

文章编号: 1006-9941(2012)01-0071-05

浇铸无烟 CMDB 推进剂流变性能

蔚红建, 樊学忠, 付小龙, 滕学峰, 孟玲玲, 张伟, 谢五喜

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为有效调节改性双基(CMDB)推进剂(主要组分为硝化棉、硝化甘油和黑索今)的流变性能, 利用 HAAKE 旋转流变仪研究了增塑剂、高分子增稠剂及温度对 CMDB 推进剂流变特性的影响。结果表明, CMDB 推进剂为具有屈服应力的假塑性流体, 调整增塑剂硝化甘油与吉纳的比例 ($m(\text{NG}) : m(\text{DINA}) = 10 : 1, 8 : 1, 6 : 1$), 当增塑剂比例降低, CMDB 推进剂粘度和屈服值增大, 流动活化能减小; 高分子增稠剂含量增加, CMDB 推进剂粘度明显增大, 流动活化能减小; 温度升高, CMDB 推进剂粘度减小。

关键词: 应用化学; 改性双基(CMDB)推进剂; 流变性能; 流动活化能; 流变调节剂

中图分类号: TJ55; V512; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.017

1 引言

浇铸无烟双基改性(CMDB)推进剂具有能量高、特征信号低、燃速可调范围大以及可制备大尺寸复杂药型推进剂等优点^[1]。为进一步提高 CMDB 推进剂的能量, 需在配方中加入大量固体组分^[2], 从而严重影响浇铸推进剂流变性能。目前, 浇铸无烟 CMDB 推进剂在各种车载导弹和机载导弹均有应用, 而且其装药多为复杂药型, 推进剂药浆流变性能是推进剂成型工艺关键技术之一^[3]。CMDB 推进剂流变性能与增塑剂和固体组分的表面性质有较大关系, 流变性能的优劣直接影响推进剂的装药质量和结构完整性。国内外已对复合推进剂的流变性能进行了广泛研究^[4-6], 但对 CMDB 推进剂的流变性能尚未开展系统研究。本课题组利用旋转流变仪研究了增塑剂及高分子增稠剂对浇铸无烟 CMDB 推进剂的流变特性及流动活化能的影响, 为调节 CMDB 推进剂的工艺性能提供参考。

2 实验部分

2.1 主要原材料及主要设备

主要原材料: 硝化棉(NC), 国营 215 厂; 黑索今(RDX), 兰州白银银光化学材料厂; 硝化甘油(NG)、吉纳(DINA)、高分子增稠剂 BJM 及其他功能助剂均

由中国兵器工业第二〇四研究所提供。

主要设备: 2 L 行星式捏合机(中国)、旋转流变仪(德国 HAAKE)。

2.2 推进剂基础配方及样品制备

通过改变浇铸无烟 CMDB 推进剂中增塑剂 NG 与辅助增塑剂 DINA 的质量比、高分子增稠剂 BJM 的含量, 研究其对浇铸无烟 CMDB 推进剂流变性能的影响, 推进剂的配方设计见表 1。

制备工艺: 推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺制备。将 NC、RDX、NG、催化剂等推进剂各组份在 2 L 式捏合机中混合 1 h 左右, 出料后保持真空条件 30 min。

表 1 浇铸无烟 CMDB 推进剂配方

Table 1 The formulation of CMDB propellant

ingredient	$m(\text{NG}) : m(\text{DINA})$ (total content of plasticizer is 32%)	rheological modifier BJM/%	RDX /%	NC /%	others /%
CMDB-1	10 : 1	0.11	30 ~ 35	20 ~ 25	5 ~ 7
CMDB-2	8 : 1	0.11	30 ~ 35	20 ~ 25	5 ~ 7
CMDB-3	6 : 1	0.11	30 ~ 35	20 ~ 25	5 ~ 7
CMDB-4	10 : 1	0.10	30 ~ 35	20 ~ 25	5 ~ 7
CMDB-5	10 : 1	0.12	30 ~ 35	20 ~ 25	5 ~ 7

2.3 实验方法

流变性能试验采用德国 HAKKE 公司生产的 RS300 型旋转流变仪测定, 如图 1 所示, 使用平行板型模具, 平行板半径 $R = 17.5 \text{ mm}$, 测试间距 $H = 1 \text{ mm}$ 。

设置条件如下: 温度为 25, 30, 35, 40, 45 °C。
(1) 温度扫描: 剪切速率 $0 \sim 0.6 \text{ s}^{-1}$, 测试时间为

收稿日期: 2010-09-10; 修回日期: 2011-07-08

作者简介: 蔚红建(1969 -), 男, 博士研究生, 高级工程师, 从事固体推进剂研究。e-mail: y1h2j3_69@sohu.com

3 min; (2) 频率扫描: 剪切应力 τ 取 10 Pa, 频率 f 为 0.1 ~ 10 Hz, 测试时间为 3 min。

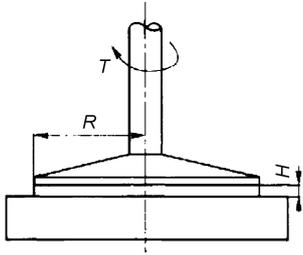


图 1 RS300 型旋转流变仪

T —转速, R —旋转半径, H —测试间距

Fig. 1 RS300 rotational viscometer

T —rotation rate, R —radius of rotation, H —space between testing

2.4 流动曲线模型及方程

流动曲线符合 Ostwald de waele 模型^[7]:

$$\eta = K \times \gamma^{n-1} \quad (1)$$

式中, η 为粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; K 为粘度系数; γ 为剪切速率, s^{-1} ; n 为剪切速率指数。

流动活化能可表征高分子向孔穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能量。对于黏流温度以上(即高聚物由高弹态转变为黏流态的温度)高聚物流体, 粘度与温度满足阿仑尼乌斯方程^[8]:

$$\eta = A e^{\Delta E_{\eta}/RT} \quad (2)$$

式中, A 为指前因子; ΔE_{η} 为流动活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, K 。

3 结果与讨论

3.1 增塑剂对 CMDB 推进剂流变性能的影响

研究了不同温度下(25 ~ 40 °C)含不同比例增塑剂的 CMDB 推进剂流变特性, 结果见表 2 及图 2 ~ 图 4。

由 $\ln \eta - \ln \gamma$ 曲线图 2, 图 3 和图 4 可以看出, 药浆存在“剪切变稀”现象, 剪切速率指数 $n < 1$, 属于典型假塑性流体, 应用流变模型 $\eta = K \times \gamma^{n-1}$, 有较好的相关性。由表 2 可知, 相关系数 r 在 0.9914 ~ 0.9990 之间, 其剪切速率指数 n 在 0.4046 ~ 0.5041 之间。

由表 2 可知, 当温度相同时, 随增塑剂 NG 比例降低, CMDB 推进剂的粘度系数 K 增大, 粘度 η 增大, 表明 CMDB 推进剂呈流体特性所需的剪切应力增大, 流动性变差。由于小分子液体含量(增塑剂)降低, 减小了颗粒液膜厚度及整体孔隙率, 使颗粒堆砌、团聚等临时结构增强, 因此 CMDB 推进剂粘度 η 增大, 流动性变差。

表 2 CMDB-1、CMDB-2 和 CMDB-3 推进剂流变特性参数

Table 2 Rheological property parameters of CMDB-1, CMDB-2 and CMDB-3 propellants

ingredient	$\eta(\dot{\gamma}=1) / \text{Pa} \cdot \text{s}$				n			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
CMDB-1	364.4	224.9	177.3	142.3	0.4837	0.4694	0.4709	0.5041
CMDB-2	370.7	283.9	199.2	143.1	0.4703	0.4061	0.4390	0.4319
CMDB-3	382.8	285.4	234.1	196.3	0.4326	0.4581	0.4437	0.4046

ingredient	K				r			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
CMDB-1	364.4	224.9	177.3	142.3	0.9914	0.9965	0.9979	0.9990
CMDB-2	370.7	273.9	210.2	160.1	0.9878	0.9949	0.9985	0.9984
CMDB-3	382.8	285.4	234.1	196.3	0.9877	0.9975	0.9970	0.9974

Note: K is viscosity coefficient, n is shearing rate exponent, r is correlation coefficient, η is apparent viscosity at 1 s^{-1} .

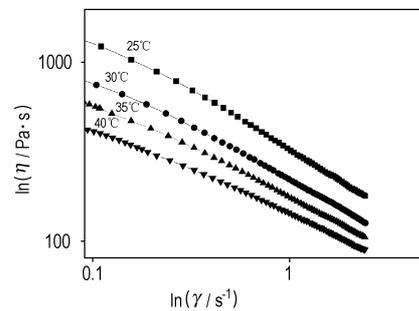


图 2 不同温度下 CMDB-1 的流变特性

Fig. 2 Rheological properties of CMDB-1 at different temperatures

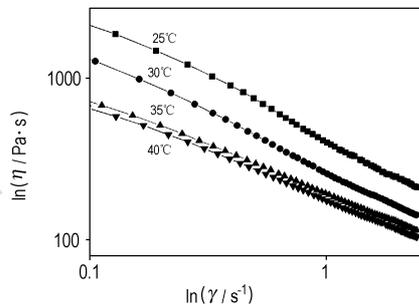


图 3 不同温度下 CMDB-2 的流变特性

Fig. 3 Rheological properties of CMDB-2 at different temperatures

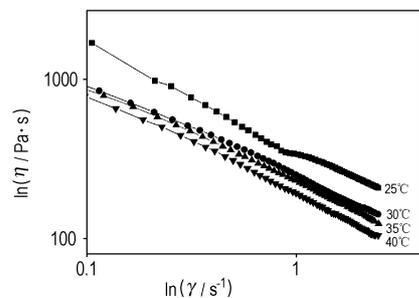


图 4 不同温度下 CMDB-3 的流变特性

Fig. 4 Rheological properties of CMDB-3 at different temperatures

CMDB 推进剂的粘度 η 及粘度系数 K 随温度升高而降低,其产生机理为温度升高,固体增塑剂及小分子增塑剂的分子运动增强,固体颗粒间滑移阻力减小,从而流动性有所改善。

进一步研究温度对 CMDB 推进剂流变性能的影响,根据假塑性流体粘度与温度的关系 $\eta = Ae^{\Delta E_{\eta}/RT}$,得到 CMDB 推进剂 CMDB-1、CMDB-2 和 CMDB-3,在不同温度下(25, 30, 35, 40 °C), $\ln\eta$ 与 $1/T$ 关系曲线如图 5、图 6 和图 7 所示。

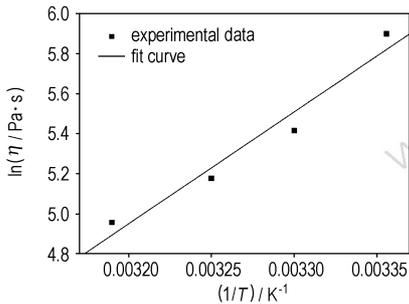


图 5 CMDB-1 推进剂的 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 关系
Fig. 5 Relationship between $\ln\eta$ and $1/T$ for CMDB-1 propellant

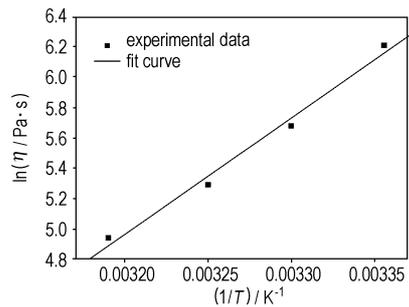


图 6 CMDB-2 推进剂的 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 关系
Fig. 6 Relationship between $\ln\eta$ and $1/T$ for CMDB-2 propellant

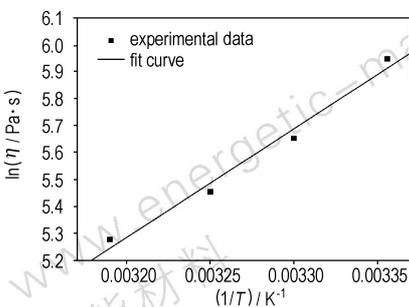


图 7 CMDB-3 推进剂的 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 关系
Fig. 7 Relationship between $\ln\eta$ and $1/T$ for CMDB-3 propellant

由图 5、图 6 和图 7 拟合 CMDB 推进剂的粘度方程及流动活化能见表 3。

由表 3 可知,CMDB-3 的流动活化能最大为 $46.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而 CMDB-1 的流动活化能最小为 $33.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,以上结果表明,随 NG 比例的降低,CMDB 推进剂药浆的孔穴减小,NC 分子链段向孔穴跃迁时所受的周围分子的作用力增强,其跃迁困难,因此,CMDB 推进剂的流动活化能增大。

表 3 CMDB 推进剂的流动动力学参数
Table 3 Flow kinetic parameters of CMDB propellants

ingredient	equation	r	$\Delta E_{\eta} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
CMDB-1	$\eta = 5.293 \times 10^{-4} e^{33.34/8.314T}$	0.9908	33.34
CMDB-2	$\eta = 3.137 \times 10^{-9} e^{43.77/8.314T}$	0.9937	43.77
CMDB-3	$\eta = 2.574 \times 10^{-6} e^{46.30/8.314T}$	0.9781	46.30

Note: r is correlation coefficient, ΔE_{η} is activation energy of flow.

3.2 高分子增稠剂含量对 CMDB 推进剂流变性能的影响

若 CMDB 推进剂的药浆过稀,则固体颗粒出现沉降现象,为调节 CMDB 推进剂的流变性能,通常在推进剂中加入高分子增稠剂,其对 CMDB 推进剂的流变性能影响较大,含量过多则推进剂药浆过于粘稠,难以浇铸成型,含量过少则难以起到调节作用。因此,应用 Ostwald 模型研究了不同含量高分子增稠剂 BJM(其结构特征为多羟基高分子链段)对 CMDB 推进剂流变特性的影响,选择增塑剂比例相同,调整高分子增稠剂比例研究 CMDB 推进剂流变特性,故对配方 CMDB-1, CMDB-4, CMDB-5 进行了流变特性试验,结果见图 2、图 8、图 9 及表 4。

由图 2、图 8 和图 9 可见,剪切速率指数 n 小于 1,CMDB 推进剂药浆属于假塑性流体,对于其流变模型 $\eta = K \times \dot{\gamma}^{n-1}$ 相关性较好,相关系数 r 在 0.9919 ~ 0.9997 之间,其剪切速率指数在 0.4146 ~ 0.5317 之间。

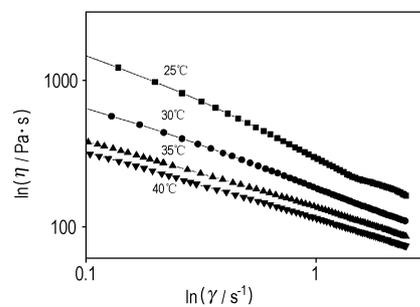


图 8 不同温度下 CMDB-4 的流变特性
Fig. 8 Rheological properties of CMDB-4 at different temperatures

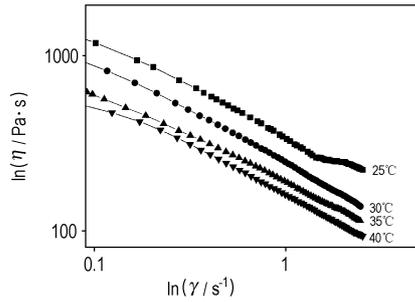


图9 不同温度下 CMDB-5 的流变特性

Fig. 9 Rheological properties of CMDB-5 at different temperatures

表4 CMDB-1、CMDB-4 及 CMDB-5 推进剂流变特性参数

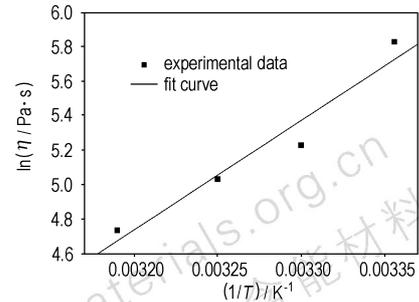
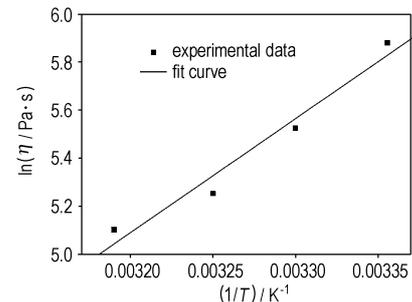
Table 4 Rheological property parameters of CMDB-1, CMDB-4 and CMDB-5 propellants

ingredient	$\eta(\dot{\gamma}=1)/\text{Pa}\cdot\text{s}$				n			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
CMDB-4	340.6	187.2	153.9	114.3	0.4146	0.4488	0.5255	0.5317
CMDB-1	364.4	224.9	177.3	142.3	0.4837	0.4694	0.4709	0.5041
CMDB-5	369.0	251.8	191.7	165.0	0.4634	0.4634	0.4864	0.5246

ingredient	K				r			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
CMDB-4	340.6	187.2	153.9	114.3	0.9957	0.9987	0.9993	0.9997
CMDB-1	354.4	224.9	177.3	142.3	0.9914	0.9965	0.9979	0.9990
CMDB-5	359.0	251.8	191.7	165.0	0.9971	0.9971	0.9984	0.9919

由表4可见,温度一定时,3种样品的粘度 η 依次增大,即随高分子增稠剂含量的增加CMDB推进剂的粘度 η 显著增大。表明CMDB推进剂成流体特性所需的剪切应力增大,流动性变差。这是由于加入的高分子BJM结构特征为多羟基高分子链段,其与NC高分子链段产生团聚、缠绕等作用,并对CMDB推进剂药浆的孔穴起一定的填充作用。同时,推进剂药浆液相中分子之间,分散相分子之间,以及液相和分散相分子之间均形成了物理交联点,使药浆中各分子之间具有较强的物理交联作用,从而使CMDB推进剂的孔隙率降低,增大了CMDB推进剂的粘度及剪切应力。同时,由表4也可看出,随温度的升高,3种样品的粘度 η 逐渐减小。这是因温度升高,分子热运动能量增加,CMDB推进剂中的孔穴也随之增加和膨胀,使流动的阻力变小,因此,CMDB推进剂的粘度和剪切应力减小。

进一步研究温度对CMDB推进剂流变性能的影响,根据假塑性流体粘度与温度的关系 $\eta = Ae^{\Delta E_{\eta}/RT}$,得到CMDB推进剂CMDB-1,CMDB-4,CMDB-5,在不同温度下(25, 30, 35, 40 °C) $\ln\eta$ 与 $1/T$ 关系如图5、图10和图11所示。

图10 CMDB-4 推进剂的 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 关系Fig. 10 Relationship between $\ln\eta$ and $1/T$ for CMDB-4 propellant图11 CMDB-5 推进剂的 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 关系Fig. 11 Relationship between $\ln\eta$ and $1/T$ for CMDB-5 propellant

由表5可知,CMDB-4的流动活化能最小,为 $39.36\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而CMDB-5的流动活化能最大,为 $52.67\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。现高分子增稠剂BJM对CMDB推进剂的流变特性影响较大,随BJM含量的增加,流动活化能逐渐增大。

表5 CMDB 推进剂流动动力学参数

Table 5 Flow kinetic parameters of CMDB propellants

ingredient	equation	r	$\Delta E_{\eta}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CMDB-4	$\eta = 4.54 \times 10^{-5} e^{39.36/8.314T}$	0.9861	39.36
CMDB-5	$\eta = 1.8 \times 10^{-7} e^{52.67/8.314T}$	0.9729	52.67

4 结论

(1) 增塑剂比例由10:1降低至6:1,CMDB推进剂粘度增大,流动活化能由 $33.34\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 增大至 $46.30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 高分子增稠剂对CMDB推进剂的流变性能有显著影响,其含量由0.10%增加至0.12%,CMDB推进剂粘度增大,流变活化能由 $39.36\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 增大至 $52.67\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(3) CMDB推进剂为假塑性流体,温度对CMDB

推进剂的流变性能影响较大,温度由 25 °C 升高至 45 °C,CMDB 推进剂粘度显著减小,有利于浇铸。

参考文献:

- [1] 朱定有. 高能 CMDB 推进剂燃速特性研究[J]. 火炸药学报(原火炸药),1982,5(1): 6-11.
ZHU Ding-you. Study on the combustion properties of high energy CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*,1982,5(1): 6-11.
- [2] 李吉祯,樊学忠,刘小刚. AP 和铝粉对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报,2008,31(4): 61-63.
LI Ji-zhen,FAN Xue-zhong,LIU Xiao-gang. Influence of ammonium perchlorate and aluminum powder on the combustion characteristics of AP-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*,2008,31(4): 61-63.
- [3] 胥会祥,赵风起,李勇宏. 硼粉中和改性对 B/HTPB 混物流变性能影响研究[J]. 含能材料,2007,15(4): 341-344.
XU Hui-xiang,ZHAO Feng-qi,LI Yong-hong. Effect of neutralised boron powder on rheological characteristic of B/HTPB[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2007,15(4): 341-344.
- [4] Makoto Kohga,Yutaka Hagihara. Effects of surfactants of viscosity of uncured AP/HTPB propellant[J]. *Kayaku Gakkaishi*,1998,59(4): 167-172.
- [5] Hasegawa K,Takizuka M,Fukuda T. Bonding agents for AP and nitramine/HTPB composite propellant[R]. AIAA 83-1199.
- [6] 唐汉祥. 推进剂药浆粘弹性特征研究[J]. 推进技术,1998,19(4): 95-99.
TANG Han-xiang. Study on viscoelastic properties of composite solid propellant slurry[J]. *Journal of Propulsion Technology*,1998,19(4): 95-99.
- [7] 杨长生,蒋登高,石晓华. 木粉聚醚的流变特性以及粘流温度效应[J]. 高校化学工程学报,2001,15(1): 78-81.
YANG Chang-sheng,JIANG Deng-gao,SHI Xiao-hua. Study on the rheology behavior of wood flour polyether and relationship between their viscosity and temperature[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*,2001,15(1): 78-81.
- [8] 朱平,周晓东,张林,等. 纤维素/NaOH-尿素-硫脲溶液体系流变性能的研究[J]. 印染助剂,2008,25(1): 24-26.
ZHU Ping,ZHOU Xiao-dong,ZHANG Lin,et al. Study on the rheological behavior solution of cellulose/NaOH-urea-thiourea system[J]. *Textile Auxiliaries*,2008,25(1): 24-26.

Rheological Properties of Cast Smokeless CMDB Propellants

YU Hong-jian, FAN Xue-zhong, FU Xiao-long, TENG Xue-feng, MENG Ling-ling, ZHANG Wei, XIE Wu-xi

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

Abstract: In order to regulate the rheological properties of cast smokeless composite modified double based (CMDB) propellants composed of nitrocellulose, nitroglycerin and clotrimethylene-trinitramine, the influences of plasticizer, rheological modifier and temperature on the rheological properties of cast CMDB propellants were studied by a HAAKE rotational viscometer. The results show that CMDB propellants are pseudoplastic fluid with yield stress. By adjusting the ratio between plasticizer nitroglycerin and DINA ($m(\text{NG}) : m(\text{DINA}) = 10 : 1, 8 : 1, 6 : 1$), with specific plasticizer reduces, the viscosity and yield of CMDB propellants increase and the flow activation energy decreases. With the increasing in rheological modifier content, the viscosity of CMDB propellants increases obviously, and the flow activation energy decreases. The viscosity of CMDB propellants decreases at higher temperatures.

Key words: applied chemistry; composite modified double based (CMDB) propellant; rheological property; flow activation; rheological modifier

CLC number: Tj55; V512; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.017