

硝化棉包覆催化剂球形药的制备工艺研究

单文刚 孙铁刚 张国东 刘小刚 雷良芳

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 介绍了悬浮法制备硝化棉包覆催化剂球形药的工艺方法, 讨论了工艺过程中硝化棉溶解时间、质量分数、水和醋酸乙酯两相体积比以及球化釜转速对球形药假密度、中位粒径的影响。

关键词 球形药 溶解 分散 假密度 粒度

引言

硝化棉(NC)球形药是浇注双基推进剂(DB)及改性双基推进剂(CMDB)的重要材料之一, 其性能的优劣直接影响推进剂的工艺性能并最终影响推进剂的力学性能和燃烧性能。自1929年Olsen^[1]提出硝化棉球形药的制造原理以来, 各国研究者先后就其制造方法、工艺参数及球形药的其它性能进行了大量研究。某些国家已有标准的硝化棉球形药出售^[1,2]。硝化棉球形药按组成为单基球形药、双基球形药及包覆球形药(包覆HMX、RDX、Al粉、催化剂等)。球形药的假密度及粒度分布是其性能优劣的直接量度, 而其中假密度是球形药致密性、圆球化程度及粒度分布等多项指标的综合量度。我国自六、七十年代开始, 随着推进剂浇注工艺研究的需要, 对单基球形药、双基球形药等相继进行了详细研究^[3,4], 但对硝化棉包覆催化剂球形药的制造及其影响因素的研究却报道极少。与普通单基球形药制备相比, 硝化棉包覆催化剂球形药制备时, 由于催化剂的加入导致硝化棉溶液粘度变化及两相分散过程中液滴分散与传质过程的复杂化, 同时伴有催化剂在水中的溶损发生, 这些最终将对球形药的假密度和粒度产生直接影响。

本文探讨了硝化棉包覆催化剂球形药制备过程中溶胶相硝化棉质量分数、硝化棉溶解时间、水相与溶剂相体积比、球化釜转速等因素对球形药假密度(ρ_b)及粒度中位径(D_{50})的影响。

2 实验

2.1 实验方法

根据Olsen^[1]提出的硝化棉球形药制备原理, 将硝化棉在合适的溶剂中溶解成溶胶相, 再在与之不互溶的水相中借助外力的搅拌分散形成球形颗粒, 经表面处理、稳定、脱水等制得硝化棉球形药。

按分散过程及溶解过程的差异, 球形药制备可分为内溶法和悬浮法两种, 因球形药使

用上的差异,两法各有优劣。对于硝化棉包覆催化剂球形药,资料[5]报道了两法的优劣,其结果以悬浮法为佳。本研究采用悬浮法制备硝化棉包覆催化剂球形药,具体工艺路线如下:

硝化棉、催化剂、溶剂加热分散溶解→加水分散→形成两相悬浮体系→加表面活性剂→形成稳定两相悬浮体系→脱水、驱溶、洗涤、干燥→成品。

2.2 材料

3[#] NC(12.0% N)、醋酸乙酯(RAC)、骨胶、无水硫酸钠、催化剂(CT)、自来水。

2.3 设备仪器

25L 碟形底球化釜,转速调节范围 0~800r/min;假密度测定仪;激光粒度分析仪。

3 结果分析

3.1 溶胶相中 NC 质量分数 w_{NC} 对球形药的影响

从图 1 可见,随着溶胶相 NC 质量分数 w_{NC} 的增加,球形药 ρ_b 及粒度中位径 D_{50} 呈增大趋势。NC 的溶解过程与一般高聚物的溶解相似,即首先是溶剂对硝化棉非晶区的渗透与膨润直至溶解。溶胶相中 NC 质量分数增大,导致大分子间或链段间的相对移动困难,使溶液的粘度增大^[4],因而分散成球过程中分散困难,分散液滴体积较大,且液滴内 NC 含量较高,致使 D_{50} 增大,另一方面分散液滴的粒度分布较宽,使球形药粒间空穴体积降低,以致 ρ_b 亦增大。

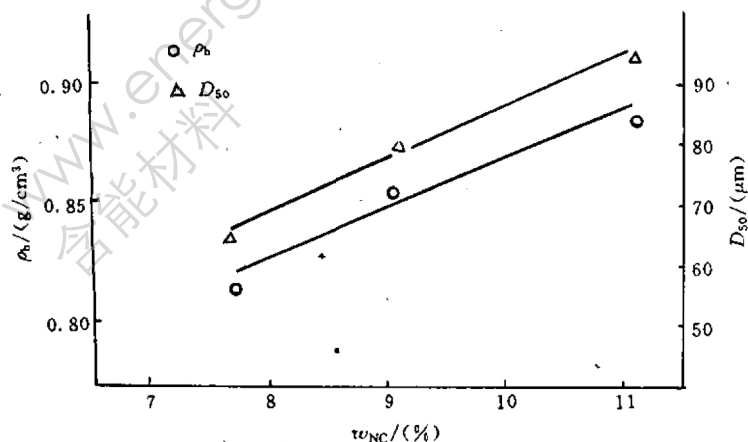


图 1 溶胶相硝化棉质量分数对球形药 ρ_b 和 D_{50} 的影响

Fig. 1 Effect of solved NC mass fraction on ρ_b and D_{50} of ball propellant

3.2 硝化棉溶解时间的影响

从图 2 可见,当 NC 溶解时间在 20~30min 时,球形药的 ρ_b 及 D_{50} 变化不大,而当溶解时间增至 40min 时,球形药的 ρ_b 及 D_{50} 增幅较高。溶解时间的延长使 NC 的溶解更充分、更完全,NC 分子及链段在溶剂中伸展更充分。因而在球形药制备后期驱溶、脱水过程中,NC 的收缩更为致密,甚至可能导致局部结晶区的出现,故 ρ_b 增大。

3.3 两相体积比 $R_{H_2O/RAC}$ 的影响

从图 3 可见, 随 $R_{H_2O/RAC}$ 增大, 球形药 D_{50} 减小, 而球形药粒度大小与分散过程中液滴的分散粒径密切相关。按 Shinnar^[6] 等人对两相分散体系的研究, 分散液滴的平均粒径 (d_{sm}) 与液滴间粘附能 $A_{(s)}$ 存在下列关系:

$$\frac{d_{sm}}{d} = C' \left(\frac{d^3 N^2 \rho}{\sigma} \right)^{-0.375} \left(\frac{A_{(s)}}{\sigma d} \right)^{0.375}$$

式中: σ 为分散相表面张力; ρ 为分散相密度; $A_{(s)}$ 则表示距离为 s 的两个单位直径的液滴之间的粘附能; C' 、 N 为与设备有关的参数及系数。在本系统中可变换为:

$$d_{sm} \propto A_{(s)}^k \quad (k > 0, \text{ 为实验相关系数})$$

该式表明, 液滴粒径随液滴间粘附能的增大而增大, 从而使球形药粒度增大。当 $R_{H_2O/RAC}$ 增大时, $A_{(s)}$ 减小, 故球形药 D_{50} 减小。

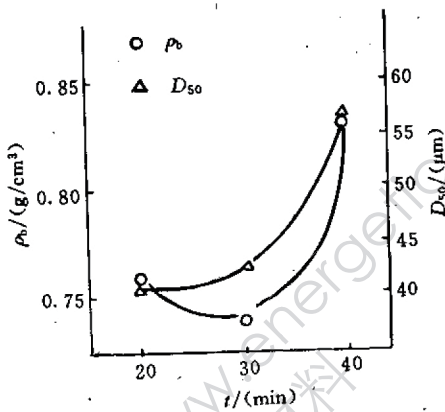


图 2 硝化棉溶解时间对球形药 ρ_b 和 D_{50} 的影响
Fig. 2 Effect of NC dissolving time on ρ_b and D_{50} of ball propellant

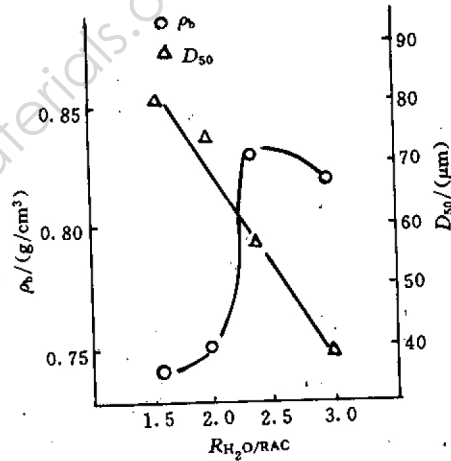


图 3 水相与溶剂相体积比 $R_{H_2O/RAC}$ 对球形药 ρ_b 、 D_{50} 的影响
Fig. 3 Effect of $R_{H_2O/RAC}$ on ρ_b and D_{50} of ball propellant

从图 3 可见, ρ_b 随 $R_{H_2O/RAC}$ 的增大而出现一极大值。当 $R_{H_2O/RAC} \leq 2.4$ 时, 随 $R_{H_2O/RAC}$ 增大, 分散相液滴粒径变小, 粒度分布变宽, 从而使球形药粒间空穴体积减小, 故 ρ_b 增大; 当 $R_{H_2O/RAC} > 2.4$ 时, 随 $R_{H_2O/RAC}$ 的增大, 因液滴表面张力与外部搅拌间的平衡作用, 最小液滴的粒径并未减小, 液滴存在极限尺寸^[7], 使球形药粒间空穴体积的进一步减小受限。故 ρ_b 随 $R_{H_2O/RAC}$ 的增大有一极大值出现。

3.4 球化釜转速的影响

从图 4 可见, 当球化釜转速 (n) 在 500~800r/min 内变化时, 球形药 ρ_b 略有增加而 D_{50} 减小, 比表面 S_w 增大。Taylor^[7] 在对两相分散过程分析后认为, 搅拌速度 N 的增加, 仅使中等粒度的液滴破碎而粒径减小, 而最小液滴并没有减小, 即液滴存在极限尺寸, 虽然

本系统中球形药 D_{50} 降低, 而 S_w 的增大并不十分剧烈。

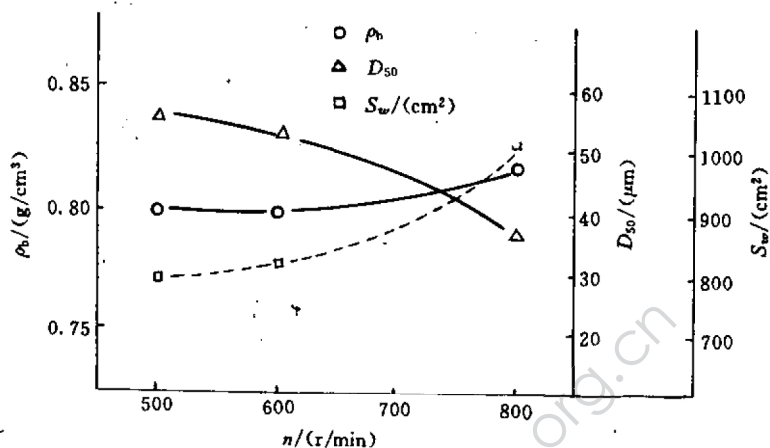


图4 搅拌速度对球形药 ρ_b 、 D_{50} 的影响

Fig. 4 Effect of stirring rate on ρ_b and D_{50} of ball propellant

4 结论

硝化棉包覆催化剂球形药的制备过程是一个极为复杂的过程, 涉及高聚物溶解、两相分散、表面处理等方面的内容, 在本研究中发现:

- 1) 随着溶胶相 W_{NC} 的增长, 球形药 ρ_b 及 D_{50} 均增大;
- 2) 硝化棉溶解时间增长, 对提高 ρ_b 及 D_{50} 有利;
- 3) 两相体积比 $R_{H_2O/RAC}$ 增大, 球形药 D_{50} 减小;
- 4) 球化釜转速增大, ρ_b 略有增加, 而 D_{50} 减小。

有关溶解过程, 分散过程等方面的内容, 拟从建立数学模型及球化釜内层流区、湍流区传递过程等方面进一步深入研究, 为球形药质量指标控制及粒度分布提供理论依据。

参加该项工作的还有蔚红建、陈雪莉、张双建同志, 在此一并致谢!

参 考 文 献

- 1 Olsen F. USP2 206 916, 1936.
- 2 Camp A T. Nitrocellulose Plastisol Propellants Manufacture, Hazards, and Testing. ACS, 88, 1969.
- 3 王阴东. 球状药工艺研究: [学位论文]. 南京: 华东工学院, 1962.
- 4 张柏生. 硝化棉单基球状药制备规律的探讨. 私人通讯, 1964.
- 5 雷良芳. CMDB 推进剂中催化剂对燃烧性能影响的研究. 火炸药, 1984(4): 1~6
- 6 Shinnar R, Church J E. Ind. Chem., 1960(52): 253
- 7 Taylor G I. Proc. Roy. Soc., 1934, A146, 501.

PREPARATION OF NITROCELLULOSE BALL PROPELLANT CONTAINING COMBUSTION CATALYST

Shan Wengang Sun Tiegang Zhang Guodong
Liu Xiaogang Lei Liangfang

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

ABSTRACT The dispersion procedure of preparing nitrocellulose ball propellant containing combustion catalyst was described and effects of concentration of nitrocellulose (NC), dissolving time, volume ratio of water/solvent ($R_{H_2O/RAC}$) and stirring rate on properties of final products were investigated. The results show that the pseudodensity (ρ_b) and medium diameter (D_{50}) increase with the solution concentration and dissolving time of NC. The increase of $R_{H_2O/RAC}$ and stirring rate led to increase of ρ_b and decrease of D_{50} .

KEYWORDS ball propellant, dispersion, pseudodensity.



作者简介 单文刚 (Shan Wengang), 四川珙县人, 1963 年 11 月生, 1985 年毕业于北京理工大学高分子材料专业, 同年考入西安近代化学研究所攻读含能材料专业硕士学位, 毕业后留该所从事固体推进剂研究, 曾多次担任国家部委重点项目负责人, 先后在国内外发表论文 20 余篇。