

HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系流变特性研究

马 宁 陈 松* 张 哲 秦 能 谢中元

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘 要 为研究剪切速率对端羟基聚丁二烯(HTPB)/黑索金(RDX)/铝粉(Al)/己二酸二辛酯(DOA)即(HTPB/RDX/Al/DOA)复合体系流变特性的影响,在 50℃和 60℃、不同剪切速率条件下,对固体组分(由 RDX 和 Al 不同配合比组成)不同用量制得的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系进行流变测量。研究表明,对固体组分用量小于 60%的复合体系,流变特性表现为牛顿流体特性,随着固体组分用量的增大,零剪切速率的表观黏度依次增大,非牛顿流体特性依次增强,固体组分用量为 90%制得的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系,在 60℃条件下,零剪切速率对应的表观黏度为 82.7Pa·s,剪切速率为 200s⁻¹的表观黏度为 1.9Pa·s。对于 70%、80%、90%的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系,存在一个黏度转变的临界剪切速率,在剪切黏度小于该临界剪切速率条件下,体系黏度不变。

关键词 高聚物粘结炸药,流变,高固含量,表观黏度

Study on rheological property of HTPB/RDX/Al/DOA composite

Ma Ning Chen Song Zhang Zhe Qin Neng Xie Zhongyuan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute,Xi'an 710065)

Abstract In order to investigate the effects of share rate on rheological properties of HTPB/RDX/Al/DOA composities,HTPB/RDX/Al/DOA with 5 different solid content fractions of 0%,60%,70%,80% and 90% were measured under the conditions of 50℃ and 60℃ as well as different shear rates.The results showed that when the solid content of composities was less than 60%,the rheological property was similar to newtonian.The zero shear viscosity increased as increasing the solid content,and the non-newtonian property was enhanced as increasing the solid content. For example,for composite with 90% solid content,the apparent viscosity for 0s⁻¹ and 200s⁻¹ were 82.7Pa·s and 1.9Pa·s respectively.For highly solid content fraction materials,such as 70%,80% and 90%,there was a critical share rate that the viscosity was unchanging when the share rate was lower than the critical value.

Key words polymer bonded explosive (PBX),rheology,highly mass fraction,apparent viscosity

在实际应用中,火炸药产品都是以复合体系形式存在,组成包括高分子粘结剂、单质炸药、金属粉末和辅助添加剂等。火炸药制造加工的重要环节是火炸药药浆的均匀混合,优异的混合效果是火炸药工艺性能和功效性能的共同保障。

对复合体系的火炸药药浆,最常用的混合方法为捏合机混合。然而,随着火炸药行业微纳米材料的应用^[1]、高敏感材料的应用^[2]以及更高固含量材料(固体组分质量分数高达 92%)的应用,现有捏合机混合方式在功能性和安全性方面有一定的局限性。基于此,一些新的火炸药混合方式涌现,如超声辅助捏合机混合、振动混合、超声混合、重力混合、离心轴流混合和共振声混合等^[3-6]。

新型混合设备的设计及工艺控制对设备的高效使用和本质安全至关重要,掌握火炸药药浆在不同混合工艺条件下的流动规律,是设备设计及工艺控制的依据和出发点。火炸药药浆在不同混合工艺条件下的流动特性与其流变参数有直接关系,且在对混合过程进行数值计算时,流变参数也是重要的边界条件。因此,火炸药药浆流变特性的研究对火炸药新型混合设备和混合工艺的开发非常重要。

为了研究火炸药药浆流变特性,选取一种典型高聚物粘结炸药(PBX)体系为对象,该体系炸药药浆的配方组成以端羟基聚丁二烯(HTPB)、黑索金(RDX)、铝粉(Al)、己二酸二辛酯(DOA)为主,通过调整各组分之间的配合比制得 HTPB/RDX/Al/

基金项目:国家自然科学基金(11502194)

作者简介:马宁(1987-),男,硕士,副研究员,主要从事火炸药特种工艺装备及自动化的研究。

联系人:陈松(1982-),男,硕士,副研究员,主要从事火炸药制备工艺研究。

DOA 复合体系,实现 PBX 炸药种类的调节,是研究炸药药浆流变特性的代表性对象。

本研究基于对新型混合机理探讨以及更好应用混合工艺的基础上,意图通过 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系流变特性的研究,为分析火炸药药浆在混合设备剪切、振动、声波等加载条件下流动规律的机理分析提供一定的基础数据。

1 实验部分

1.1 材料

RDX(8 类),国营 805 厂;铝粉(29 μm),鞍钢实业微细铝粉有限公司;HTPB(Ⅲ型),无锡瑞德凯化工科技有限公司;DOA(爱敬牌),爱敬油化株式会社。

1.2 仪器

旋转流变仪(Physica MCR501 型),奥地利安东帕股份有限公司。

1.3 样品的制备

HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系的组成见表 1。按照表 1,分别称取 60%(wt,质量分数,下同)、70%、80%、90%、0%固体组分(由 RDX 和 Al 不同配合比组成)总用量,称取总质量为 200g 的材料加入烧杯,烧杯置于 50℃或 60℃的保温水槽中,采用人工搅拌方式对材料进行搅拌,使之充分混合,即制得不同配合比的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系。

表 1 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系的组成

固体组分用量			HTPB	DOA
固体组分总用量/%	RDX 用量/%	Al 用量/%	用量/%	用量/%
0	0	0	100.0	0
60	40	20	30.0	10.0
70	40	30	22.5	7.5
80	40	40	15.0	5.0
90	50	40	7.5	2.5

1.4 样品的测试

采用旋转流变仪(Physica MCR501 型,奥地利安东帕股份有限公司)对样品的流变特性进行测试,测试温度分别为 50℃、60℃,测试模式为稳态速率测试和离散扫描模式,延迟时间(从施加当前剪切速率到测量之间的时间间隔)为 15s;测量所用夹具为同轴圆筒。

对复合体系各样品的剪切应力与剪切速率进行幂函数拟合,见式(1)。

$$\tau = K \times \gamma^n$$
 (1)

式中, τ 为剪切应力,Pa; γ 为剪切速率, s^{-1} ;K

为稠度系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}$;n 为材料的流动指数,无量纲参数。

2 结果与讨论

2.1 HTPB 流变特性分析

HTPB 连续相的流变特性对分析 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系流变特性产生机理至关重要。不同温度条件下,HTPB 的流变曲线见图 1。从图可以看出,随着剪切速率增大,HTPB 的表观黏度呈平稳态势;在 50℃,零剪切速率条件下,HTPB 的表观黏度约 1.8Pa·s,随着剪切速率增大,HTPB 的表观黏度呈平稳态势;在 60℃,零剪切速率条件下,HTPB 的表观黏度约 1.2Pa·s,随着剪切速率增大,HTPB 的表观黏度呈平稳态势;同时本研究还对参考文献[7]和参考文献[8]的样品进行比较,发现在不同温度,零剪切速率至剪切速率为 3 s^{-1} 条件下,样品的表观黏度呈快速增长态势,在剪切速率>3 s^{-1} 至 6 s^{-1} 条件下,样品的表观黏度呈缓慢增长态势,在剪切速率>6 s^{-1} 条件下,样品的表观黏度呈平稳态势。研究结果表明,这是因为 HTPB 零剪切黏度受测试过程中取样操作方法和静置回复时间影响较大,相比充分静置回复的 HTPB,轻微的扰动,如剪切速率在 1 s^{-1} 条件下,可以使其表观黏度发生变化,随着剪切速率的增大,HTPB 高分子链的断裂和重建能够迅速达到平衡,表观黏度也趋于定值,表现为 HTPB 在各温度条件下的流通特性与牛顿流体相仿,这说明在一定温度条件下,在样品所受剪切速率大于 3 s^{-1} 条件下,HTPB 有相对应大小的分子链,该分子链大小不再随剪切速率增大而改变。

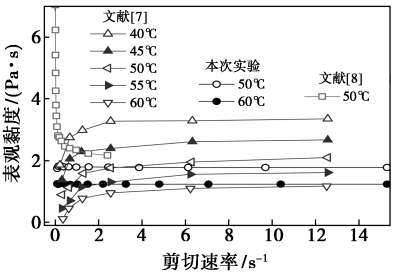


图 1 不同温度条件下 HTPB 的流变曲线图

2.2 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系流变特性分析

2.2.1 固体组分用量对表观黏度的影响

固体组分用量不同对 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系表观黏度的影响见图 2。从图可以看出,在 60℃,零剪切速率条件下,随着固体组分用量增

加,制得的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系的表观黏度呈增大态势,固体组分用量分别为 0%、60%、70%、80%、90% 制得的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系的表观黏度分别为 $1.25\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 $1.06\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 $6.57\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 $17.10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 $82.70\text{Pa}\cdot\text{s}$,其中 60% 固体组分用量的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系的黏度相比 HTPB 更低是由于添加 DOA 引起的,随着剪切速率的增大,大分子链形变快速达到极限而断裂,同时高分子连续相可以作为固体填料之间的润滑剂,导致复合体系的黏度急剧下降,最终趋于一定值,在剪切速率为 200s^{-1} 条件下,所有复合体系样品的表观黏度均在 $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,90% 固体组分用量的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系的表观黏度下降速度最快,表观黏度为 $1.9\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。研究结果表明,复合体系形成的网络结构越大,被破坏的潜力就越大,表观黏度下降也就越快。

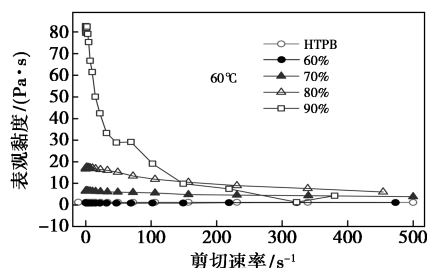


图 2 固体组分用量不同对 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系表观黏度的影响

2.2.2 剪切速率对表观黏度的影响

剪切速率对 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系表观黏度的影响见图 3。从图可以看出,在 60°C 条件下,随着剪切速率的增大,HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系有 1 个黏度平台区域,在该区域复合体系表观黏度基本保持不变;随着剪切速率继续增大,复合体系的表观黏度开始下降,该表观黏度下降的转折剪切速率称为临界剪切速率,固体组分用量分别为 70%、80%、90% 的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系的临界剪切速率分别约 50s^{-1} 、 20s^{-1} 、 2s^{-1} 。

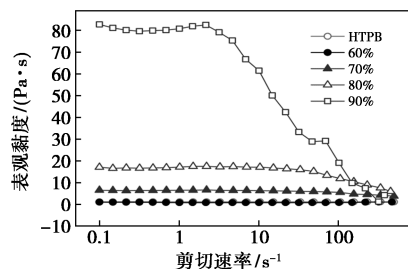


图 3 剪切速率对 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系表观黏度的影响

HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系零剪切速率的表观黏度随着固体组分用量增加而显著增大,符合搅拌、振动等混合方式的宏观现象,如在振动混合中,对复合体系混合的起始加速度较高,而维持混合所需的加速度就较小,且随着固体组分用量的增大,起始加速度也增大^[9]。

2.3 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系稠度系数和流动指数分析

HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系稠度系数和流动指数参数见表 2。从表 2 可知,固体组分用量分别为 70%、80%、90% 的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系,在 60°C 条件下,稠度系数分别为 6.49、16.89、73.18,流动指数分别为 0.95、0.97、0.86,这与牛顿流体无异,稠度系数随着固体组分用量增大而依次增大,流动指数随着复合体系固体组分用量增大而依次减小。可见复合体系材料属于假塑性非牛顿流体,且固体组分用量越大,复合体系材料的假塑性越强。

表 2 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系稠度系数和流动指数参数

固体组分 用量/%	稠度系数/($\text{Pa}\cdot\text{s}$)		流动指数	
	50°C	60°C	50°C	60°C
HTPB	1.79	1.24	1.00	0.99
60	1.67	0.92	0.98	1.00
70	4.17	6.49	0.96	0.95
80	24.98	16.89	0.88	0.97
90	104.50	73.18	0.87	0.86

3 结论

通过对固体组分用量分别为 0%、60%、70%、80%、90% 的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系流变特性进行研究,研究结果表明:(1) HTPB 的流变特性与牛顿流体几乎一致,零剪切速率条件下, 50°C 和 60°C 对应的表观黏度分别约 $1.8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 $1.2\text{Pa}\cdot\text{s}$;(2) 固体组分用量为 90% 制得的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系,在 60°C 条件下,零剪切速率对应的表观黏度为 $82.7\text{Pa}\cdot\text{s}$,剪切速率为 200s^{-1} 对应的表观黏度为 $1.9\text{Pa}\cdot\text{s}$;(3) HTPB 以及 60%、70%、80%、90% 固体组分质量分数体系的流变特性符合幂函数,对于固体组分质量分数低于 60% 的 HTPB/RDX/Al/DOA 复合体系,幂函数的流动指数 n 约为 1,表现为牛顿流体的特性;随着固体组分质量分数的增大, n 逐渐减小,非牛顿流体属性逐渐增强。

(下转第 200 页)