

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.06.006

# 一种单基发射药制备工序中切药条件的研究\*

徐  君<sup>①</sup>  邓国栋<sup>①</sup>  王云云<sup>①</sup>  王志强<sup>①</sup>  谷  强<sup>②</sup>  曾  建<sup>②</sup>

①南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心(江苏南京,210094)

②泸州北方化学工业有限公司(四川泸州,646000)

[摘  要]  为了给单基发射药连续生产过程提供一种切药条件快速判定方法,研究了单基药溶剂质量分数对切药质量的影响及利用近红外光谱法快速检测药条溶剂的质量分数。通过对单基药样品与醇醚溶剂光谱采集及光谱分析,确定了醇醚溶剂建模波长范围为9 403.2~7 499.5 cm<sup>-1</sup>,选择一阶导数的方法对单基药样品光谱预处理,以偏最小二乘法建立醇醚溶剂质量分数的模型,模型的决定系数为0.971 2,预测平均误差小于1%,说明模型拟合效果良好,准确可靠,该模型能用于单基药切药过程药条溶剂质量分数的快速检测。经切药试验研究,药条中溶剂质量分数为20%~24%,才能保证切药的质量。近红外光谱法对药条溶剂质量分数快速检测,为单基发射药连续生产过程提供了一种切药条件快速的判定方法。

[关键词]  单基发射药;切药条件;近红外光谱法;模型;溶剂质量分数

[分类号]  TQ562+.21; O657.3

## Study on the Cutting Conditions in the Production Process of a Single-base Propellant

XU Jun<sup>①</sup>, DENG Guodong<sup>①</sup>, WANG Yunyun<sup>①</sup>, WANG Zhiqiang<sup>①</sup>, GU Qiang<sup>②</sup>, ZENG Jian<sup>②</sup>

①National Special Superfine Powder Engineering Center, Nanjing University of Science and Technology  
(Jiangsu Nanjing, 210094)

②Luzhou North Chemical Industry Co., Ltd. (Sichuan Luzhou, 646000)

[ABSTRACT]  In order to provide an efficient method for determining the continuous production of single-base propellants, influence of solvent content on the quality of the single base propellant and the solvent content of the cartridge were detected by near infrared spectroscopy (NIR). Through the analysis of single base propellant samples with ether and ethanol spectrum acquisition and spectrum, solvent modeling wavelength range was represented as 9 403.2-7 499.5 cm<sup>-1</sup>, and first-order derivative method was selected to preliminarily treat spectra of single-base propellant sample. Partial least squares method was used to establish the model of solvent content, determination coefficient of the model is 0.971 2, and relative prediction error is less than 1%, that means the model fitting effect is good, accurate and reliable. The model could be used in cutting process of a single-base propellant for rapid detection of drug solvent content. The content of the solvent in the propellant is 20% - 24%, so as to ensure the quality of the propellant. The rapid detection of the solvent content of propellant by NIR provides a rapid determination method for the continuous production of single-base propellant.

[KEYWORDS]  single-base propellant; cutting conditions; NIR; model; solvent content

### 引言

单基发射药是以硝化纤维素为单一能量成分的溶塑性火药的总称,用挥发性溶剂(如乙醚、乙醇等)塑化压伸成型后,将溶剂逐步驱除而成。由于

大尺寸发射药内部溶剂难以驱除,故单基发射药多制成单孔、七孔粒状和小尺寸管状药。

单基发射药生产工艺复杂,主要有捏合塑化、挤出成型、晾药切药、预烘、干燥等程序,其中晾药切药阶段是药粒成型的一个重要步骤。在这个过程中,溶剂含量对药粒成型时的硬度影响极大:如果溶剂

\* 收稿日期:2018-01-28  
基金项目:基础产品创新计划火炸药科研专项项目  
作者简介:徐君(1994-),男,硕士研究生,主要从事含能材料检测技术的研究。E-mail:594012295@qq.com  
通信作者:邓国栋(1965-),男,硕士,副研究员,主要从事含能材料工艺技术的研究。E-mail:dypdgd@126.com

含量太高,药条变软,导致切药时药粒变形,容易产生毛边和缺口,影响燃烧性能;如果溶剂含量太低,会导致药粒太硬,切药摩擦力太大,容易产生火花引起燃烧甚至爆炸。传统的单基药生产工艺中,药条挤出之后,仅仅依靠工人的感觉判断药条硬度是否符合切药条件,没有一个具体量化的科学判定方法。

传统的溶剂含量检测方法主要是失重法,即先将样品称重,再置于 80 ℃ 的烘箱中干燥 2 h 后称重,失重部分即为溶剂含量。但这种方法耗时长,浪费人力、物力,而且无法及时反映药条的软硬情况,无法满足火药连续化、自动化生产的需要,也不能及时修正生产过程中出现的质量问题。近红外技术最早于 20 世纪 50 年代在工业中得到应用<sup>[1]</sup>,过去的几十年在医药<sup>[2]</sup>、食品<sup>[3]</sup>、化工<sup>[4]</sup>、军事等诸多领域也得到广泛的运用。在含能材料领域,近红外技术还处于探索阶段。国内外有很多研究人员尝试将近红外光谱技术应用于含能材料分析,在单质炸药生产<sup>[5]</sup>、混合炸药成分检测<sup>[6]</sup>、燃料分析<sup>[7]</sup>以及液体固体推进剂组分分析<sup>[8]</sup>等领域开展研究。

利用近红外技术检测醇醚溶剂含量,通过溶剂含量变化与单基药软硬程度的关系来判断是否符合切药条件。近红外光谱法操作简单,无需对样品进行预处理,对样品没有损害,从取样到分析出结果仅需 1 min,适用于单基药生产过程的快速检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与样品

德国 Bruker TANGO 近红外光谱仪,采样方式为积分球漫反射。近红外光谱仪开机预热半小时,采样波段 4 000 ~ 12 000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率 8  $\text{cm}^{-1}$ ,样品扫描次数 32 次,单个样品重复扫描 4 次,剔除偏差较大的光谱,取平均光谱。

模拟单基发射药生产过程切药工序,在实验室制备单基发射药样品,药料由硝化棉、醇醚溶剂等组成,经捏合、压伸及切药工序,得到单基药粒样品,其中,醇醚质量比为 7 : 10,醇醚溶剂质量分数范围为 17.2% ~ 25.6%,溶剂含量由传统失重法测量。

### 1.2 光谱采集

将硝化纤维素加入捏合机中,再注入配比好的醇醚溶剂以溶棉质量比 1.00 : 1.25 进行混合塑化,捏合几小时后取出药团,用油压机对药团进行压伸成型,最后剪切成药粒样品。将单基药样品放入 50 ℃ 烘箱中进行加热驱溶,按时间间隔取样,制备成不

同溶剂含量的样品,收集 45 个样品,其中 37 个样品作为内部校正集,8 个样品作为验证集。分别扫描每个单基药样品获得近红外光谱图(图 1),再将样品放入 80 ℃ 的烘箱中烘干 2 h,以失重法计算样品中溶剂含量。

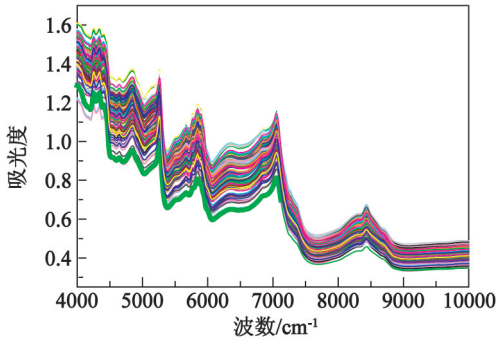


图 1 单基药样品近红外光谱图

Fig. 1 NIR spectra of single-base propellant intermediate samples

## 2 结果与讨论

### 2.1 近红外光谱分析

单基发射药样品主要由硝化棉与醇醚溶剂组成。由图 2 可知,在药粒样品的近红外光谱中,主要有 4 个特征吸收峰,分别位于 5 261  $\text{cm}^{-1}$ 、5 843  $\text{cm}^{-1}$ 、7 052  $\text{cm}^{-1}$ 和 8 435  $\text{cm}^{-1}$ 处,另外在 4 000 ~ 5 050  $\text{cm}^{-1}$ 处有一系列吸收峰。与硝化棉和醇醚溶剂的光谱图对比可知,其中 4 000 ~ 5 050  $\text{cm}^{-1}$ 处的是硝化棉的一系列峰<sup>[9]</sup>,冗杂而无特征性,不适合作为建模使用;5 261  $\text{cm}^{-1}$ 与 7 052  $\text{cm}^{-1}$ 处是硝化棉的特征峰,而醇醚溶剂并没有这个峰;在 5 843  $\text{cm}^{-1}$

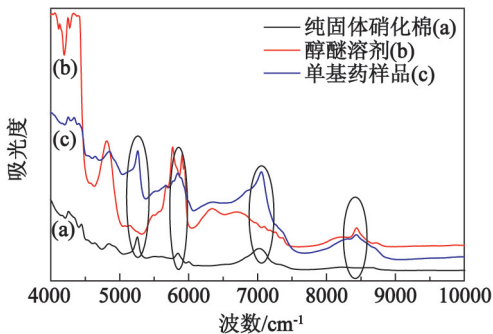


图 2 纯固体硝化棉、醇醚混合溶剂与单基药样品的原始近红外光谱图

Fig. 2 Raw NIR spectrum of pure solid NC, solvent consisting of ethanol and ether, and single-base propellant intermediate samples

左右,醇醚溶剂有两个连续的特征峰,但受到硝化棉特征峰的干扰,不是理想的建模区域;在  $8\,435\text{ cm}^{-1}$  处,醇醚溶剂有一个比较宽的特征吸收峰,且没有硝化棉吸收峰的干扰,该特征区域对醇醚溶剂含量模型的建立非常合适,可消除硝化棉吸收峰的干扰。

2.2 光谱预处理

为了得到高质量的校正模型,建模之前对样品光谱进行预处理是很有必要的。预处理可以过滤光谱中的噪声,消除基线与其他背景的干扰。常见的近红外光谱预处理方法有一阶导数、二阶导数、多元散射校正(MSC)、标准正态变量校正(SNV)、最大-最小归一化等,采用不同的光谱预处理方法及其不同组合,比较全谱模型的交互验证均方根误差( $E_{\text{RMSECV}}$ )和预测均方根误差( $E_{\text{RMSEP}}$ )的值,确定最优的光谱与处理方法。

表 1 可看出,采用一阶导数处理的光谱所建立的模型使  $E_{\text{RMSECV}}$  和  $E_{\text{RMSEP}}$  达到最小,相对标准偏差  $E_{\text{RPD}}$  为 5.89,预测性能最佳,说明对醇醚溶剂来说这是最优的光谱预处理方法。图 3 是经一阶导数处理过的光谱图,可以看出,经过该方法处理后光谱基线漂移被消除,也基本排除了噪声的干扰。

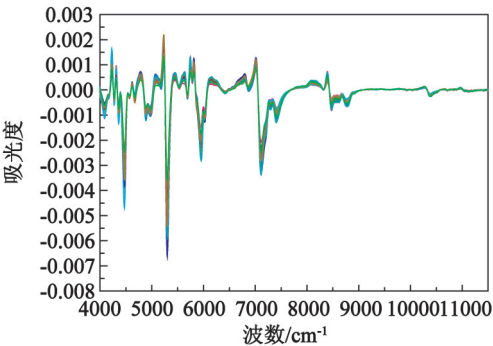


图 3 经一次导数预处理的单基发射药样品近红外光谱图  
Fig. 3 NIR spectra of single-base propellant intermediate samples pretreated by first derivative

2.3 建模波段选择

全谱波段包含大量的无效、冗余信息,在醇醚溶剂含量模型的建立过程中,会受到硝化棉的干扰。由图 2 可知, $8\,435\text{ cm}^{-1}$  区域对模型的建立非常有用。将全谱分成若干个区域,用这些区域与区域组合分别建立模型,表 2 是效果最好的几组, $E_{\text{RMSECV}}$  值较小的几组都包含了醇醚溶剂在  $8\,435\text{ cm}^{-1}$  处的特

表 1 不同预处理方法对醇醚混合溶剂模型性能的影响

Tab. 1 Influence of different pretreatment methods on performance of solvent models

光谱预处理方法	主因子数	$R^2$	$E_{\text{RMSECV}}$	$E_{\text{RMSEP}}$	$E_{\text{RPD}}$
一阶导数	4	97.12	0.396	0.185	5.89
原始光谱	7	97.00	0.404	0.265	5.77
一阶导数 + 减去一条直线	4	96.97	0.406	0.346	5.75
二阶导数	5	94.81	0.531	0.370	4.39
一阶导数 + MSC	5	95.00	0.522	0.391	4.47
最大-最小归一化	9	94.42	0.511	0.240	4.23
一阶导数 + SNV	6	94.14	0.565	0.383	4.14
SNV	10	93.80	0.561	0.258	4.02
多元散射校正	9	93.35	0.602	0.384	3.88

表 2 不同建模区间对醇醚混合溶剂模型性能的影响

Tab. 2 Influence of different modeling intervals on performance of solvent consisting of ethanol and ether models

光谱区域范围/ $\text{cm}^{-1}$	预处理方法	主因子数	$E_{\text{RMSECV}}$	$R^2$	$E_{\text{RPD}}$
9 403.2 ~ 7 499.5	一阶导数	4	0.396	97.12	5.89
9 403.2 ~ 8 451.4	一阶导数	3	0.438	96.47	5.32
9 403.2 ~ 7 499.5, 5 451.6 ~ 4 598.6	一阶导数	9	0.449	96.29	5.20
9 403.2 ~ 7 499.5, 4 602.7 ~ 4 248.3	一阶导数	7	0.471	95.92	4.95
9 403.2 ~ 7 499.5, 6 102.6 ~ 5 447.4	一阶导数	8	0.500	95.41	4.67
9 403.2 ~ 6 098.5	一阶导数	5	0.559	94.27	4.18
9 403.2 ~ 5 447.4	一阶导数	5	0.591	93.59	3.95
7 503.6 ~ 5 447.4	一阶导数	5	0.619	92.96	3.77

征峰。在预处理方法为一阶导数的情况下,建模光谱区域为 9 403.2 ~ 7 499.5  $\text{cm}^{-1}$  时建立的醇醚溶剂含量模型效果最优。优选的建模区域包含了醇醚溶剂光谱图中比较强的波峰,表明一些对醇醚溶剂比较重要的波束点被选取出来,且排除了硝化棉特征峰的干扰。

2.4 主因子数分析

在建立醇醚溶剂组分模型时,首先要合理地选择模型的主因子数。若主因子数过小,会遗漏较多有效信息,模型会拟合不足,精度不佳;若主因子数过大,将会引入较多的噪声干扰,模型会拟合过度,准确度欠佳,稳定性差<sup>[10]</sup>。所以,选择合理的主因子数对醇醚溶剂含量模型的建立起到重要作用。本研究中,使用留一法交互验证选取最佳主因子数,得到主因子数与  $E_{\text{RMSECV}}$  的关系,如图 4 所示。

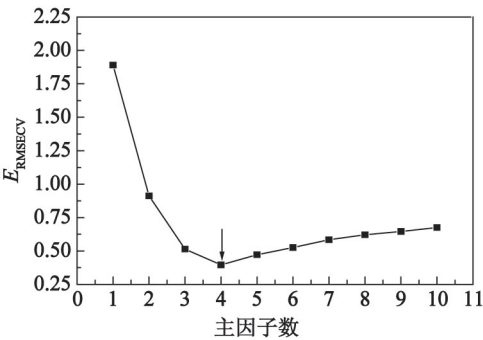


图 4 主因子数对  $E_{\text{RMSECV}}$  的影响

Fig. 4 Effect of main factor numbers on  $E_{\text{RMSECV}}$

由图 4 可见,随着主因子数的增加, $E_{\text{RMSECV}}$  先递减再小幅上升,在主因子数为 4 的时候, $E_{\text{RMSECV}}$  达到最小,故醇醚溶剂含量模型的最佳主因子数为 4。

2.5 定量模型的建立与评价

采用偏最小二乘法建立切药工序中醇醚溶剂校正模型,通过相关系数 ( $R^2$ )、校正均方根误差 ( $E_{\text{RMSEC}}$ )、交互验证均方根误差 ( $E_{\text{RMSECV}}$ )、预测均方根误差 ( $E_{\text{RMSEP}}$ ) 以及相对标准偏差 ( $E_{\text{RPD}}$ ) 等参数对模型效果进行评价。一般来说, $R^2$  越接近 100%,模型拟合效果与准确度越好;均方根误差  $E_{\text{RMSE}}$  越小,模型预测能力越强; $E_{\text{RPD}}$  小于 3 时,模型不能进行定量预测; $E_{\text{RPD}}$  大于 3、小于 5 时,说明模型预测性可以接受; $E_{\text{RPD}}$  大于 5 时,模型预测性优良,可以进行定量分析<sup>[11]</sup>。

图 5 为建好的醇醚溶剂含量模型回归图,模型的预测值与真实值具有良好的线性关系,模型的交互验证相关系数  $R_{\text{cv}}^2$  为 97.12%,预测根方差  $R_{\text{p}}^2$  为 98.08%, $E_{\text{RMSECV}}$  为 0.396, $E_{\text{RMSEP}}$  为 0.185, $E_{\text{RPD}}$  为 5.89 > 5.00,说明模型稳定可靠。

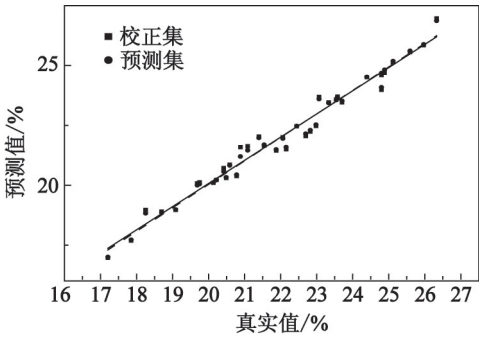


图 5 溶剂含量的实际值与预测值之间的关系

Fig. 5 Relationship between actual values and predicted ones of solvent content

2.6 预测集样本预测结果

重复性是衡量模型优劣的重要指标,因此,从验证样本中选取 8 个样品,在上述相同条件下对样本连续进行 10 次光谱采集,利用建立的醇醚溶剂含量模型进行分析预测,结果见表 3。预测值平均误差为 0.24%,平均相对误差为 1.068%。验证集样品的多次预测结果都与真实值接近,说明模型重复性良好,准确度较高,结果可靠。

表 3 醇醚混合溶剂定量模型的重复性验证结果

Tab. 3 Repeatability verification results of quantitative model for solvent consisting of ethanol and ether

					%
序号	真实值	预测值	误差	相对误差	
1 <sup>#</sup>	22.060	22.002	0.058	0.263	
2 <sup>#</sup>	22.695	22.151	0.544	2.397	
3 <sup>#</sup>	23.703	23.576	0.127	0.536	
4 <sup>#</sup>	19.685	19.973	0.288	1.463	
5 <sup>#</sup>	21.542	21.773	0.231	1.072	
6 <sup>#</sup>	24.798	24.599	0.199	0.802	
7 <sup>#</sup>	20.421	20.757	0.336	1.645	
8 <sup>#</sup>	25.590	25.448	0.142	0.555	
平均值	22.562	22.534	0.241	1.068	

2.7 溶剂质量分数对切药质量影响

醇醚溶剂质量分数对单基药的流动性及软硬程度有较大影响,从而影响切药质量。随着单基发射药溶剂含量的增加,药条逐渐变软。醇醚混合溶剂对硝化纤维素溶解能力较好,随着溶剂量增大,棉溶质量比减少,流动性变好,单基药变软。从微观角度看,溶剂质量分数的增加,易减弱硝化纤维素大分子间的作用力,有利于分子间的滑动而导致移动。

经七孔单基药切药试验,研究结果表明:当醇醚溶剂质量分数低于 20% 时,单基药样品流动性差,药条硬度太大,切药摩擦力过大易导致燃烧起火;当



醇醚溶剂质量分数在 20% ~ 24% 之间时,切药药粒形貌比较规整,孔的大小与位置都比较均匀,如图 6(a)所示;溶剂质量分数高于 24% 时,药条变软,流动性太高,药粒小孔容易发生形变,导致产品质量不合格,如图 6(b)所示。为确保单基药生产过程中切药的质量,溶剂质量分数应当保持在 20% ~ 24% 之间。通过近红外光谱法对药条溶剂含量快速检测,确保切药时溶剂含量在合理范围,保证了单基发射药切药质量,提高了切药良品率。

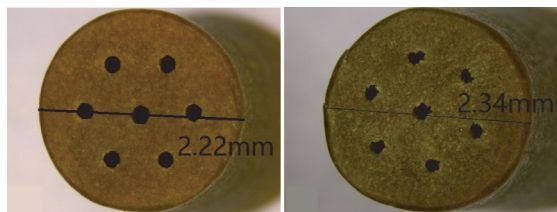
(a)  $w = 20\% \sim 24\%$ (b)  $w > 24\%$ 

图 6 不同溶剂质量分数的单基发射药切药样品

Fig. 6 Single-base propellant intermediate samples

### 3 结论

单基药生产工序中切药阶段是非常重要的一个环节,为了给单基发射药连续生产过程提供一种切药条件快速判定方法,研究了利用近红外光谱法对药条溶剂质量分数进行快速检测,得出如下结论:

1)通过对比分析硝化棉、醇醚溶剂和单基药样品的近红外光谱图,结合不同区间建立的模型的根方差对比,确定最优的建模区间为  $9\,403.2 \sim 7\,499.5\text{ cm}^{-1}$ 。

2)采用留一法交互验证,确定单基药切药工序中醇醚溶剂质量分数模型的最佳主因子数为 4。

3)使用偏最小二乘法建立醇醚溶剂质量分数的模型,模型的交互验证相关系数  $R_{cv}^2$  为 97.12%,交互验证均方根误差  $E_{RMSECV}$  为 0.396,预测均方根误差  $E_{RMSEP}$  为 0.185,拟合效果良好,准确可靠。

4)用建立好的醇醚溶剂质量分数模型对预测集样本进行预测,预测值误差小于 1%。

5)切药试验表明,醇醚溶剂质量分数在 20% ~ 24% 时,切药质量最好,采用近红外光谱法快速检测单基药醇醚溶剂质量分数,克服了传统单基药切药阶段人工经验判断的不科学性以及无法量化的问题,在 1 min 内就可实现切药条件的准确评估。

### 参 考 文 献

[1] BRACKETT F S. Characteristic differentiation in the spec-

tra of saturated hydrocarbons[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1928, 14(11): 857-864.

[2] JIN T X, YU F L, LI M Y, et al. Rapid and simultaneous analysis of five alkaloids in four parts of Coptidis Rhizoma by near-infrared spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 188: 611-618.

[3] NÚÑEZ-SÁNCHEZ N, MARTÍNEZ-MARÍN A L, POL-VILLO O, et al. Near infrared spectroscopy (NIRS) for the determination of the milk fat fatty acid profile of goats[J]. Food Chemistry, 2016, 190: 244-252.

[4] BORGES G R, FARIAS G B, BRAZ T M, et al. Use of near infrared for evaluation of droplet size distribution and water content in water-in-crude oil emulsions in pressurized pipeline[J]. Fuel, 2015, 147: 43-52.

[5] 蒋忠亮, 张皋, 苏鹏飞, 等. HMX 含量实时检测 NIRS 模型的建立与优化[J]. 火炸药学报, 2014, 37(1): 66-69.

JIANG Z L, ZHANG G, SU P F, et al. Establishment and optimization of NIRS model for rea-time detection of HMX content[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2014, 37(1): 66-69.

[6] MATTOS E C, MOREIRA E D, DUTRA R C L, et al. Determination of the HMX and RDX content in synthesized energetic material by HPLC, FT-MIR, and FT-NIR spectroscopies[J]. Química Nova, 2004, 27(4): 540-544.

[7] MORRIS R E, HAMMOND M H, CRAMER J A, et al. Rapid fuel quality surveillance through chemometric modeling of near-infrared spectra[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(3): 1610-1618.

[8] JUDGE M D. The application of near-infrared spectroscopy for the quality control analysis of rocket propellant fuel pre-mixes[J]. Talanta, 2004, 62(4): 675-679.

[9] 高荣强, 范世福. 现代近红外光谱分析技术的原理及应用[J]. 分析仪器, 2002(3): 9-12.

GAO R Q, FAN S F. Principle and application of modern near infrared spectroscopic techniques[J]. Analytical Instrumentation, 2002(3): 9-12.

[10] ZHOU S, WANG Z, LU L, et al. Rapid quantification of stabilizing agents in single-base propellants using near infrared spectroscopy[J]. Infrared Physics & Technology, 2016, 77: 1-7.

[11] RINNAN Å, VAN DEN BERG F, ENGELSEN S B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2009, 28(10): 1201-1222.