

СОСТАВЫ ЦВЕТНЫХ ДЫМОВ

Эти составы используются в военном деле для сигнализации в дневных условиях; они применяются также для пристрелки и целеуказания при бомбометании и артиллерийской стрельбе. На транспорте они используются для подачи сигналов бедствия (аварийные сигналы) в наземных условиях и, особенно, на море.

1. ЦВЕТНЫЕ ОБЛАКА И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Для сигнализации употребляются главным образом дымовые облака четырех цветов: красного, желтого, зеленого и синего (фиолетового).



starlight.com

Имеются указания о возможности применения для сигнализации и черного дыма, причем он дается или в качестве пятого сигнала или им заменяется один из указанных цветов (синий или зеленый). Хуже других, особенно на больших дистанциях, различаются между собой синий и зеленый дымы.

Основной недостаток дымовой сигнализации — зависимость четкости наблюдения дыма и надежности определения его цвета от метеорологических условий.

Качество наблюдения дымовых сигналов зависит от формы и размеров облака;



яркости и цвета фона, на котором проектируется облако; высоты солнца над горизонтом и положения наблюдателя по отношению к солнцу и дымовому облаку; скорости ветра; состояния атмосферы (туман, дождь, снегопад).



npp-oberon.ru

Наилучшую видимость и различимость цвета дымовые облака имеют в ясную погоду при скорости ветра не более 2—3 м/с. При сильном ветре облако очень быстро рассеивается. Хуже всего цвет облака воспринимается в том случае, когда оно находится на прямой линии между солнцем и глазом наблюдателя (рис.); в таких условиях многие цветные облака кажутся почти белыми. Наоборот, когда солнце находится за спиной наблюдателя, цветное облако приобретает темную окраску.

Наиболее благоприятные условия для наблюдения имеются тогда, когда угол, образованный солнцем, дымовым облаком и глазом наблюдателя, составляет 45—135°.

Парашютные сигнальные изделия дают обычно цветную дымовую ленту. Лента эта быстро рассеивается токами воздуха, но в атмосферу из дымовой шашки поступают все новые и новые порции дыма.

В изделиях, не имеющих парашюта, дымообразование осуществляется почти мгновенно; в воздухе образуется компактное облако, четкое наблюдение которого в зависимости от количества дымового состава и метеорологических условий возможно от нескольких десятков секунд до нескольких минут.

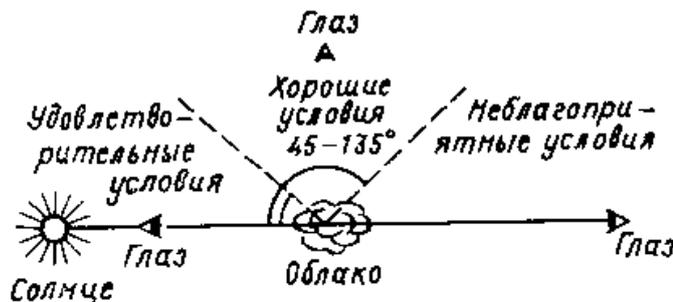


Рис. Зоны различных условий наблюдения цветных сигнальных дымов. Получение сигнальных дымов методом диспергирования осуществлялось



vokrugsveta.ru



skylighter.com

распылением тонкоизмельченных минеральных красок при помощи взрывчатых веществ или пороха. В качестве красок употреблялись сурик, киноварь, синий ультрамарин.

Однако для получения удовлетворительного качества цветного облака расходовались слишком большие количества красящих веществ (1—2 кг). Цветной дым, полученный таким способом, весьма скоро рассеивался, так как частицы его размером 100—10 мкм быстро оседали.

Получение цветных дымов конденсационным методом при помощи химических реакций между неорганическими веществами также не дало удовлетворительных результатов.

Неплохие результаты были получены только для составов черного дыма; в этом случае использовались металлохлоридные смеси. Приведем рецепт одного из составов (в %):

гексахлорэтан (C_2Cl_6) - 60

магний - 19

нафталин (или антрацен) - 21

Эта смесь горит со скоростью ~ 4 мм/с и дает густой черный дым; смесь чувствительна к удару. Недостатки ее — быстрое улетучивание из нее гексахлорэтана C_2Cl_6 и нафталина $C_{10}H_8$, а также низкая температура плавления смеси ($C_2Cl_6 + C_{10}H_8$), не превышающая $50—55^\circ C$. Поэтому оказалось целесообразным заменить нафталин антраценом.



Горение таких смесей должно протекать при свободном доступе воздуха, иначе нафталин или антрацен будут не сгорать, а возгоняться, и дым получится не черный, а серый.

Состав черного дыма, не содержащий C_2Cl_6 (в %):

хлорат калия - 52%
антрацен (технический) - 48%

Особенностью этой смеси по сравнению с составами белых дымов является отсутствие в нем NH_4Cl и большое содержание хлората калия; в этом случае температура горения смеси значительно выше и происходит уже не возгонка антрацена, а неполное его сгорание с выделением большого количества сажи.

Наилучшие по качеству сигнальные дымы всех цветов были получены при возгонке органических красителей.

В составах, содержащих окислитель, горючее и органический краситель, последний при горении смеси переходит в парообразное состояние и выталкивается газообразными продуктами реакции в атмосферу, где происходит конденсация его паров с образованием цветного дыма. Состав синего дыма такого типа состоит из следующих компонентов (в %):

хлорат калия - 35
молочный сахар - 25
синтетический индиго - 40



news.bbc.co.uk

2. КРАСИТЕЛИ

К органическим красителям предъявляются следующие требования:

- 1) они должны быстро возгоняться при $400\text{—}600^\circ\text{C}$;
- 2) возгонка их должна сопровождаться минимальным разложением красителя;
- 3) образовавшийся при конденсации их паров дым должен иметь специфичную окраску (красную, желтую) и быть достаточно устойчивым в воздухе.



krusinklassics.net

Быстрота возгонки красителя зависит от упругости его паров при высоких температурах, а также от теплоемкости и от скрытой теплоты возгонки красителей; краситель будет возгоняться там быстрее, чем меньше тепла надо расходовать на его нагрев и сублимацию.

Быстрая возгонка необходима потому, что органические красители при длительном воздействии на них высокой температуры разлагаются. Качественное испытание красителя на термическую стойкость и способность к образованию окрашенных паров состоит в том, что 0,1—0,2 г на кончике ножа вносят в нагретый до 400—600° С фарфоровый тигелек. Если краситель образует окрашенные пары, значит, он является относительно термически стойким и следует провести испытания его в дымовых составах.

Наиболее термически стойкими являются красители, имеющие более простую химическую структуру. Вероятно, не следует применять красители с молекулярным весом, большим, чем 400—450. Выяснено, что некоторые химические группировки в красителях препятствуют их переходу в парообразное состояние; к таким группировкам следует отнести:

1. Сульфогруппу $R = SO_3H$ или $R = -SO_3Me$ (Me — металл).
2. Группу $R = O-Me$.
3. Бензидиновую группировку, если она содержится в азокрасителях.

Нежелательно наличие в молекуле красителя нескольких нитро- или нитрозогрупп, а также группы четырехзамещенного аммония $(R_4N)^+$ [119]. Наоборот,



желательно присутствие групп amino- (или $-N(C_2H_5)_2$), гидрокси-, алкокси-, хлоро- и бромопроизводных.

Для получения цветных дымов используют азокрасители, дифенил- и трифенилметановые, тиазиновые, а также, судя по зарубежным соотношениям, аминоантрахиноновые и хинолиновые красители. Часто в составах цветных дымов применяют красители:

1. Аурамин - дым желтого цвета, используется с добавкой коричневого красителя хризоидина;

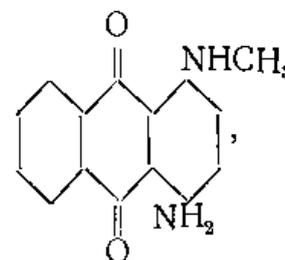
2. Жирооранж (бензол азобетанафтол) $C_{16}H_{12}N_2O$. Молекулярный вес 248, не растворим в воде, дым оранжевого цвета.

3. Родамин Б. $C_{27}H_{31}N_2O_3Cl$. Молекулярный вес 467, хорошо растворим в воде, малиново-красный дым.

4. Судан красный (2-анизидиназобетанафтол) $C_{17}H_{14}N_2O_2$. Молекулярный вес 278, температура плавления 180° , не растворим в воде, красный дым.

5. Метиленовая голубая и индиго, дым синего цвета.

За рубежом для получения цветных дымов используют аминоантрахиноновые красители, например, 1-метиламиноантрахинон $C_{15}H_{12}N_2O_2$, молекулярный вес 252 (коммерческое наименование Duranol Red B) дающий при возгонке хороший дым красного цвета.



Для получения зеленого дыма используется смесь красителей аурамина и 1,4-дипаратолуидиноантрахинона или смесь хинизарина зеленого $C_{28}H_{20}N_2O_2Na_2$ (молекулярный вес 418, растворим в воде с сине-зеленым окрашиванием) с хинолином желтым $C_{18}H_{11}NO_2$ (молекулярный вес 273, температура плавления 240° , не растворим в воде) в соотношении 65/35.

Следует заметить, что в литературе имеются указания о токсичности и о возможной или действительной канцерогенности красителей: метиламиноантрахинона и аурамина, а также жирооранжа и судана красного.

СОСТАВЫ ЦВЕТНЫХ ДЫМОВ

Возгонка красителей осуществляется за счет так называемой термической смеси, состоящей из окислителя и горючего.

Термическая смесь должна выделять тепло в количестве, необходимом для перехода красителя в парообразное состояние, но не должна развигивать при горении высокой температуры, чтобы не вызвать его разложения.



skylighter.com

Термическая смесь должна также выделять при горении значительное количество газообразных продуктов, которые способствовали бы быстрому удалению паров красителя из сферы реакции горения. Наиболее пригодными из горючих в этом случае являются органические вещества.

Чаще всего в качестве горючих в составах сигнальных дымов употребляют углеводы; они образуют при своем сгорании большое количество газообразных продуктов и выделяют не слишком большое количество тепла (табл.).

Таблица. Теплота и объем газообразных продуктов горения двойных смесей

Реакция горения	Содержание, горючего в смеси, %	Теплота горения, ккал/г (кДж/г)	Удельный объем газообразных продуктов V_0 , см ³ /г
$8\text{KClO}_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} = 8\text{KCl} + 12\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	26,9	1,06 (4,34)	401
$4\text{KClO}_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} = 4\text{KCl} + 12\text{CO} + 12\text{H}_2\text{O}$	42,3	0,63 (2,64)	632

Из таблицы видно, что наилучшие показатели имеет смесь, в которой сгорание углевода осуществляется только до окиси углерода. Опыт показывает, что при применении этой термической смеси получается дым наилучшего качества.



Из углеводов применяют обычно сахар, а также крахмал и древесные опилки.

В качестве окислителя в составах цветных дымов употребляют почти исключительно хлорат калия; в зарубежной литературе приводятся также рецепты составов с окислителем — $KClO_4$. Бехер указывает, что термическая смесь хлората калия с углеводами может быть при желании заменена нитроцеллюлозой. Содержание красителя в составах колеблется от 40 до 60% в зависимости от химической природы красителя и требуемой скорости сгорания состава.

Иногда в составы вводятся вещества, препятствующие воспламенению паров красителей,— пламегасители, например, $NaHCO_3$ или $KHCO_3$. Роль пламегасителя сводится к понижению температуры горения состава и образованию инертного газа (CO_2), наличие которого уменьшает контакт паров красителя с воздухом.

В литературе приводится рецепт цветного дыма с «пластическим связующим» (в %):

органический краситель - 51
 $KClO_3$ - 23
сахар - 18
 $NaHCO_3$ - 8

Сверх 100% смеси в нее вводят 2—3 части поливинилацетата, растворенные в дихлорметане или в этилацетате (растворитель удаляется при сушке состава).

Содержание компонентов в хлоратных составах, не содержащих пламегасителя, составляет примерно (в %):

хлорат калия - 30—40
краситель - 50—55
углеводы - 20—25
связующее - 0—5

Введение связующих необходимо только в тех случаях, когда производится гранулирование составов. Операция эта проводится с целью увеличения поверхности горения. Кроме того, гранулирование улучшает цвет дыма, так как в этом случае пары красителя быстрее удаляются из сферы реакции и не должны проходить через нагретый до высокой температуры шлак. Диаметр гранул варьирует от 2 до 5 мм.

Составы сигнальных дымов должны сгорать без доступа к ним воздуха. Для этого состав помещают в пористую оболочку-мешковину, в картонную или жестяную оболочку с рядом отверстий для выхода дыма. При доступе воздуха температура горения значительно повышается за счет догорания окиси углерода $2CO + O_2 = 2CO_2$,



ribbands.co.uk



skylighter.com

при этом образуется пламя и происходит почти полное сгорание паров красителя.

Но и при беспламенном горении состава все же происходит частичное разложение красителей. Количество дыма составляет обычно 30—70% от первоначального веса красителя в составе и, кроме того, в самом дыме содержится лишь 60—80% красителя (остальные продукты его разложения — смолы).

Американский состав красного дыма для парашютных ракет содержит: 35% $KClO_3$ (23 мк), 17% сахара, 45% 1-метиламиноантрахинона, 3% 1,4-паратолуидиноантрахинона. Замена $KClO_3$ на KNO_3 ухудшает качество дыма и может быть иногда реализована только для самых термически стойких красителей; скорость горения смесей с KNO_3 значительно меньше.

Для артиллерийской пристрелки в условиях боя необходимо фиксировать место падения снарядов. Днем это достигается образованием в месте разрыва снаряда облака цветного дыма. Пристрелочные артиллерийские снаряды заполняются смесями органических красителей с различными ВВ.

Немецкие целеуказательные снаряды в 1941—1945 гг. имели заряд из смеси мощных ВВ (тэн, гексоген) с азокрасителями; содержание ВВ в таких смесях было 45—35%.

Возможно и раздельное снаряжение красителя и ВВ. Взрывчатое вещество в этом случае помещается в центре снаряда, а смесь красителя с $NaCl$ (80/20) по периферии; соль играет роль разбавителя и частицы ее служат центрами конденсации паров красителя.



В качестве ВВ при таком методе снаряжения могут быть использованы смесь из 28% пикрата аммония и 72% NH_4NO_3 или амматол. Из красителей для взрывной сигнализации оказались пригодными судан красный, хризоидин желтый, а для зеленого дыма смесь двух красителей: хинизарина зеленого и хинолина желтого.

В американском патенте 2.469.421, 1949, дается такое описание метода снаряжения целеуказательных снарядов: краситель, в количестве около 10% от веса разрывного заряда, не должен смешиваться с ВВ, но размещаться между стенками корпуса и центральным разрывным зарядом. Для красителей, плавящихся при температуре ниже 150°C , возможно снаряжение методом центробежной заливки; для понижения температуры плавления краситель может быть смешан с парафинами или термопластичной смолой. В качестве ВВ особенно пригодны, так как почти не дают при взрыве облака сажи: 1) нитрогуанидин, 2) смесь пикрата аммония с NH_4NO_3 . В качестве красителей, показавших хорошие результаты, указываются:

1. Красный или оранжевый дым: жироранж и диэтил-мета-аминофенолфталеингидрохлорид.

2. Желтый дым: аминоксезолон и бензолазодиметиланилин;

3. Синий дым: хинизарин синий, антрахинон фиолетовый.

В воздухе лучше других наблюдаются разрывы оранжево-красного дыма.

В литературе указывается, что для получения цветных дымов может быть использована смесь бездымного пороха ЕС с органическими красителями в соотношении 50/60.

Порох ЕС — это частично желатинированная нитроцеллюлоза (НЦ) с добавкой нитратов (в %):

*НЦ - 80,4
KNO₃ - 8,0
Ba(NO₃)₂ - 8,0
Крахмал - 3,0
Дифениламин - 0,6*

Аналогичная составом сигнальных дымов термическая смесь хлората калия с углеводами используется в США для сублимации слезоточивых ОВ. Сообщается что, ранее использовавшиеся хлорацетофенон (СН) и адамсит (ДМ) заменены теперь слезоточивым веществом Си-Эс (СЭ), имеющим формулу $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CN})_2$.

Последний широко используется в США полицией для разгона демонстраций.

По сообщениям американской печати, сублимация Си-Эс осуществляется



термической смесью, состоящей из 40% $KClO_3$, 28% сахара, 32% $MgCO_3$; 100 частей этой смеси гранулируется 100 г 8%-ного раствора HCl в ацетоне и смешивается с 73 частями Си-Эс.

Для оценки качества образующегося цветного дыма следует определить:

- 1) общее количество дыма, получающегося при сгорании 1 г состава;
- 2) устойчивость дыма в воздухе, а также размеры дымовых частиц;
- 3) цветность дыма.

Эти испытания проводятся в такой же дымовой камере, как и для исследования свойств маскирующих дымов.

Количество дыма определяют взвешиванием до и после опыта стеклянных пластинок (9X12 см), помещаемых на дно и боковые стенки камеры.

Устойчивость цветного дыма в воздухе - можно определить по любому из методов, принятых для исследования стабильности аэрозолей.

Цветность дымов можно определять методами, применяемыми для измерения цвета окрашенных тканей; определяется цвет дыма в отраженном свете. С использованием при этом спектрофотометра Пульфриха были получены данные, приведенные в табл.

Определение цвета дыма в проходящем свете не позволяет судить об его качестве.

Таблица. Цветовые характеристики сигнальных дымов

Состав сигнального дыма, %	Цветной тон, мкм	Чистота цвета р, %	Яркость дыма в относительных единицах
Хлорат калия—40, аурамин—26, хризоидин—20, углеводы—20-	0,584	75	12,6
Хлорат калия—40, жироранж—20, родамин—20, углеводы—20-	0,600	54	8,9
Хлорат калия—40, оксалат аммония—7, метиленовая голубая—40, углеводы—13.	0,487	11	14,1

(Из книги А.А. Шидловский. Основы пиротехники.)