

Fig.1 Sketch map of 5.58 m³ smoke chamber

2.1.2 热像仪

SAT-HY6800 型非制冷焦平面红外热像仪, 工作波段 $8 \sim 14 \mu\text{m}$, 温度分辨率 $0.08 \text{ }^\circ\text{C}$ (在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时), 测温范围 $-10 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

采用 MXY2005 型面黑体, 有效辐射面为 $\Phi 50 \text{ mm}$ 。

2.1.3 红外光谱仪

WQF-400 型傅立叶变换红外光谱仪。波数范围: $7800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率: 0.65 cm^{-1} , 波数精度: $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ 。

液氮制冷 MCT 探测器, 高强度空气冷却红外光源。

2.1.4 浓度采样器

FC-IV 型粉尘采样器, 最大双道流量 $35 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 可调。采用超细纤维膜采样。

2.1.5 天平

AE200 万分之一天平。

2.2 测试方法

(1) 在烟幕柜的一端窗口外安装黑体辐射炉和红外光源, 将黑体辐射炉温度升至 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。对应的另一端安装热像仪和红外光谱仪。

(2) 按比例配制 10 g 发烟剂置于中型烟幕试验柜中, 接好点火用导线。

(3) 用事先选择的干净透明膜密封烟幕柜窗口。

(4) 记录烟幕柜内温、湿度。

(5) 采集本底红外透过光谱和目标的热像图。

(6) 启动点火装置进行发烟, 等发烟剂完全燃烧后连续低速搅拌 1 min , 之后由试验人员同步采集烟幕浓度和红外透过光谱。必要时采集烟幕遮蔽红外目标的热像图。

(7) 试验完成后排空烟幕试验柜。

重复(2)~(7)步, 对所研究的系列 HC 抗红外发烟剂形成的烟幕进行测试评价。

2.3 试验结果

利用热成像仪对烟幕遮蔽景象进行全程监控的结果表明, 当烟幕浓度较低时, 红外目标的热像十分清楚, 随着发烟过程的完成和光路上烟幕浓度的不断增加, 热像与背景逐渐融合, 从而表明所研究的配方具有抗红外作用。图2、图3是在施放烟幕(HC06号发烟剂)前和施放烟幕后 1 min 时对黑体($40 \text{ }^\circ\text{C}$)拍摄的红外热像图片。



图2 施放烟幕前黑体热像图

Fig.2 Thermal image of black body without smoke screen



图3 施放烟幕后黑体热像图

Fig.3 Thermal image of black body with a thick smoke

实验结果表明,HC06 号和 HC10 号发烟剂形成的烟幕在 3 ~ 5 μm 、8 ~ 14 μm 波段对红外具有较好的消光作用,图 4、图 5 分别是 HC06 号发烟剂和 HC10 号

发烟剂形成的烟幕在 1 min 时的红外透过光谱,表 2 是相应烟幕的红外消光系数的测试结果与对比情况。

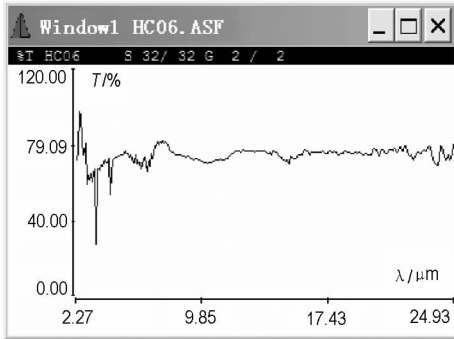


图 4 HC06 号烟幕红外光谱图
Fig. 4 Infrared spectrum of HC06

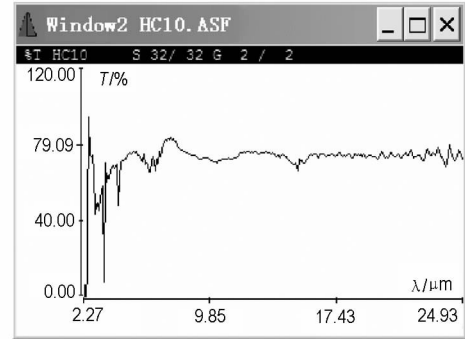


图 5 HC10 号烟幕红外光谱图
Fig. 5 Infrared spectrum of HC10

表 2 HC 烟幕的红外消光系数测试结果

Table 2 Test results of infrared extinction coefficients of HC smoke

smoke agent	$C/g \cdot m^{-3}$	3 ~ 5 μm		8 ~ 14 μm	
		$M_c/m^2 \cdot g^{-1}$	rate of increase	$M_c/m^2 \cdot g^{-1}$	rate of increase
HC	0.717	0.2100	-	0.0715	-
HC06	0.940	0.1715	- 18.33%	0.1276	78.46%
HC10	0.746	0.2979	41.86%	0.1038	45.17%

3 结 论

根据表 2 数据可以看出,与传统 HC 烟幕相比:

(1) HC06 号发烟剂对 3 ~ 5 μm 波段红外的干扰效果比较差,但在 8 ~ 14 μm 波段的红外消光系数增大了 78.46%。这主要是因为 HC06 号发烟剂形成的烟幕不含对 3 ~ 5 μm 波段红外具有散射作用的细微碳粒子,但利用 $ZnCl_2$ 的吸湿特性加剧了烟幕中红外活性粒子在短时间内的凝聚速度和吸湿膨胀过程,致使烟幕粒子直径变大,增强了烟幕对远红外辐射的消光作用。

(2) HC10 号发烟剂形成的烟幕使 HC 在 3 ~ 5 μm 和 8 ~ 14 μm 处的红外消光系数分别增大了 41.86% 和 45.17%。这主要是因为该配方的发烟剂中含有适量的红磷和镁粉,致使生成的烟幕中含有大量与 3 ~ 5 μm 和 8 ~ 14 μm 在几何尺寸上相当的烟幕粒子,从而使烟幕在相关波段的散射作用得到显著改善。此外,红磷燃烧形成的烟幕成分在 8 ~ 11 μm 具有显著的吸收峰也是该配方烟幕红外消光效果得到加强的原因之一。

由于 HC 形成的烟幕具有悬浮性能好、作用时间长等优点,特别是 HC06 号、HC10 号发烟剂形成的烟幕不仅能够遮蔽可见光,而且其抗红外性能得到显著

改善,尤其在远红外波段效果更为明显,所以 HC 基新型抗红外发烟剂在军事上的应用将得到进一步拓展。

参考文献:

[1] 潘功佩,杨硕. 烟火学[M]. 北京:北京理工大学出版社,1997. 282-283.
PAN Gong-pei, YANG Shuo. Principles of Pyrotechnics [M]. Beijing: Press of Beijing University of Science & Technology, 1997. 282-283.

[2] 陈海平. 烟幕技术基础[M]. 北京:兵器工业出版社,2002. 22.
CHEN Hai-ping. The Basis of Smoke Technology [M]. Beijing: Weapons Industry Press, 2002. 22.

[3] 周遵宁,潘功佩,李毅. 赤磷对改进型 HC 发烟剂烟幕性能影响的试验研究[J]. 含能材料,2002,10(3): 128-131.
ZHOU Zun-ning, PAN Gong-pei, LI Yi. Experimental research of the influence of adding RP on smoke characteristic of modified HC [J]. *Hanneng Cailiao*, 2002, 10(3): 128-131.

[4] Embury J F, Walker D L, Zimmermann C J. Screening smoke performance of commercially available powders (3) infrared and visible screening by carbon black[R]. ADA2901056, 1994.

[5] 陈海平,王玄玉,安刚. 2.4 × 1.5 × 1.3 m³ 烟幕柜的设计及应用. 防化学报[J]. 1999, 16(4): 30-34.
CHEN Hai-ping, WANG Xuan-yu, AN Gang. The design and application of 2.4 × 1.5 × 1.3 m³ smoke chamber [J]. *Journal of Chemical Defence*, 1999, 16(4): 30-34.

(下转 178 页)

Molecular Recognition of β -Cyclodextrin to TO and NTO by MALDI-TOF-MS Mass Spectrometry

ZHANG Min^{1,2}, SHI Zhen¹, BAI Ying-juan¹

(1. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The molecular recognition of β -cyclodextrin to 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) and 1,2-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (TO) was respectively studied by matrix-assisted laser-desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS). The effects of different matrixes and concentrations on mass spectra were investigated. The results show that β -cyclodextrin has strong recognition ability to NTO and TO. While the mole ratio of sinapic acid used as matrix and complex was 100 : 1, the hydropeaks of the two kinds of complex used as base peak were determined by MALDI-TOF-MS, so that the molecular weights of TO and NTO were accurately obtained.

Key words: analytical chemistry; β -cyclodextrin; matrix-assisted laser-desorption/ionization-time-of-flight mass spectrometry; 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO); 1,2-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (TO); molecular recognition

(上接 175 页)

New Type of Anti-infrared Smoke Agent Based upon Halogenated Organic Compound

WANG Xuan-yu, PAN Gong-pei

(1. Department of Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China

2. The laboratory of Pyrotechnical Technology, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: The screening characteristics of conventional HC(halogenated organic compound) smoke to visible light and infrared were analyzed. According to the limitation and principle of HC smoke, a series of prescription of anti-infrared smoke agents were determined by a lot of experiments, such as replacing zinc with magnesium, replacing zinc oxide with manganese oxide, adding red phosphorus and other organic compounds containing rich carbon. In a medium-sized smoke chamber, the anti-infrared characteristics of the new smokes were tested. The method of evaluation test was elaborated and the typical thermal images of the infrared object screened by the smoke were given. On the basis of the experiments, two kinds of new and effective anti-infrared smoke agents based upon HC were selected and the corresponding infrared extinction coefficients and the Fourier transform infrared spectra were listed. In contrast with conventional HC smoke, the infrared extinction coefficient of the new smoke has a large increase between 41.86 percent and 78.46 percent in 3 ~ 5 microns and 8 ~ 14 microns, so that the characteristics of HC smoke were obviously improved, especially in far infrared band.

Key words: pyrotechnics; smoke; halogenated organic compound; smoke agent; aerosol; extinction coefficient; infrared spectrum