

文章编号:1006-9941(2021)09-0803-08

## SC-CO<sub>2</sub>辅助发射药代料挤出过程中物料流动性与制品冲击强度

万磊,张骋昊,顾晗,胡启鹏,阮建,应三九

(南京理工大学化工学院,江苏南京210094)

**摘要:** 为了研究超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>)的注气量、醇酮溶剂比、加工温度、螺杆转速等工艺条件对SC-CO<sub>2</sub>辅助发射药代料醋酸纤维素(CA)挤出过程中物料流动性与制品冲击强度的影响,采用在线狭缝流变仪、落锤冲击试验机、扫描电镜等实验方法,对不同的工艺条件下挤出过程中的物料流动性、制品的冲击强度及内部形貌进行了表征。研究表明:随着SC-CO<sub>2</sub>注气量的增加,物料的挤出流动性得到有效改善,但制品的冲击强度出现了降低:在温度为50℃,SC-CO<sub>2</sub>/CA注气质量比为0.173%时,螺杆转速为10 r·min<sup>-1</sup>时,注气制品的冲击强度(6.32 kJ·m<sup>-2</sup>)仅占同条件未注气下冲击强度(11.90 kJ·m<sup>-2</sup>)的53.11%;提高螺杆转速可改善制品的冲击强度和制品形貌,螺杆转速为14 r·min<sup>-1</sup>时制得的制品冲击强度(7.12 kJ·m<sup>-2</sup>)是螺杆转速为6 r·min<sup>-1</sup>时制品冲击强度(4.18 kJ·m<sup>-2</sup>)的170.33%;制品断裂截面处的扫描电镜结果显示,SC-CO<sub>2</sub>辅助挤出的制品中存在较多的泡孔:在温度为50℃,SC-CO<sub>2</sub>/CA注气质量比由0.173%提高到0.347%时,制品内部的泡孔尺寸均大于2 μm,部分甚至达到15~25 μm。在SC-CO<sub>2</sub>辅助发射药代料挤出过程中,提高SC-CO<sub>2</sub>的注气量、醇酮溶剂比、加工温度、螺杆转速均能改善物料的流动性,提高螺杆转速能改善制品的冲击强度。

**关键词:** 超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>);醋酸纤维素(CA);发射药代料;螺杆挤出;冲击强度

**中图分类号:** TJ55; TQ562

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021074

### 1 引言

为了提高发射药加工过程中的安全性与生产效率,确保战时也能够生产出质量足的发射药,使发射药的生产朝着“自动化”、“连续化”、“智能化”与“绿色制备加工”的先进制造技术方向发展,需要对现有的发射药生产工艺进行改善或是寻找一些新型的工艺方法。

超临界流体辅助发射药加工工艺是一种新型的发射药加工工艺。为了实现发射药的高增燃性与无钝感燃烧,南京理工大学<sup>[1]</sup>采用超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>)间歇发泡法制备了结构微孔高燃速发射药、皮芯结构微孔球扁药,制备出泡孔尺寸为2~4 μm,具有适中泡

孔密度和较好燃面渐增性的结构微孔发射药制品;为了实现SC-CO<sub>2</sub>/发射药制品的连续挤出加工,南京理工大学<sup>[2-3]</sup>还对超临界流体辅助高固含量发射药代料、发射药代料醋酸纤维素进行了挤出试验并获取了相应的流变学数据,但缺乏对制品力学性能的研究。其连续挤出实验结果表明:超临界流体能够有效的改善发射药代料在挤出机内的加工流动性,并降低发射药代料在机筒内的加工粘度(当注气量仅为0.2 mL·min<sup>-1</sup>时,SC-CO<sub>2</sub>/醋酸纤维素(CA)体系较单一CA体系粘度下降约24.08%),具有良好的应用前景。这是因为在挤出过程中注入超临界CO<sub>2</sub>有助于降低发射药代料在加工过程中的粘度、玻璃化转变温度( $T_g$ )、结晶温度( $T_c$ )以及熔融温度( $T_m$ )、界面张力,增加其在加工过程中的流动性,但不会改变聚合物的粘弹性性能<sup>[4-6]</sup>,因而极其适用于加工对热敏感的物质(如聚乳酸<sup>[7]</sup>、硝化纤维素等)。此外,南京理工大学<sup>[8]</sup>和西安近代化学研究所<sup>[9]</sup>采用挤出沉积技术、光聚合固化3D打印技术作为发射药的新型加工方法,也取得了不错的效果。

将SC-CO<sub>2</sub>引入到发射药的连续挤出过程中,是为

收稿日期:2021-04-08;修回日期:2021-05-07

网络出版日期:2021-06-16

作者简介:万磊(1996-),男,硕士研究生,主要从事超临界流体辅助发射药挤出工艺研究。e-mail:wanglei@njjust.edu.cn

通信联系人:应三九(1966-),男,研究员,主要从事超临界流体辅助发射药挤出工艺研究。e-mail:yingsanjia@126.com

引用本文:万磊,张骋昊,顾晗,等. SC-CO<sub>2</sub>辅助发射药代料挤出过程中物料流动性与制品冲击强度[J]. 含能材料,2021,29(9):803-810.

WAN Lei, ZHANG Cheng-hao, GU Han, et al. Impact Strength and Rheological Properties of Propellant Substitutes Assisted with SC-CO<sub>2</sub>[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(9):803-810.

了替代一部分有机溶剂增塑剂的使用,降低发射药挤出加工过程中的危险性,并可能简化传统溶剂法工艺中的“驱溶”等后处理步骤,从而改善发射药的生产工艺及制品质量。但在使用 SC-CO<sub>2</sub> 辅助 CA 进行连续化挤出试验<sup>[2]</sup>时发现:采用该工艺制得的制品内部出现了在尺寸和分布上并不规整的泡孔结构,而这可能会极大的影响 CA 在挤出机筒内的流动性能与制品最终的力学性能。尽管在其他超临界流体辅助聚合物挤出中也报道过类似现象,如:Elkovitch 等<sup>[10]</sup>在使用 SC-CO<sub>2</sub> 辅助 PMMA/PS 的共混挤出以及复合聚合物加工时就指出存在挤出产物的发泡现象;Caskey 等<sup>[11]</sup>在使用 SC-CO<sub>2</sub> 辅助制备 polyamide 6/PMMA 复合材料时也有发泡问题;Fernández-Ronco<sup>[12]</sup>综合比较了 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、传统商业增塑剂 ATBC 对 PLA 增塑的影响,也指出在使用加压 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 辅助聚合物挤出后制得的制品外表面上会出现肉眼可见的泡孔结构;但这些研究仅限于物料/SC-CO<sub>2</sub> 混合体系的流变性能表征工作。在解决微孔聚合物连续挤出过程中的不规则发泡问题方面,可通过在挤出机机头部分增设设备以强化物料的混合程度,如:在注气挤出机后段串联一个静态混合器后再输送至挤出口模<sup>[5]</sup>、或直接在物料出口处再串联一个螺杆挤出机以加强混合<sup>[13]</sup>或是使用特制的发泡口模。此外还可改变 SC-CO<sub>2</sub> 在机筒内的注气量来控制挤出制品内的泡孔结构<sup>[14]</sup>,但这种做法很难在提高物料的加工流动性与改善不规则泡孔之间达到一个较好的平衡点;与之相对的是通过调控 SC-CO<sub>2</sub> 在物料挤出成型前的溶解量,如在挤出机上增设排气口等<sup>[10]</sup>,使得挤出成型时物料内的气泡成核热力学能不能克服粘度做功,以减少不受控发泡的情况。

目前,鲜有学者报道挤出制品中的这部分不规则泡孔对 SC-CO<sub>2</sub> 辅助发射药及其代料挤出工艺和制品质量的影响,为此,本工作研究了这种不受控发泡现象对此工艺中物料流动性和制品冲击强度的影响,采用在线狭缝流变仪、落锤冲击试验机、扫描电镜等实验方法,对不同的工艺条件下挤出过程中的物料流动性、制品的冲击强度及内部形貌进行了表征。为今后的 SC-CO<sub>2</sub> 辅助发射药连续挤出工艺的设计及挤出制品质量的改善提供相应的数据支撑。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

醋酸纤维素,西安北方惠安化工有限公司;丙酮,

分析纯,国药集团化学有限公司;乙醇,分析纯,国药集团化学有限公司;二氧化碳,纯度>99.9%,南京文达特种气体有限公司。

缸式捏合机,容积 1000 mL,江苏国茂减速机有限公司;单螺杆挤出机,螺杆直径 30 mm,长径比 36,南京益中机械有限公司;在线狭缝流变仪,缝高 20 mm,缝宽 2 mm,南京益中机械有限公司;高压气体计量泵,型号 260D,美国 Teledyne ISCO 有限公司;水浴模温机,型号 IWM-05,利德盛机械有限公司;落锤冲击试验机,型号 Insrton9300,美国英斯特朗公司;场发射扫描电子显微镜,型号 FEI-QUANTA250,美国 FEI 公司。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 试样制备

使用分析天平准确称取一定质量的 CA 物料,并与丙酮/乙醇混合溶剂(醇酮体积比 1:1)按照质量比 1:1.2 预先混合后,在缸式捏合机中以 35 °C 的夹套水浴条件下捏合 40 min。随后将上述捏合好的物料加入到螺杆挤出机的进料口,并在挤出口模处收集制品,其中一部分测定质量流量和密度;另一部分按 GJB770B-2005 标准裁剪成标准样条备用。流变学数据由计算机控制系统统一采集后导出,随后对物料的流动性进行表征。扫描电镜试样先经液氮脆断处理,再表面喷金后于 15 kV 扫描电压下进行扫描。

#### 2.2.2 CA 的加工流变性

物料在狭缝流变仪中的流体流动将经历入口区、完全发展流动区和出口区三个区域,将压力传感器设置在完全发展流动区有利于准确测量物料流动过程中的压力值。当流体流至完全发展流动区时,不可压缩的黏弹性流体作等温稳定层流流动,假定流体在狭缝流变仪壁面无滑移,则此时 CA 在挤出过程中的剪切粘度  $\eta$  便可依据下式计算得到<sup>[2]</sup>:

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

式中, $\eta$  为校正后的剪切粘度, kPa·s;  $\dot{\gamma}$  为校正后的剪切速率, s<sup>-1</sup>;  $\tau_w$ , 管壁内的剪切应力, kPa。

#### 2.2.3 冲击强度

冲击强度常用来表征材料在受高压冲击条件下,抵抗破坏的能力;试样的冲击强度是指试样在受冲击作用力时,断口截面处所消耗的撞击能量,相关计算公式(2)式。本实验中测量冲击强度采用简支梁式冲击实验,测试样条均按 GJB770B-2005 标准制备,试样

为无缺口试样;标准样条取5条,实验结果取平均值。

$$a_k = \frac{A_k}{a \cdot b} \cdot 10^3 \quad (2)$$

式中, $a_k$ 为试样的冲击强度, $\text{k} \cdot \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ;  $A_k$ 为试样断裂所消耗的冲击能, $\text{J}$ ;  $a, b$ 为试样中部的宽度和厚度, $\text{mm}$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 SC-CO<sub>2</sub>/CA的流变性能

##### 3.1.1 不同加工温度下SC-CO<sub>2</sub>/CA的流变性能

为了研究温度和SC-CO<sub>2</sub>对CA溶液的增塑效果,固定醇酮溶剂比为 $1.20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,对加工温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 且SC-CO<sub>2</sub>/CA注气质量比为 $0.173\%$ 与加工温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 但SC-CO<sub>2</sub>/CA注气质量比为0时的CA流体流动行为进行了研究。从图1中可以看出,CA和SC-CO<sub>2</sub>/CA体系的粘度均随着剪切速率的增大而减小,说明它们均具有剪切变稀的假塑性流体性质;改变剪切速率,可以发现SC-CO<sub>2</sub>/CA体系物料流动性在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下要优于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 且未注入SC-CO<sub>2</sub>的单一CA体系。在剪切速率为 $20 \text{ s}^{-1}$ 时, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 但未注气的制品( $2.46 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ )剪切粘度与 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 注气后的制品剪切粘度( $2.55 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ )相近,说明在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时注入质量比为 $0.173\%$ 的SC-CO<sub>2</sub>对CA溶液剪切粘度的降低作用相当于提高了 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 的加工温度,提高了加工过程中的安全性。温度是发射药挤出加工过程中的关键工艺参数之一,获取较宽温度范围下SC-CO<sub>2</sub>/CA的流变学数据将有利于后续加工工艺条件的选择。

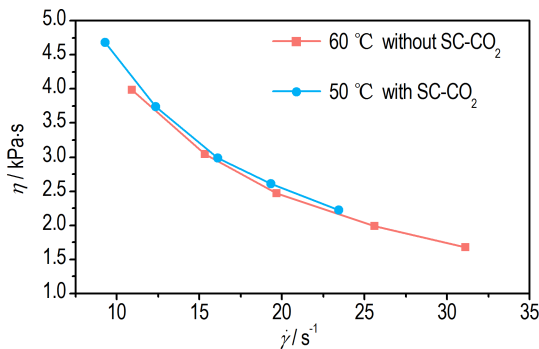


图1 不同温度下CA溶液和SC-CO<sub>2</sub>/CA溶液的粘度变化曲线  
Fig.1 Viscosity curves of CA without or with SC-CO<sub>2</sub> at different temperature

为了进一步研究不同温度对SC-CO<sub>2</sub>/CA的流体流动行为的影响,固定醇酮溶剂比为 $1.20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,SC-CO<sub>2</sub>/CA的注气质量比为 $0.173\%$ ,以 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 为温度变量梯度,在 $40 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行了实验,结果见图2。如图2所示,升高温度可以显著降低CA在加

工过程中的粘度,提高其在机筒内的流动性;当剪切速率为 $20 \text{ s}^{-1}$ 时, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时CA的剪切粘度( $2.12 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ )比 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时CA的剪切粘度( $2.42 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ )低 $12.40\%$ ;当剪切速率较小时,升高温度可以显著的降低聚合物的粘度;随着剪切速率逐渐增大,温度对剪切粘度的影响逐渐减小。这是因为升高温度和增大螺杆转速可以增大CA这种假塑性流体的分子链段运动能力,降低分子链之间的缠绕程度,从而降低了CA在加工过程中的剪切粘度。

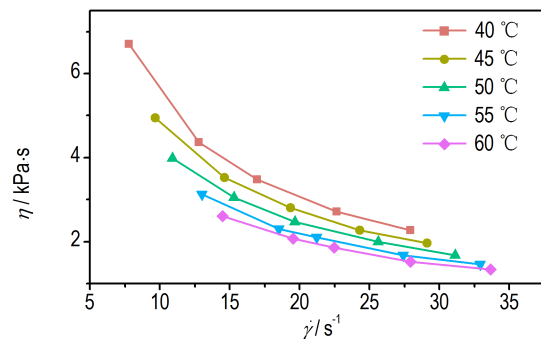


图2 不同温度下SC-CO<sub>2</sub>/CA溶液的粘度变化曲线  
Fig.2 Viscosity curves of SC-CO<sub>2</sub>/CA in different temperature

##### 3.1.2 不同溶剂含量下SC-CO<sub>2</sub>/CA的流变性能

在CA加工过程中添加的增塑剂也会显著影响SC-CO<sub>2</sub>/CA的流体性质。为了研究溶剂比和SC-CO<sub>2</sub>对CA溶液的增塑效果,固定加工温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,SC-CO<sub>2</sub>/CA的注气质量比为 $0.173\%$ ,对溶剂比 $1.20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,SC-CO<sub>2</sub>/CA注气质量比为 $0.173\%$ 与溶剂比 $1.20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 但SC-CO<sub>2</sub>/CA注气质量比为0时的CA流体流动行为进行了研究,得到了如图3所示的不同溶剂比下CA溶液和SC-CO<sub>2</sub>/CA溶液的粘度变化曲线。由图3可知,改变剪切速率,低醇酮溶剂比下CA/SC-CO<sub>2</sub>的流动性要优于醇酮溶剂比更高的单一CA体系,可以发现SC-CO<sub>2</sub>/CA体系在醇酮溶剂比为 $1.20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的物料流动性要优于 $1.25 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 但未注入SC-CO<sub>2</sub>的体系。当剪切速率为 $20 \text{ s}^{-1}$ 时,溶剂比为 $1.25 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 未注气的制品( $2.99 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ )剪切粘度比 $1.20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 注气后的制品剪切粘度( $2.66 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ )相近,说明在溶剂比 $1.20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 时注入质量比为 $0.173\%$ 的SC-CO<sub>2</sub>对CA溶液剪切粘度的降低的作用等同于提高至少 $0.05 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的溶剂比作用,即减少了加工过程中有机溶剂的使用量。溶剂比也是发射药挤出加工过程中的关键工艺参数之一,获取较宽溶剂比范围下SC-CO<sub>2</sub>/CA的流变学数据将有利于后续加工工艺条件的选择。

为了进一步研究不同溶剂比对SC-CO<sub>2</sub>/CA的流

体流动行为的影响,固定加工温度为 50 °C,SC-CO<sub>2</sub>/CA 的注气质量比为 0.173%,得到如图 4 所示的 SC-CO<sub>2</sub>/CA 溶液随溶剂含量变化的粘度变化曲线。可以发现:在同一剪切速率下,醇酮溶剂比越大,则物料的初始加工粘度越低;当剪切速率为 15 s<sup>-1</sup>,醇酮溶剂比由 1.10 mL·g<sup>-1</sup>提升到 1.30 mL·g<sup>-1</sup>时,SC-CO<sub>2</sub>/CA 溶液的剪切粘度由 4.52 kPa·s 减少至 3.05 kPa·s,降低了 32.5%,说明增大溶剂比可以提高 SC-CO<sub>2</sub>/CA 混合体系在挤出过程中的流动性。

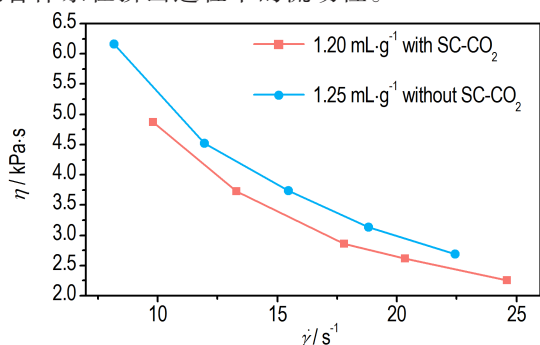


图3 不同溶剂比下 CA 溶液和 SC-CO<sub>2</sub>/CA 溶液的粘度变化曲线  
Fig.3 Viscosity curves of CA without or with SC-CO<sub>2</sub> at different solvent ratio

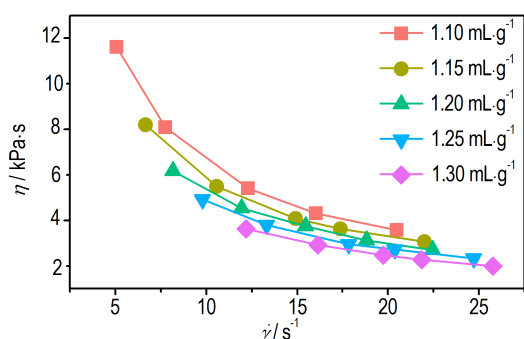


图4 不同溶剂比下 SC-CO<sub>2</sub>/CA 溶液的粘度变化曲线  
Fig.4 Viscosity curves of SC-CO<sub>2</sub>/CA in different solvent ratio

SC-CO<sub>2</sub>/CA 优异的加工流动性受益于 SC-CO<sub>2</sub> 对聚合物具有“增塑降粘”的作用。SC-CO<sub>2</sub> 的“增塑降粘”的机理可分为如下两点<sup>[4]</sup>:(1)SC-CO<sub>2</sub> 溶胀了聚合物,使得聚合物的分子链自由体积和移动能力增加,这是主要的机理;(2)聚合物中吸收的 SC-CO<sub>2</sub> 减小了聚合物分子链间的缠绕程度。一般认为,SC-CO<sub>2</sub> 与聚合物之间的结合是通过路易斯酸碱配对实现的<sup>[15-16]</sup>,醋酸纤维素和硝化纤维素虽不易溶于 SC-CO<sub>2</sub>,但它们分子结构中含有的羰基、硝基这类不饱和基团可作为路易斯碱与 SC-CO<sub>2</sub> 中的路易斯酸部位结合,有利于被 SC-CO<sub>2</sub> 所溶胀。

理想的 SC-CO<sub>2</sub> 辅助发射药连续挤出工艺希望在

挤出过程中注入的 SC-CO<sub>2</sub> 既能有效的改善物料的流动性但又不会显著影响到制品的质量。但在对 SC-CO<sub>2</sub>/CA 的混合体系进行流变性能的测试过程中发现,SC-CO<sub>2</sub> 的注入与否会对挤出制得的制品形貌造成较大的影响,表现为制品的表现上有发白和发泡的现象。这一现象可能与物料内部气体的解吸附有一定的关系。根据相关文献报道,SC-CO<sub>2</sub> 在 CA 和 NC<sup>[17]</sup> 中的溶解扩散系数受温度和压力的影响较大,具体表现为低温高压时气体溶解度高、高温低压时解吸附效果好;而挤出口模属于一个压力连续降低的低压区,此时物料内的 SC-CO<sub>2</sub> 解吸附现象将十分严重,这部分解吸附现象影响了挤出制品的形貌。值得注意的是,这一不受控发泡现象很可能对制品的冲击强度造成严重影响。

### 3.2 SC-CO<sub>2</sub>/CA 的冲击强度

#### 3.2.1 不同注气质量比下 SC-CO<sub>2</sub>/CA 的冲击强度

为了研究注气与否对制品冲击强度的影响,固定加工温度为 50 °C,溶剂比为 1.20 mL·g<sup>-1</sup>,制备了 SC-CO<sub>2</sub>/CA 注气质量比为 0 和 0.173% 下的制品。在常温条件下,使用大能量摆锤对 CA 制品进行落锤冲击试验研究,其冲击强度测试结果如图 5 所示:向 CA 中注入一定量的 SC-CO<sub>2</sub> 将对 CA 制品的冲击强度造成一定的负面影响,但此影响随着螺杆转速的增大而逐渐降低。当螺杆转速为 10 r·min<sup>-1</sup>,注气后制得的制品冲击强度为 6.32 kPa,仅占未注气制品冲击强度 11.90 kPa 的 53.11%,螺杆转速为 14 r·min<sup>-1</sup> 时制得的制品冲击强度 7.12 kPa 是螺杆转速为 6 r·min<sup>-1</sup> 的 4.18 kPa 的 170.43%。

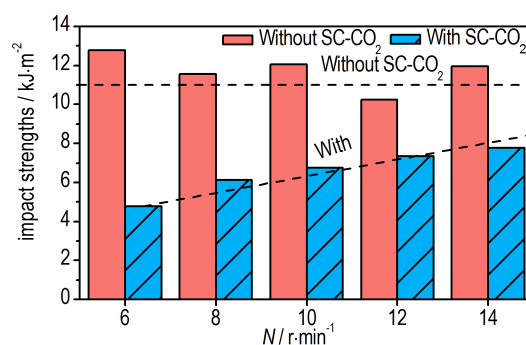


图5 未注入 SC-CO<sub>2</sub> 与注入 SC-CO<sub>2</sub> 辅助挤出 CA 制品的冲击强度

Fig.5 Impact strength of CA without and with SC-CO<sub>2</sub>

制品冲击断裂截面处的扫描电镜结果见图 6a 和图 6b,可以发现图 6b 中 SC-CO<sub>2</sub>/CA 体系下制得的制品相对单一 CA 体系制得的制品整体结构疏松,且内部存在较多 1~2 μm,5 μm 等尺寸不均匀的泡孔。

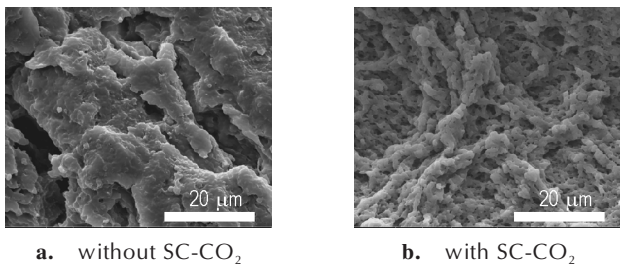


图6 挤出过程中注入与未注入SC-CO<sub>2</sub>制得的CA微观形貌图  
Fig.6 SEM of extruded CA assisted without or with SC-CO<sub>2</sub>

为了进一步探究这种在SC-CO<sub>2</sub>/CA连续挤出过程中出现的制品不受控发泡现象,设置了SC-CO<sub>2</sub>/CA注气质量比为0.087%,0.173%,0.260%,0.347%的浓度梯度实验以探究SC-CO<sub>2</sub>对CA制品力学性能的影响,冲击强度实验结果如图7所示。由图7可见,固定溶剂比为1.10 mL·g<sup>-1</sup>时,SC-CO<sub>2</sub>/CA的注入质量比的变化会显著影响CA制品的冲击强度;固定螺杆转速(N)为10 r·min<sup>-1</sup>、CA中CO<sub>2</sub>的质量分数为0.347%时的制品冲击强度(2.19 kJ·m<sup>-2</sup>)仅占质量分数为0.173%时制品冲击强度(8.37 kJ·m<sup>-2</sup>)的26.16%,挤出过程中将螺杆转速由6 r·min<sup>-1</sup>提升到10 r·min<sup>-1</sup>,制品冲击强度可提高24.49%;这说明CA中CO<sub>2</sub>的注入质量占比越高,制品的冲击强度越低,提高螺杆转速可以降低因CA中CO<sub>2</sub>的注入质量占比改变对制品冲击强度造成的影响。

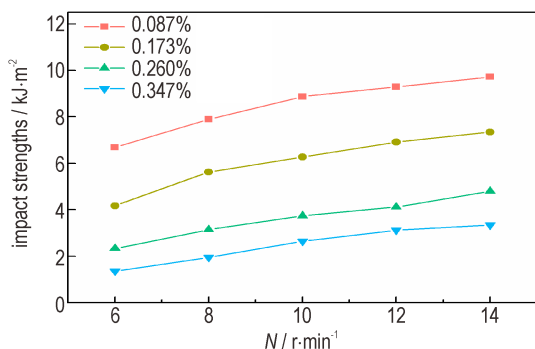


图7 不同SC-CO<sub>2</sub>/CA质量比下制品的冲击强度变化曲线  
Fig.7 Impact strength curves of SC-CO<sub>2</sub>/CA in different mass fraction

图8是不同注气质量比下SC-CO<sub>2</sub>/CA制品的冲击断面形貌,其从制品的微观结构方面证实了上述情况:当CA中CO<sub>2</sub>的注入质量占比由0.173%提升到0.347%时,由于挤出机内注入的SC-CO<sub>2</sub>量增多,制品内部的结构越来越疏松,甚至还出现由小尺寸泡孔向大尺寸泡孔聚集、合并的现象(泡孔尺寸从2 μm左右转变为25 μm),这可能是制品微观结构上发生变化导致冲击强度急剧降低的一个主要原因。

这是因为本实验中物料由螺杆压缩段建压至12 MPa,再由输送段螺杆输送至挤出口模时,物料压力在口模处经历快速卸压并降低至CO<sub>2</sub>的临界压力值7.37 MPa之下,从而导致溶解在在物料内的SC-CO<sub>2</sub>出现了相态的转变,开始大量的从物料内部解吸附;SC-CO<sub>2</sub>/CA的注入质量比越大,不均匀发泡的现象也越严重(如图8d);这些在尺寸上分布不均匀的孔状结构将导致制品在受力时出现应力不集中,进而影响到制品的力学强度。值得注意的是,随着螺杆转速的提升和注气流量的降低,由于螺杆对机筒内物料的剪切作用与混合作用加剧,这使得机筒内的SC-CO<sub>2</sub>与物料得以混合的更加均匀,减少了因发泡不均匀对CA制品受到应力时的影响。这说明可以通过优化工艺条件(如注气量<sup>[14]</sup>、螺杆转速等)改善挤出制品的冲击强度。

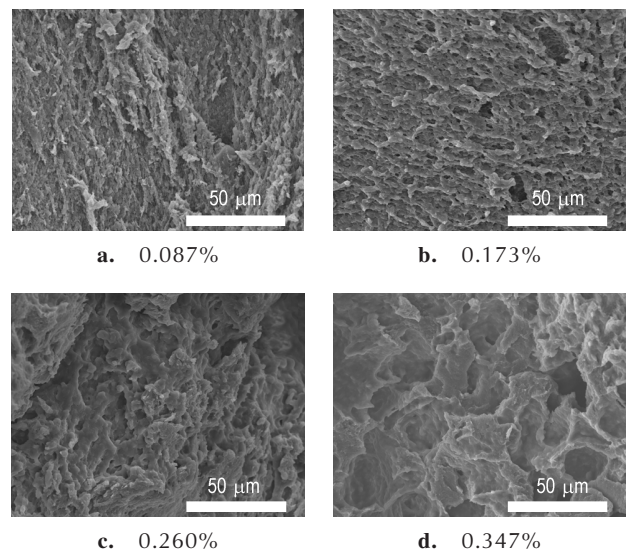


图8 不同注气质量比下SC-CO<sub>2</sub>/CA制品的冲击断面形貌  
Fig.8 SEM of SC-CO<sub>2</sub>/CA product made in varied gas injection speed

### 3.2.2 不同加工温度下SC-CO<sub>2</sub>/CA的冲击强度

为了研究不同加工温度下SC-CO<sub>2</sub>/CA制品的冲击强度,固定溶剂比为1.10 mL·g<sup>-1</sup>,分别改变螺杆转速和加工温度,得到了如图9所示的不同温度下SC-CO<sub>2</sub>/CA溶液的冲击强度变化曲线。由图9可以看出:加工温度为60℃的制品冲击强度(2.25 kJ·m<sup>-2</sup>)比加工温度为40℃的制品冲击强度(8.11 kJ·m<sup>-2</sup>)低72.26%;在同一转速下,CA制品的冲击强度随着温度的升高而逐渐降低,并总是在60℃时处于最低冲击强度;随着螺杆转速的增加,制品的冲击强度增强的幅度逐渐减少。提高螺杆转速有利于增强制品的冲击强度:当加工温度固定为50℃时,制品在高转速14 r·min<sup>-1</sup>时的冲击强度

( $7.12 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )比制品在低转速  $6 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  时的制品冲击强度 ( $4.18 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 高 170.43%。这与 Bao 等<sup>[18]</sup> 研究不同温度对 SC-CO<sub>2</sub>/PP 发泡时冲击强度的变化结果不一致。这是因为在其制得的制品中的泡孔分布较为均匀,泡孔尺寸均为  $1\sim 2 \mu\text{m}$ , 此时的泡孔尺寸小于聚合物内部的缺陷时,这些微小的泡孔可钝化裂纹的尖端,增加裂纹传播所需要的能量。

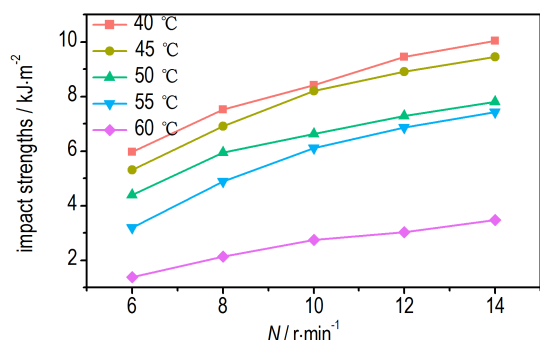


图9 不同温度下 SC-CO<sub>2</sub>/CA 溶液的冲击强度变化曲线

Fig.9 Impact strength curves of SC-CO<sub>2</sub>/CA in different temperature

图 10 是不同温度下 SC-CO<sub>2</sub>/CA 制品的冲击制品断面形貌。如图 10 所示,由于在本研究的挤出过程中存在不受控发泡的现象,制品中的泡孔尺寸一般都大于  $2 \mu\text{m}$ , 部分制品的泡孔尺寸甚至可能达到  $15 \mu\text{m}$  左右;根据微孔发泡原理,此尺寸下的泡孔不能有效的钝化泡孔尖端,反而成为了新的应力集中点,降低了制品的力学性能。由图 10a~10e 可以看出,固定螺杆转速为  $10 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 可以发现随着温度的增加,CA 中的泡孔数量与直径不断增多,且泡孔的合并与破裂显著加剧;尤其是当温度升高至  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  时,CA 内的泡孔合并与破裂的情况最为严重,此时可以明显的观察到制品内部存在较多直径在  $12 \mu\text{m}$  左右的泡孔。这可以从以下两个方面进行解释:(1)根据菲克扩散定律,丁亚军等<sup>[19]</sup>指出,升高温度会降低 SC-CO<sub>2</sub> 在 CA 中的溶解度,使得 CO<sub>2</sub> 在 CA 中的解吸附情况加剧,导致不规则发泡加剧;(2)根据经典成核理论和聚合物脱挥理论,Beisenberger 等<sup>[20]</sup>指出,单螺杆挤出中的气泡脱除是包含着聚合物内部一系列气泡成核、增长、移动、聚集、破裂在内的复杂过程。当材料的加工温度较低时,CA 在口模出口处的粘度相对较高,CA 中气泡增长的热力学能不足以克服 CA 物料自身的粘度,因而物料中的泡孔尺寸和数量均较小;提高温度有利于降低 CA 在口模中的粘度,提高传质推动力以促进相平衡从 CA 内部朝蒸汽界面进行。此时,物料中的气泡增长的热

力学推动力较大,这使得物料中的泡孔聚集与破裂现象加剧,因此泡孔尺寸增大,最终导致制品的冲击强度随温度的升高而降低。

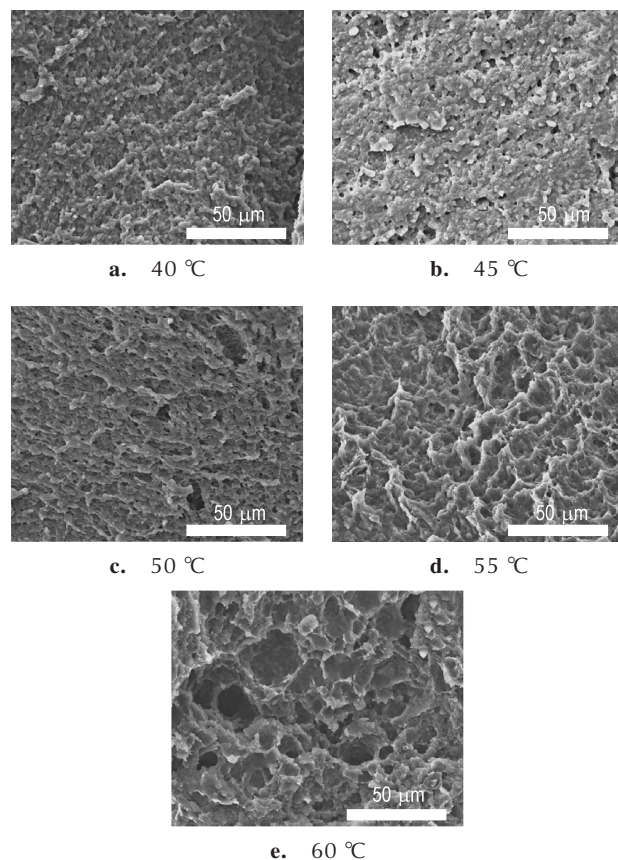


图 10 不同温度下 SC-CO<sub>2</sub>/CA 制品的冲击制品断面形貌

Fig.10 SEM of SC-CO<sub>2</sub>/CA product made in different temperature

### 3.2.3 不同溶剂含量下 SC-CO<sub>2</sub>/CA 的冲击强度

为了研究不同溶剂含量下 SC-CO<sub>2</sub>/CA 制品的冲击强度,固定螺杆转速为  $10 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , SC-CO<sub>2</sub>/CA 的注气质量比为 0.173%, 改变醇酮溶剂比,得到的冲击强度结果和扫描电镜结果分别如图 11、图 12 所示。当溶剂比为  $1.10 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  时,CA 制品中有较为密集的泡孔数量与较小的泡孔结构;随着溶剂比的逐渐增加,制品中逐渐出现泡孔的合并与破裂;当醇酮溶剂比低于  $1.20 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  时,增大醇酮溶剂比不会显著的影响 CA 的冲击强度;但随着醇酮溶剂比继续升高,CA 的冲击强度开始出现显著的降低;尤其是当醇酮溶剂比提高到  $1.30 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  时的泡孔结构尺寸最大,且此时的冲击强度 ( $2.23 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ), 相对溶剂比为  $1.10 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  时的冲击强度 ( $8.11 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ), CA 的冲击强度下降了约 72.50%。这些数据侧面显示醇酮溶剂比过高将不利于 CA 制品的冲击强度。

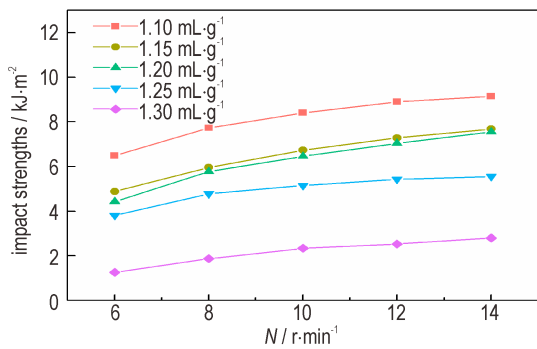


图 11 不同溶剂比下 SC-CO<sub>2</sub>/CA 溶液的粘度变化曲线和冲击强度变化曲线

Fig.11 Impact strength curves of SC-CO<sub>2</sub>/CA at different solvent ratio

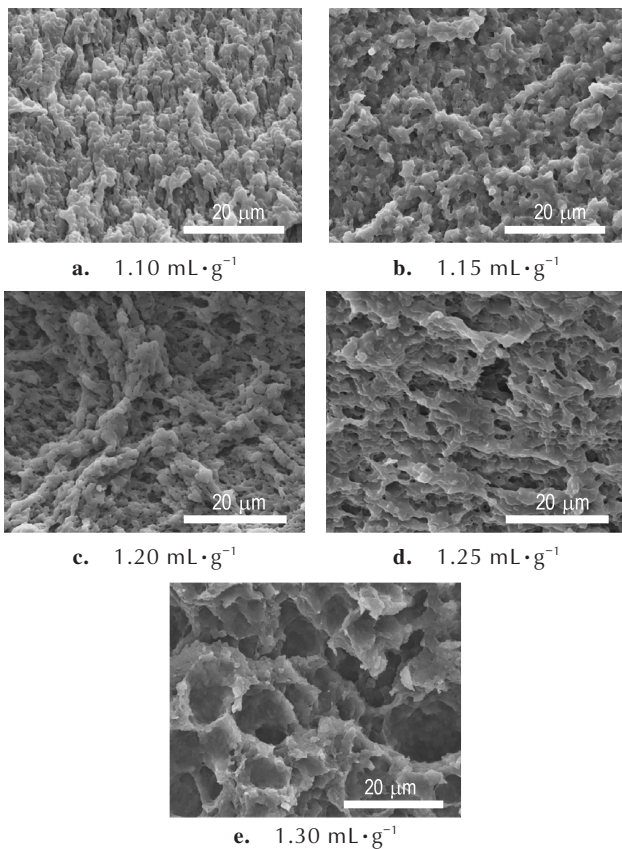


图 12 不同溶剂比下 SC-CO<sub>2</sub>/CA 制品的冲击制品断面形貌

Fig.12 SEM of SC-CO<sub>2</sub>/CA product made at different solvent ratio

这是由于混合溶剂乙醇、丙酮与超临界二氧化碳在挤出机机筒内属于多元超临界流体状态;当溶液中的混合溶剂含量增大时,多元超临界流体溶解 CA 的能力更强,而这些混合溶剂分子在 CA 的分子链间充当一种“润滑剂”,增大了分子链的自由体积,使得分子链的运动范围增大,削弱了分子链间的相互作用力,从而降低了物流的剪切粘度。

同时,由于 CA 的粘度降低导致泡孔与泡孔之间的壁面强度减弱,而泡孔又在不断形成与生长时出现泡孔的集聚、合并与破裂的情况,造成溶剂比越大的样品中泡孔的尺寸也越大。此外,当溶剂比过高时,一方面会使得 SC-CO<sub>2</sub> 无法完全溶解到 CA 物料之中,这部分未溶解的 SC-CO<sub>2</sub> 气体将影响物料在机筒内的流动,使得剪切粘度的降低较大;另一方面,溶剂比过高将降低物料的结构强度,一旦物料从流变口模挤出,在溶剂比越高的体系中,物料内部溶剂挥发程度、泡孔的生长速率与破裂程度也越严重,这同样会导致物料的冲击强度降低。

#### 4 结论

本研究通过对 SC-CO<sub>2</sub> 辅助发射药代料醋酸纤维素在连续挤出过程中的物料流动性及制品冲击强度进行研究,得出结论如下:

(1)流动性测试结果显示:将 SC-CO<sub>2</sub> 引入到发射药代料 CA 的连续化挤出工艺中能够有效改善 CA 在挤出过程中的流动性,低注气量、低温、低溶剂比时,提高注气量、加工温度和溶剂比有利于显著改善 CA 的流动性;但随着注气量、加工温度和溶剂比的增大,CA 的挤出流动性改善的幅度降低。

(2)冲击强度测试结果显示:相对未注气的 CA 制品,由于不受控发泡现象导致制品内部出现泡孔,使得 SC-CO<sub>2</sub> 辅助 CA 挤出的制品冲击强度均有一定程度的下降,且制品冲击强度随注气量、加工温度、溶剂比的增加而降低;在 SC-CO<sub>2</sub>/CA 注气质量比为 0.173%,溶剂比 1.20 mL·g<sup>-1</sup>,加工温度 50 °C 时,螺杆转速为 10 r·min<sup>-1</sup> 时注气制品仅占未注气制品冲击强度的 53.11%,当螺杆转速提高至 14 r·min<sup>-1</sup> 时是 6 r·min<sup>-1</sup> 时制品冲击强度的 170.33%。

(3)微观结构表征结果显示:在 SC-CO<sub>2</sub> 辅助 CA 挤出的制品中存在不受控发泡现象,注气制品内部的形貌较未注气制品形貌疏松,且注气制品内部泡孔尺寸分布在 1~2, 5, 25 μm 不等。

#### 参考文献:

- [1] 应三九, 徐复铭. 发射药超临界发泡微孔制备技术研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(8): 1028-1036.  
YING San-jiu, XU Fu-ming. Research on supercritical fluid foaming technology for preparation of microcellular foamed propellants[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(8): 1028-1036.
- [2] 阮建, 熊奥, 丁亚军, 等. SC-CO<sub>2</sub> 辅助高固含量发射药代料挤出加工的流变行为(英)[J]. 含能材料, 2020, 28(6): 504-513.  
RUAN Jian, XIONG Ao, DING Ya-jun, et al. Rheological be-

- havior of high solid content propellant substitutes in extrusion process assisted with SC-CO<sub>2</sub> [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(6): 504-513.
- [3] Ding Ya-jun, Wei Rong-jun, Ying San-jiu. In-line rheological behaviors of gun propellant substitute assisted with supercritical CO<sub>2</sub> in extrusion processing [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(3): 247-252.
- [4] Nalawade S P, Picchioni F, Janssen L. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(1): 19-43.
- [5] Chauvet M, Sauceau M, Fages J. Extrusion assisted by supercritical CO<sub>2</sub>: A review on its application to biopolymers [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2017, 120: 408-420.
- [6] Sauceau M, Fages J, Common A, et al. New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(6): 749-766.
- [7] Matuana L M, Diaz C A. Study of cell nucleation in microcellular poly(lactic acid) foamed with supercritical CO<sub>2</sub> through a continuous-extrusion process [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(5): 2186-2193.
- [8] 周梦蕾, 南风强, 何卫东. 基于挤出沉积技术的发射药3D打印机设计及制备 [J]. 含能材料, 2021, 29(6): 530-534.  
ZHOU Meng-lei, NAN Feng-qiang, HE Wei-dong, et al. Design and preparation of propellant 3D printer based on extrusion deposition technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(6): 530-534.
- [9] 胡睿, 杨伟涛, 姜再兴, 等. 一种基于光聚合固化成型发射药3D打印方法 [J]. 火炸药学报, 2020(4): 368-382.  
HU Rui, YANG Wei-tao, JIANG Zai-xing, et al. 3D printing method of gun propellants based on vat photopolymerization [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020(4): 368-382.
- [10] Lee M, Tzoganakis C, Park C B. Effects of supercritical CO<sub>2</sub> on the viscosity and morphology of polymer blends [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2000, 19(4): 300-311.
- [11] Caskey T C, Lesser A J, McCarthy T J. Evaluating the Mechanical Performance of Supercritical CO<sub>2</sub> Fabricated Polyamide 6, 6/PMMA, Fiber Reinforced Composites [J]. *Polymer Composites*, 2003, 24(4): 545-554.
- [12] MP Fernández-Ronco, Hufenus R, Heuberger M. Effect of pressurized CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on the rheology of PLA [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 601-609.
- [13] Nofar M. Effects of nano-/micro-sized additives and the corresponding induced crystallinity on the extrusion foaming behavior of PLA using supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Materials and Design*, 2016, 101: 24-34.
- [14] Mihai M, Huneault M A, Favis B D. Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid) [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 50(3): 629-642.
- [15] Kazarian S G, Vincent M F, Bright F V, et al. Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(7): 1729-1736.
- [16] Peach J, Eastoe J. Supercritical carbon dioxide: A solvent like no other [J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2014, 10: 1878-1895.
- [17] Sun Mei-ling, Ying San-jiu. Sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into nitrocellulose with or without cosolvents [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51(13): 1346-1350.
- [18] Bao J B, Nyantakyi Junior A, Weng G S, et al. Tensile and impact properties of microcellular isotactic polypropylene (PP) foams obtained by supercritical carbon dioxide [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 111: 63-73.
- [19] Ding Ya-jun, Wei Rong-jun, Ying San-jiu. Solubility and diffusivity of supercritical carbon dioxide in cellulose acetate with cosolvents [J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2017, 49(1): 23-36.
- [20] Biesenberger J A, Kessidis G. Devolatilization of polymer melts in single-screw extruders [J]. *Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers*, 1982, 22(13): 431-433.

## Impact Strength and Rheological Properties of Propellant Substitutes Assisted with SC-CO<sub>2</sub>

WAN Lei, ZHANG Cheng-hao, GU Han, HU Qi-peng, RUAN Jian, YING San-jiu

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** In order to study the problem of impact strength and rheological properties of propellant substitutes (Cellulose Acetate, CA) assisted with supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>), the in-line slit rheometer, drop hammer impact test machine, SEM were used, and the rheological properties, impact strength and cell morphology of product were characterized in varied experiment conditions. Research results prove that, when process temperature is 50 °C, solvent ration is 1.2 mL·g<sup>-1</sup>, flowability of CA is optimized evidently as injection speed of CO<sub>2</sub> increasing. However, impact strength of extrusion product only account for nearly 53.11% of those products prepared without SC-CO<sub>2</sub> (when injected mass fraction of SC-CO<sub>2</sub>/CA is 0.173%, screw speed is 10 r·min<sup>-1</sup>); SEM results prove that, quantities of irregular foam structure exist in product prepared with SC-CO<sub>2</sub>, foam size are both over 2 μm, some of them even reach at 15-25 μm. Impact strength and product appearance could be modified as screw speed increase, product prepared in 14 r·min<sup>-1</sup> attain higher impact strength (nearly 170.33%) than 6 r·min<sup>-1</sup>. During the process of propellant substitutes assisted with supercritical carbon dioxide, rheological properties of CA in barrel could be optimized as injection speed, solvent ratio, process temperature and screw speed increase, however, impact strength of CA could be positively modified as screw speed increase.

**Key words:** supercritical carbon dioxide; SC-CO<sub>2</sub>; cellulose diacetate; propellant substitutes; screw extrusion; impact strength

**CLC number:** TJ55; TQ562

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021074

(责编: 高毅)