

文章编号:1006-9941(2009)03-0353-04

均匀设计法在赤磷发烟剂红外消光性能中的应用

周明善, 徐 铭, 沈瑞琪, 闵 军, 李澄俊

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:运用均匀设计法进行赤磷发烟剂的配方优化设计,减少了试验工作量,根据均匀设计法实验结果,通过回归分析,分别得到两组具有较强红外消光性能的赤磷发烟剂配方,一是四组配方:包覆赤磷 87%,高氯酸钾 5.9%,镁粉 2.5%,氟橡胶 4.6%;二是五组配方:赤磷 68.8%,硝酸钾 14%,镁粉 8.9%,氯化石蜡 3.8%,氟橡胶 4.5%。实验结果表明,两组赤磷发烟剂配方在相对湿度为 48%、质量浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的条件下,具有较好的红外消光效果,对 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 波段的红外透过率分别为 12.81%、11.92%。

关键词:军事化学与烟火技术;均匀设计;赤磷;红外消光;透过率

中图分类号: TJ53

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.024

1 引 言

烟幕是现代战争作战防护的有力武器,其中赤磷发烟剂具有成烟迅速、烟幕持续时间长、遮蔽频段宽(可以兼顾可见光、激光和红外波段)及长贮安定性好等优点,在无源干扰和光电对抗领域中得到了广泛的应用^[1-4]。

传统的发烟剂配方设计是在确定发烟剂的基本组分材料后,根据反应的化学平衡及氧平衡,通过大量的实验来验证其红外消光效果。随着抗红外发烟剂的发展,发烟剂的组分逐渐增多,组分间的反应更加复杂。由于各组分间往往有交互反应,很难利用传统方法快速、高效地开发出性能优良的抗红外发烟剂^[5-6]。

"均匀设计法"是将试验点均匀散布在试验范围内的一种试验设计方法。适用于多因素、多水平的试验设计,能最大限度地减少试验次数,并且试验点的散布具有很好的均匀性^[7]。本文在赤磷发烟剂的配方优化设计中,引入和吸收均匀设计法的理论和成果,最大程度地减少了试验量,并建立了二次回归模型对均匀设计的试验结果进行优化和验证,得到了几组具有较好红外消光性能的赤磷发烟剂配方,为赤磷发烟剂的配方优化设计提供了一种快速、有效的新途径。

2 均匀设计法的基本原理

均匀设计着重在试验范围内考虑试验点均匀散布,例如,当试验中有 m 个因素,每个因素有 n 个水平时,如果进行全面试验,共有 n^m 种组合,而均匀设计是

利用数论中的一致分布理论选取 n 个点试验,而且应用数论方法使试验点在积分范围内散布得十分均匀,并使分布点与被积函数的各种值充分接近,因而其试验次数较少,同时均匀设计法便于通过 C 语言进行计算机统计建模^[8-10],因此均匀设计特别适合于多因素多水平的赤磷发烟剂配方优化试验。

有约束配方均匀设计的思想是,求出 s 种原料 x_1, \dots, x_s 的试验范围即单纯形 T_s ,在 T_s 所决定的区域 R 中给出一个均匀设计,其中落入满足各约束条件的区域 D 中的点即可视为 D 上的一个均匀设计,然后再通过式(3)变换,便可获得所要求的均匀设计方案。实现过程如下:

设在一配方中有 s 个组分 x_1, \dots, x_s , 它们的约束条件如下:

$$\begin{cases} x_1 + x_2 + \dots + x_s = 1 \\ a_i \leq x_i \leq b_i, i = 1, \dots, s \end{cases} \quad (1)$$

(1) 给定 s 和 n , 根据具体的实验精度和要求选用合适的均匀表,并用 $\{q_{ki}\}$ 记 $U_n^*(n^{s-1})$ 或 $U_n(n^{s-1})$ 中的元素,通过线性变换到单位正方体向量 C_{ki} 中。

$$c_{ki} = \frac{2q_{ki} - 1}{2n}, i = 1, \dots, s-1, k = 1, \dots, n \quad (2)$$

(2) 令 $\{(c_{k1}, c_{k2}, \dots, c_{ks}), k = 1, \dots, n\}$ 为 C^S 中一组分散均匀的点,由于 x_{ki} 要满足约束条件式(1)即

$$\begin{cases} a_i \leq x_{ki} = (1 - c_{ki}^{\frac{1}{n}}) \prod_{j=1}^{i-1} c_{kj}^{\frac{1}{n}} \leq b_i, \\ i = 1, \dots, s-1 \\ a_s \leq x_{ks} = \prod_{j=1}^{s-1} c_{kj}^{\frac{1}{n}} \leq b_s, k = 1, \dots, n \end{cases} \quad (3)$$

记满足此不等式组的 $\{c_{ki}\}$ 所围成的区域为 D , 则落在 D 内的点就是我们所要求的均匀设计方案。

收稿日期:2008-09-26;修回日期:2008-12-30

作者简介:周明善(1971-),男,博士后,从事宽波段无源干扰材料研究。

e-mail: zhmingshan@163.com

(3)将落入区域 D 的点回代入式(3),即求得 $\{x_{ki}\}$ 。

3 有约束赤磷发烟剂配方均匀设计

本实验分别针对四组分、五组分赤磷发烟剂配方进行均匀设计,根据实验条件和精度,选用均匀设计表 $U_{30}^*(30^{13})$ 中的第 1,9,10 列。其中,四组分配方包括:包覆赤磷 80%~90%,高氯酸钾 3%~7%,镁粉 2%~6%,氟橡胶 3%~6%。考虑发烟剂的安定性、相容性问题,此处赤磷经过 $Al(OH)_3$ 、三聚氰胺-甲醛树脂双层包覆处理,包覆量为 6%~10%。

赤磷发烟剂五组分配方包括,赤磷 65%~76%,硝酸钾 12%~20%,镁粉 7%~14%,氯化石蜡 2%~6%,氟橡胶 3%~6%。

根据上述均匀设计的方法,分别得到满足试验条件的四组分、五组分试验方案见表 1 和表 2。

表 1 四组分配方均匀设计试验方案

Table 1 Uniform design test of four-component-formula

No.	component content			
	coated RP	KClO ₄	Mg	F rubber
1	0.897	0.045	0.024	0.034
2	0.876	0.037	0.038	0.049
3	0.870	0.059	0.025	0.046
4	0.867	0.046	0.046	0.041
5	0.858	0.057	0.053	0.032
6	0.851	0.069	0.023	0.057
7	0.848	0.054	0.045	0.053
8	0.841	0.066	0.051	0.042

表 2 五组分配方均匀设计试验方案

Table 2 Uniform design test of five-component-formula

No.	component content				
	RP	KNO ₃	Mg	chlorinated paraffin	F rubber
a	0.700	0.125	0.083	0.047	0.045
b	0.684	0.157	0.074	0.027	0.058
c	0.667	0.173	0.098	0.022	0.040
d	0.688	0.140	0.089	0.038	0.045
e	0.676	0.155	0.094	0.031	0.044
f	0.662	0.183	0.071	0.045	0.039
g	0.655	0.146	0.114	0.052	0.033

均匀设计方法的特点就是在满足一定精度和均匀性的条件下,能最大限度地减少试验次数。应该明确,试验次数相对较少时,所携带的有效信息也较少。回归分析能建立确切的数学表达式,并且模型具有明显的物理意义,因此,有必要在均匀设计的基础上,通过回归模型分析,利用 MATLAB 建立模型、编写计算程序,对试验体系中的变量进行探讨,分析各组分间的交互影响。

4 赤磷发烟剂红外消光性能测试

赤磷发烟剂红外消光性能实验条件统一为:在容积为 9.1 m^3 、光程为 3.1 m 的烟雾箱中,燃烧 9.1 g 一定配比的混合药剂,在相对湿度为 48% 时,通过四波段红外辐射计,分别测试 $1\sim 2\ \mu\text{m}$, $2\sim 3\ \mu\text{m}$, $3\sim 5\ \mu\text{m}$, $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 四个波段的红外透过率。

按表 1 四组分赤磷发烟剂、表 2 五组分赤磷发烟剂均匀设计试验方案,红外透过率测试结果分别见表 3 和表 4。

表 3 四组分配方透过率测试结果

Table 3 Test results of transmittance for

four-component-formula %

No.	infrared wave length/ μm			
	1-2	2-3	3-5	8-14
1	8.61	16.00	13.45	14.61
2	6.96	17.44	15.35	15.17
3	6.05	8.89	12.47	12.81
4	9.81	13.26	15.34	15.76
5	9.56	11.80	15.21	15.30
6	6.58	11.06	12.44	12.99
7	9.41	17.31	16.96	18.90
8	8.59	13.61	14.74	14.29

表 4 五组分配方透过率测试结果

Table 4 Test results of transmittance for

five-component-formula %

No.	infrared wave length/ μm			
	1-2	2-3	3-5	8-14
a	3.89	10.21	9.07	12.95
b	7.15	6.77	10.16	12.43
c	7.60	5.39	13.80	13.16
d	5.03	4.50	10.05	11.92
e	7.02	9.08	12.16	14.41
f	7.28	8.68	14.32	15.53
g	9.97	13.17	16.79	18.19

5 结果与分析

5.1 四组分赤磷发烟剂配方

由表 3 的实验结果可知,3 号配方在四个波段的红外透过率明显要优于其它几种配方,形成的烟幕在 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 红外透过率曲线图如图 1a 所示。由图 1a 可见,随着发烟剂的燃烧,红外透过率迅速下降,60 s 时达到稳定状态,之后透过率一直持续在 12% 左右,说明赤磷发烟剂形成的烟幕具有良好的飘浮、聚集能力。依据均匀设计的红外透过率试验结果,再进行回归分析。

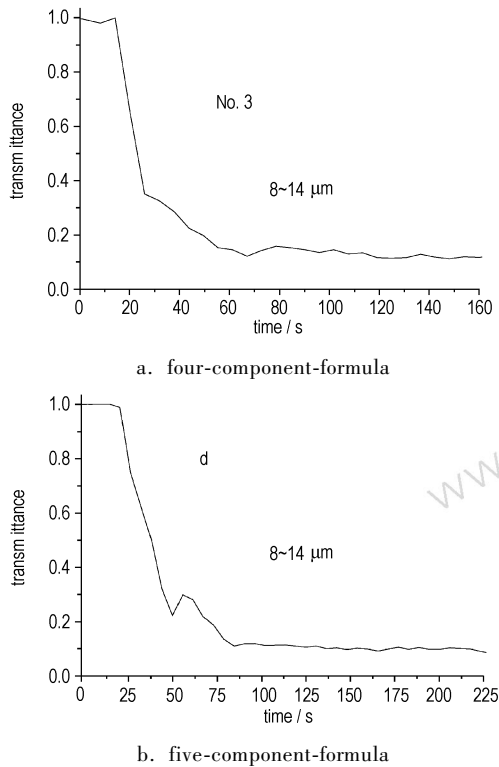


图1 赤磷发烟剂红外透过率曲线

Fig.1 Infrared transmittance curves of red phosphorus smoke agent

以 x_2, x_3, x_4 分别代表高氯酸钾、镁粉和氟橡胶的含量,以 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 波段的衰减率 y 为指标,根据 1 ~ 8 配方各组分含量和相对应的 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 透过率测试值,得到回归方程为:

$$y = 1.6959 - 121.81x_3 + 57.272x_4 - 89.12x_2^2 + 1649.9x_3^2 - 536.45x_4^2 \quad (4)$$

$$R^2 = 0.9824, \quad P = 0.0433 < 0.05$$

从回归方程(4)看,镁粉和氟橡胶对发烟剂的衰减率影响较大,适当减少镁粉的含量和增加氟橡胶的含量有利于提高衰减率。当镁粉的含量增加时,火焰高,燃烧速度快,部分赤磷未能完全燃烧而损失,而氟橡胶作为粘结剂有助于各组分充分反应。

5.2 五组分赤磷发烟剂配方

由表4可知,五组分赤磷发烟剂均匀设计试验方案中,配方d在四个波段的红外透过率都较小,形成烟幕的 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 红外透过率曲线图如图1b所示。由图1b可见,随着发烟剂的燃烧,红外透过率迅速下降,75 s时达到稳定状态,75 ~ 220 s之间,透过率一直保持在11%左右,说明赤磷发烟剂形成的烟幕具有稳定性好、红外消光能力强的特点。

回归分析:以 x_2, x_3, x_4, x_5 分别表示硝酸钾、镁粉、

氯化石蜡和氟橡胶的含量,以 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 波段的衰减率 y 为指标,根据配方 a ~ g 各组分含量和相对应的 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 透过率测试值,得到回归方程为:

$$y = -1.0678 + 6.2885x_2 - 42.783x_4 + 77.294x_2x_3 - 110.63x_2x_5 + 1412.6x_4x_5 \quad (5)$$

$$R^2 = 0.99, \quad P = 0.027 < 0.05$$

由回归方程(5)可以看出,该反应体系的机理较为复杂,硝酸钾和镁粉的含量之间存在着相互制约的关系,单纯增加或减少某一种组分的含量会引起衰减率的下降,当硝酸钾和镁粉含量的相互影响趋于平衡时, $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 衰减率达到最大。

附加组分氯化石蜡和氟橡胶对 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 衰减率的影响也较大,适量增加附加组分的含量有利于提高发烟剂的红外消光能力。

6 结论

(1) 均匀设计方法适用于多因素、多水平和多响应指标的试验设计,尤其适合有约束赤磷发烟剂配方设计。

(2) 在赤磷发烟剂配方设计中,回归分析是一种有效的建模分析方法,可对均匀设计法试验结果中各组分含量之间的相互影响进行探讨和分析。

(3) 以红外消光性能为指标,利用均匀设计法,得到两组具有较强红外消光效果的赤磷发烟剂配方。

四组分发烟剂配方:包覆赤磷 87%,高氯酸钾 5.9%,镁粉 2.5%,氟橡胶 4.6%;

五组分发烟剂配方:赤磷 68.8%,硝酸钾 14%,镁粉 8.9%,氯化石蜡 3.8%,氟橡胶 4.5%。

两组配方在相对湿度为 48%、质量浓度 $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的条件下,对 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 波段的透过率分别为 12.81%、11.92%。

参考文献:

- [1] 鞠剑峰,徐铭,李澄俊. 超细赤磷的安定性及发烟剂烟幕对 $10.6 \mu\text{m}$ 激光的消光性能[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 76-78.
JU Jian-feng, XU Ming, LI Cheng-jun. Stability of ultra-fine red phosphorus and extinction capability of its smoke composition to $10.6 \mu\text{m}$ laser emission[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 76-78.
- [2] 鞠剑峰,徐铭,李澄俊. 纳米 Fe_3O_4 的制备及其对发烟剂性能的影响[J]. 含能材料, 2005, 13(5): 316-319.
JU Jian-feng, XU Ming, LI Cheng-jun. Preparation of nano Fe_3O_4 and its effect on the performance of smoke composition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 316-319.
- [3] 王玄玉,潘功配. 红磷烟幕对 $10.6 \mu\text{m}$ 激光的消光系数测试研究[J]. 红外与激光工程, 2005, 34(6): 636-640.

- WANG Xuan-yu, PAN Gong-pe. i Study and test of extinction coefficient of red phosphorus smoke to 10.6 μm laser emission[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, 34(6): 636-640.
- [4] 徐铭, 李澄俊. 赤磷发烟剂、铜粉组合烟雾的红外消光性能[J]. 火工品, 2002, (3): 1-3.
- XU Ming, LI Cheng-jun. The Infrared extinction ability of combined smoke of red phosphorus and copper powder[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2002, (3): 1-3.
- [5] Ladislav K. Navratil P. The use and application of fad-phosphorus pyrotechnic composition for camouflage in the infrared region of radiation [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, (22): 74-77.
- [6] Stanislaw Cudzilo. Studies of IR-screening smoke clouds[C]//Twenty-seventh international pyrotechnics seminar, 2000: 223-230.
- [7] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 第一版. 北京: 科学出版社, 1994.
- [8] 智翠梅. 均匀设计及优化[J]. 化工中间体, 2007, 3: 7-8.
- ZHI Cui-Mei. Uniform design to organic synthesis optimize[J]. *Chemical Intermediates*, 2007, 3: 7-8.
- [9] Fang K T, Lin D K J, Winker P. Uniform design: theory and applications[J]. *Technometrics*, 2000, 42(3): 237-248.
- [10] 李志林. 数学建模及典型案例分析[M]. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2007.

Application of Uniform Design in Infrared Extinction Performance of Red Phosphorus Smoke Agent

ZHOU Ming-shan, XU Ming, SHEN Rui-qi, MIN Jun, LI Cheng-jun

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

Abstract: Uniform design was used to optimize the formula design of red phosphorus smoke agent. The four-component-formula and five-component-formula of red phosphorus smoke agent were obtained by regression analysis. The optimal formula were as follows: four-component-formula (coated red phosphorus 87%, KClO_4 5.9%, Mg 2.5%, fluorine rubber 4.6%); five-component-formula (red phosphorus 68.8%, KNO_3 14%, Mg 8.9%, chlorinated paraffin 3.8%, fluorine rubber 4.5%). Results show that the infrared transmittance in 8-14 μm of two formula of red phosphorus smoke agent were 12.81% and 11.92% when the relative humidity is 48% and mass concentration is $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Key words: military chemistry and pyrotechnics technique; uniform design; red phosphorus; infrared extinction; transmittance



中国化学会第四届全国化学推进剂学术交流会议征稿通知

中国化学会第四届全国化学推进剂学术交流会议拟于 2009 年 9 月在河南省洛阳市召开, 此次会议由中国化学会主办, 黎明化工研究院承办, 中国人民解放军第二炮兵工程学院暨全国化学推进剂信息站协办。

会议主题: 高能钝感推进剂及其新材料的研制进展

征文范围: 1. 化学推进剂的发展前景与研究方向。推进剂发展前景及高能量密度材料合成制备。

2. 推进剂配方及工艺应用技术。特别是呋咱、高氮材料、ADN、HNF 等高能含硼富燃料推进剂、高能量密度物质 (HEDM, 如 GAP、CL-20) 推进剂、无毒或低毒绿色化学推进剂、凝胶推进剂推进剂、高密度碳氢燃料、吸热型碳氢燃料、氟胺类推进剂等内容。
3. 推进剂及其新材料的分析测试。
4. 推进剂安全评价和安全防护。
5. 推进剂毒理及病理研究。
6. 推进剂研发、生产、应用、销毁过程污染控制与三废处理。

征文要求: 1. 论文观点明确, 数据真实, 文字精练、流畅, 图表清晰, 未在国内外公开刊物和全国性学术会议上发表过。

2. 文责自负, 论文不应涉密。
3. 投稿请注明作者姓名、出生年、学位、职称(务)、单位、详细通讯地址、联系电话、传真和电子信箱。
4. 文稿采用 A4 纸, 首页内容顺序为: 文题、作者姓名、作者单位、通讯地址、中文摘要(请作者按科技论文对摘要的要求进行书写, 研究论文摘要应包括研究目的, 方法, 结果及结论等内容, 字数不少于 200 字)、关键词、正文及参考文献。研究论文(含图表)一般不超过 6000 字, 综述文章一般不超过 8000 字。
5. 参考文献不能省略, 且标注规范。
6. 投稿请寄文稿一式两份并传 E-mail 邮件(以附件形式), 另附保密单位审查意见。来稿不退还, 请作者自留底稿。
7. 征文截止时间为 2009 年 5 月 31 日。论文请寄至河南省洛阳市西工区王城大道 69 号黎明化工研究院 程磊收(邮编 471000), 信封上注明“第四届化学推进剂会议征文”字样。

联系人: 程磊 联系电话: 0379-62301577 62302842 传真: 0379-62307056 E-mail: chenglei69@yahoo.com.cn