

文章编号: 1003-1480 (2004) 02-0027-03

# 可膨胀石墨在爆炸分散型 发烟剂中的应用

吴昱, 尹喜凤, 崔建林, 武湃

(北京防化研究院五所, 北京, 102205)

**摘要:** 本文根据膨胀石墨蠕虫的生成以及对毫米波的衰减机理, 进行了爆炸分散发烟剂的配方设计, 对可膨胀石墨的插层物质进行了优化。经试验, 醋酸插层的可膨胀石墨的膨化率达 96%, 对 8mm 波有明显的干扰作用。

**关键词:** 膨胀石墨蠕虫; 毫米波; 爆炸分散; 干扰

**中图分类号:** TQ567.5      **文献标识码:** A

## Application of Expandable Graphite in Explosive Dispersion Pyrotechnic Composition

WU Yu, YIN Xi-feng, CUI Jian-lin, WU Pai

(Research Institute of Chemical Defense, Beijing, 102205)

**Abstract:** Based on the produce theory and the millimeter wave attenuation mechanism of graphite worms, a formulation the formulation design of the explosive dispersion pyrotechnic composition was presented. The insert materials to the expandable graphite were optimized. Test results showed that the expansion ratio of the expandable graphite inserted with acetic acid is 96%, and the expandable graphite interfered the eight millimeter wave obviously.

**Key words:** Expanded graphite worm; Millimeter wave; Explosive dispersion; Interference

可膨胀石墨(EG)的受热膨化产物——膨胀石墨, 作为一种新型碳素材料, 具有良好的耐热性、高导热性、吸附性、隔热性等优良性质。自 20 世纪 60 年代商品化产品问世以来, 很快在吸附、密封、减震、环保等方面得到了广泛的应用。

近年来, 不断有文献报道膨胀石墨蠕虫因为吸收、散射的特性而具有优良的微波干扰屏蔽性能<sup>[1]</sup>。如德国专利 DE437071, 报道了一种含有 40%~65% 的可膨胀石墨(EG)的燃烧型发烟罐。可膨胀石墨利用烟火药燃烧产生的热量膨化, 能有效干扰毫米波, 但将可膨胀石墨用于爆炸分散型烟剂, 还未见

报道。本文针对这一问题开展了相应的研究。

## 1 可膨胀石墨的形成及膨化原理

片状石墨晶体是由  $SP^2$  杂化碳原子的六边形环以片层结构而成的六方晶系晶体, 层与层之间靠相对较弱的范氏作用力而相互组合到一起, 分子中碳原子电负性呈中性。这一结构性质决定了它像其它片状化合物, 如粘土矿物一样, 可以与电子给予体(donor)和电子受体(acceptor)型有机、无机分子发生嵌入反应, 形成分阶(stage)结构石墨嵌入

收稿日期: 2004-01-05

作者简介: 吴昱(1978-), 女, 助理研究员, 从事军事化学与烟火技术研究。

化合物<sup>[2]</sup>，而且在受热等情况下可发生碳层剥离（exfoliate）现象，使相应的石墨体积随之增大<sup>[3]</sup>。

目前工业上通常采用浓硫酸加浓硝酸氧化酸浸泡法来生产。在制备过程中，大量  $\text{HSO}_4^-$  离子进入石墨层间与氧化了的碳原子结合，生产硫酸石墨层间化合物（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$ ）。在高温下，残存于石墨层间的硫酸插层物由于瞬时加热而分解、气化，转化成  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  等逸出。产生的推力足以克服“范氏力”而把石墨层推开，产生孔隙，形成石墨蠕虫。膨化过程中主要有两种膨胀形式：一种膨胀形式是沿 C 轴方向均衡膨胀，另一种膨胀形式是沿 C 轴方向扇形膨胀。当可膨胀石墨扇形膨胀时将导致膨胀石墨蠕虫弯曲，甚至弯曲成 9 字形<sup>[4]</sup>。

## 2 爆炸分散型可膨胀石墨基发烟剂

可膨胀石墨是一种经过特殊处理后遇高温可瞬间膨胀成石墨蠕虫的天然晶质石墨。膨胀后的石墨蠕虫由薄而连续的石墨网构成，形成中空粒子，体积密度低至  $0.002\sim 0.004\text{g/cm}^3$ ，有利于漂浮在大气中。蠕虫长度达数毫米，有的超过 1cm，并具有导电性。将烟火药剂与可膨胀石墨混合配制成可膨胀石墨基发烟剂，利用爆炸瞬间产生的高温使可膨胀石墨在瞬间膨化，形成干扰烟幕。

### 2.1 配方设计

爆炸分散型发烟剂是基于炸药瞬间的引爆，利用炸药能量对烟火药组份做功形成烟幕的。虽然炸药会释放出高的能量，但炸药爆轰时间极短，能量释放快，而可膨胀石墨完全吸热膨化（ $950^\circ\text{C}$ ）时需要 5~10s，所以单靠炸药的能量使可膨胀石墨膨化的几率是很小的。因此要想使可膨胀石墨瞬时膨化，就要进一步提高烟火药的蕴贮化学能。

因此，组分中除炸药外，还需要蕴贮能量高的可燃剂、氧化剂。可燃剂在体系中产生所需的热量，氧化剂提供所需的氧。另外，需要加入一些粘合剂，以便增强烟火制品的机械强度，减缓药剂的燃烧速度，降低药剂的机械感度，并起到改善烟火药安定性的作用。

为进一步提高能量的利用率，使可膨胀石墨的受热时间延长，在混药工艺上也做了一些改进。另外，为了保证膨胀石墨蠕虫在大气中的漂浮时间，添加了一些形成烟幕的组分。

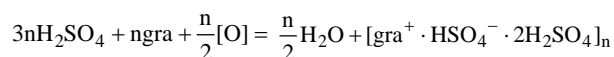
试验中通过正交试验对配方进行了研究。

## 2.2 评价方法

### 2.2.1 石墨蠕虫膨化率的测定

膨化率是用来反应烟弹静爆后干扰毫米波的主要成分石墨蠕虫的膨化状况。膨化率越高说明可膨胀石墨膨化得越完全，蠕虫密度越小，越利于漂浮在空中。

可膨胀石墨中的硫主要来自于浓硫酸。根据石墨层间化合物理论和文献<sup>[5]</sup>，石墨和浓硫酸及氧化剂反应生成可膨胀石墨的反应方程式为：



上述反应证实了浓硫酸的作用，它直接参与了与石墨的化学反应而生成  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$ 。而且通过大量的实验，发现硫含量与膨胀容积存在一定的关系，既随着膨胀容积的增大，硫含量在逐渐降低。而当可膨胀石墨完全膨化（严格控制膨化过程的温度和时间）后，它的含硫量与失重量是一定值。这里笔者认为，可膨胀石墨失重的部分以  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  的形态溢出而这种可溢出的部分属于  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$ ，在一定温度和相同膨胀时间下，它在可膨胀石墨中的比例是一定的。在此基础上，建立了回收爆炸后落于地面的膨胀石墨蠕虫，通过测定其硫含量来估算可膨胀石墨膨化率的方法。

### 2.2.2 可膨胀石墨基发烟剂爆炸分散后干扰 8mm 波的测试方法

烟弹引爆后，用 8mm 波传输衰减测试系统测定。取衰减到 -5.2dB（单程衰减 70%，双程衰减 90%）时的时间作为评价干扰 8mm 波效果的依据。

## 3 结果与讨论

### 3.1 正交试验结果与分析

从  $L_9(3^4)$  正交试验结果发现，若不加入可燃剂，炸药量即使达到 50%，可膨胀石墨也难以膨化。这也充分说明，在可膨胀石墨烟弹静爆过程中，可膨胀石墨吸收的热量主要来自于可燃剂，可燃剂不止给可膨胀石墨提供了膨化的能量，而且在一定程度上使可膨胀石墨的受热时间延长；炸药爆轰时虽然产生巨大的能量，但其爆轰时间极短，在瞬间能够被可膨胀石墨直接利用的能量是极其有限的，不足以使可膨胀石墨膨化。

但并不是可燃剂比例越大越好，如可燃剂比例为 50% 时，可膨胀石墨只是少许膨化。原因是炸药

在此反应过程中起着激发可燃剂释放热量的作用。可燃剂比例过大,在爆炸瞬间延长了可燃剂的引燃时间,从而延长了可膨胀石墨的温度上升时间,限制了可膨胀石墨瞬间高温的膨化条件;同时会消耗更多的炸药能量,使炸药的有效利用率降低。

可膨胀石墨属于吸热组分,不参与爆轰反应。它的膨化情况受放热组分炸药、可燃剂的限制。

根据上述分析,炸药、可燃剂和可膨胀石墨的比例互相限制。在正交试验的基础上,确定了最优配比,此时可膨胀石墨的膨化率可以达到86%,对8mm波有显著干扰作用。

### 3.2 配方优化

$L_9(3^4)$  正交试验选用的可膨胀石墨是硫酸插层的,它的初始膨化温度高,膨化过程中释放出含硫气体,对环境有一定的副作用。为了提高可膨胀石墨的膨化率,进而提高干扰毫米波的效果,又对两种初始膨化温度低的可膨胀石墨进行了比较研究。

硝酸、醋酸插层的可膨胀石墨,初始膨化温度在100°C左右,且热稳定性较好。图1是硫酸、硝酸、醋酸插层的3种可膨胀石墨在不同温度下的膨化率的比较。

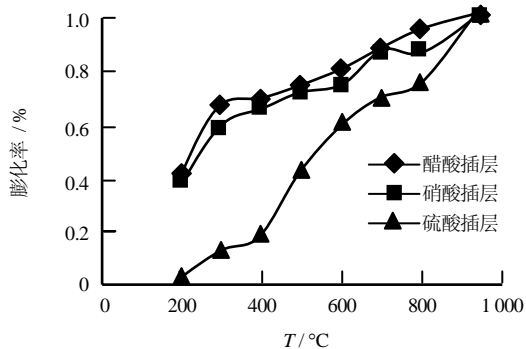


图1 3种可膨胀石墨膨化率的比较

从图1中可以看出,在相同条件下,醋酸插层的可膨胀石墨膨化率最好,硝酸插层的次之,硫酸插层的膨化率最低。硫酸插层的可膨胀石墨膨化率最高达到了86%,根据图1中3条曲线的拟合公式估算,在相同条件下,醋酸插层的可膨胀石墨膨化率则可以达到96%,硝酸插层的可膨胀石墨可以达到94%。

而在同样的装弹、静爆条件下,醋酸、硝酸插层的可膨胀石墨的模拟烟弹对8mm波的衰减效果都要优于硫酸插层的烟弹(见表1)。

表1 3种可膨胀石墨模拟烟弹干扰8mm波的效果比较

可膨胀石墨种类	不同时间对8mm波的衰减值 / dB			
	0.05min	0.1min	0.2min	0.3min
醋酸插层	-10.969	-	-5.437	-3.107
硝酸插层	-11.299	-5.617	-4.336	-3.321
硫酸插层	-6.009	-4.139	-3.381	-2.798

虽然醋酸、硝酸插层的可膨胀石墨性能相差不多,但醋酸插层的可膨胀石墨热分解产物为碳、氢氧化物,对环境无毒副作用。因此,选择醋酸插层的可膨胀石墨。

### 3.3 最佳条件下发烟剂的干扰效果

最佳条件下醋酸插层的可膨胀石墨的膨化率可达到96%左右;对8mm波的衰减见图2。在野外静爆成烟效果见图3,静爆后空中悬挂的纸板上收集到的石墨蠕虫见图4。

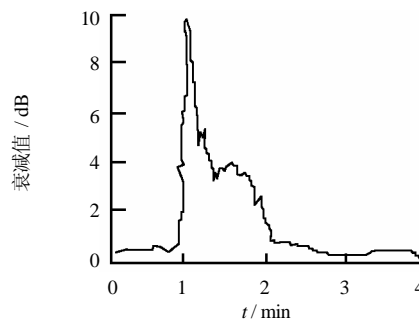


图2 可膨胀石墨烟弹静爆后对8mm波的干扰



图3 可膨胀石墨烟弹静爆成烟效果



图4 爆炸后得到的膨胀石墨蠕虫

(下转第35页)

(上接第 29 页)

## 4 小结

可膨胀石墨作为发烟剂的干扰组分，完全可以通过爆炸的方式令其瞬间膨化形成膨胀石墨蠕虫，达到干扰毫米波的效果。

确定的最优配方使硫酸插层的可膨胀石墨膨化率能够达到 86%。但由于插层物质硫酸的局限性，最后确定换为醋酸插层的可膨胀石墨。在相同条件下，其膨化率能够达到 96%，干扰 8mm 波的效果也明显好于硫酸插层的可膨胀石墨，且对环境无副作用。这说明，可膨胀石墨基发烟剂可以通过改进可膨胀石墨自身的特性来增强干扰毫米波的效果。

在所确定的配方组成中，有效成分可膨胀石墨的含量受到一定的限制，这样单独使用只有剂量较大时才能有效干扰 8mm 波。但该配方若同其它发烟剂进行组合装药，如碳纤维、铜基发烟剂等，干扰效果则会大大提高，并且可以形成干扰多频谱的烟幕。

### 参考文献：

- [1] D.D.L.Chung. J. Mater. Eng. Perform [J]. 2000, 9, (2): 161~163.
- [2] 刘平桂, 龚克成. 石墨嵌入化合物的研究和发展 [J]. 化学世界. 1999, (5): 227.
- [3] Yoshida A, Hishiyama Y, Inagaki M. Carbon [J]. 1991, 29, (8): 1227.
- [4] 高林, 彭先高. 膨胀石墨横断面结构的初步研究 [J]. 新型碳材料, 1998, 13, (1): 61~63.
- [5] REMY H. Treatise of Inorganic Chemistry. Vol. 2 [M]. New York : Elsevier Publishing Company, 1956: