

PTFE/Mg 薄膜型红外诱饵的低燃温改性研究

叶淑琴^{1,2}, 朱晨光¹, 林红雪¹, 欧阳的华¹, 潘功配¹

(1. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 北方特种能源集团西安庆华公司, 陕西 西安 710025)

摘要: 针对传统镁/聚四氟乙烯 (Mg/PTFE) 诱饵剂燃烧温度高的问题, 通过添加红磷/氧化铜(P/CuO) 高热剂制备一种具有低燃温薄膜型诱饵材料。将 P/CuO 高热剂作为添加剂, 通过工艺与配方设计制成薄膜型箔片, 实现了低温点火与低温稳定燃烧, 并对样品的燃烧速度、辐射强度、燃烧温度等参数进行了测试与分析。研究结果显示, 添加 P/CuO 高热剂后, 150 mm×15 mm×0.2 mm 的 0.5 g 箔片, 点火温度可从 520 °C 下降到 390 °C; 燃烧温度可从 1 500 °C 下降到 850 °C, 且能够稳定燃烧; 大于 1.0 W·sr⁻¹ 持续时间从 1.2 s 增长到 1.6 s。从点火温度、稳定燃烧与辐射的性能分析, 基于 P/CuO 高热剂改性的 Mg/PTFE 薄膜型诱饵剂适合于抛散引燃型离散面源诱饵的设计需求。

关键词: 红外诱饵; 辐射强度; 燃烧温度; P/CuO 高热剂

中图分类号: TJ530.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0104005

Study on performance improvement of PTFE/Mg-film infrared decoy burning at low temperature

Ye Shuqin^{1,2}, Zhu Chenguang¹, Lin Hongxue¹, Ouyang Dehua¹, Pan Gongpei¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210094, China;

2. Xi'an QingHua Company, North Special Energy Group, Xi'an 710025, China)

Abstract: In order to improve the high combustion temperatures of the traditional PTFE/Mg-based infrared decoy, a discrete array infrared decoy material with a low burning temperature was prepared based on an additive of red phosphorus/copper oxide (P/CuO). Thin foils were made by process and formulation designs. It may be achieved that the foils were ignited at low temperature and burn stably at low temperature. The samples were tested for their relative parameters such as burning rate and the obtained parameters were analyzed. The results show that, after red phosphorus/copper oxide thermite is added therein, the ignition temperature of the foils of 0.5 g thin foils with a dimension of 150 mm×15 mm×0.2 mm is decreased from 520 °C to 390 °C, its burning temperature is decreased from 1 500 °C to 850 °C and they can burn stably. After the thermite added, their action duration increases from 1.2 s to 1.6 s. However the infrared radiation intensity somewhat decreases. By analyzing its performances such as ignition temperature, burning stability and radiation intensity, the performance of PTFE/Mg-based infrared decoy may be improved by adding P/CuO thermite. It is suitable for the design requirement for discrete array infrared decoy ignited by dispersing.

Key words: infrared decoy; radiation intensity; burning temperature; P/CuO thermite

收稿日期: 2016-05-11; 修订日期: 2016-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(51676100, 51076066)

作者简介: 叶淑琴(1970-), 女, 研究员, 博士生, 主要从事面源诱饵技术方面的研究。Email: yeshuqin7799@163.com

通讯作者: 朱晨光(1967-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事烟火燃烧机理与应用方面的研究。Email: zcg_lnkz@163.com

0 引言

红外制导导弹是攻击军用飞机和舰艇的利器,其第四代产品普遍采用红外成像或双色匹配等识别跟踪技术。传统的点源型红外诱饵弹通常采用 MTV (Mg/PTFE/Viton, 镁/特氟隆/维通) 配方,其火焰温度较高,光谱辐射匹配性较差,已经不具备对第四代红外导弹的干扰能力。借助于新型干扰材料的发展,红外诱饵技术正在从点源干扰向面源干扰转变。通过降低燃烧温度和改善辐射强度的空间布局,面源诱饵将成为一种有效的红外对抗手段。

点源型红外诱饵以 MTV 为主体材料,而面源型红外诱饵则具有多种类型。自燃金属粉型,是一种采用“溶胶-凝胶”方法制备的微米结构的自燃铁材料,与镁粉相比,其燃烧温度相对较低,光谱特性方面更具有先进性^[1];自燃液体型,其光谱特性与飞机的光谱特性极为相似,干扰性能优于常规镁粉类^[2];灼热烟云型,是一种能够产生热烟(8~12 μm)、灼热微粒(3~5 μm)和气体辐射(4.1~4.5 μm)的混合物,对红外成像武器有一定的干扰作用^[3];可燃箔条型,是一种能够在空中引爆后形成的“闪烁热云”,对红外成像武器具有干扰作用^[4];凝固汽油型,干扰面积大、辐射强度高、干扰时间长,可有效干扰红外成像制导武器^[5];红磷/氧化铜基铝热剂,具有很强的反应活性^[6],可实现大面积散布,并且由于其燃烧温度低,因此与平台光谱匹配性强^[7]。

文中基于超细红磷/氧化铜基高热剂作为添加剂^[8-9],在传统镁/聚四氟乙烯诱饵剂基础上进行改性,使其既具有离散面源的箔片特性,同时又具有低燃温的特点,以期为面源型红外诱饵的研制提供设计参考。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:镁粉(200 目雾化球形镁粉),选自唐山威豪镁粉有限公司;聚四氟乙烯(微粉),选自上海向岚化工有限公司;红磷(800 目,分析纯),选自四川省什邡三磷化学公司;氧化铜(分析纯),选自上海新宝精细化工厂;丙酮,选自国药集团化学试剂有限公司;氟橡胶,选自杜邦公司;端羟基聚丁二烯(HTPB),选

自淄博艾利默贸易有限公司。

仪器:DTA -50 型差热分析仪(日本岛津 Shimadzu 公司);IGA-140 非接触式远红外测温仪(德国 IMPAC 公司);SR5000 红外辐射度计(以色列 CI 公司),测试光谱波段范围 1~14 μm,视场角为 6 mrad,测试频率 10 Hz;OPAG33 傅里叶变换红外光谱仪(德国 BRUCKER 公司,波数范围:400~4 000 cm⁻¹,分辨率:优于 4 cm⁻¹)。

1.2 试样的制备

将聚四氟乙烯和氧化铜分别用标准筛过筛,取 80 目与 100 目之间的筛间物,按表 1 所示的质量百分比,分别称取镁、聚四氟乙烯、红磷和氧化铜等各组份进行混合。经碾压设备挤压成薄膜,厚度约为 0.2 mm,然后切割成箔片,长 150 mm,宽 15 mm,之后将箔片样品放入干燥箱内烘干,烘干后的质量约为 0.5 g,制作 20 个箔片(其中 10 片用于测试燃烧速度,另 10 片用于测试燃烧温度、辐射强度、光谱辐射),样品见图 1。

表 1 配方设计

Tab.1 Design of formulation

	0	A	B	C
Mg	43%	39	35	31
PTFE	43%	39	35	31
P	0	4	8	12
CuO	0	4	8	12
Fluororubber	4%	4%	4%	4%
HTPB	10%	10%	10%	10%



图 1 PTFE/Mg/P/CuO 箔片样品

Fig.1 Samples of PTFE/Mg/P/CuO

2 实验结果分析

2.1 燃速

取 0、A、B、C 四个配方各 10 个箔片,采用普通

摄像机分别进行质量燃烧速度(m)、线燃烧速度(v)的测量,取平均值。结果如表 2 所示。

表 2 燃烧速度计算结果

Tab.2 Results of burning rate

	0	A	B	C
$\bar{m}/g \cdot s^{-1}$	0.55	0.39	0.29	0.26
$\bar{v}/mm \cdot s^{-1}$	145	129	95	86

由表 2 可知:200 目镁粉/细粉聚四氟乙烯(PTFE/Mg)组成的配方 0,线性燃烧速度偏快,配方中随着红磷/氧化铜(P/CuO)高能剂含量的增加,燃烧速度开始逐渐变慢。

2.2 燃烧温度

温度测试采用 IGA-140 非接触式远红外测温仪,测试窗口正对火焰,距离 1 m。图 2 为 0、A、B、C,4 个配方的箔片燃烧温度测试曲线。

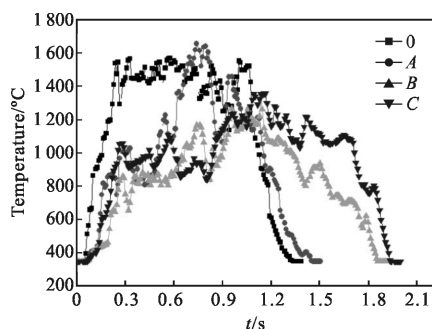


图 2 PTFE/Mg 与 PTFE/Mg/P/CuO 箔片的燃烧火焰温度曲线

Fig.2 Flame temperature curves of samples of PTFE/Mg and PTFE/Mg/P/CuO

由图 2 可知,未添加 P/CuO 的 PTFE/Mg 的基础配方的平均火焰温度约为 1500 °C,添加 P/CuO 之后,随着添加量的增加,平均火焰温度逐渐降低。但是在 P/CuO 总含量超过 30%时,燃烧温度有重新上升的趋势,B 配方体系的火焰温度降低至平均温度为 850 °C,而 C 配方体系的火焰温度降低至平均温度为 1000 °C。研究认为可能与超细赤磷(800 目)有关,因为与之对应的可燃剂镁粉为 200 目,呈现更易点火造成火焰能量集中,使燃烧温度回升。

2.3 红外辐射强度

红外辐射强度测试采用 SR5000 红外辐射度计,测试窗口十字线交点正对火焰中心,距离 15 m。图 3 为在 PTFE/Mg 中添加 P/CuO 前后箔片的红外辐射

强度曲线(3~5 μm)。由图 3 可知:添加 P/CuO 之后,其红外辐射强度有所下降,随着 P/CuO 添加量的增加,红外辐射强度与燃烧温度有小幅回升。这是因为红外辐射强度主要取决于参加反应物质成份和燃烧温度。0 配方红外辐射强度大于 1.8 W·sr⁻¹,持续时间大于 1.0 s,红外辐射强度大于 1.0 W·sr⁻¹,持续时间约为 1.1 s;A 配方红外辐射强度大于 1.0 W·sr⁻¹,持续的持续时间不足 1.0 s;B 配方红外辐射强度大于 1.5 W·sr⁻¹,持续的时间大于 1.2 s,红外辐射强度大于 1.0 W·sr⁻¹ 持续时间大于 1.4 s;C 配方红外辐射强度大于 1.4 W·sr⁻¹,持续持续时间约 1.0 s,红外辐射强度大于 1.0 W·sr⁻¹ 持续时间为 1.1 s。

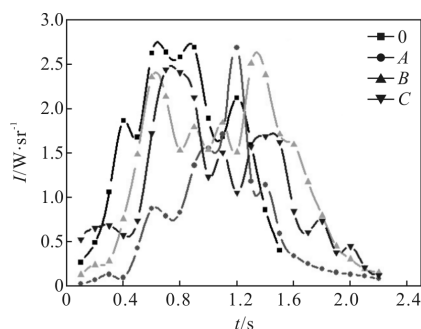


图 3 PTFE/Mg 与 PTFE/Mg/P/CuO 箔片的红外辐射强度曲线

Fig.3 Radiant intensity curves of samples of PTFE/Mg and PTFE/Mg/P/CuO

3 结果与讨论

3.1 燃烧温度

由图 1 可知,在配方中添加 P/CuO 高热剂后,燃烧反应温度下降明显。降低燃烧温度能够改变光谱的能量分布。烟火药的连续燃烧实质上是不断点火形成的燃烧过程,所以保证其低温稳定燃烧最重要的是具有较低点火温度。点火温度除与材料自身的化学性能有关外^[10],还与参加燃烧反应的物质的粒度有关^[11]。赤磷引燃温度为 240 °C,416 °C 时升华,具有较低的闪点,因此,添加 P/CuO 高热剂后,可以明显降低点火温度。

图 4 为 Mg/PTFE 配方(配方比例为 50:50)的 DTA 与 TG 曲线,图 5 为添加 P/CuO 之后的 Mg/PTFE 配方(配方比例为 PTFE/Mg/P/CuO=45:45:5:5)的 DTA 与 TG 曲线。

由图 4 可知,在 TG 曲线上,Mg/PTFE 配方的开

始分解温度 $T_c=520\text{ }^\circ\text{C}$ ，终止温度为 $T_c=580\text{ }^\circ\text{C}$ ，在 DTA 曲线上，点火温度在 $T_i=520\text{ }^\circ\text{C}$ 处。由图 5 可知，在 Mg/PTFE 中添加 P/CuO 之后，在 TG 曲线上，从 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 开始，逐渐下降，到 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 左右，剧烈下降，终止温度 T_c 在 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。但是 DTA 曲线却发生较大变化，在 $390\text{ }^\circ\text{C}$ 左右已经具有强放热反应，并且经过两个波次的振荡放热后促成了更剧烈放热反应。由于红磷比较容易熔化，氧化铜分解也容易形成液壳，两者均容易存在点火阶段脉动燃烧现象，图 5 中放热波动分别与红磷和氧化铜的燃烧特点有关，不是添加 P/CuO 后产生的不稳定燃烧，而是两组类型燃烧材料混合后典型的燃烧放热曲线。所以，只要添加 P/CuO 量适当，点火温度可以从 $390\text{ }^\circ\text{C}$ 左右稳定开始，即通过在 Mg/PTFE 中添加 P/CuO 能够有效地降低反应体系的点火温度。

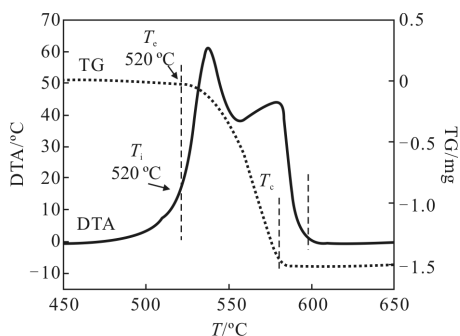


图 4 PTFE/Mg 的 DTA-TG 曲线
Fig.4 DTA-TG curves of PTFE/Mg

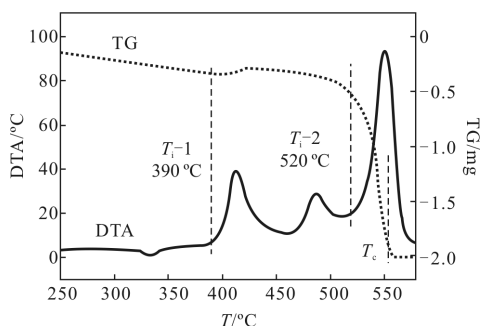


图 5 PTFE/Mg/P/CuO 的 DTA-TG 曲线
Fig.5 DTA -TG curves of PTFE/Mg/P/CuO

3.2 红外发射光谱分布

由图 2、图 3 可以看出：按照表 1 的配方比例，在 PTFE/Mg 中添加 P/CuO 后的燃烧温度曲线和红外辐射强度曲线，B、C 两个配方更加稳定，A 配方跳

跃较大，燃烧时间短。根据 Stefan-Boltzmann 定律，辐射强度对温度非常敏感，如果平均火焰温度由 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 下降为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ，理论上其总辐射强度下降约 3 倍以上。0 配方在主燃烧段平均红外辐射强度大于 $1.8\text{ W}\cdot\text{sr}^{-1}$ ，而 B 配方在主燃烧段平均红外辐射强度大于 $1.5\text{ W}\cdot\text{sr}^{-1}$ 。添加 P/CuO 后，燃烧粒子的特征辐射发生了变化，图 6 为基于 OPAG33 傅里叶变换红外光谱仪测试的精确光谱分布。在 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波段(对应波数为 $3333\sim 2000\text{ cm}^{-1}$)，尽管二氧化碳峰(辐射亮度)较未添加 P/CuO 前有所降低，但是以 HCl-P 分支、HCl-R 分支、 H_2O 成份为代表的辐射亮度升高几倍以上，填补了因明显降温产生的辐射强度下降的影响。因此，在添加 P/CuO 后，其优点是燃烧温度有显著下降，基本与航空发动机喷口温度相当，在 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波段辐射强度下降不显著，而作用时间更加长。PTFE/Mg 类配方是点源诱饵配方，形成面源诱饵后，由于离散点源的光学薄膜效应(红外诱饵的光学薄膜效应是指燃烧面源中每个点源都对空间任意点进行辐射，各点源之间没有阻挡或干扰，显然面源越大这种薄膜效应越明显)，总辐射强度还会成倍提高。这些特点，与面源诱饵的低温、辐射强度较大、持续时间长、面积大的要求相符。

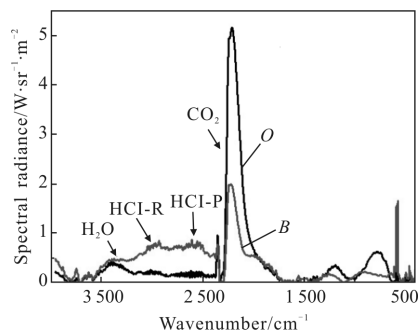


图 6 PTFE/Mg 与 PTFE/Mg/P/CuO 箔片的红外发射光谱曲线
Fig.6 IR emission spectrum of the samples of PTFE/Mg and PTFE/Mg/P/CuO

4 结论

实验研究了一种可用于红外对抗的离散面源诱饵薄膜材料。鉴于传统红外诱饵镁/聚四氟乙烯 (PTFE/Mg) 配方结构燃烧温度高的缺陷，通过添加 P/CuO 高热剂，对形成的薄膜材料的燃烧速度、点火温度、燃烧温度、红外辐射强度等参数进行了综合测

试与分析,并得出如下结论:

(1) P/CuO 的加入,可以使燃烧温度出现明显的下降。未添加 P/CuO 的 PTFE/Mg 的平均火焰温度约为 1 500 ℃左右,添加 P/CuO 之后,可在 850 ℃左右稳定燃烧。

(2) 通过配方设计,控制燃烧产物的成份,调整红外光谱的特征峰位置,弥补因燃烧反应温度下降对在 3~5 μm 波段平均红外辐射强度的影响。

(3) P/CuO 高热剂的添加量需要控制,以保证薄膜状态的 PTFE/Mg 主体成份稳定燃烧,避免燃烧火焰温度回升。

(4) 添加 P/CuO 之后,显著降低点火温度,受到薄膜厚度的影响,可以实现控制高燃速和高燃温现象。

参考文献:

[1] Rbernard D, Douda E. Survey of military pyrotechnics [R]. CRANE: Naval Weapons Support Center Ordnance Engineering Department, 1991.

[2] Briere P S, Michel S O, Roy A, et al. Nozzles for pyrotechnic IR decoy flares: US, 5866840[P]. 1999.

[3] Lin Hongxue, Zhu Chenguang, Li Min, et al. Performance of radiation on film-type infrared flare with[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(10): 3193-3198. (in Chinese)
林红雪, 朱晨光, 李敏, 等. 薄膜型低燃温红外诱饵的辐射性能研究[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(10): 3193-3198.

[4] Lin Tao, LI Kuo. Research on a model of distributed surface type infrared decoy [J]. *Electro-optic Technology Application*, 2007, 22(1): 72-74. (in Chinese)

林涛, 李阔. 分布式面源型红外诱饵建模研究 [J]. 光电技术应用, 2007, 22(1): 72-74.

[5] Lin Hongxue, Zhu Chenguang, Jiang Xiaonan, et al. Study on the design of low-temperature infrared decoy and its combustion properties [J]. *Infrared Technology*, 2013, 35(10): 654-658. (in Chinese)
林红雪, 朱晨光, 江泉南, 等. 低燃温红外诱饵剂设计及其燃烧性能研究[J]. 红外技术, 2013, 35(10): 654-658.

[6] Brière Paul, St-ongé Michel, Roy André. Nozzles for pyrotechnic IR decoy flares[P]. U.S Patent, 5565645, 1999-02-02.

[7] Ernst-Christian Koch. Pyrotechnic countermeasures: II. advanced aerial infrared countermeasures [J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 2006, 31(1): 3-19.

[8] Ren Xiaoxue, Chen Chunfang, Fan Xiping, et al. The research progress of nanometer energetic materials [J]. *Winged Missiles Journal*, 2013(5): 80-83. (in Chinese)
任晓雪, 陈春芳, 范夕萍, 等. 国外纳米含能材料技术研究进展[J]. 飞航导弹, 2013(5): 80-83.

[9] China Association for Science and Technology. 2012-2013 Report on Advances in Ordnance Science and Technology[M]. Beijing: China science & Technology Press, 2014. (in Chinese)
中国科学技术协会. 2012-2013 兵器科学技术学科发展报告(含能材料)[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2014.

[10] Speight James G. Lange' s Handbook of Chemistry (16 Edition)[M]. New York: McGraw-Hill, Inc, 2005.

[11] Zhu Chenguang, Wang Haizhen, Min Li. Ignition temperature of magnesium powder and pyrotechnic composition [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014, 32(3): 219-226.