

文章编号: 1006-9941(2015)11-1124-06

GAP/CL-20 基混合炸药药浆的流变性

卫彦菊, 王晶禹, 安崇伟, 李鹤群

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 采用粘度测试技术研究了聚叠氮缩水甘油醚(GAP)/六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)基混合炸药药浆的流变特性、挤注工艺温度和固化过程中温度与粘度的关系。用X射线衍射仪测试工艺温度对其混合炸药中CL-20的晶型的影响。结果表明,混合炸药药浆为假塑性流体,80℃为最佳挤注工艺温度,固化后混合炸药中的CL-20仍为 ϵ 晶型。根据药浆的化学反应流变特性,在恒温条件下采用双阿伦尼乌斯方程建立的粘度模型为 $\eta_t = 447.5329 \exp(25.20883/T) \exp[0.02922 \exp(7.18748/T)t]$ 。在20,40,60,80℃时,该模型的理论预测粘度与实验结果吻合良好。

关键词: 聚叠氮缩水甘油醚(GAP); 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 混合炸药药浆; 固化反应特性; 流变特性; 粘度模型

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.017

1 引言

热固性叠氮类聚合物能量密度高、感度低^[1-2],是一种性能优良的液体含能组分^[3]。其可与固化剂反应形成立体网络,具有优良的力学性能,可作为一种理想的含能粘结剂,避免了过去挤注炸药中含有大量不带反应基团的含能增塑剂产生的渗出和迁移,从而提高了挤注炸药的力学性能^[4]。在提高其力学性能的同时,热固性叠氮类聚合物对挤注炸药装药工艺会产生一定的影响。通常影响挤注工艺的因素主要有药浆的粘度、流平性与流动性等。唐汉祥^[5]等对推进剂药浆的流平性进行了研究,结果表明药浆的实测屈服值可作为推进剂药浆流平性判据参数。严伍启^[6]等对固体推进剂流动性的表征方法进行了探讨,得出可用药浆的屈服应力、屈服恢复、适用期3个参数分别表征药浆的可浇铸性、流平性和适用期的优劣。粘度是挤注工艺的重要参数之一。对于热固性聚合物,化学反应引起的粘度变化通常称为化学粘度^[7],而材料的流变性能是化学粘度的一个重要研究方向^[8]。时间、剪

切速率、温度、剪切力、化学配方等因素都对热固性聚合物的流变性有影响。A K Mahanta^[9-10]研究了温度和适用期的固化速率对端羟基聚丁二烯(HTPB)基推进剂粘度的影响,认为温度升高会加快药浆的固化速率,引起粘度增大。王晶禹^[11]等研究了增塑剂对HTPB/六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)药浆流变性的影响,发现在药浆中加入增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)可降低粘度。李海兴^[12]发现加入表面活性剂可降低HTPB/CL-20药浆粘度,其中Span-80(司班80)降粘效果最为明显。李倩^[13]等人用Materials Studio模拟计算了叠氮粘合剂与硝酸酯的溶度参数,为叠氮粘合剂在固体推进剂中的应用提供参考。李晓峰^[14]等研究了聚叠氮缩水甘油醚(GAP)与炔丙基三嗪TPC的固化反应,计算出GAP/TPC体系的动力学参数,并建立了该体系的固化动力学方程。但有关GAP/CL-20混合炸药在固化过程中粘度的预测研究尚未见公开报道。目前描述热固性聚合物体系流变行为的模型主要有:经验模型^[15-17]、凝胶点模型^[18]以及概率模型^[19]等。其中经验模型已被很多研究人员采用。最常用的经验模型是双阿伦尼乌斯(Dual Arrhenius)模型^[20]。使用此模型可对混合炸药固化过程中的粘度进行预测,从而决定挤注工艺中压力的大小及加压时机,最终为工艺参数的优化提供理论依据。

本研究以CL-20为主体炸药,GAP为粘结剂,TDI为固化剂,采用粘度测试的方法^[21],研究了GAP/CL-20基混合炸药药浆的最佳挤注工艺温度和药浆的

收稿日期: 2015-04-27; 修回日期: 2015-06-28

基金项目: 火工品安全性可靠性技术国防科技重点实验室基金(9140C370203130C37137)

作者简介: 卫彦菊(1978-),女,博士研究生,主要从事新型火工药剂技术研究。e-mail: wyjrw@163.com

通信联系人: 王晶禹(1967-),男,教授,博士生导师。

e-mail: wnuc12@163.com

固化反应特征、流变特性、粘度与温度及时间的关系。通过工艺温度的确定分析了该工艺条件对 GAP/CL-20 基混合炸药药浆中 ϵ -CL-20 晶型的影响。采用双阿伦尼乌斯模型建立了 GAP/CL-20 基混合炸药药浆的粘度模型,并对不同温度下的药浆粘度进行了预测,为确立该固化体系合理挤注工艺提供依据。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

CL-20 (ϵ 型),兵器工业总公司 375 厂; GAP, $M_n=3380$,羟值 $0.646 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,中国航天四院四十二所;三羟甲基丙烷(TMP),国药集团化学试剂有限公司,分析纯;三乙酸甘油酯,上海抚生实业有限公司,分析纯;甲苯二异氰酸酯(TDI-80/20),天津登科化学试剂有限公司,分析纯;二月桂酸二丁基锡(T-12),北京化工厂,分析纯。

R/S CPS 流变仪,美国博勒飞公司;NH-5 型捏合机,如皋市冠辰机械制造有限公司;DX-2700 X 射线衍射仪,丹东浩元有限公司。

2.2 实验过程

2.2.1 混合炸药药浆的制备

在前期研究的基础上^[22],综合性能最优的 GAP/CL-20 基混合炸药配方(质量分数)如下:主体炸药 CL-20 为 82%,GAP 为 14%,TDI 为 1.5%,其他助剂为 2.5%。其中 CL-20 粒径分别约为 $140 \mu\text{m}$ 和 $20 \mu\text{m}$,质量比为 2:1。粒径 $140 \mu\text{m}$ 的 CL-20 是采用干筛法取 100 目筛下物和 150 目筛上物得到。粒径 $20 \mu\text{m}$ 的 CL-20 是采用溶剂-非溶剂法重结晶制得,具体步骤:在常温常压下将 10 g CL-20 原料分次加入 30 mL 乙酸乙酯中使溶解,过滤不溶物质,制成 CL-20 溶液。将 CL-20 溶液滴加到 150 mL 的正庚烷中,其中滴加速率为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,且正庚烷中带有搅拌速率为 450 rpm 的磁力搅拌器。滴加完毕,CL-20 颗粒析出,用水循环抽滤泵将 CL-20 过滤、洗涤,然后置于冷冻干燥器中干燥,最终制得粒径约 $20 \mu\text{m}$ 的 CL-20 颗粒。

混合炸药药浆是在常温下通过捏合机混合制备。混合条件:浆叶转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$;混合时间为 20 min;浆叶每 5 min 改变一次转动方向。混合分两个阶段:第一阶段,将除固化剂外的所有成分混合,且浆料要充分混合均匀以保证 CL-20 和粘结剂均匀分散;第二阶段,加入 TDI 混合,其中 NCO/OH 按摩尔

比 1:1 配制。

2.2.2 GAP/CL-20 基混合炸药药浆的粘度测试

采用 R/S CPS 流变仪对混合均匀的药浆的流变性能进行测试。测试条件:药浆的测试温度分别为 20,40,60,80 °C 和 90 °C,测试时间间隔为 10 min,剪切速率为 $0.1, 0.5 \text{ s}^{-1}$ 和 1 s^{-1} ,测量点数为 60 个,测试时间为 60 s。

2.2.3 GAP/CL-20 基混合炸药晶型的测试

采用 DX-2700 X 射线衍射仪对细化 CL-20 和固化后的 GAP/CL-20 样品进行测试。测试条件:Cu 靶 K_α 辐射,光管电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描 2θ 角从 $5^\circ \sim 50^\circ$,步长为 0.03° 。

3 结果与讨论

3.1 药浆的流变特性

40 °C 时,药浆在不同剪切速率下粘度随时间的变化见图 1。

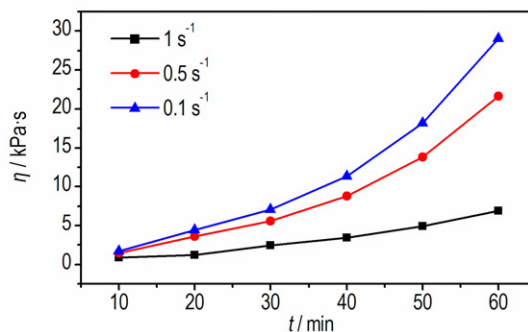


图 1 不同剪切速率下药浆粘度随时间变化曲线

Fig. 1 Curves of viscosity vs time at various shear rate for the slurry

从图 1 可以看出,随着剪切速率的增加,药浆的粘度降低,呈剪切变稀的现象,这说明药浆是假塑性流体^[23]。

GAP/CL-20 基混合炸药药浆在剪切速率 1 s^{-1} 时,不同温度、不同时间的粘度见表 1。由表 1 可见,温度低于 80 °C 时,随着温度升高,药浆粘度下降,80 °C 时粘度最低,随后,药浆粘度随着温度增大而上升。这可能是因为 GAP/CL-20 基混合炸药药浆在 80 °C 以前,由于没有达到固化交联所需的活化能,温度升高,药浆的粘度下降,80 °C 时达到最低;温度继续升高,超过 80 °C,固化交联变为主要影响因素,药浆粘度迅速上升。在不同固化时间段药浆的粘度都有相同的趋势。因此,80 °C 最适合挤注工艺成型。

表 1 GAP/CL-20 基混合炸药药浆在不同温度、不同固化时间段的粘度

Table 1 Viscosity (at various curing time) of slurry at different temperatures

temperature / °C	curing time/min					
	10	20	30	40	50	60
20	1575	3637	5526	8397	12759	19388
40	841	1195	2412	3428	4871	6920
60	696	1239	1808	2880	3640	4915
80	602	1141	1571	2163	2979	4104
90	762	1413	2045	2961	4287	6205

3.2 XRD 测试结果与分析

CL-20 在常温常压下稳定存在 α 、 β 、 γ 及 ε 四种晶型, 其中 ε -CL-20 的密度最大^[24], 约为 $2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 热稳定性最好, 感度最低, 武器中应用的均为 ε -CL-20^[25]。温度对 CL-20 的晶型转变有较大影响^[26], 基于此, 本研究对固化好的 GAP/CL-20 样品从模具中取出研磨开(工艺温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$), 采用 DX-2700 系列 X 射线衍射仪对其进行了晶型检测, 并与 PDF-2009 数据库中 ε -CL-20 的标准卡片进行了比较。

细化 CL-20 和固化后 GAP/CL-20 样品的 XRD 测试结果见图 2。从图 2 中可知, 细化 CL-20 与 PDF-2009 数据库中 ε -CL-20 的标准卡片 PDF#00-050-2045 (RDB) 特征峰在 $2\theta = 12.580^\circ$ 、 13.830° 和 30.310° 处基本一致, 说明细化 CL-20 是 ε -CL-20。固化后 GAP/CL-20 样品所有的衍射峰位置(衍射角)与细化 CL-20 的衍射峰位置相同, 表明 GAP/CL-20 药浆混合均匀固化后 CL-20 的晶型没有发生变化。由于 CL-20 的形态是晶态, GAP 是无定形态(非晶体), 且 GAP 包覆在 CL-20 晶体表面削弱了衍射强度, 致使固化后 GAP/CL-20 样品的峰强度略微减弱^[27]。不同添加剂的导热系数是不一样的, 当加入的添加剂对 CL-20 形成包覆时, 将

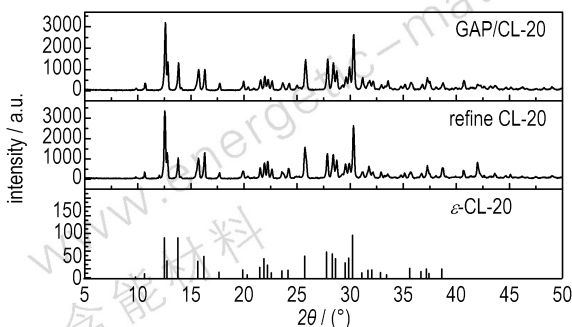


图 2 ε -CL-20、细化 CL-20 和 GAP/CL-20 样品 X-射线衍射图
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ε -CL-20, refined CL-20 and GAP/CL-20 samples

影响晶体的热量传输, 使得晶型转变受到一定程度的抑制^[28]。在药浆中的 CL-20 晶型没有发生改变, 可能是 GAP 作为添加剂对 CL-20 晶体起到包覆作用, 从而抑制了 CL-20 晶型的转变。

3.3 流变模型

采用双阿伦尼乌斯方程建立的粘度模型^[20,29]预测 GAP/CL-20 基混合炸药药浆的化学流变行为。其中, GAP/CL-20 基混合炸药药浆的粘度受温度和固化交联反应的综合影响, 其混合模型如式 1 表示。

$$\eta_t / \eta_0 = \exp(nt) \quad (1)$$

式中, t 为固化时间, min; η_t 为药浆在 t 时刻的粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; η_0 为药浆起始时刻的粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; n 为模型参数。 η_0 和 n 均符合 Arrhenius 公式^[30-31]。

$$\eta_0 = k_1 \exp(k_2/T) \quad (2)$$

$$n = k_3 \exp(k_4/T) \quad (3)$$

式中, T 为药浆固化时的温度, $^\circ\text{C}$; k_1 、 k_2 、 k_3 和 k_4 为模型参数。将式(2)两边取对数:

$$\ln \eta_0 = \ln k_1 + k_2/T \quad (4)$$

GAP/CL-20 基混合炸药药浆在 20 、 40 、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 不同固化时间段的粘度如表 1。通过表 1 数据得到 GAP/CL-20 基混合炸药药浆 $\ln \eta_0 - 1/T$ 关系, 如图 3 所示:

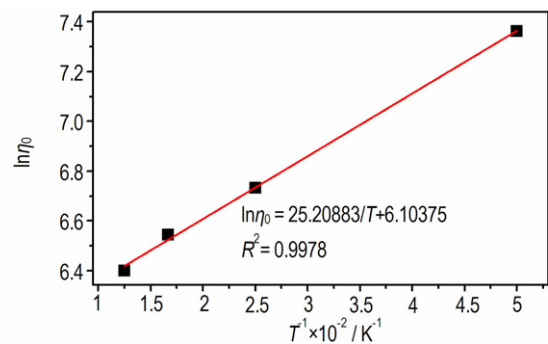


图 3 $\ln \eta_0 - 1/T$ 关系曲线

Fig. 3 Curve of $\ln \eta_0$ vs $1/T$

由图 3 可以看出, $\ln \eta_0$ 与 $1/T$ 的线性关系良好, 说明实验值与理论模型较吻合, 且 k_1 、 k_2 分别为 447.5327 和 25.20883 。药浆初始粘度模型为:

$$\eta_0 = 447.5329 \exp(25.20883/T) \quad (5)$$

图 4 为 GAP/CL-20 基混合炸药药浆在不同温度、不同时间的粘度曲线。为了求解 k_3 、 k_4 , 将 η_t / η_0 定义为修正粘度, 将图 4 中的等温粘度曲线除以初始粘度 η_0 , 并对 t 作图, 结果如图 5 所示。

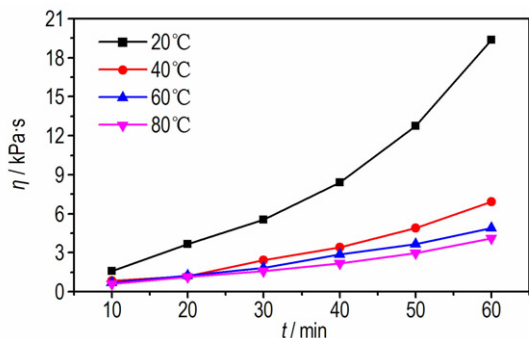


图4 等温粘度曲线

Fig. 4 The isothermal viscosity curves for GAP/CL-20 slurry

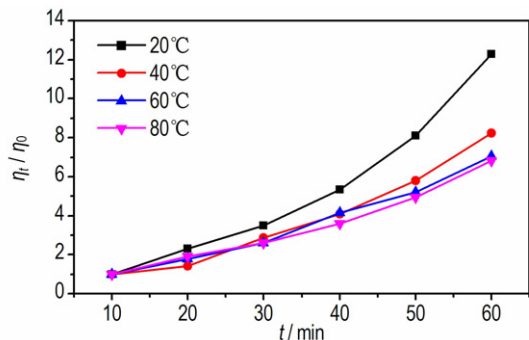


图5 等温修正粘度曲线

Fig. 5 The fixed isothermal viscosity curves for GAP/CL-20 slurry

对图5的修正粘度曲线采用式(1)进行非线性最小方差拟合,求得各温度下的模型参数 n ,见表2,其拟合曲线如图6所示。

由图6可知,修正粘度模型可较好地模拟 GAP/CL-20 基混合炸药固化时的等温粘度-时间曲线。 $\ln n$ 对温度 $1/T$ 拟合见图7。由图7可知, $\ln n$ 与 $1/T$ 的线性拟合关系良好,说明了修正的粘度模型能较好的反映实验结果。通过线性拟合计算得:

$$\ln n = 7.18748/T - 3.53278 \quad (6)$$

由此得 k_3 和 k_4 的值分别为0.02922, 7.18748。GAP/CL-20 基混合炸药固化时粘度计算模型为:

$$\eta_t = 447.5329 \exp(25.20883/T) \exp[0.02922 \exp(7.18748/T)t] \quad (7)$$

表2 粘度模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters(n) of viscosity model

temperature/°C	n
20	0.04182
40	0.03505
60	0.03288
80	0.03197

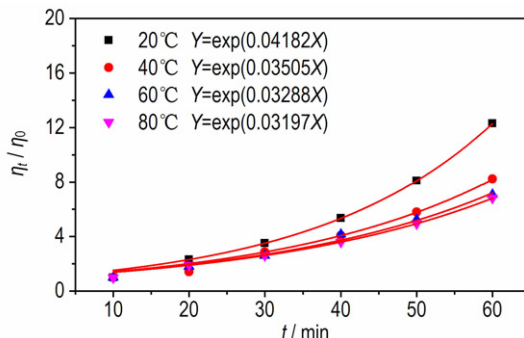
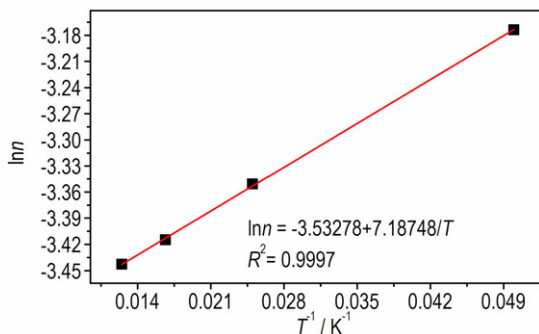


图6 粘度模型拟合参数曲线

Fig. 6 Fitting parameters curves of viscosity model

图7 $\ln n$ 与 $1/T$ 拟合图Fig. 7 Fitting curve of $\ln n$ vs $1/T$

为了进一步验证粘度模型在20~80℃预测的有效性,对不同温度不同时间间隔的粘度与粘度模型的预测值进行比较,结果见图8。从图8可以看出,预测值与实验值相吻合。这说明采用双阿伦尼乌斯方程建立的粘度模型可以预测 GAP/CL-20 基混合炸药药浆的粘度,可为挤注工艺提供参考。

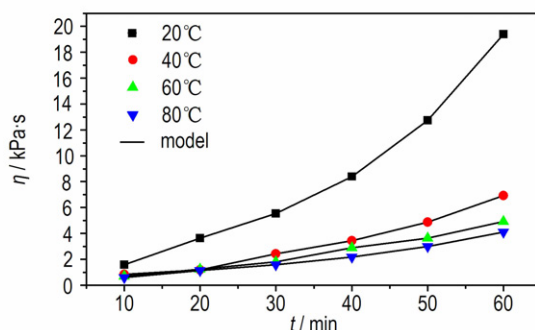


图8 GAP/CL-20 粘度模型曲线与实验值的对比

Fig. 8 Comparison of the viscosity for GAP/CL-20 from viscosity model and experiment

4 结论

(1) GAP/CL-20 基混合炸药药浆属典型的假塑性

流体,从药浆的流变特性考虑,80℃为最佳的挤注工艺成型条件,且该工艺温度不会造成混合炸药中 ε -CL-20晶型的转变。

(2)用R/S CPS流变仪测量了GAP/CL-20基混合炸药药浆在20~80℃下不同时间段的粘度。得到了粘度-温度-时间关系的双阿伦尼乌斯模型 $\eta_t = 447.5329 \exp(25.20883/T) \exp[0.02922 \exp(7.18748/T)t]$,粘度模型预测的理论结果和实验吻合良好,可以很好地描述该体系的流变特性,可用于指导工艺优化。

参考文献:

- [1] 施明达. GAP与GAP推进剂的研究进展[J]. 火炸药学报, 1994(1): 9-16.
SHI Ming-da. Research progress of GAP and GAP propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1994(1): 9-16.
- [2] Judge M D, Badeen C M, Jones D G D. An advanced GAP/AN/TAGN propellant. part II: stability and storage life[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(3): 227-234.
- [3] 王新德. 化学推进剂及相关重要原材料发展回顾与展望[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(3): 1-7.
WANG Xin-de. Development review and prospect of the chemical propellant and related important material[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(3): 1-7.
- [4] 黄辉, 董海山, 刘永刚. 高性能挤注炸药研究进展[C]//2002年中国材料研讨会论文集. 北京: 中国材料研究学会, 2002: 980-983.
HUANG Hui, DONG Hai-shan, LIU Yong-gang. The research progress of high-performance noted explosive[C]//The Proceedings of China National Materials Symposium in 2002, Beijing: Materials research society of china, 2002: 980-983.
- [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 solid propellants slurry[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(3): 79-82.
- [6] 严伍启, 刘晋湘, 崔晓玲, 等. 采用流变仪表征固体推进剂药浆流动性方法探讨[C]//2007年中国宇航学会固体火箭推进24周年会议论文集, 烟台: 中国宇航学会, 2007: 238-241.
YAN Wu-qi, LIU Jin-xiang, CUI Xiao-ling, et al. Research on solid propellant slurry liquidity by the rheometer[C]//The Proceedings of Chinese Society of Astronautics Solid Rocket Propulsion of the 24th Annual Meeting in 2007, Yantai: Chinese society of astronautics, 2007: 238-241.
- [7] 陈淳, 苏玉堂. 热固性树脂的化学流变性[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005(4): 31-33.
CHEN Chun, SU Yu-tang. Chemorheology of thermosetting resins[J]. *Fiber Reinforced Plastic/Composite Materials*, 2005(4): 31-33.
- [8] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 27-30.
XU Pei-xuan. Polymer rheology and its applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 27-30.
- [9] Mahanta A K, Dharmasakti I, Pattnayak P K. Rheological behaviour of HTPB-based composite propellant: effect of temperature and pot life on casting rate[J]. *Defence Science Journal*, 2007, 57(4): 435-442.
- [10] Mahanta A K, Goyal M, Pathak D D. Rheokinetic analysis of hydroxy terminated polybutadiene based solid propellant slurry[J]. *E-Journal of Chemistry*, 2010, 7(1): 171-179.
- [11] LI Hai-xing, WANG Jing-yu, AN Chong-wei. Study on rheological properties of CL-20/HTPB casting explosive[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11(2): 237-255.
- [12] 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.
- [13] 李倩, 姚维尚, 谭惠民. 叠氮粘合剂与硝酸酯溶度参数的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 370-373.
LI Qian, YAO Wei-shang, TAN Hui-min. Molecular dynamics simulation of solubility parameter of azide binders and nitrate ester[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 370-373.
- [14] 李晓峰, 白国强, 陈洛亮. GAP与炔丙基三嗪的固化反应动力学研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(3): 36-39.
LI Xiao-feng, BAI Guo-qiang, CHEN Luo-liang. Study on curing reaction kinetics of propargyl triazine with gap[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(3): 36-39.
- [15] Roller M B. Rheology of curing thermosets: an overview[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1986, 26(15): 432-440.
- [16] 梁志勇, 段跃新, 林云, 等. EPON862环氧树脂体系化学流变特性研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(1): 16-19.
LIANG Zhi-yong, DUAN Yue-xin, LIN Yun, et al. Studies on rheological behaviors of EPON862 epoxy resin system for resin transfer molding[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2001, 18(1): 16-19.
- [17] 段跃新, 张宗科, 梁志勇, 等. BMI树脂化学流变模型及RTM工艺窗口预报研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 30-33.
DUAN Yue-xin, ZHANG Zong-ke, LIANG Zhi-yong, et al. Rheological model and prediction of processing windows of BMI resin for RTM processes[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2001, 18(3): 30-33.
- [18] Halley P J, Mackay M E. Chemorheology of thermosets: an overview[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 35(5): 593-609.
- [19] Mijovi J, Lee C H. A comparison of chemorheological models for thermoset cure[J]. *Journal of applied polymer science*, 1989, 38(12): 2155-2170.
- [20] Roller M B. Characterization of the time-temperature-viscosity behavior of curing b-staged epoxy resin[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1975, (15): 406-416.
- [21] 周达飞, 唐颂超. 高分子材料成型加工[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013: 114-115.
ZHOU Da-fei, TANG Song-chao. Polymer processing[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2013: 114-115.
- [22] 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-ju, 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.
- [23] 史铁均, 吴德峰. 高分子流变学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 27-29.
SHI Tei-jun, WU De-feng. Polymer rheology[M]. Beijing:

- Chemical Industry Press. 2009: 27–29.
- [24] Hoffman D M. Voids and density distributions in 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) prepared under various conditions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 194–200.
- [25] 徐金江, 孙杰, 周克恩, 等. CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究进展 [J]. 含能材料, 2012, 20(2): 248–255.
XU Jin-Jiang, SUN Jie, ZHOU Ke-en, et al. Review on polymorphic transformation in CL-20 recrystallization [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 248–255.
- [26] Bircher H R, Mäder P, Mathiecc J. Properties of CL-20 based high explosives [C] // Proceeding of 29th International Conference of ICT, Karlsruhe, 1998.
- [27] Yazici R, Kalyon D. Microstrain and defect analysis of CL-20 crystals by novel X-ray methods. *Energetic Materials*, 2005, 23: 43–58.
- [28] 徐金江, 蒲柳, 刘渝, 等. HTPB 基粘结体系中 ϵ -CL-20 的晶型转变规律 [J]. 含能材料, 2015, 23(2): 113–119.
- XU Jin-Jiang, PU Liu, LIU Yu, et al. Polymorphic transformation of ϵ -CL-20 in different HTPB-based composite systems. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 113–119.
- [29] Halley P J, Mackay M E. Chemorheology of thermostat overview [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36(5): 593–608.
- [30] 郭战胜, 杜善义, 张博明, 等. 先进复合材料用环氧树脂的固化反应和化学流变 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(4): 146–151.
GUO Zhan-sheng, DU Shan-yi, ZHANG Bo-ming, et al. Cure kinetics and chemorheological behavior of epoxy resin used in advanced composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(4): 146–151.
- [31] 张明, 许亚洪, 邢军, 等. RTM 用环氧 3266 树脂体系化学流变特性研究 [J]. 材料工程, 2005(6): 50–53.
ZHANG Ming, XU Ya-hong, XING Jun, et al. Study on rheological behavior of 3266 epoxy for resin transfer molding [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2005(6): 50–53.

Rheological Behavior of GAP/CL-20 based Composite Explosives Slurry

WEI Yan-ju, WANG Jing-yu, AN Chong-wei, LI He-qun

(School of Chemical and Environment Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The rheological behavior, squeeze process temperature and the relationship between viscosity and temperature during the curing process of Glycidyl Azide Polymer (GAP) / hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) based composite explosives slurry were characterized by viscosity measurement technology. The impact of squeeze process temperature on the crystal form of CL-20 in composite explosives was characterized by X-ray diffractometer. Results show that the composite explosives slurry is a kind of pseudoplastic fluid and the optimal squeeze process temperature is 80 °C. Moreover, the crystal form of CL-20 in the cured composite explosive is still ϵ -type. According to the rheological properties of the slurry, the dual Arrhenius viscosity model of the slurry is $\eta_t = 447.5329 \exp(25.20883/T) \exp[0.02922 \exp(7.18748/T)t]$ at the condition of constant temperature. When the temperature are 20, 40, 60 °C and 80 °C, the viscosity from this model is in good agreement with the experimental results.

Key words: glycidyl azide polymer (GAP); hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); composite explosives slurry; curing reaction performance; rheological behavior; viscosity model

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.017