

DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.2015.02.013

# HMX 基浇注 PBX 药浆表观黏度的实验研究

谢 虓, 肖 承, 罗 观

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘 要:**采用旋转黏度计分别测定了不同温度、分散剂加入量、炸药颗粒级配时 HMX 基浇注 PBX 药浆的表观黏度, 通过流动曲线绘制和数据拟合方法考察了这些因素对表观黏度的影响。结果表明, 随着温度升高, 药浆的表观黏度降低, 流动指数变大, 流变特性更接近牛顿流体; 卵磷脂的加入会影响药浆的流变特性, 且有助于降低药浆的表观黏度, 但其加入量存在一个最佳值; 在药浆固相含量一定的情况下, 其表观黏度在实验测定范围内随着细颗粒含量的增加而增大。

**关键词:**物理化学; 高聚物黏结炸药; PBX; 表观黏度; 流变特性; 流动指数; 卵磷脂

**中图分类号:** TJ55; TQ564

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-7812(2015)02-0058-04

## Experimental Study on the Apparent Viscosity of HMX-based Casting PBX Slurry

XIE Xiao, XIAO Cheng, LUO Guan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang Sichuan 621900, China)

**Abstract:** The apparent viscosities of HMX-based casting PBX slurry under the conditions of different temperature, addition amount of dispersant, and explosive particle gradation were measured with a rotating viscometer. The effects of these factors on apparent viscosity were studied through the flow curve drawing and data fitting method. The results show that with the increase of temperature, the apparent viscosity decreases, while the flow index increases. The rheological characteristics of the slurry are close to the Newton fluid. The addition of lecithin has an impact on the rheological characteristics of the slurry and is helpful to decrease the apparent viscosity, but its addition amount has a best value. Under the same solid content cases in the slurry, the apparent viscosity in the experimental determination range increases with increasing the content of fine particle in the formula.

**Key words:** physical chemistry; polymer-bounded explosive; PBX; apparent viscosity; rheological characteristics; flow index; lecithin

## 引 言

目前, 国内外对以季戊四醇-丙烯醛树脂(123树脂)为黏结剂的炸药研究主要集中于其力学性能、安全性能以及热稳定性等方面<sup>[1-2]</sup>。某浇注 PBX 药浆是以奥克托今(HMX)固体为分散相, 123树脂为连续相的一种高固相含量悬浮液。配方中固相含量高、药浆黏度大, 浇注过程的工艺难度较大。热固炸药生产过程是一种复合材料流体的加工成型过程, 特别是药浆的捏合包含了物料分散、表面浸润等关键过程。因此, 药浆的流变特性直接决定了热固炸药质量的优劣。表观黏度是决定药浆流平性、固相沉降速率等特性的关键因素<sup>[3-5]</sup>, 也

是表征流变特性的常用参数<sup>[6-7]</sup>。开展对药浆表观黏度的研究, 有助于热固炸药配方、浇注工装的设计与改进, 可为炸药质量的预估和控制提供理论依据<sup>[8-10]</sup>。

由 123 树脂构成的连续相为非牛顿流体介质, 药浆是具有非牛顿流体特性的分散体系, 其流变特性是剪切速率、温度等变量的函数。胥会祥等<sup>[5-6]</sup>采用旋转黏度计对 HTPB 为黏结剂的药浆流变性能进行了分析研究。本研究采用旋转黏度计测定了不同温度、分散剂添加量、炸药颗粒级配情况下药浆的表观黏度, 为某 HMX 基浇注 PBX 药浆浇注工艺性能的提高、配方的优化设计提供参考。

**收稿日期:** 2014-07-08; **修回日期:** 2015-01-07

**基金项目:** 中国工程物理研究院科学技术发展基金(No. 2012B0302038); 中国工程物理研究院-国家自然科学基金委联合基金资助重点课题(No. 11076002)

**作者简介:** 谢虓(1986—), 男, 硕士, 助理研究员, 从事含能材料应用的研究。

## 1 实 验

### 1.1 材料和仪器

HMX, 甘肃银光化学工业集团有限公司; 季戊四醇-丙烯酸树脂(123 树脂), 黎明化工研究院; 卵磷脂, 国药集团化学试剂有限公司。

DV-III+ 型可编程控制式旋转黏度计, 美国 BROOKFIELD 公司; SC-100 型水浴循环器, 德国 HAAKE 公司。

### 1.2 样品的制备

HMX 基浇注 PBX 药浆配方为 HMX(质量分数为 85%)、123 树脂(质量分数为 15%)、卵磷脂(质量分数为 0~0.12%)。

将不同粒径的 HMX 颗粒、123 树脂混合均匀, 再加入分散剂卵磷脂制成药浆。为研究颗粒级配对药浆表观黏度的影响, 保持 HMX 颗粒总的质量分数为 85%, 制备了 3 个样品, 标记为配方 A、B、C。其中, HMX 细颗粒(通过 0.045 mm 筛孔)的质量分数分别为 26%、29%、30%, HMX 粗颗粒(其中通过 0.300 mm 筛孔的质量分数为 91%, 通过 0.045 mm 筛孔的质量分数为 7%)的质量分数分别为 59%、56%、55%。用旋转黏度计测定药浆在不同温度、分散剂加入量、颗粒级配情况下的表观黏度。实验过程中选用 21 号转子, 利用程序控制改变转速; 黏度数据显示稳定后读数, 保证数据记录时药浆处于稳态剪切场中。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对药浆表观黏度的影响

#### 2.1.1 药浆表观黏度变化曲线的拟合

固定转子转速, 测量了 60~70℃(间隔 1℃)药浆的表观黏度, 所得数据如图 1 所示。

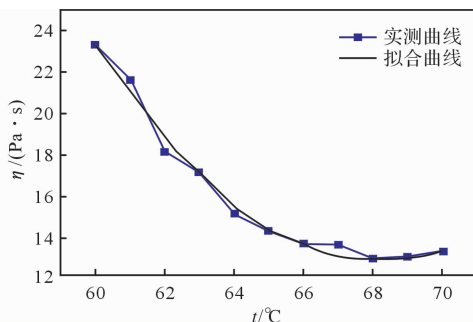


图 1 不同温度下药浆的表观黏度

Fig. 1 Apparent viscosities of the slurry at various temperatures

由图 1 中蓝色曲线可知, 随着温度的升高, 药浆

表观黏度逐渐降低, 且降低趋势在 67℃ 时趋于平缓。实测数据经过 origin 软件中的高斯拟合后(红色曲线)可得如下方程:

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega \sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2 \frac{(x-x_c)^2}{\omega^2}\right) \quad (1)$$

式中: 除自变量  $x$  与因变量  $y$  以外, 其余均为常数。式中常数  $x_c$  的值为 341.18, 即在实验温度区间内, 当  $x$  取 341.18 时,  $y$  值最小, 表观黏度最低。

适当提高温度可降低药浆表观黏度, 但温度提高至一定程度后, 药浆的表观黏度变化趋于平缓。随着温度的升高, 药浆连续相的运动动能增加, 药浆的流动性提高。研究表明<sup>[9]</sup>, 随着温度的升高, 施于相同的剪切应力可得到较大的剪切速率。但是, 温度的提高需要耗费更多能量, 增加成本, 因此不能单靠提高浇注温度来达到改善工艺性的目的, 可通过测定药浆在不同温度下的表观黏度来确定适宜的浇注温度。

#### 2.1.2 温度对药浆流变特性指数( $n$ )的影响

对于非牛顿流体而言, 其流变学行为符合 Ostwald 和 de Waele 幂律公式, 表观黏度  $\eta$  与剪切速率  $\dot{\gamma}$  之间的关系可用下式表示:

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (2)$$

两边同时取对数:

$$\ln \eta = \ln K + (n-1) \ln \dot{\gamma} \quad (3)$$

对于旋转黏度计, 在转子确定的前提下, 剪切速率  $\dot{\gamma}$  和转速  $N_i$  之间满足如下关系式<sup>[5]</sup>:

$$\dot{\gamma}_i = K_{N_i(n)} \cdot N_i \quad (4)$$

将式(4)代入式(3)中可得:

$$\ln \eta = \ln(k_{N_i(n)}^{n-1} \cdot K) + (n-1) \ln N_i \quad (5)$$

式中:  $k_{N_i(n)}$  为黏度计的特定转子在特定流体中的剪切速率计算常数, 与流变特性指数  $n$  及所选转子有关;  $N_i$  为转子转速 (r/min);  $\eta$  为在特定转子下的表观黏度 (Pa·s)。

由式(5)可以看出, 若选定转子测定不同转速  $N_i$  下的黏度值  $\eta$ , 以  $\ln \eta$  为纵坐标,  $\ln N_i$  为横坐标作图, 可得到符合一次线性方程的直线, 其斜率为  $(n-1)$ , 根据直线的斜率即可求出流变特性指数  $n$  的值。

对于同种物料, 同样在 60~70℃, 选取 60、65、70℃ 共 3 个温度点, 转速为 50~242 r/min (间隔 8 r/min), 共测定 25 组不同转速下药浆的表观黏度, 结果如图 2 和图 3 所示。

由图 2 可以看出, 随着剪切速率的增加, 药浆表观黏度降低, 这种表观黏度随着剪切速率增加而减小的现象是假塑型流体所具有的剪切变稀作用。

由图 3 可以看出,在 60、65、70℃时,药浆的流变特性指数  $n$  值分别为 0.308、0.389、0.436。 $n$  值表示液体偏离牛顿流体的程度(即液体的假塑性), $n$  值越小,说明假塑性流体的流变特性越偏离牛顿流体,剪切变稀作用也越明显。随着温度的上升,物料的表现黏度降低,其流变特性指数变大,流变特性更加接近牛顿流体,剪切变稀作用减弱。

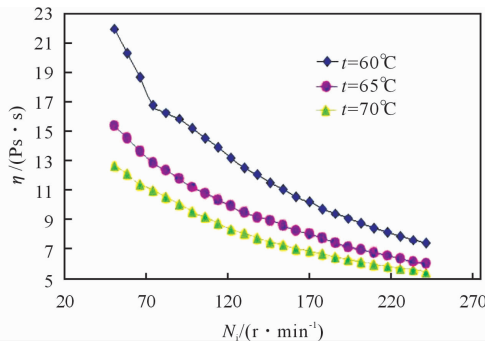


图 2 不同温度下药浆表现黏度  $\eta$  随转速  $N_i$  的变化曲线  
Fig. 2 Curves of apparent viscosities ( $\eta$ ) of slurry versus rotate speed ( $N_i$ ) at different temperatures

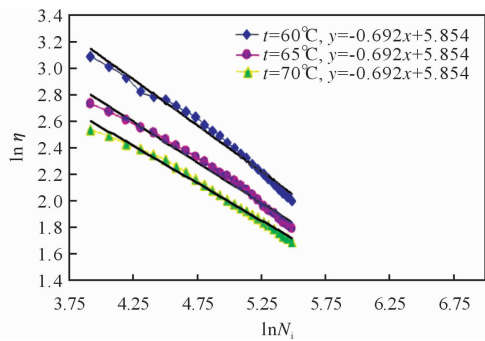


图 3  $\ln N_i$  与  $\ln \eta$  的线性关系  
Fig. 3 Linear relation between  $\ln N_i$  and  $\ln \eta$

### 2.2 分散剂加入量对药浆表现黏度的影响

在药浆中分别加入质量分数为 0.03%、0.06%、0.09%、0.12%的卵磷脂,搅拌均匀后恒温至 60℃,在不同转速下测定其表现黏度,结果见图 4 和图 5。

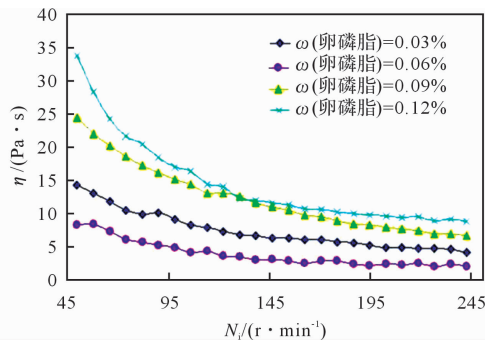


图 4 不同卵磷脂含量时药浆表现黏度随转速的变化曲线

Fig. 4 Curves of apparent viscosities of slurry with various lecithin content versus rotate speed

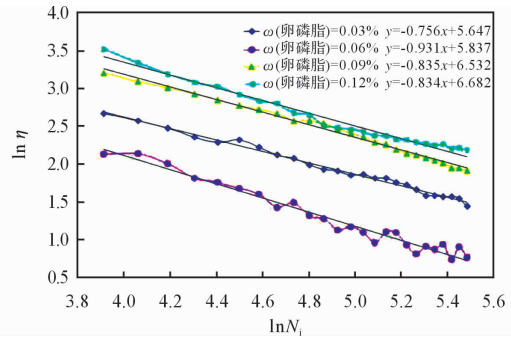


图 5 不同卵磷脂含量时药浆的  $\ln N_i$  与  $\ln \eta$  的线性关系  
Fig. 5 Linear relations between  $\ln N_i$  and  $\ln \eta$  of slurry with various lecithin content

由图 4 和图 5 可以看出,加入卵磷脂后,药浆的表现黏度仍然随转速的提高而减小,当卵磷脂质量分数从 0.03% 增加至 0.06% 时,药浆的表现黏度显著降低,且流变特性指数降低,剪切变稀作用加强。随着卵磷脂含量的进一步增加,药浆的表现黏度升高,流变特性指数增大,剪切变稀作用减弱。当卵磷脂质量分数增加至 0.12% 时,药浆表现黏度上升趋势已不显著,流变特性指数也没有发生明显变化。药浆表现黏度随卵磷脂含量的变化存在一个最优值,其原因是加入卵磷脂后,其润湿作用可促进聚合物分子对炸药颗粒的表面包覆、增加颗粒的吸附层厚度,使浆料流动性得到明显改善,直至达到最低黏度值;当卵磷脂含量大于炸药颗粒形成饱和和吸附所需量时,过量的卵磷脂会在颗粒间架桥而导致絮凝,从而使浆料流动性变差<sup>[11-12]</sup>。在此过程中,决定药浆表现黏度的主要内因是体系中聚合物分子与炸药颗粒的界面作用。为进一步验证卵磷脂含量对药浆表现黏度的影响,改变药浆颗粒级配,测定了卵磷脂质量分数为分别 0、0.03%、0.06%、0.09%、0.12% 时的药浆表现黏度,结果如图 6 所示。

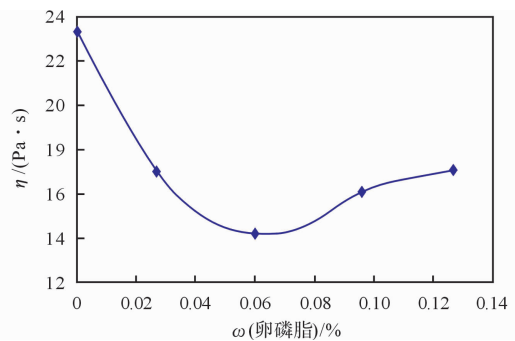


图 6 药浆表现黏度随卵磷脂含量的变化曲线  
Fig. 6 The curve of change in apparent viscosities of slurry with lecithin content

由图 6 可以看出,随着卵磷脂含量的增加,药浆表现黏度呈现先减小后增大的趋势。因此,加入适

量的分散剂也是决定药浆表观黏度的关键因素。

### 2.3 颗粒级配对药浆表观黏度的影响

为研究颗粒级配对药浆表观黏度的影响,测定了 3 个配方(A、B、C)药浆的表观黏度,结果如图 7 所示。

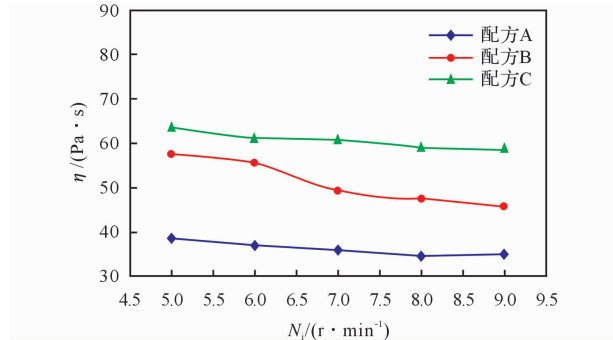


图 7 不同颗粒级配药浆的表观黏度

Fig. 7 Apparent viscosities of slurry with different particle gradation

由图 7 表明,3 个配方药浆的表观黏度大小顺序为配方 A<配方 B<配方 C。根据填充固体颗粒悬浮液的黏度理论和结构模型分析,单位体积药浆中有效流动相体积分数越大,药浆的表观黏度就越小<sup>[13]</sup>。小粒径颗粒填充在较大粒径颗粒堆积形成的空隙中,药浆中颗粒空隙体积分数减小,有效流动相体积分数增加,表观黏度降低。但细颗粒含量的增加会导致药浆表观黏度的升高,因此可从固相比表面积发生变化的角度来探讨。在已知颗粒密度和各类颗粒平均粒径的情况下,将所有炸药颗粒近似看作球形,可得配方中固相比表面积的理论计算值,见表 1。

表 1 不同颗粒级配的固相比表面积理论值

Table 1 Theoretical specific surface area value of solid phase with different particle gradations

配方代号	$S/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$	$\Delta S/\%$
A	0.051	
B	0.056	9.8
C	0.058	13.73

注: $S$ 为理论比表面积; $\Delta S$ 为与配方 A 比较的理论比表面积增幅。

由表 3 可以看出,随着配方中细颗粒含量的增加,固相比表面积计算值也相应增大。在颗粒间隙已经达到充分填充的状态后,多余的小颗粒可能由于其表面能较大,相互吸引产生团聚而影响药浆的流动性,最终导致药浆表观黏度升高。

此外,固体颗粒在液相中的悬浮性可由 Stokes 公式描述,即

$$V = 2a^2(\rho - \rho_0)g/9\eta \quad (6)$$

式中: $V$ 为颗粒沉降速率; $a$ 为颗粒半径; $\rho$ 为颗粒密度; $\eta$ 为液相黏度; $\rho_0$ 为液相密度。

由式(6)可知,颗粒越小,其沉降速率越小,在液相中悬浮时间越长。为了改善因不同粒径炸药颗粒在浇注过程产生沉降而导致的密度均匀性差异,可在一定范围内尽量减少粗颗粒的使用比例,适当增加细颗粒的含量。

## 3 结 论

(1)采用旋转黏度计测量表观黏度是表征 HMX 基浇注 PBX 药浆流变特性的一种简易方法。根据测得的表观黏度数据结合转子转速可计算出药浆的流动指数,从而揭示其偏离牛顿流体的程度。

(2)在工艺范围(60~70℃)内,随着温度的升高,HMX 基浇注 PBX 药浆的表观黏度降低,流动指数增大,流变特性更加接近牛顿流体,剪切变稀作用减弱。

(3)HMX 基浇注 PBX 药浆的表观黏度随卵磷脂添加量的变化呈现先下降后上升的趋势,存在最优值(在本实验条件下的最优质量分数为 0.06%),加入适量的分散剂是决定药浆表观黏度的关键因素。

(4)在总固相含量一定的情况下,增加细颗粒含量会导致药浆表观黏度升高。

### 参考文献:

- [1] 汤业鹏,董海山,陈淼鸿. RM-123 型挤注炸药[J]. 爆炸与冲击,1981(2):110-112.  
TANG Ye-peng, DONG Hai-shan, CHEN Miao-hong. RM-123 extrusion cast explosives[J]. Explosion and Shock Waves, 1981(2):110-112.
- [2] 于剑昆. 123 树脂的合成、改性及在推进剂和炸药中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(1): 31-39.  
YU Jian-kun. Synthesis, modification of 123 resin and its application in propellants and explosives[J]. Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2011, 9(1): 31-39.
- [3] 潘新洲,郑剑,郭翔. RDX/PEG 悬浮液的流变性能[J]. 火炸药学报,2007,30(2):5-12.  
PAN Xin-zhou, ZHENG Jian, GUO Xiang. Rheological behavior of RDX/PEG suspension[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(2): 5-12.

(下转第 74 页)

- 11754-11756.
- [13] Charani P R, Dehghani-Firouzabadi M, Afra E, et al. Rheological characterization of high concentrated MFC gel from kenaf unbleached pulp[J]. *Cellulose*, 2013;1-14.
- [14] Jullander I, Blom-Sallin B S. Cross linking of nitrocellulose studied with the ultracentrifuge and consistometer[J]. *Journal of Polymer Science*, 1948, 3(6): 804-811.
- [15] Khalil S A. Phase separation of cellulose derivatives: effects of polymer viscosity and dielectric constant of nonsolvent [J]. *Journal of pharmaceutical sciences*, 1973, 62(11):1883-1884.
- [16] Vaessen D M, McCormick A V, Francis L F. Effects of phase separation on stress development in polymeric coatings[J]. *Polymer*, 2002, 43(8):2267-2277.
- [17] Appaw C, Gilbert R D, Khan S A, et al. Phase separation and heat-induced gelation characteristics of cellulose acetate in a mixed solvent system[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3):533-538.
- [18] Chen P, Yu H, Liu Y, et al. Concentration effects on the isolation and dynamic rheological behavior of cellulose nanofibers via ultrasonic processing[J]. *Cellulose*, 2013, 20(1):149-157.
- [19] Kadla J F, Hsieh C-W C. Effect of processing conditions on gel formation in ternary cellulose acetate systems[J]. *Cellulose*, 2011, 19(1):69-79.
- [20] Kadla J F, Korehei R. Effect of hydrophilic and hydrophobic interactions on the rheological behavior and microstructure of a ternary cellulose acetate system [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(4):1074-1081.
- [21] Swerin A, Powell R, dberg L. Linear and nonlinear dynamic viscoelasticity of pulp fiber suspensions[J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1992, 7(3): 126-143.
- ~~~~~
- (上接第 61 页)
- [4] 李波. 料浆表观黏度和沉淀速度的应用性研究[J]. 火箭推进, 2012, 36(6):46-51.  
LI Bo. Application research on slurry apparent viscosity and precipitation velocity[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2012, 36(6):46-51.
- [5] 唐汉祥, 刘秀兰, 吴倩. 推进剂药浆流平性研究[J]. 推进技术, 2000, 21(3):79-82.  
TANG Han-xiang, LIU Xiu-lan, WU Qian. Leveling properties of the composite propellants slurry[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(3):79-82.
- [6] 胥会祥, 赵凤起, 庞维强, 等. 纳米 Al/HTPB 悬浮液的流变性能[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6):89-93.  
XU Hui-xiang, ZHAO Feng-qi, PANG Wei-qiang, et al. Rheological properties of nano-Al/HTPB suspension[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2012, 35(6):89-93.
- [7] 胡秀丽, 周伟良, 肖乐勤, 等. 硼及其团聚颗粒在 HTPB 中流变性能研究[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(3): 369-375.  
HU Xiu-li, ZHOU Wei-liang, XIAO Le-qin, et al. Effect of boron powder and agglomerated boron particles on the rheological property of HTPB[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(3):369-375.
- [8] Chen J K, Hsu J S. An empirical model for predication of the slurry viscosity of AP/ HTPB propellant// The 17th International Conference of ICT. Karlsruhe: 1986, 38:1-13.
- [9] 唐汉祥. 推进剂药浆流变特性研究[J]. 固体火箭技术, 1994(3):28-34.  
TANG Han-xiang. A study on rheological properties of composite propellant slurry [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1994 (3):28-34.
- [10] Ulrich Teipel. 含能材料[M]. 欧育湘(译). 北京: 国防工业出版社, 2009:372.
- [11] Mitschka P. Simple conversion of brookfield R. V. T. readings into viscosity functions [J]. *Rheologica Acta*, 1982, 21:207-209.
- [12] 张清零, 黄苏萍. 非离子型超分散剂对 SiO<sub>2</sub> 分散稳定性的影响[J]. 矿产综合利用, 2001(4):15-19.  
ZHANG Qing-cen, HUANG Su-ping. Effect of non-ionic dispersants on the stability of colloidal silica[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2001 (4):15-19.
- [13] 唐汉祥. AP 级配和铝粉对 HTPB 推进剂药浆流变性的影响[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(1):26-30.  
TANG Han-xiang. Effect of multimodal AP and Al on rheological behavior of HTPB propellant slurry [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(1): 26-30.