

文章编号: 1006-9941(2016)10-0978-07

HMX 级配对醇醛高聚物粘结炸药流变性能的影响

刘慧慧, 郑申声, 关立峰, 史远通, 蔡贾林, 罗 观

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了探索 HMX 颗粒级配对醇醛浇注型高聚物粘结炸药流变性能的影响, 采用幂律模型和卡森模型, 研究了 HMX 不同颗粒配比下的物料状态。结果表明, 该物料属于具有触变性的假塑性流体。非牛顿指数 n 值与小颗粒含量呈负相关。低剪切速率 (2.15 s^{-1}) 时, 物料粘度随小颗粒含量增加出现极大值。高剪切速率 (53.85 s^{-1}) 时, 物料粘度与小颗粒含量呈正线性关系。物料的屈服值与小颗粒含量负相关, 且中颗粒含量对物料屈服值的影响最显著。认为, n 值越大、粘度越小、屈服值越低的物料流变性能更好。

关键词: 流变学; 高聚物粘结炸药; 流变性; 级配; 屈服值

中图分类号: TJ55; O373

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.010

1 引言

浇注型高聚物粘结炸药 (CPBX) 是由高能单质炸药、高聚物粘结剂及添加剂组成, 是固相颗粒与高聚物的复合材料^[1-2]。其具有能量高、易损性好、机械性能优良等优点, 广泛应用于混合炸药装药^[3-6]。对于 CPBX, 在浇注过程中, 物料的流变性能对最终产品质量的好坏起到至关重要的作用, 长期受到研究者的广泛关注^[7-13]。物料的流变性包括流平性和流动性。流动性差、流平性能不良的料浆各组份之间不易混合均匀、浇注速度缓慢, 甚至浇注后药条堆积形成空洞、裂纹或底隙等缺陷。物料的流动性可用粘度参数来表征, 物料粘度越大, 流动性能越差。至今还没有明晰的数学表达式可以定量的描述物料的流平过程。CPBX 是复杂的多组分混合物, 影响物料流变性能的因素也十分复杂, 液相如粘结剂、增塑剂和稀释剂等性质, 固相如颗粒的形状、粒度分布、表面性质及各固相含量配比等。实际装药生产中, 在确定主炸药、粘结剂和其它助剂成分的条件下, 影响产品质量波动的主要原因为固相颗粒原材料的变化, 如原材料来源不同导致的固

相颗粒形状、颗粒度及分布不具有重复性, 从而物料的流变性也随之发生变化。近年, 已有很多研究针对配方中小组分对物料流变性能影响的规律^[11-13], 但是固相颗粒自身级配对浇注炸药流变性能影响的研究还比较少^[7]。

本研究的 CPBX 是以 HMX 为固相填料、季戊四醇丙烯酸树脂为粘结剂、硫酸二乙酯为固化剂。为获得不同 HMX 级配物料的浇注适应性及调整颗粒级配的规律, 本研究通过改变配方中固相各组份的含量及颗粒大小来研究不同颗粒级配下物料的非牛顿指数、粘度和屈服值变化规律, 从而揭示固相填料中大、中、小颗粒含量对物料流变性能的影响规律, 以为配方设计提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 季戊四醇-丙烯酸树脂 (醇醛树脂), 工业级, 黎明化工研究院; 硫酸二乙酯 (DES), 分析纯, 成都联合化工试剂研究所; 奥克托今 (HMX): HMX-L (大颗粒, $250 \sim 425 \mu\text{m}$)、HMX-M₁/HMX-M₂ (中颗粒, $125 \sim 250 \mu\text{m}$)、HMX-S (小颗粒, 平均粒径 $12 \mu\text{m}$); 苯乙烯, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 邻苯二甲酸二乙酯, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 大豆卵磷脂, 生物试剂, 国药集团化学试剂有限公司; 碳纤维, 国药集团化学试剂有限公司。

仪器: RVDV-III+型旋转粘度计, Brookfield 公司,

收稿日期: 2016-01-13; 修回日期: 2016-02-05

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所科技创新基金资助 (KJCX-201408)

作者简介: 刘慧慧 (1990-), 女, 硕士, 主要从事高聚物粘结炸药研究。e-mail: liuhuihui9088@caep.cn

通信联系人: 罗观 (1972-), 男, 研究员, 主要从事炸药配方和性能研究。e-mail: lg839@sohu.com

粘度测量范围为 1 ~ 100000 mPa · s。

2.2 样品制备与测试

样品制备：将 HMX/醇醛树脂基 CPBX 料浆中各组份按一定配比称量至烧杯中，加热搅拌均匀，待测。依据 HMX 大、中、小颗粒的配比对样品进行命名编号，如表 1。

表 1 样品编号

Table 1 Number of samples

sample name	(HMX-L/HMX-M/HMX-S)	sample name	(HMX-L/HMX-M/HMX-S)
S1	0/45 (HMX-M ₁) /40	S7	19/45 (HMX-M ₁) /21
S2	7/45 (HMX-M ₁) /33	S8	25/45 (HMX-M ₁) /15
S3	9/45 (HMX-M ₁) /31	S9	10/49 (HMX-M ₁) /26
S4	11/45 (HMX-M ₁) /29	S10	12/46 (HMX-M ₁) /27
S5	13/45 (HMX-M ₁) /27	S11	16/40 (HMX-M ₁) /29
S6	16/45 (HMX-M ₁) /24	S12	13/45 (HMX-M ₂) /27

测试方法：将样品池加热到设定的温度 70 °C，开动转子使其在空气中归零，然后将混合均匀的样品加入到样品池中。测试转速范围为 0 ~ 250 r · min⁻¹，从最低转速开始，逐渐增加转速，读取相应的粘度和扭矩数据。

数据处理方法：根据同轴圆筒测试的基本公式及测试原理计算剪切速率和剪切应力^[14]，采用幂律模型^[7,9,13]计算非牛顿指数，采用卡森模型^[15-16]计算料浆屈服值。

3 结果与讨论

3.1 大、小颗粒含量对料浆流变性能的影响

3.1.1 流体特性

样品 S1 ~ S8 (中颗粒含量相同) 的剪切应力随剪切速率的变化规律如图 1。由图 1 可知，随着剪切速率的不断增大，料浆的剪切应力均呈增加趋势。以样品 S8 为例，料浆的剪切应力首先随剪切速率的渐增呈增加趋势达到最高点 (上升曲线)，之后随着剪切速率的渐减而降低 (下降曲线)。上升和下降曲线不重合，形成滞后环，说明该料浆具有触变性，这一结果与文献 [9,17] 报道的结果一致。料浆的触变性是料浆内部结构受到破坏而不能及时恢复的一种效应，当最终对料浆停止作用后，料浆会以不同的时间恢复到原来松散的刚性结构。这种料浆的粘度不仅与剪切速率有关，还与剪切时间有关。因此在本实验过程中，每一个剪切速率下保持的时间一致。

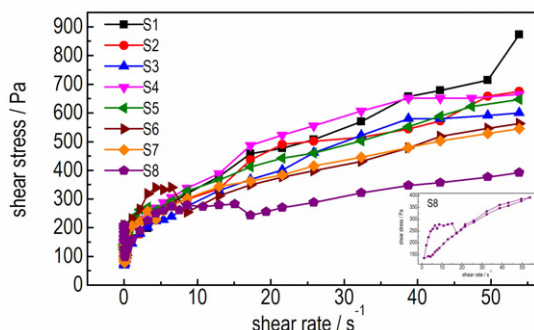


图 1 不同 HMX 级配样品 S1 ~ S8 的剪切应力随剪切速率的变化
Fig. 1 Change in shear stress with shear rate for samples S1-S8 with different HMX gradation

样品 S1 ~ S8 的物料粘度随剪切速率的变化规律如图 2。首先物料粘度是与剪切速率相关的，说明该体系属于非牛顿流体^[18]。另外，随着剪切速率的增加，料浆的粘度显著下降，随后趋近于水平，说明所考察的物料在该剪切速率范围内为假塑性流体。这一结果与文献 [9,13] 报道一致。另外 CPBX 炸药表现出剪切变稀现象，即为剪切变稀流体。这是因为有交联颗粒网络的存在^[18-19]，开始存在絮凝作用的料浆因受剪切作用而导致结构变化，随着剪切速率的增加，颗粒网络被破坏成小单元，料浆粘度呈降低趋势^[13]。当剪切速率增加到某一程度时，絮凝现象会完全消失，宏观表现为粘度不再随剪切速率的增加而变化。以样品 S8 为例，剪切速率从 0.02 s⁻¹ 增加至 1.08 s⁻¹，物料粘度从 7440 Pa · s 降低至 140 Pa · s，减小率达 98.12%；剪切速率增加至 19.39 s⁻¹，粘度降低至 12.49 Pa · s，减小率达 91.08%；当继续增加剪切速率至 53.85 s⁻¹，料浆粘度降低至 6.93 Pa · s，减小率仅为 44.52%，即低剪切速率对粘度的影响较大。剪切速率大于 20 s⁻¹ 时，料浆粘度随剪切速率变化不明显，料浆近乎完全屈服，趋近于牛顿流体的特征，这也是下文测量计算屈服值的依据。

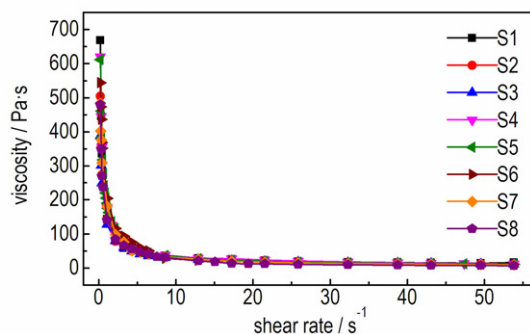


图 2 不同 HMX 级配样品 S1 ~ S8 的粘度随剪切速率的变化
Fig. 2 Change in viscosity with shear rate for samples S1-S8 with different HMX gradation

3.1.2 料浆的流动性能

由于实验考察的料浆为假塑性流体,因此固相组份为 HMX 的醇醛树脂基 CPBX 炸药可用幂律模型^[7,9,13]来描述其流变特性。

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

式中, η 为粘度, Pa·s; K 为拟合系数; γ 为剪切速率, s^{-1} ; n 为非牛顿指数。

不同 HMX 级配的醇醛树脂基炸药的幂律模型模拟结果列于表 2,此部分仅讨论样品 S1 ~ S8。所有样品的 n 值均处于 0 和 1 之间,表明该料浆体系属于剪切变稀流体^[9,13,18],也印证了前面所述结果。 n 值越大,物料的非牛顿流体特性越弱,宏观表现为物料的粘度随剪切速率的变化程度越大,随着剪切速率的增加,

越容易从非牛顿流体转变为牛顿流体,即物料受到外力屈服流动的恢复能力越强。由于在喷淋式浇注体系中,料浆受外力通过花板喷孔浇注进入模具,之后恢复静止状态并保证流平充满模具。因此需要物料表现出的 n 值尽量大,使得物料有较好的流动性能。将固相颗粒近似球形,计算不同样品大、小颗粒比表面积之比,并与物料的 n 值关联,如图 3 所示。当大颗粒含量增加,伴随小颗粒含量降低时, S_{large}/S_{small} 增大, n 值呈增大趋势,物料表现出更弱的非牛顿特性,因此流动性能越好。推断是因为小颗粒相对比例减少时,固相颗粒的总比表面积减小,用于包裹固相颗粒的粘结剂减少,而作为流动介质的粘结剂含量相对增大,物料粘度降低、流动性更好。

表 2 不同 HMX 级配的醇醛树脂基浇注炸药的幂律模型

Table 1 Power law model of aldol resin based casting explosive with different HMX gradation

sample	$\eta = K\gamma^{n-1}$	correlation index	sample	$\eta = K\gamma^{n-1}$	correlation index
S1	$K=164.53, n=0.1010$	0.9962	S7	$K=168.20, n=0.3146$	0.9964
S2	$K=151.74, n=0.2308$	0.9977	S8	$K=148.15, n=0.2409$	0.9992
S3	$K=136.63, n=0.3134$	0.9994	S9	$K=222.54, n=0.3014$	0.9968
S4	$K=187.51, n=0.2264$	0.9994	S10	$K=216.49, n=0.3066$	0.9981
S5	$K=198.43, n=0.2570$	0.9991	S11	$K=199.87, n=0.3386$	0.9975
S6	$K=194.89, n=0.3226$	0.9971	S12	$K=166.99, n=0.2784$	0.9997

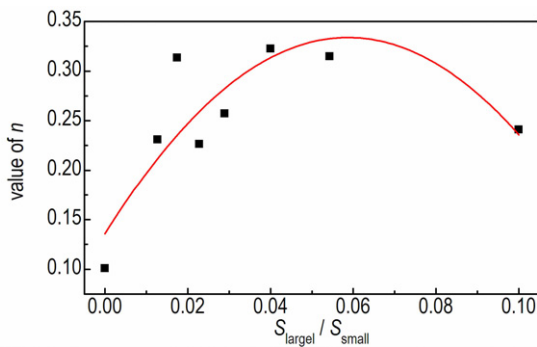


图 3 不同 HMX 级配样品的 n 值与 S_{large}/S_{small} 的关系

Fig. 3 The n value vs S_{large}/S_{small} relation for sample with different HMX gradation

低剪切速率 ($2.15 s^{-1}$) 和高剪切速率 ($53.85 s^{-1}$) 下,样品 S1 ~ S8 的粘度与小颗粒含量的关系如图 4 所示。由图 4 可知,不同剪切速率下粘度随小颗粒含量的变化趋势不同。在低剪切速率下,物料粘度随小颗粒含量的增加先增大后减小,小颗粒含量为 25% 左右达到最大值。相似结果在文献^[7]中也有描述。其原因是当小颗粒比例小于某一范围时,增加小颗粒含量,

无疑增加了固相颗粒的总比表面积,粘结剂更多的用于包裹颗粒,导致流动介质减少、粘度增大。而小颗粒过多会提高固相间的内摩擦力,导致物料粘度增大、流动性变差。而当小颗粒含量在某一合适范围时,可用滚级配理论^[20]解释,小颗粒有相当一部分在大颗粒表面及间隙之间,充当流动介质连接大颗粒与粘结剂,颗粒的滑动状态变成滚动状态,摩擦阻力减小。另外分布在大颗粒之间的流动介质被释放,物料粘度

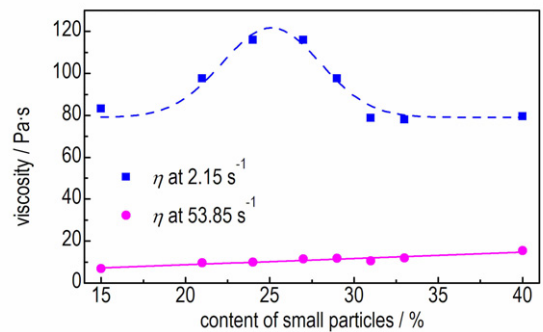


图 4 物料粘度与小颗粒含量的关系

Fig. 4 Relations of the viscosity of material and content of small particles

降低、流动性提高^[21]。在高剪切速率下,物料粘度与小颗粒含量呈线性关系。这是因为高剪切速率下大颗粒的惯性更大而较小颗粒更易被甩离测试搅拌子,所测结果受小颗粒影响更大。因此,小颗粒增多,粘度增大。在实际浇注工艺过程中,料浆整体处于低剪切速率,需要合理调节大、小颗粒的比例,使得物料的非牛顿指数最大,粘度最低,从而保证料浆具有较好的流动性。

3.1.3 料浆的流平性能

料浆内部存在的多种相互作用形成临时性的网络结构^[10],使得料浆具有一定的结构强度而阻止其流动。只有当外界作用力超过该网络结构强度时,结构被破坏,料浆屈服并开始流动。使料浆由静止向流动行为转变所需的临界力为料浆屈服值。屈服值常用来表征料浆流平性能^[10,13,22],其大小表明料浆的状态由静止到流动的难易程度即流平性能的好坏。计算屈服值的常用方法是将流动曲线拟合,然后外推剪切速率等于零时的剪切应力作为屈服值,如卡森模型^[15-16]。卡森模型是剪切速率在 $1 \sim 20 \text{ s}^{-1}$ 范围内的剪切应力与剪切速率的关系,如下:

$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + c\dot{\gamma}^{1/2} \quad (2)$$

式中, τ_y 为屈服值, Pa; c 为拟合系数。

表 3 样品 S1 ~ S8 的卡森模型结果

Table 3 Results of samples S1-S8 obtained by Casson model

sample	slope (c)	yield value τ_y / Pa	correlation index
S1	2.7141	94.65	0.9962
S2	2.6090	96.27	0.9977
S3	2.1903	101.32	0.9994
S4	2.4085	133.01	0.9994
S5	1.7017	169.96	0.9991
S6	1.6347	159.78	0.9955
S7	1.5249	161.32	0.9964
S8	1.1026	152.49	0.9978

样品 S1 ~ S8 的卡森模型拟合的结果列于表 3。分析表 3 可知,当中颗粒含量不变时,屈服值随大颗粒含量的增大、小颗粒含量的减小而逐渐增大。在大颗粒含量为 13% (S5) 时,屈服值达到最大 (169.96 Pa)。继续提高大颗粒含量至 19% (S7) 时,屈服值基本保持不变。料浆的屈服值是对应其在低剪切速率和低剪切应力下的流变特性,反映料浆在流平过程中的速率。屈服值越低,料浆在振动作用下流平并形成整体就越容易。

根据滚动级配理论^[20],对于非单一直径、颗粒球形度偏离大的体系的流动过程,大颗粒因其体积和形貌等因素,转动惯量比小颗粒大的多,主要以滑动状态产生位移,对应的摩擦阻力较大,而小颗粒通常球形度较高且具有填孔效应,其运动状态主要以滚动为主,摩擦阻力较前者要小。因此,大颗粒越多,使物料流动需要的剪切应力越大,屈服值越大。考虑屈服值的影响,在配方设计时,应当适当减少大颗粒含量、增加小颗粒含量进行颗粒级配,从而获得屈服值低的料浆。

粘度和屈服值随小颗粒含量的变化规律如图 5 所示。由图 5 可知,在颗粒级配时,考虑物料粘度,小颗粒的含量应低于或高于 25%; 考虑 n 值,小颗粒含量应在 25% 左右; 而考虑屈服值,小颗粒含量应越高越好。因此要获得低粘度、高 n 值和低屈服值的料浆,需要通过颗粒级配的调整使得各参数保持在合适的折中范围内,从而获得流变性能较好的物料。从以上讨论结果发现,中颗粒保持不变为 45% 的情况下,小颗粒的含量在 25% ~ 30% 内物料流变性较好,可保证浇注过程的顺利进行。

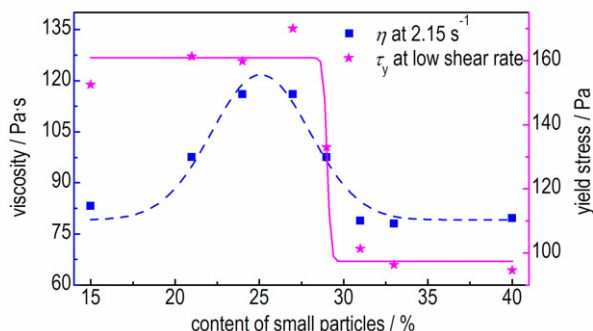


图 5 小颗粒含量对粘度和屈服值的影响

Fig. 5 Effect of the content of small particles on viscosity and yield value

3.2 大、中、小颗粒含量对料浆流变性能的影响

3.2.1 流体特性

该部分实验同时考察了大、中、小颗粒对料浆流变性能的影响 (S9 ~ S11), 其剪切应力随剪切速率的变化规律如图 6。由图 6 可见,随着剪切速率的不断增大,料浆的剪切应力呈增加趋势。另外,从图 7 所示的粘度随剪切速率的变化规律发现,随着剪切速率不断增加,料浆的粘度开始呈指数降低,剪切速率大于 20 s^{-1} 时,粘度曲线趋近于水平,此时表现出牛顿流体的特征。这说明所考察的含 HMX 的醇醛树脂基 CPBX 炸药为假塑性流体。

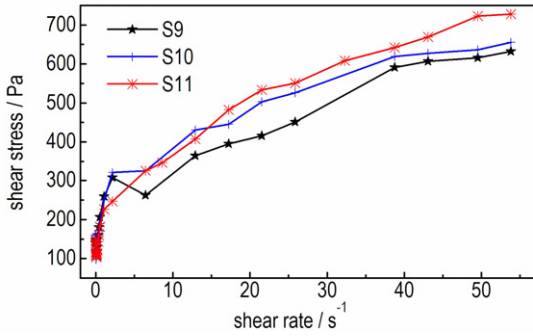


图 6 不同大、中、小颗粒配比样品 S9 ~ S11 的剪切应力随剪切速率的变化

Fig. 6 Change in shear stress with shear rate for samples S9-S11 with different gradation ratio of large, middle and small particles

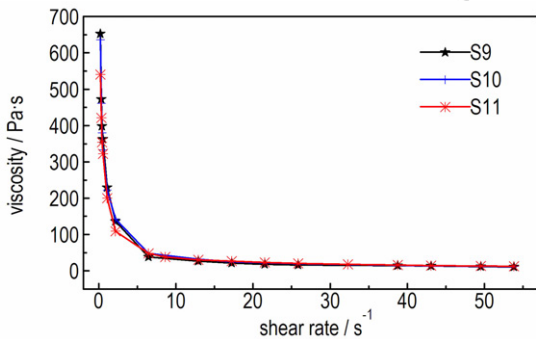


图 7 不同大、中、小颗粒配比样品 S9 ~ S11 的粘度随剪切速率的变化

Fig. 7 Change in viscosity with shear rate for samples S9-S11 with different gradation ratio of large, middle and small particles

3.2.2 料浆的流动性能

从拟合的相关系数可以看出,幂律模型同样可用于描述 S9 ~ S11 的流变性能,结果列于表 2。通过非牛顿指数 n 值分析同时改变大、中、小颗粒含量对物料流动性能的影响是一个复杂的过程。这是因为此时在体系中颗粒的分布有大幅度的改变。表 2 中数据显示,随着中颗粒含量的不断减少、大颗粒和小颗粒含量的不断增加,非牛顿指数 n 值没有表现出明显的规律。低剪切速率(2.15 s^{-1})和高剪切速率(53.85 s^{-1})下,物料粘度分别与大、中、小颗粒含量的关系如图 8。从图 8 可见,高剪切速率下,粘度与中颗粒含量呈负相关规律,与大颗粒、小颗粒均呈正相关规律;低剪切速率下,粘度与中颗粒含量呈正相关规律,与大颗粒、小颗粒均呈负相关规律。分析原因是由于小颗粒的比表面积较大,包裹需要的粘结剂较多,从而导致小颗粒含量对粘度的影响比大颗粒大。当大、小颗粒含量呈相同变化趋势时,物料粘度与小颗粒含量相关性更大。中颗粒与粘

度的关系与大颗粒含量与粘度的关系一致,即中颗粒担当大颗粒的角色。这验证了前面所述的结论,在小颗粒含量大于 25% 时,低剪切速率下,物料粘度与小颗粒含量负相关;高剪切速率下,物料粘度与小颗粒含量呈正相关。

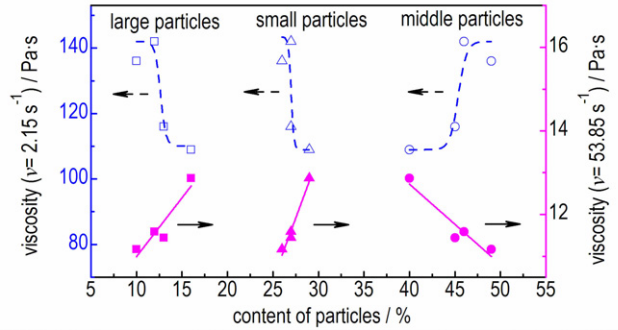


图 8 剪切速率为 2.15 s^{-1} 、 53.85 s^{-1} 时物料粘度与不同颗粒含量的关系

Fig. 8 The relations of viscosity of material vs content of different particles at shear rate of 2.15 s^{-1} and 53.85 s^{-1}

3.2.3 料浆的流平性能

同样使用卡森模型将样品 S9 ~ S11 的剪切应力与剪切速率进行关联,拟合并计算屈服值,结果列于表 4。当减少中颗粒含量且增加大、小颗粒含量时,屈服值降低。大颗粒含量与屈服值的关系与前面所述的大颗粒含量增加会使得屈服值提高的结论呈相反的规律。分析原因是在此部分的中颗粒含量也在变化,并且小颗粒含量对屈服值的影响比大颗粒更显著。另外,中颗粒含量与屈服值的关联度更大,中颗粒含量从 49% (S9) 减少到 40% (S11),屈服值也逐渐从 220.36 Pa 降低至 154.56 Pa,与中颗粒含量呈现明显正相关规律。因此,在进行配方设计调节物料流平性时,可以适当降低中颗粒的含量以获得屈服值低的料浆。

表 4 样品 S9 ~ S11 的卡森模型结果

sample	slope (c)	yield value τ_y / Pa	correlation index
S9	1.1975	220.36	0.9968
S10	1.8310	190.02	0.9981
S11	2.2422	154.56	0.9975

3.3 固相颗粒的粒径分布对料浆流变性能的影响

由于配方中 HMX 中颗粒的粒径分布范围广、批次间形貌差异大,并且也是固相中比例最多的,因此具有代表性。基于样品 S5,更换中颗粒,考察其粒径分

布对物料流变性的影响。从图 9 和图 10 中的物料剪切应力及粘度与剪切速率的关系可知, S12 同样表现出非牛顿流体特征, 为假塑性流体。

使用幂律模型将 S12 的粘度与剪切速率关联, 结果列于表 2。比较 S5 和 S12, 非牛顿指数由 0.2570 增大到 0.2784, 物料粘度(剪切速率 2.15 s^{-1}) 由 $116 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 减小到 $96 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。分析两种中颗粒的粒径分布, 如表 5, HMX-M₁ 颗粒分布较宽, HMX-M₂ 的颗粒

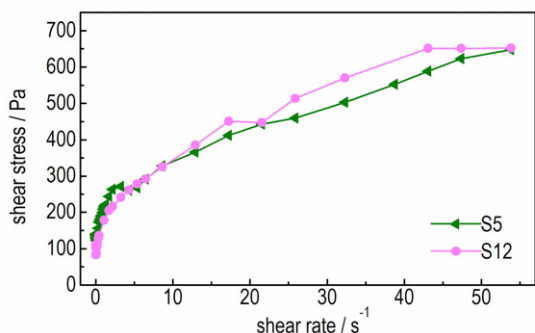


图 9 不同中颗粒粒径分布样品 S5 和 S12 的剪切应力随剪切速率的变化

Fig. 9 Change in shear stress with shear rate for samples S5 and S12 with different size distribution of middle particles

表 5 中颗粒 HMX-M₁ 和 HMX-M₂ 的粒径分布

Table 5 The size distribution of HMX-M₁ and HMX-M₂ with middle particles

middle particles	average particle size/ μm	mass fraction/%				
		$>300 \mu\text{m}$	$300 \sim 150 \mu\text{m}$	$150 \sim 75 \mu\text{m}$	$75 \sim 45 \mu\text{m}$	$<45 \mu\text{m}$
HMX-M ₁	180	11.6	42.2	30.7	7.8	7.7
HMX-M ₂	150	7.4	41.4	34.5	10	6.7

4 结 论

通过调节 HMX 级配以及粒径分布研究醇醛树脂为基的 CPBX 炸药的流变性能, 结果表明, 醇醛树脂基 CPBX 炸药是具有触变性的假塑性流体, 且 HMX 配比和粒径分布极大地影响着物料的流变性能。中颗粒含量为 45% 时, 小颗粒含量在 25% ~ 30% 范围内物料流变性较好。非牛顿指数与小颗粒含量负相关。低剪切速率 ($<20 \text{ s}^{-1}$) 对物料粘度的影响大, 且物料粘度随小颗粒含量增加存在一个极大值。高剪切速率 ($>20 \text{ s}^{-1}$) 时, 物料趋近牛顿流体, 其粘度与小颗粒含量呈正线性相关。屈服值与小颗粒含量呈负相关, 中颗粒含量对屈服值的影响最显著。

参考文献:

[1] 唐明峰, 李明, 蓝林钢. 浇注 PBX 力学性能的研究进展[J]. 含能

分布更集中。HMX-M₂ 中尺寸小的颗粒比例较 HMX-M₁ 少, 从而 S12 中小颗粒总量比例少, n 值较大、粘度较小。因此 S12 的流动性能更好, 这与实际观察结果一致。使用卡森模型将 S12 的剪切应力与剪切速率关联发现, 当使用 HMX-M₂ 中颗粒时, 屈服值由 169.96 Pa 降低至 129.35 Pa 。原因是由 HMX-M₁ 更换为 HMX-M₂ 时, 尺寸大的颗粒减少得多, 同时尺寸小的颗粒减少得少, 从而平均粒径减小, 屈服值降低。

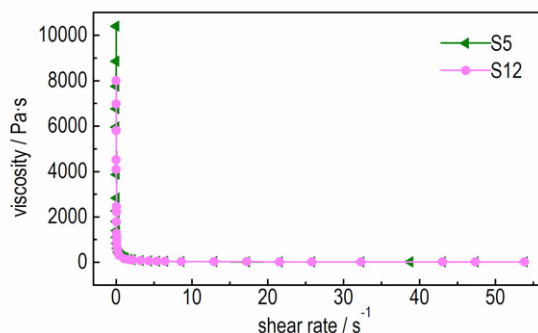


图 10 不同中颗粒粒径分布样品 S5 和 S12 的粘度随剪切速率的变化

Fig. 10 Change in viscosity with shear rate for samples S5 and S12 with different size distribution of middle particles

材料, 2013, 21(6): 812-817.

TANG Ming-feng, LI Ming, LAN Lin-gang. Review on the mechanical properties of cast PBXs[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 812-817.

[2] 徐庆兰. 高聚物粘结炸药包覆过程及粘结机理的初步探讨[J]. 含能材料, 1993, 1(2): 1-5.

XU Qing-lan. Adhesion and its mechanism of polymer bonded explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(2): 1-5.

[3] 罗观, 殷明, 郑保辉, 等. 高格尼能钝感浇注 PBX 设计及性能[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 487-492.

LUO Guan, YIN Ming, ZHENG Bao-hui, et al. Design and performance of an insensitive cast PBX with high gurney energy[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 487-492.

[4] Lee J S, Hsu C K. Thermal properties and shelf life of HMX - HTPB based plastic-bonded explosives[J]. *Thermochemica Acta*, 2002, 392: 153-156.

[5] 罗观, 黄辉, 张明, 等. 可浇注固化 PBX 类含铝炸药低易损性研究[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 20-22.

LUO Guan, HUANG Hui, ZHANG Ming, et al. Study on low

- vulnerability of cast-cured PBX aluminized explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 20-22.
- [6] Agrawal J P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 316-328.
- [7] 卫彦菊, 王晶禹, 安崇伟, 等. 粒度级配对 CL-20 基浇注传爆药流变性能的影响 [J]. *火工品*, 2014, (4): 33-37.
WEI Yan-jü, WANG Jing-yu, AN Chong-wei, et al. Effects of particle size gradation on the rheological properties of CL-20 base casting booster [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2014, (4): 33-37.
- [8] 卫彦菊, 王晶禹, 安崇伟, 等. GAP/CL-20 基混合炸药药浆的流变性 [J]. *含能材料*, 2015, 23(11): 1124-1129.
WEI Yan-jü, WANG Jing-yu, AN Chong-wei, et al. Rheological behavior of GAP/CL-20 based composite explosives slurry. *Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(11): 1124-1129.
- [9] 唐汉祥. 推进剂料浆流变特性研究 [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] 唐汉祥, 刘秀兰, 吴倩. 推进剂料浆流平性研究 [J]. *推进技术*, 2000, 21(3): 79-82.
TANG Han-xiang, LIU Xiu-lan, WU Qian. Leveling properties of the composite solid propellants slurry [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(3): 79-82.
- [11] 李海兴, 王晶禹, 安崇伟. 表面活性剂对 CL-20 基浇注传爆药流变性能的影响 [J]. *火工品*, 2013(6): 27-31.
LI Hai-xing, WANG Jing-yu, AN Chong-wei. Effects of surface-active agents on the rheological properties of CL-20 based on casting booster [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2013(6): 27-31.
- [12] 谢斌, 鲁洪, 王云, 等. 卵磷脂对 HTPB-苯乙烯溶液流变特性的影响 [J]. *含能材料*, 2015, 23(8): 760-765.
XIE Xiao, LU Hong, WANG Yun, et al. Effect of phosphatidylcholine on the rheological properties of HTPB-styrene solution [J]. *Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 760-765.
- [13] Li H X, Wang J Y, An C W. Study on the rheological properties of CL-20/HTPB casting explosives [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11(2): 237-255.
- [14] Mitschka P. Simple conversion of Brookfield R. V. T. readings into viscosity functions [J]. *Rheologica Acta*, 1982, 21: 207-209.
- [15] Dash R K, Mehta K N, Jayaraman G. Casson fluid flow in a pipe filled with a homogeneous porous medium [J]. *International Journal of Engineering Science*, 1996, 34(10): 1145-1156.
- [16] Keentok M. The measurement of the yield stress of liquids [J]. *Rheologica Acta*, 1982, 21(3): 325-332.
- [17] 胡圣飞, 李慧, 胡伟, 等. 触变性研究进展及应用综述 [J]. *湖北工业大学学报*, 2012, 27(2): 57-60.
HU Sheng-fei, LI Hui, HU Wei, et al. Progress and application of thixotropy [J]. *Journal of Hubei University of Technology*, 2012, 27(2): 57-60.
- [18] Ulrich Teipel, 欧育湘(译). *含能材料* [M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 372-439.
Teipel U, Ou Y X (translate). *Energetic Materials* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009: 372-439.
- [19] Chang J C, Lange F F, Pearson D S. Viscosity and yield stress of alumina slurries containing large concentrations of electrolyte [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(1): 19-26.
- [20] 肖扬华. 颗粒级配优化研究-滚动级配法 [J]. *推进技术*, 1993, (4): 60-67, 54.
XIAO Yang-hua. Optimization study on grading composition-method of grading composition with rolling particles [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1993, (4): 60-67, 54.
- [21] 丁钰, 陈瑞峰, 黄勇, 等. 颗粒级配法制备高固相含量低薪度氧化铝料浆 [J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(S1): 58-62.
DING Yu, CHEN Rui-feng, HUANG Yong, et al. Preparation of alumina slurries with viscous and high solid loading by different particle size mixing method [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 36(S1): 58-62.
- [22] Liu D M. Rheology of aqueous suspensions containing highly concentrated nano-sized zirconia powders [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17(22): 1883-1885.

Effects of HMX Gradation on the Rheological Properties of the Aldol Based Polymer Bonded Explosive

LIU Hui-hui, ZHENG Shen-sheng, GUAN Li-feng, SHI Yuan-tong, CAI Jia-lin, LUO Guan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: To explore the effect of HMX gradation on the rheological properties of the aldol based polymer bonded explosive, the material state under different HMX particle gradation ratio was investigated by power law model and Casson model. The results show that the material is a pseudoplastic fluid with thixotropy. The non-Newtonian index (n value) is negatively correlated with the content of small particles. The viscosity of the material has the maximum value at low shear rate of 2.15 s^{-1} and positive linear relationship at high shear rate of 53.85 s^{-1} with the small particles content. The yield value of the material is negatively correlated with the content of small particles. Moreover, the content of the middle particles has the greatest effect on the yield value. Considering that the material with higher n value, lower viscosity and lower yield value has the better rheological properties.

Key words: rheology; polymer bonded explosive; rheological properties; gradation; yield value

CLC number: TJ55; O373

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.010