

RDX 含量对 NC-DBP-RDX 体系流变性和弹性效应的影响

周建栋 崔永鲜 陈少镇 戴健吾
(北京理工大学化工与材料学院)

摘要 运用 Instron 3211 型毛细管流变仪研究了 RDX 含量在 0~46.9% 范围内,在不同温度下对 NC-DBP-RDX 体系流变性的影响,得到了各种流变规律,同时利用公差显微镜研究了 RDX 含量在 80℃ 下对该体系弹性效应的影响规律。

关键词 黑索今 双基推进剂 流变性 弹性效应

1 引言

用双螺杆挤压技术加工推进剂的新工艺,以其适应范围广、固相组分含量高、产品质量稳定、安全可靠、成本低廉等优点,引起世界各国普遍重视和积极采用^[1~2]。了解和掌握推进剂的流变特性和弹性效应是确定工艺参数,实现该项高新技术的基础依据。

然而,随着推进剂的发展,其组分日益复杂,特别是固相组分含量大幅度上升,在药料加工过程中,聚合物体系已由均相体系发展为两相体系^[3],其加工过程的流变规律和弹性效应变得非常复杂,不仅与温度、加工剪切速率等有关^[4],而且与固相组分的含量密切相关^[5~8]。

作者详细研究了 RDX 含量对 NC-DBP-RDX 体系流变性和弹性效应的影响,为用双螺杆挤压新工艺生产改性双基推进剂提供了理论依据。

2 实验部分

2.1 原材料

RDX(黑索今)、NC(硝化棉)、DBP(邻苯二甲酸二丁酯,分析纯)、凡士林、无水乙醇(分析纯)、无水乙醚(分析纯)、阿拉伯胶。

2.2 样品制备

先用醇醚溶剂(体积比 乙醇:乙醚=1:1.5)将硝化棉溶解之后,加入 DBP 和凡士林,然后加入 RDX 搅拌均匀。以 0.75% 阿拉伯胶水溶液为介质,在充分搅拌状态下,将浆料缓慢加入,造粒;然后用 80~90℃ 的水洗涤四次,最后在 95~100℃ 下烘干 3h,成样^[9~11]。

2.3 观察显微照片

在 XP₁ 偏光显微镜下观察样品结构。

2.4 流变数据测试

采用 Instron 3211 型毛细管流变仪,毛细管长 12.89mm,直径 2.52mm,分别在 60, 65, 70, 90℃ 下进行测试。未作进出口压力校正,对表观剪切速率进行 Rabinowitch 修正^[12]。

2.5 测试膨胀比

用上述毛细管流变仪,在 80℃ 下挤出药料,在 70℃ 下保温 12h,充分松弛之后,用公差显微镜测药条直径,准确到 1μm。

3 结果与讨论

3.1 制样分析

不仅 RDX 的含量影响体系的流变性,其粒径及分布也是影响体系流变性的重要因素。要准确求得 RDX 含量对体系流变性的影响,必须以确定的 RDX 粒径及其分布为前提。事实上,传统压延制样工艺在塑化和混合的过程中,固体颗粒被磨碎,粒径发生显著变化,且磨碎情况与固相含量有关,一般认为固相含量越高,颗粒磨碎越细。因此,寻找适当的制样工艺,确保 RDX 粒径及其分布在制样前后不发生变化是本研究的关键之一。参照小球药制造工艺所制得的样品较好地解决了这一问题。可从 RDX 含量为 36.9% 的样品显微照片(图 1),与 RDX 原料显微照片(图 2)相比,得知其效果,这为测试 RDX 含量对体系流变性的影响创造了必要条件。

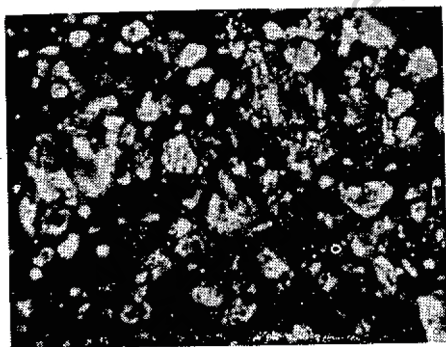


图 1 RDX 含量为 36.9% 的样品显微照片
Fig. 1 Photomicrograph of specimen
with 36.9% RDX content.

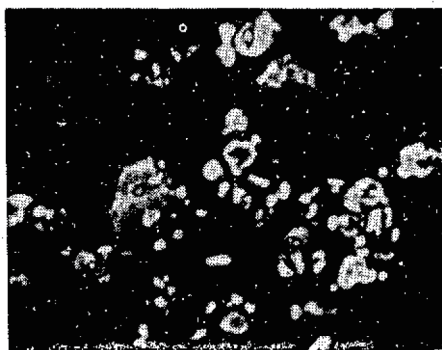


图 2 RDX 原料显微结构照片
Fig. 2 Photomicrograph of
raw material RDX.

3.2 RDX 含量对 NC-DBP-RDX 体系流变性的影响

3.2.1 从图 3 可看出体系的 $\log \eta_a - \log \dot{\gamma}_w$ 曲线(剪切应力-剪切速率双对数曲线)为直线,服从指数定律。流动指数在 0.16~0.23 之间,该体系为假塑性流体,“剪切变稀”现象非常明显。

3.2.2 体系粘度与 RDX 含量的关系

RDX 为刚性粒子,不易变形,加入 NC-DBP 中使之成为浓悬浮体。由于 RDX 的加

入,增大了 NC 分子链与 RDX 粒子之间的摩擦作用,故随着 RDX 含量的增加,体系受到的流动阻力增大,体系的表现粘度增加,见图 4。

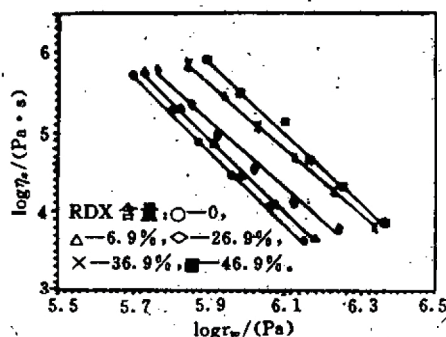


图 3 $\log \eta_a - \log \tau_w$ 曲线 ($T=70^\circ\text{C}$)

Fig. 3 Log-log plots of apparent viscosity versus shear stress for different RDX content at 70°C .

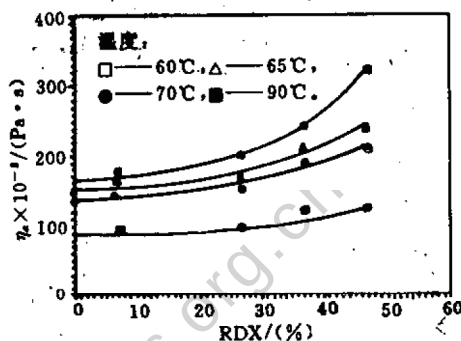


图 4 表观粘度与 RDX 含量关系曲线 ($\gamma=5\text{s}^{-1}$)

Fig. 4 The effect of RDX content on apparent viscosity ($\gamma=5\text{s}^{-1}$) at different temperatures.

Einstein^[13]证明:对于稀悬浮体系,其粘度与填充颗粒含量 Φ 存在如下关系:

$$\eta/\eta_a = 1 + 2.5\Phi \quad (1)$$

式中: η 为悬浮体粘度, η_a 为悬浮体介质粘度。经研究证明, RDX 填充 DBP 增塑的 NC 体系,其相对粘度与 RDX 含量 Φ 服从下式:

$$\eta_a/\eta_a = 1 + 2.19\Phi - 14.34\Phi^2 + 41.99\Phi^3 - 25.15\Phi^4 \quad (2)$$

3.2.3 稠度系数与 RDX 含量的关系

测试温度确定时,体系的稠度系数 (K) 不变,其值越大表明体系流动越困难。对于 NC-DBP-RDX 体系,随着 RDX 含量的增加,流动性变差,稠度系数增加,见图 5。

3.2.4 体系粘度与温度的关系

从图 6 可以看出,在本实验测试范围内,粘度与温度的关系服从 Arrhenius 公式。

3.2.5 体系流动活化能与 RDX 含量的关系

流动活化能量是流动过程中分子从一个平衡位置移动到另一个平衡位置必须克服的能垒,其值越大表明体系流动越困难。对于 NC-DBP-RDX 体系,体系的定剪切速率活化能 (E) 随 RDX 含量的增加而增加,见图 7。

3.3 体系的弹性效应与 RDX 含量的关系

3.3.1 挤出胀大比与 RDX 含量的关系

挤出物胀大是聚合物粘弹性的表现,是分子链经过大弹性形变后应力逐步松弛的同时发生的弹性回复。对于填充聚合物,填料本身增加了聚合物的刚性,使得分子链的活动性减小;同时,随着 RDX 含量的增加,对体系弹性有贡献的 NC 组分含量减少,使得挤出物弹性回复减弱,膨胀比 (B) 减小,见图 8。RDX 含量达 46.9% 时挤出胀大减小 67%。

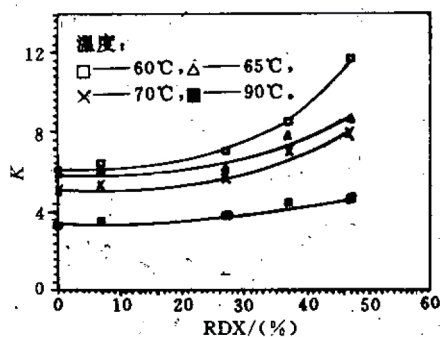


图5 稠度系数与RDX含量关系曲线

Fig. 5 The effect of RDX content on consistency coefficient at different temperatures.

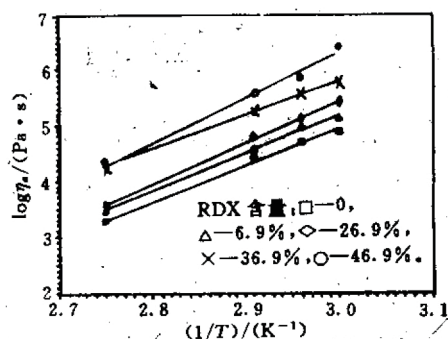


图6 粘度与温度关系曲线

Fig. 6 Apparent viscosity versus temperature for different RDX content.

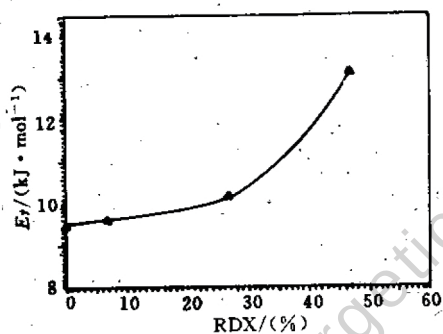
图7 活化能与RDX含量关系曲线
($\dot{\gamma}=15\text{s}^{-1}$)

Fig. 7 The effect of RDX content on activation energy at shear rate 15s^{-1} .

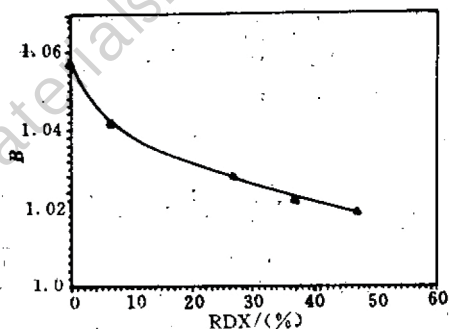
图8 膨胀比与RDX含量关系曲线
($T=80^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}=0.47\text{s}^{-1}$)

Fig. 8 Swelling ratio versus RDX content at 80°C and shear rate 0.47s^{-1} .

3.3.2 第一法向应力差与RDX含量的关系

聚合物熔体流动过程中,液体微结构变为各向异性是法向应力差产生的本质原因。第一法向应力差($\tau_{xx}-\tau_{yy}$)与剪切应力 τ 的比值常被视作聚合物熔体可回复弹性大小的度量。随着RDX含量的增加,体系可回复弹性下降,第一法向应力差减小,见图9。

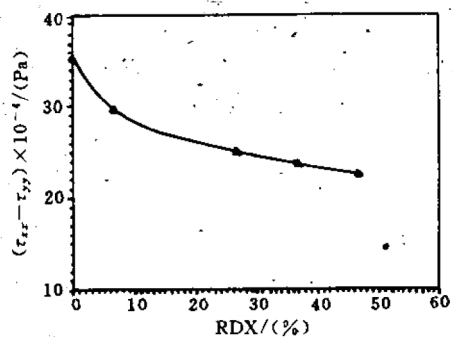
图9 第一法向应力差与RDX含量关系曲线
($T=80^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}=0.47\text{s}^{-1}$)

Fig. 9 The first normal stress difference versus RDX content at 80°C and shear rate 0.47s^{-1} .

4 结 论

- 4.1 样品制备是可行的,所测得的各种流变规律能准确可靠地反映固相含量的影响,为用双螺杆挤压新工艺生产改性双基推进剂提供了很好的理论依据。
- 4.2 NC-DBP-RDX 体系为假塑性流体,服从指数定律,固相含量在 0~46.9% 范围内流动指数为 0.16~0.23,“剪切变稀”现象非常明显。
- 4.3 随着 RDX 含量的增加,体系的表现粘度、稠度系数和流动活化能均增加。体系的相对粘度与 RDX 的含量存在式(2)关系。
- 4.4 随着 RDX 含量的增加,体系的挤出胀大比和第一法向应力差都下降。

参 考 文 献

- 1 李一苇,张豪侠,曹欣茂. 国外火炸药情报研究. 北京:中国兵器工业第二一零研究所,1994.
- 2 朱光华. 航天与导弹动力装置联合会议. 1988.
- 3 C D 韩. 聚合物加工流变学. 北京:科学出版社,1985. 214~217
- 4 戴健吾,霍雅玲. 硝化纤维素浓溶液体系流变性的研究. 苏州:中国化学会高分子学术讨论会, 1980.
- 5 Enirolopyan N S. Filled Polymers I. New York:1990
- 6 Alexander Y M. Rheology of Filled Polymers. USSR,1990. 58~83
- 7 Bigg D M. Polymer Engineering and Science,1982,22(8):512~518
- 8 Bigg D M. Proc. X Intl. Congress on Rheology. 1984. 429~437
- 9 张景春. 固体推进剂化学及工艺学. 长沙:中国人民解放军国防科学技术大学,1987. 91~139
- 10 任玉立,陈少镇. 火药化学与工艺学. 北京:国防工业出版社,1981. 68~94
- 11 王明璇. 改性双基药在水介质中造球的工艺可行性的研究(私人通讯). 1963.
- 12 Lenk R S. 聚物流变学. 北京:国防工业出版社,1983. 26~34
- 13 H A 巴勒斯, J H 赫顿, K 瓦尔特斯. 流变学导引. 北京:中国石化出版社,1992. 138~140

RDX CONTENT INFLUENCE ON THE RHEOLOGIC BEHAVIOR AND ELASTIC EFFECT OF NC-DBP-RDX SYSTEM

Zhou Jiandong Cui Yongxian Chen Shaozhen Dai Jianwu

(Beijing Institute of Technology, College of Chemical Engineering and Material Science)

ABSTRACT The effect of RDX content in the range from 0 to 46.9% (by weight) on the rheologic behavior of NC-DBP-RDX system with different temperatures was studied by using Instron 3211 Capillary Rheometry, and the effect of RDX content on the elastic effect of the system at 80°C was studied with tolerance microscope as well.

KEY WORDS RDX, double base propellant, rheologic behavior, elastic effect.