

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.05.007

# 高固含量改性双基推进剂流变性能的影响因素<sup>\*</sup>

杨雪芹<sup>①</sup> 王江宁<sup>②</sup> 陈亚丽<sup>①</sup> 田淑宝<sup>①</sup> 贾新娟<sup>①</sup> 赵 荣<sup>①</sup> 牛 强<sup>①</sup> 赵芦奎<sup>①</sup>

①山西北方兴安化学工业有限公司(山西太原, 030008)

②西安近代化学研究所(陕西西安, 710065)

[摘 要] 为了了解含 RDX 的高固含量改性双基(CMDB)推进剂的流变性能,采用转矩流变仪研究了螺杆转速、机体温度、口模直径、口模长径比以及 RDX 含量对 CMDB 推进剂(代料或实料)流变性能的影响。结果表明:CMDB 推进剂代料表观黏度会随着螺杆转速的增加、药浆温度的升高、口模长径比的增大而减小,随口模直径的增加而小幅度增加;CMDB 推进剂表观黏度随 RDX 含量增加而减小,且随着螺杆转速的增加,表观黏度降低趋势更加明显。

[关键词] 高固含量;改性双基推进剂;流变性能;黏度

[分类号] V512+.2;O373

## Influencing Factors of Rheological Properties of Composite Modified Double Base Propellants with High Solid Content

YANG Xueqin<sup>①</sup>, WANG Jiangning<sup>②</sup>, CHEN Yali<sup>①</sup>, TIAN Shubao<sup>①</sup>, JIA Xinjuan<sup>①</sup>, ZHAO Rong<sup>①</sup>, NIU Qiang<sup>①</sup>, ZHAO Lukui<sup>①</sup>

① Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co., Ltd. (Shanxi Taiyuan, 030008)

② Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to understand the rheological properties of composite modified double base (CMDB) propellants with high solids content of RDX, screw speed, equipment temperature, die diameter, length to diameter ratio and RDX content on rheological properties of CMDB propellants were studied by a torque rheometer. The results show that the apparent viscosity of propellant substitute samples decreases as raising the screw speed, slurry temperature and ratio of length to diameter of the die, and slightly increases with the increase of the diameter of the die. In addition, the apparent viscosity of CMDB propellant decreases with the increase of RDX content, and this trend is more obvious when the screw speed increases.

[KEYWORDS] high solid content; composite modified double base propellant; rheological properties; viscosity

## 引言

改性双基(CMDB)推进剂是以双基组分为黏结剂,添加硝胺化合物(或结晶氧化剂)、金属燃料及其他附加组分组成的一种推进剂。经过几十年的发展,研究者们逐渐将 RDX、HMX、CL-20、DNTF 等新型含能材料引入改性双基推进剂中,并对其燃烧性能、机械感度、力学性能等做了大量分析研究<sup>[1-6]</sup>。为进一步提高 CMDB 推进剂的能量,往往需要提高配方中固体组分含量。由于固相组分含量的大幅度上升,推进剂体系已由均相体系发展为两相体系,其加工过程的流变规律和弹性效应变得非常复杂,不

仅与加工温度、剪切速率等有关,与固相组分的含量也有密切的关系<sup>[7-9]</sup>。

采用流变学的方法,对高固含量改性双基推进剂物料流变性能进行研究,掌握该类推进剂流变特性,可以为该类推进剂的研制和生产提供数据参考,提高生产及制备中的安全性。转矩流变仪可以很好地模拟加工过程,贴近于实际生产,获得材料加工的重要信息,已经在工业高分子材料中得到较为广泛的应用<sup>[10-14]</sup>。

本文中,主要采用HAAKE转矩流变仪,首先从螺杆转速、机体温度、口模直径、长径比等方面研究了影响高固含量改性双基推进剂代料流变特性的因素,其次研究了固体组分含量大小及螺杆转速对高

<sup>\*</sup> 收稿日期:2017-03-03  
作者简介:杨雪芹(1971-),女,硕士研究生,高级工程师,从事固体推进剂配方及性能研究。E-mail:yxqzhd@sohu.com

固含量改性双基推进剂流变特性的影响规律。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原材料及设备

主要原材料:高固含量改性双基推进剂代料[该代料参照高固含量改性双基推进剂配方 C 设计,采用惰性增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)代替硝化甘油(NG), $\text{CaCO}_3$ 代替 RDX,代料配方中固含量 54%]、双基推进剂 A(RDX 质量分数 0)、改性双基推进剂 B(RDX 质量分数 27%)和 改性双基推进剂 C(RDX 质量分数 54%),山西北方兴安化学工业有限公司;材料经机械破碎,样品尺寸 3 mm × 3 mm,密度 1.65 ~ 1.70 kg/cm<sup>3</sup>。

试验设备:德国 HAAKE Rheomer OS 流变仪。单螺杆,直径为 19 mm,总长度为 60 mm;毛细管口模直径为 3 ~ 5 mm,此次试验用毛细管口模长径比为 5 : 1 ~ 15 : 1。毛细管口模与直角拐弯模具装配,组成出料装置。

### 1.2 流变试验

将配有毛细管口模的模具安装在转矩流变仪上,在转矩流变仪单螺杆挤出模具的毛细管口出口处安装一个压力传感器测定压力。将推进剂物料加热到一定的温度,并保温 2 ~ 6 h。开机将物料挤出,转速设定为 3、4、5 r/min 和 6 r/min,每个转速下取样时间为 60 s,测量长度和质量,记录取样时的压力值。根据测定时间内挤出物料的质量,分别计算出进口模的压力差和流量,用方程式(1)计算,求出物料的表观黏度<sup>[15]</sup>。

$$\eta = (R \cdot \Delta p / 2L) / (4Q / \pi R^3) \quad (1)$$

式中: $\eta$  为表观黏度,Pa · s; $R$  为毛细管口模半径,cm; $L$  为毛细管口模长度,cm; $\Delta p$  为进口压力差,Pa; $Q$  为物料流量,cm<sup>3</sup>/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 转速对代料黏度的影响

一般高分子流体在剪切应力的作用下,分子链运动的取向会趋于一致。螺杆转速越高,剪切力越大,分子链运动取向的趋势越明显,而且转速提高,转矩逐渐降低。固体推进剂浆料中含有高分子黏结剂组分,在较高的转速下,体系中的氢键被破坏,甚至分子链断裂,平衡转矩降低,表观黏度下降。因此,转速对固体推进剂浆料的影响成为改变其流动

性能的主要因素之一。采用 $\varnothing 5$  mm 口模,长径比为 5 : 1 的模具,分别在 3、4、5 r/min 和 6 r/min 的转速下进行测试。83 ℃时,转速对高固含量改性双基推进剂代料流变特性的影响如图 1 所示。

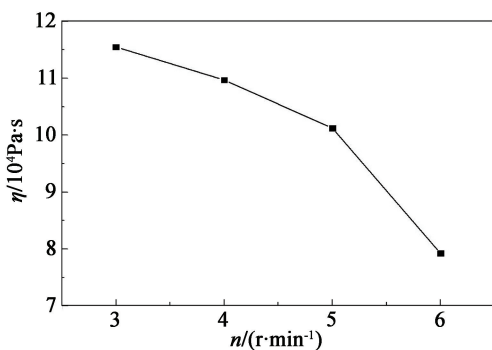


图 1 转速与代料黏度的关系

Fig. 1 Relationship between rotation rate and viscosity of propellant substitute

从图 1 可以看出,高固含量改性双基推进剂代料的黏度随着螺杆转速的增加而降低,转速  $n$  每提高 1 r/min,黏度下降大约  $1.2 \times 10^4$  Pa · s。螺杆转速由 3 r/min 提高到 6 r/min,剪切应力略有增加,但样品的表观黏度由 115 442.03 Pa · s 降低至 79 177.664 Pa · s,下降较为明显,说明转速对代料流变性能的影响较大。

### 2.2 机体温度对代料黏度的影响

流变试验过程共有 3 个工艺温度:药粒温度、模具温度和机体温度。药粒保温温度是保证压伸过程的药柱塑化成型的前提,模具温度是保持物料的持续流动。药粒在机体中时间较长,经螺杆输送、塑化再挤压成型,机体温度是影响流变性能的关键因素。药粒保温温度为 75 ℃,机体温度和模具温度相同。本文中,主要研究的是机体温度  $t$  对推进剂浆料黏度的影响规律,分别采用 60、65、70 ℃ 和 75 ℃,以 3、4、5 r/min 和 6 r/min 的转速对高固含量改性双基推进剂代料的表观黏度进行研究,流变仪为 $\varnothing 5$  mm 口模,长径比为 5 : 1。结果见图 2。

从图 2 中可以看出,在相同转速下,高固含量改性双基推进剂代料的表观黏度随着物料温度的升高而降低,且随着转速的降低,这种趋势更加明显。分析得知,在试验温度范围内,转速为 3 r/min 时,温度对黏度影响为  $0.49 \times 10^4$  Pa · s/℃,当转速升高到 6 r/min 时,这种影响降低到  $0.22 \times 10^4$  Pa · s/℃。造成这种结果的原因在于推进剂代料中含有硝化棉等高分子聚合物,随着温度的升高,聚合物分子间的运动增强,固体颗粒间滑移阻力减小,相互作

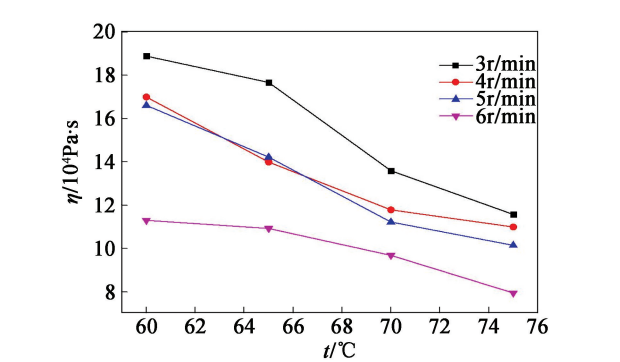


图 2 机体温度对代料黏度的影响  
Fig. 2 Effect of temperature on viscosity of propellant substitute

用力减弱,流动性变好,而转速的提高也会大大降低物料的表观黏度。所以,在物料的加工成型过程中,可以通过温度和转速的调控改变熔体流动性,获得最佳的工艺效果。

2.3 口模直径对代料黏度的影响

口模直径  $d$  的大小限制了物料在毛细管中的相对运动,对推进剂浆料的表观黏度有一定的影响。采用长径比为 5 : 1 的口模。从图 3 数据来看,随着口模直径的增加,高固含量改性双基推进剂代料表观黏度有增长的趋势,在不同转速下,物料的黏度差异也比较明显。在转速大于 3 r/min,口模直径为 4 mm 时,表观黏度有一个小幅度的降低,降幅为  $0.03 \times 10^4 \sim 0.06 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,但药浆黏度总体表现出随着口模直径增大而增加的趋势。根据分析可知,随着口模直径增大,物料挤出药量相对增多,分子之间相互作用增大,物料的流动性能变差,因此,测得的黏度也较高。

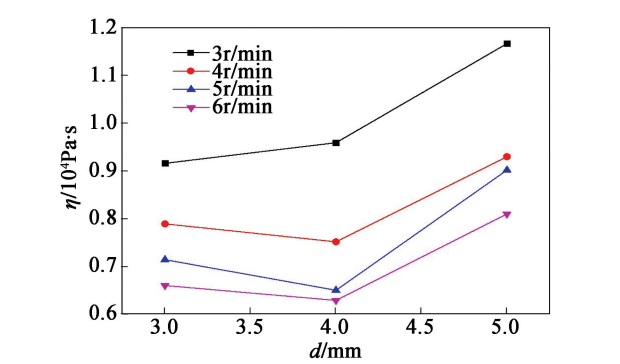


图 3 口模直径对代料黏度的影响  
Fig. 3 Effect of die diameter on viscosity of propellant substitute

2.4 口模长径比对代料黏度的影响

口模的长径比也会对物料的运动产生较大的影响,从而改变推进剂浆料的表观黏度。统一采用直径为 3 mm 的口模,在机体温度 83 °C 下,不同长径

比的毛细管中进行了高固含量改性双基推进剂代料试验,结果如图 4 所示。

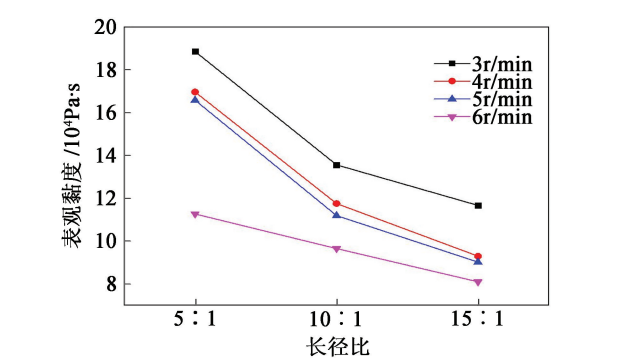


图 4 口模长径比对代料黏度的影响  
Fig. 4 Effect of length to diameter ratio on viscosity of propellant substitute

从图 4 中可以看出,在不同转速下,随着口模长径比的增加,推进剂代料的表观黏度都显著降低。在转速较高时,降低的幅度小;转速较低时,降低的幅度大。螺杆转速为 6 r/min 时,长径比从 5 : 1 提高到 15 : 1,推进剂代料黏度降低了  $3.2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,而转速在 3 ~ 5 r/min 时,推进剂代料黏度下降了  $7.2 \times 10^4 \sim 7.6 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。其主要原因是在恒定转速下,随着口模长径比的增加,推进剂浆料在口模中的流程增加,物料挤出的阻力越大,相互作用时间增长,温度升高,黏度降低。另外,转速较高时,剪切速率增大,浆料中高分子的缠结点的解开速率大于形成速率,线网状结构减小,表观黏度降低的幅度较小。

2.5 RDX 含量对固体推进剂黏度的影响

RDX 是一种重要的含能添加剂,广泛用于火箭、导弹等固体推进剂中。然而,由于炸药晶体界面与固体推进剂体系接触的特点,RDX 的加入对固体推进剂浆料的黏度影响较大。不同的 RDX 固含量和 RDX 粒度甚至颗粒级配都会对改变推进剂浆料的黏度产生重要影响。选择了 RDX 质量分数  $w$  (RDX) 分别为 0、27% 和 54% 的 3 种固体推进剂,研究了 RDX 含量对固体推进剂浆料表观黏度的影响,试验结果见图 5。

由图 5 可以看出,相同的转速下,不含 RDX 的固体推进剂黏度最高,含质量分数 27% RDX 的黏度次之,含质量分数 54% RDX 的黏度最低。而且,当 RDX 质量分数达 54% 后,与不加 RDX 的固体推进剂相比,其黏度降低约 85% 以上,变化非常明显。其原因在于,试验的 3 种不同固含量改性双基推进剂,随着固体组分含量的增大,相对应配方中的双基黏结剂溶剂比(增塑剂 NG 与硝化棉 NC 的质量比)

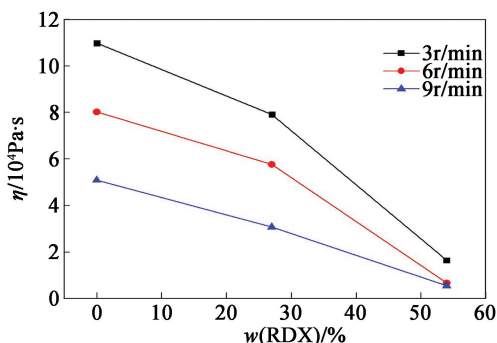


图 5 RDX 质量分数对固体推进剂黏度的影响

Fig. 5 Effect of mass fraction of RDX  
on viscosity of solid propellant

相应增大。RDX 颗粒的加入,虽然改变了推进剂各组分的接触状态,且随着其含量的增加,RDX 颗粒间摩擦增大,推进剂变成流体所需的剪切力增大,但由于黏结剂溶剂比增大引起的药浆黏度降低程度大于加入固体组分 RDX 引起的黏度增大程度,在相同的转速下,推进剂药浆黏度表现为随固含量的增大而降低。

### 3 结论

采用转矩流变仪对改性双基推进剂代料及实料的黏度进行了探讨,分析了转速、机体温度、口模直径、口模长径比以及 RDX 固含量等几大因素对推进剂黏度的影响效果,得出了以下主要结论:

1) 螺杆转速越高,转矩越低,剪切力越大,分子链运动取向的趋势越明显。

2) 物料加工成型过程中,机体温度是调节熔体流动性的重要因素。随着温度的升高,聚合物分子间的运动增强,固体颗粒间滑移阻力减小,相互作用力减弱,从而流动性有所改善。

3) 口模直径增大,物料挤出药量相对增多,分子之间相互作用增大,物料的流动性能变差。

4) 口模的长径比越大,物料挤出的阻力越大,相互作用时间增长,温度升高,黏度降低。

5) RDX 作为推进剂的固体填料,相同的转速下,固体组分及其含量对推进剂黏度影响程度小于双基黏结体系中溶剂比对推进剂黏度影响程度,推进剂药浆黏度表现为随固含量增大而变小。

### 参 考 文 献

[1] 姚楠,刘子如,王江宁,等. RDX 含量对改性双基推进剂动态力学性能的影响[J]. 推进技术, 2008, 29

(4):498-501.

YAO N, LIU Z R, WANG J N, et al. Effect of RDX content on dynamic mechanical properties of modified double-base propellants[J]. Journal of Propulsion Technology, 2008, 29(4):498-501.

[2] 赵凤起,陈沛,罗阳,等. 含 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)的改性双基推进剂[J]. 推进技术, 2004, 25(6):570-572,576.

ZHAO F Q, CHEN P, LUO Y, et al. Study on the composite modified double base propellant containing 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF)[J]. Journal of Propulsion Technology, 2004, 25(6):570-572,576.

[3] 徐司雨,赵凤起,仪建华,等. 含 CL-20 的改性双基推进剂燃速数值模拟[J]. 兵工学报, 2009, 30(5):535-540.

XU S Y, ZHAO F Q, YI J H, et al. Numerical simulation for burning rate of composite modified double base propellant containing CL-20 [J]. Acta Armamentarii, 2009, 30(5):535-540.

[4] 徐司雨,赵凤起,李上文,等. 含 CL-20 的改性双基推进剂的机械感度[J]. 推进技术, 2006, 27(2):182-186.

XU S Y, ZHAO F Q, LI S W, et al. Impact and friction sensitivity of composite modified double base propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. Journal of Propulsion Technology, 2006, 27(2):182-186.

[5] 庞军,王江宁,张蕊娥,等. CL-20、DNTF 和 FOX-12 在 CMDB 推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1):19-21.

PANG J, WANG J N, ZHANG R E, et al. Application of CL-20, FOX-12 and DNTF in CMDB propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(1):19-21.

[6] 张超,张晓宏,杨立波,等. 含 ILM-105 的改性双基推进剂的机械感度[J]. 火工品, 2014(2):33-36.

ZHANG C, ZHANG X H, YANG L B, et al. Mechanical sensitivity of composite modified double base propellant containing 2,6-diamino-3,5-dinitro pyrazine-1-oxide[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2014(2):33-36.

[7] 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):61-63,90.

LI J Z, FAN X Z, LIU X G. 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):61-63,90.

[8] 蔚建建,樊学忠,付小龙,等. 浇铸无烟 CMDB 推进剂流变性能[J]. 含能材料, 2012, 20(1):71-75.

YU H J, FAN X Z, FU X L, et al. Rheological properties of cast smokeless CMDB propellants [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(1): 71-75.

[9] 周建栋, 崔永鲜, 陈少镇, 等. RDX 含量对 NC-DBP-RDX 体系流变性和弹性效应的影响 [J]. 含能材料, 1994, 2(4): 7-11.

ZHOU J D, CUI Y X, CHEN S Z, et al. RDX content influence on the rheologic behavior and elastic effect of NC-DBP-RDX system [J]. Energetic Materials, 1994, 2(4): 7-11.

[10] 张洁, 郝晓东. HAAKE 转矩流变仪及其应用 [J]. 塑料科技, 2003(5): 41-43.

ZHANG J, HAO X D. HAKKE torque rheometer and its applications [J]. Plastics Science and Technology, 2003(5): 41-43.

[11] 杜启玫, 周持兴. 哈克转矩流变仪在聚合物加工中的应用 [J]. 实验室研究与探索, 2004, 23(7): 46-47.

DU Q M, ZHOU C X. Research on the polymer reactive processing based on haake mixer [J]. Research and Exploration in Laboratory, 2004, 23(7): 46-47.

[12] 李玉宝, 宣超. 转矩流变仪系列实验设备在 PVC 加工中的应用 [J]. 聚氯乙烯, 2004(5): 21-24.

LI Y B, XUAN C. The application of experimental torque rheometer series in the processing of PVC [J]. Polyvinyl Chloride, 2004(5): 21-24.

[13] 杨国娟. 转矩流变仪在测定 PVC 树脂塑化性能方面的应用 [J]. 中国氯碱, 2004(9): 26-28.

YANG G J. Application of torque rheometer in plasticization property determination of PVC resin [J]. China Chlor-Alkali, 2004(9): 26-28.

[14] 王晓青, 刘滨, 李晓萌, 等. 热塑性聚氨酯弹性体黏合剂的加工流变性能研究 [J]. 北京理工大学学报, 2012, 32(11): 1191-1194.

WANG X Q, LIU B, LI X M, et al. Research on the processing rheological behavior of thermoplastic polyurethane elastomer binders [J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2012, 32(11): 1191-1194.

[15] 李迎, 陈长明, 陈亭, 等. 用转矩流变仪测量高分子材料的流变特性 [J]. 塑料科技, 2002(6): 43-45.

LI Y, CHEN C M, CHEN T, et al. Measuring of the rheological characteristics of high polymer with torque rheometer [J]. Plastics Science and Technology, 2002(6): 43-45.

(上接第 32 页)

destruction of non explosive projectile based on metal melt flow [D]. Shijiazhuang: Ordnance Engineering College, 2015.

[7] 吴艺英, 朱秀英, 高显明, 等. 铝粉粒度对切割弹燃烧和切割机理的影响 [J]. 火工品, 2015(5): 9-13.

WU Y Y, ZHU X Y, GAO X M, et al. Influence of aluminum granularity on burning and cutting mechanism of cutting ammunition [J]. Initiator & Pyrotechnics, 2015(5): 9-13.

[8] LI Y X, YAO J K, LIU Y. Synthesis and cladding of  $Al_2O_3$  ceramic coating son steel substrates by a laser controlled thermite reaction [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172: 57-64.

[9] 殷声. 燃烧合成 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.

YIN S. Combustion synthesis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.

[10] 张保元, 辛文彤, 武斌, 等. 铝粉颗粒度对燃烧型焊条燃烧的影响 [J]. 热加工工艺, 2007, 36(19): 47-49.

ZHANG B Y, XIN W T, WU B, et al. Effect of Al particle size on burning of combustion welding rod [J]. Hot Working Technology, 2007, 36(19): 47-49.

[11] CHENG J L, HNG H H, LEEY W, et al. Kinetic study of thermal and impact-initiated reactions in Al- $Fe_2O_3$  nanothermite [J]. Combustion and Flame, 2010, 157(12): 2241-2249.

[12] 王鹏, 张靖. 烟火切割热力学分析及药剂配方设计与实验 [J]. 含能材料, 2011, 19(4): 459-463.

WANG P, ZHANG J. Thermo dynamic analysis composition design and experimental study on metal-cutting pyrotechnic composition [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011, 19(4): 459-463.

[13] 张靖周, 常海萍. 传热学 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.

[14] 顾维藻, 神家锐, 马重芳, 等. 强化传热 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.