

文章编号: 1003-1480(2024)03-0041-06

# PVA-KH560水溶性粘合剂对烟火药 薄膜燃烧及辐射性能的影响

孙志伟, 关华

(南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京, 210094)

**摘要:** 为避免烟火药薄膜制备中采用大量有机溶剂带来的安全问题, 采用聚乙烯醇(PVA)和硅烷偶联剂(KH560)以1:1混合制备PVA-KH560水基粘合剂, 选择3组不同水溶性材料的烟火药配方, 分别用水基粘合剂和氟橡胶粘合剂制备成烟火药薄膜。利用T1050SC红外热像仪和SR5000N红外光谱辐射计研究2种粘合剂烟火药薄膜的燃烧和辐射性能, 并进行对比。结果表明: 使用水基粘合剂制备的烟火药薄膜强度和平整性较好, 与氟橡胶烟火药薄膜相比, 燃烧时间长, 燃烧温度略高, 并且中红外波段的质量辐射能量提高。本研究表明PVA-KH560是可替代氟橡胶的潜在烟火药水基粘合剂。

**关键词:** 烟火药薄膜; 粘合剂; 硅烷偶联剂; 聚乙烯醇; 辐射性能

**中图分类号:** TJ530.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.03.007

## Effects of PVA-KH560 Water-Soluble Based Adhesives on the Combustion and Radiation Performance of Pyrotechnic Film

SUN Zhi-wei, GUAN Hua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, 210094)

**Abstract:** To avoid the safety problems caused by the excessive usage of organic solvents in pyrotechnic film preparation, PVA-KH560 water-based adhesive was prepared by mixing polyvinyl alcohol (PVA) and silane coupling agent (KH560) with 1:1 ratio, three series pyrotechnic composition formulations with different water solubility materials were selected, and the pyrotechnic films using water-based adhesives and fluororubber were prepared respectively. Using T1050SC infrared thermal imager and SR5000-N infrared spectral radiometer, the combustion and radiation performance of pyrotechnic films with two types of adhesives were studied and compared. The results show that the strength and flatness of the pyrotechnic film prepared with water-based adhesive are better, and compared with pyrotechnic film of fluororubber, the combustion time is longer and the combustion temperature is slightly higher, meanwhile, the quality radiation energy in the mid infrared band is improved. It can be seen that PVA-KH560 is a potential water-based adhesive replacing fluororubber adhesive for pyrotechnic composition.

**Key words:** Pyrotechnic film; Adhesive; Silane coupling agent; Polyvinyl alcohol; Radiation performance

烟火药是一种能够迅速燃烧, 燃烧时产生光、声、热、热的多组分机械混合物。其主要由可燃剂、氧化剂和粘合剂组成。其中粘合剂的主要功能在于使烟火药制品具有足够的机械强度。目前红外诱饵药剂中常

收稿日期: 2024-01-08

作者简介: 孙志伟(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事光电对抗与无源干扰技术研究。

通讯作者: 关华(1965-), 女, 研究员, 主要从事光电对抗与无源干扰技术研究。

基金项目: 国防预研项目。

引用本文: 孙志伟, 关华, 等. PVA-KH560水溶性粘合剂对烟火药薄膜燃烧及辐射性能的影响[J]. 火工品, 2024(3): 41-46.

用的粘合剂仍以氟橡胶为主, 如 Du Jun<sup>[1]</sup>、熊钟洋<sup>[2]</sup>、林红雪<sup>[3]</sup>等都是传统镁/聚四氟乙烯/氟橡胶 (MTV) 型诱饵药剂的基础上加入添加剂, 制备成薄膜型烟火材料, 研究其燃烧性能及辐射性能。李敏<sup>[4]</sup>将热塑性或橡胶类及聚稀醇类粘合剂进行了复配。Meili 等<sup>[5]</sup>制备出一种以镁、铝和锆作为可燃剂, 硝酸盐和高氯酸盐作为氧化剂, 聚烯烃作为粘合剂的光谱适应性红外诱饵剂。

这些常用粘合剂都需要有机溶剂溶解后方可使用, 而烟火药薄膜制备需要使用大量的有机溶剂, 这不仅会造成原材料的浪费, 而且有机溶剂的挥发也会给操作者带来一定的安全隐患<sup>[6]</sup>。因此, 需要研究一种水溶性的粘合剂, 将其用于烟火药薄膜的制备。目前, 聚乙烯醇 (PVA) 作为一种环保型粘合剂在含能材料方面有广泛的应用, 李千兵等<sup>[7]</sup>以  $W_{PVA} : W_{Viton}$  为 2 : 1 配置乳液, 用于炸药油墨制备, 彭儒等<sup>[8]</sup>在 P/NaNO<sub>3</sub> 基薄膜型高热剂中加入 PVA, 延长了燃烧时间。因此, 本文以聚乙烯醇和硅烷偶联剂复合制成 PVA-KH560 粘合剂, 用于烟火药薄膜制备, 并与使用氟橡胶作为粘合剂的烟火药薄膜进行对比, 研究其燃烧性能及辐射性能的变化。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

实验材料及试剂: 镁铝合金粉, 硅粉, 磷粉, 硝酸钡, 聚四氟乙烯, 氟橡胶, 以上材料均来自国药化学试剂有限公司; KH560 硅烷偶联剂, 聚乙烯醇, 上海沪试试剂, 分析纯。

实验仪器: T1050SC 红外热像仪, 红外分辨率 1024 × 768 像素, 波长范围 7.5~14.0 μm, 美国 FLIR 公司; SR5000-N 红外光谱辐射计, 光谱范围为 0.2~14.3 μm, CI Systems 公司。

### 1.2 实验样品制备

烟火药薄膜在制备过程中需要自然沉淀烘干, 组分的水溶性有可能影响烟火药颗粒的均匀性。因此, 考虑到水基粘合剂带来的水溶性问题, 分别对可燃剂和氧化剂的水反应性和水溶性是否影响薄膜性能进

行实验, 并与氟橡胶薄膜对比。

可燃剂分别采用金属可燃剂镁铝合金<sup>[9]</sup>和非金属可燃剂赤磷<sup>[10]</sup>。根据氧化剂的水溶性选择聚四氟乙烯 (PTFE) 和硝酸钡, 聚四氟乙烯 (PTFE) 是一种几乎不溶于各种溶剂的高聚物, 静置时, 会浮于水面; 而硝酸盐易溶于水。设计 3 组烟火药配方如表 1 所示, 分别用 PVA-KH560 粘合剂和氟橡胶制备成烟火药薄膜, 比较其燃烧性能和辐射性能。

表 1 不同粘合剂烟火药配方 (%)

Tab.1 Pyrotechnic composition formulations with different adhesives

编号	W <sub>镁铝</sub>	W <sub>赤磷</sub>	W <sub>硝酸盐</sub>	W <sub>聚四氟乙烯</sub>	WPVA-KH560	W <sub>氟橡胶</sub>
A1	50	-	-	40	-	10
A2	50	-	-	40	10	-
B1	50	-	40	-	-	10
B2	50	-	40	-	10	-
C1	-	50	40	-	-	10
C2	-	50	40	-	10	-

样品制备: 将聚乙烯醇 (PVA) 水浴 90 °C, 搅拌 4 h 完全溶解, 冷却至室温后, 边搅拌边滴加硅烷偶联剂 KH560; 混匀后称取一定量的可燃剂、氧化剂进行干混过筛, 将药粉倒入 PVA-KH560 粘合剂中, 搅拌 10 min 混匀, 涂敷至基底上, 制成 15 cm × 15 cm、厚度 0.4 mm 的烟火药薄膜, 放至 30 °C 烘箱中 4 h, 烘干。

将氟橡胶用丙酮溶解, 与上述步骤一致, 将烟火药粉干混过筛, 倒入氟橡胶溶液中, 搅拌, 涂敷至基底上, 制成 15 cm × 15 cm、厚度 0.4 mm 的烟火药薄膜, 放至 30 °C 烘箱中 4 h, 烘干。

2 种粘合剂烟火药薄膜样品如图 1 所示。

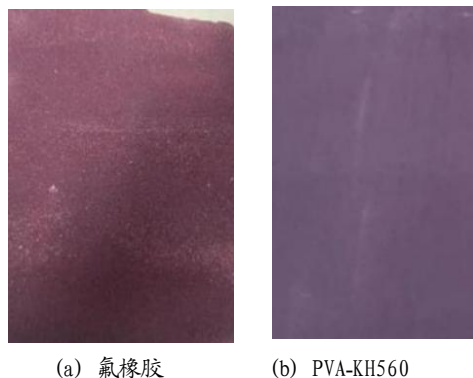


图 1 氟橡胶及 PVA-KH560 粘合剂烟火药薄膜样品图  
Fig.1 Sample diagram of pyrotechnic film with fluororubber and PVA-KH560 adhesive

## 2 性能测试及数据处理

### 2.1 测试方法

烟火药薄膜燃烧测试如图2所示。测试时,将烟火药薄膜样品置于仪器镜头前方试验台,确定样品燃烧充满在红外光谱辐射计和红外热像仪的视场内,测试距离分别为6, 10 m。将样品燃烧面正对仪器,点燃样品,样品迅速燃烧,测试样品燃烧过程。利用红外热像仪测试样品燃烧过程、燃烧时间、辐射温度,利用红外光谱辐射计得到样品燃烧时产生的辐射能量,计算在1~3 μm、3~5 μm、8~14 μm波段的辐射能量。



图2 烟火药薄膜燃烧测试图

Fig.2 Combustion test diagram of pyrotechnic film

### 2.2 数据处理

样品的燃烧性能通过燃烧时间、质量燃速、燃烧温度3个指标来评价,辐射性能通过辐射强度、质量辐射能量来评价。具体数据处理方法如下:

燃烧时间  $t$ : 依据红外热像仪录制的样品燃烧过程,记录从薄膜开始燃烧到火焰熄灭的时间,即燃烧时间,单位 s。

质量燃速  $v$ : 用薄膜的质量除以燃烧时间得到样品的质量燃速,  $v=m/t$ , 单位  $g \cdot s^{-1}$ 。

燃烧温度  $T$ : 使用 ResearchIR 软件,选择温度参数,编辑函数读取火焰区域中最高温度值,导出函数随时间变化曲线,既火焰最高温度随时间变化曲线,如图3所示,选择曲线相对稳定时刻的平均值作为样品燃烧温度,单位  $^{\circ}C$ 。

辐射强度  $I$ : 使用 SR5000-N 软件,选择合适的黑体温度标定,选择  $\lambda_1 \sim \lambda_2$  红外波段,导出此波段辐射强度随时间变化数据;将数据导入 Origin 软件,拟合曲线得到辐射强度随时间变化曲线,如图4所示,选择曲线燃烧时间内的平均值作为样品的辐射强度,单位  $W \cdot Sr^{-1}$ 。

质量辐射能量  $E$ : 首先用辐射强度对时间进行积分,得到药剂的总辐射能量,总辐射能量再除以药剂质量得到质量辐射能量,单位  $J \cdot g^{-1} \cdot Sr^{-1}$ , 计算公式如式(1)所示:

$$E_{\lambda_1 \sim \lambda_2} = \frac{\int_0^t I_{\lambda_1 \sim \lambda_2} dx}{m} \quad (1)$$

式(1)中:  $I_i$  为某一波段的红外辐射强度,  $W \cdot Sr^{-1}$ ;  $m$  为薄膜的质量, g。

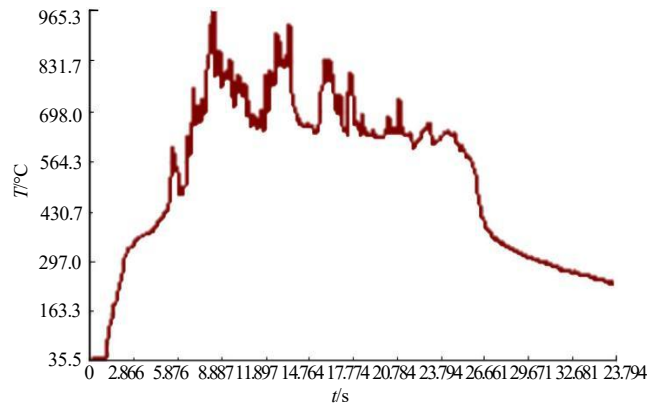


图3 燃烧温度随时间变化曲线示例

Fig.3 Example of combustion temperature vs time curve

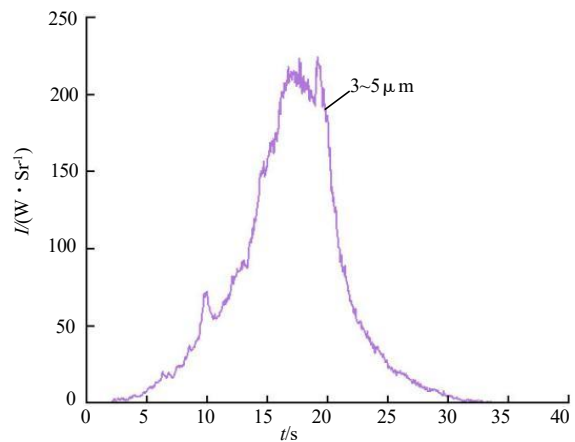


图4 辐射强度随时间变化曲线示例

Fig.4 Example of radiation intensity vs time curve

### 3 结果与讨论

#### 3.1 粘合剂对样品燃烧性能的影响

采用红外热像仪记录样品的整个燃烧过程,点火后每隔 1s 选取燃烧状态图像,不同粘合剂烟火药薄膜样品的燃烧火焰辐射状态如图 5 所示。燃烧时间、质量燃速和燃烧温度测试结果如表 2 所示。

表 2 不同配方烟火药薄膜的燃烧性能参数

Tab.2 Combustion performance parameters of pyrotechnic films with different formulations

编号	燃烧时间/s	质量燃速/(g·s <sup>-1</sup> )	燃烧温度/°C
A1	13	0.33	830
A2	15	0.21	854
B1	15	0.26	790
B2	19	0.18	813
C1	18	0.26	691
C2	21	0.20	695

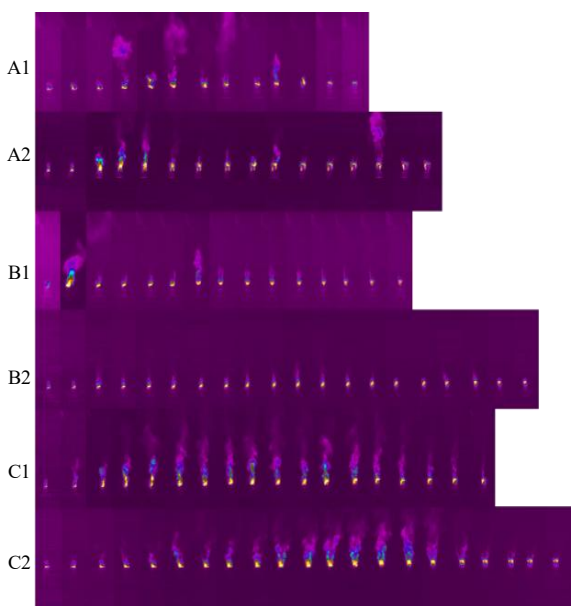


图 5 不同配方烟火药薄膜样品燃烧过程

Fig.5 Combustion process diagram of pyrotechnic films with different formulations

由图 5 可见, A 组的燃烧状态相对不稳定,反应较剧烈; B 组的燃烧过程相对稳定,沿燃烧面从下向上层次燃烧; C 组使用赤磷作为可燃剂,对比金属粉镁铝合金其燃烧状态更加稳定,赤磷燃烧产生大量白烟,呈持续且缓慢的燃烧状态。由表 2 可知,在 3 组配方中 A 组燃烧最快, B 组次之, C 组最慢。对比使用氟橡胶的烟火药薄膜,使用水基粘合剂的烟火药薄

膜燃烧时间更久,温度略微提升,质量燃速降低。A 组的燃烧时间从 13 s 延长到 15 s,质量燃速从 0.33 g·s<sup>-1</sup> 降至 0.21 g·s<sup>-1</sup>; B 组的燃烧时间从 15 s 延长到 19 s,质量燃速从 0.26 g·s<sup>-1</sup> 降至 0.18 g·s<sup>-1</sup>; C 组的燃烧时间从 18 s 延长到 21 s,质量燃速从 0.26 g·s<sup>-1</sup> 降至 0.20 g·s<sup>-1</sup>。

A 组配方为 MTV 型辐射药剂,金属粉镁铝合金和 PTFE 燃烧生成碳、金属氟化物、金属氧化物等高温产物,其燃烧温度高,燃速快; B 组配方使用硝酸钡作为氧化剂,其热值比 PTFE 低,产热少,对比 A 组配方的烟火药薄膜其燃烧热低,进而降低了燃烧温度 40 °C; C 组配方使用赤磷作为可燃剂,赤磷引燃温度为 240 °C,其燃烧性能不如金属粉,燃烧温度最低,相比 B 组配方燃烧温度降低 100 °C。

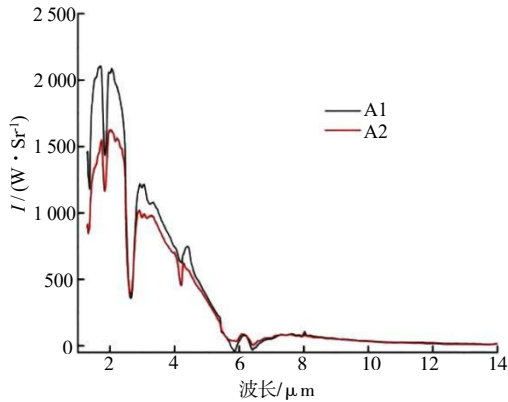
PVA-KH560 水基粘合剂是由 PVA 和硅烷偶联剂 KH560 复合制备的,其分子式为(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Si)<sub>n</sub>,燃烧产物主要为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O。氟橡胶为偏氟乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)和六氟丙烯(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)的共聚物,其含有较多的 F 元素,燃烧时与金属元素和氧元素结合生成金属氟化物(MgF<sub>2</sub>等)和碳酰氟(COF<sub>2</sub>)。当可燃剂使用金属粉时,氟橡胶参与金属粉的燃烧反应,加快了反应进行,燃速更快。

3 组配方中使用氟橡胶的燃烧温度比使用 PVA-KH560 粘合剂的略低,但质量燃速快。氟橡胶的熔点温度在 200 °C 左右,聚乙烯醇和硅烷偶联剂的熔点分别为 230 °C 和 260 °C,燃烧所需的热量更高,起到了一定的阻燃作用,导致其燃烧时间延长。而相对水基粘合剂,采用氟橡胶的烟火药薄膜燃烧时,其能量更集中、反应更剧烈、燃速更快。面源诱饵需要确保持续稳定的燃烧时间, PVA-KH560 替换氟橡胶后,对烟火药薄膜的燃烧时间有一定的延长。

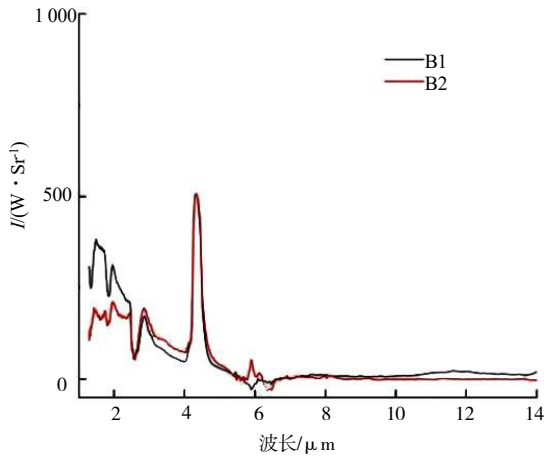
#### 3.2 粘合剂对样品红外辐射性能的影响

使用 SR5000-N 红外光谱辐射计测试烟火药薄膜的辐射能量,选取燃烧时瞬态的辐射光谱,通过计算燃烧过程中各波段的辐射强度得到 1~3 μm, 3~5 μm, 8~14 μm 波段的质量辐射能量。不同配方烟火药薄膜的红外辐射光谱如图 6 所示,辐射性能数据如表 3 所示。

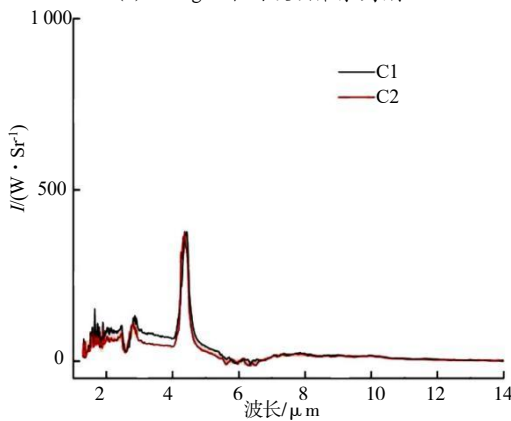




(a) Mg-Al/PTFE 体系药剂



(b) Mg-Al/硝酸钡体系药剂



(c) 赤磷/硝酸钡体系药剂

图6 不同配方烟火药薄膜的红外辐射光谱

Fig.6 Infrared radiation spectra of pyrotechnic films with different formulations

由烟火辐射理论可知,诱饵辐射药剂燃烧产生的红外辐射由燃烧产物热辐射及特征辐射两部分组成。热辐射接近灰体辐射,其光谱分布遵循普朗克定律和维恩位移定律,随着温度的提高,热辐射光谱向近红外波段移动。由图6中光谱可以看出, H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的特征辐射明显,其所在波段分别为 4.3 μm 和 2.6 μm,

6.3 μm。

表3 不同配方烟火药薄膜的辐射性能参数

Tab.3 Radiation performance parameters of pyrotechnic films with different formulations

编号	$I/(W \cdot Sr^{-1})$			$E/(J \cdot g^{-1} \cdot Sr^{-1})$		
	1~3 μm	3~5 μm	8~14 μm	1~3 μm	3~5 μm	8~14 μm
A1	343.0	224.0	32.0	1 036.6	675.4	96.5
A2	221.0	205.0	31.0	1 054.7	976.6	146.8
B1	118.0	121.0	22.5	447.9	459.8	85.3
B2	77.5	92.0	8.8	430.4	511.0	49.1
C1	49.0	111.7	37.9	192.6	437.1	148.4
C2	42.9	92.6	26.0	213.7	460.9	130.1

由表3中数据可得,在各个波段,采用水基粘合剂的烟火药薄膜辐射强度较采用氟橡胶的烟火药薄膜辐射强度普遍降低。

A组配方为Mg-Al/PTFE体系,其红外辐射以热辐射<sup>[11]</sup>为主,符合黑体辐射定律,辐射能量由近红外到远红外依次降低,近红外波段辐射能量强,达到1 036.6 J·g<sup>-1</sup>·Sr<sup>-1</sup>,远红外波段辐射能量低,只有96.5 J·g<sup>-1</sup>·Sr<sup>-1</sup>。B组配方使用硝酸钡替换PTFE后,燃烧温度降低到790℃,根据黑体辐射定律,温度降低,其辐射能量降低,其中近红外降低最为明显,降至447.9 J·g<sup>-1</sup>·Sr<sup>-1</sup>。PTFE在燃烧过程中一部分C被空气中的O氧化成CO、CO<sub>2</sub>,在中红外波段辐射能量有一定增强,改换硝酸钡后,中红外波段辐射能量降低较为明显。C组配方使用赤磷作为可燃剂,其燃烧温度比Mg-Al合金的要低,近红外辐射能量降低至192.6 J·g<sup>-1</sup>·Sr<sup>-1</sup>,这是因为燃烧温度低,且产生的磷酸烟雾使远红外波段辐射能量有一定程度的提升<sup>[12-13]</sup>。

对比3组不同水溶性材料的烟火药薄膜,使用PVA-KH560的烟火药薄膜的中红外波段质量辐射能量都有一定程度的提升,在4.3 μm处的CO<sub>2</sub>特征峰更加明显,A组配方提升约300 J·g<sup>-1</sup>·Sr<sup>-1</sup>,B组配方提升约60 J·g<sup>-1</sup>·Sr<sup>-1</sup>,C组配方提升约23 J·g<sup>-1</sup>·Sr<sup>-1</sup>。PVA-KH560粘合剂分子式为(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Si)<sub>n</sub>,其中C元素含量为40.33%,氟橡胶为偏氟乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)和六氟丙烯(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)的共聚物,偏氟乙烯中C元素含量为37.5%,六氟丙烯中C元素含量为31.58%,两者的C元素都少于水基粘合剂,且氟橡胶中无氧元素,在燃烧过程中,可能因氧元素不足,最终产物为C或CO。因此,使用水基粘合剂的烟火药薄膜在燃烧过程中产生更

多的 CO<sub>2</sub>, 所测到的光谱中 CO<sub>2</sub> 峰更加明显, 中红外波段的质量辐射能量更强。

## 4 结论

实验研究了 PVA-KH560 水基粘合剂和氟橡胶 2 种粘合剂对 3 组不同水溶性材料烟火药薄膜的燃烧性能和辐射性能的影响, 得到以下结论:

(1) 由 PVA 和硅烷偶联剂复合制备的水基粘合剂 PVA-KH560 可以用于制备不同水溶性材料烟火药薄膜。

(2) 与使用氟橡胶的烟火药薄膜相比, PVA-KH560 粘合剂制备的烟火药薄膜的燃烧时间延长 2 s 左右, 燃烧温度略高 20 °C。PVA-KH560 烟火药薄膜的中红外辐射能量有明显的提高, CO<sub>2</sub> 特征峰更加明显。不同配方提升程度不同, Mg-Al/PTFE 体系配方提升最大, 约 300 J·g<sup>-1</sup>·Sr<sup>-1</sup>, 赤磷/硝酸钡体系配方提升最小, 约 23 J·g<sup>-1</sup>·Sr<sup>-1</sup>。

(3) 通过燃烧性能和辐射性能的对比, 可知在烟火药薄膜制备工艺中, PVA-KH560 是潜在的可替代氟橡胶的水基粘合剂。

### 参考文献:

- [1] Du J, Guan H, Song D, et al. Influence of chlorinated paraffin/titanium additives on burning and radiance performances of Magnesium/Teflon/Viton(MTV) foil-type composition [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2017(80): 21- 26.
- [2] 熊钟洋, 朱晨光, 端木凡顺, 等. 基于 MTV 型薄膜烟火药毫米波辐射性能研究[J]. *微波学报*, 2021, 37(5): 96-100.
- [3] 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): 3 193-3 198.
- [4] 李敏. 面源红外诱饵中粘合剂复配及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2023.
- [5] Meili Gerard, Pinchot Jean-luc. Multi-receptacle pyrotechnic cartridges and corresponding ammunition: US, 05400690A[P]. 1995-03-28.
- [6] 杨谦. 水基烟火药薄膜制备及其燃烧辐射性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2021.
- [7] 李千兵, 安崇伟, 徐传豪, 等. Viton/PVA 粘结剂乳液的设计及其在炸药油墨中的应用[J]. *含能材料*, 2019, 27(1): 60-67.
- [8] 彭儒, 朱晨光, 陈智杰, 等. P/NaNO<sub>3</sub> 基薄膜型高热剂设计与燃烧反应机理研究[J]. *火工品*, 2014(3): 31-34.
- [9] Trung T N, Thicam N N. Effects of Mg Al alloy powder on the combustion and infrared emission characteristics of the Mg-Al- PTFE viton composition [J]. *Defence Science Journal*, 2020, 70(6): 590-595.
- [10] Li J, Chen X, Wang Y, et al. Burning and radiance properties of red phosphorus in Magnesium/PTFE/Viton (MTV)-based compositions[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2017(85): 109-113.
- [11] Shi C, Ju J, Li Z, et al. Influence of Mg and Si content on infrared radiation performance of AP/HTPB system in each band[J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2021(639): 012-021.
- [12] 邹佳歧, 关华. 赤磷发烟剂/铜粉及其复合烟幕对红外热像仪的干扰性能研究[J]. *火工品*, 2019(6): 43-46.
- [13] 鞠剑峰, 徐铭, 李澄俊. 超细赤磷的安定性及发烟剂烟幕对 10.6 μm 激光的消光性能[J]. *含能材料*, 2007, 15(1): 76-78.