

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2023.06.006

硝基胍发射药制备工艺过程中的流变本构方程研究*

谢中元^① 李萌^① 赵凯晨^② 白静静^③ 李振中^③

①西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

②中北大学材料科学与工程学院(山西太原,030051)

③太原工业学院材料工程系(山西太原,030008)

[摘要] 以硝基胍发射药实际生产加工过程中不同时期的药料为研究对象,采用自主研发的固体推进剂专业双料筒毛细管流变仪测试药料的流变特性,并对流变特性曲线进行拟合,获得硝基胍发射药的流变本构方程。结果表明:硝基胍发射药具有典型的假塑性流体特征;延长捏合时间有利于高分子链充分溶胀;剪切应力-剪切速率曲线采用自构函数 $y = A \ln^2 x + B \ln x + C$ 时的拟合效果较好;剪切黏度-剪切速率曲线采用 Williamson 流变本构方程时的拟合效果好。

[关键词] 硝基胍发射药;毛细管流变仪;流变性能;本构方程

[分类号] TJ55;TQ562;O373

Rheological Constitutive Equation of Nitroguanidine-Based Gun Propellant during Production

XIE Zhongyuan^①, LI Meng^①, ZHAO Kaichen^②, BAI Jingjing^③, LI Zhenzhong^③

①Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

②School of Materials Science and Engineering, North University of China (Shanxi Taiyuan, 030051)

③Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology (Shanxi Taiyuan, 030008)

[ABSTRACT] The rheological properties of nitroguanidine-based gun propellant were tested using a self-developed professional double barrel capillary rheometer at different periods during the production of nitroguanidine-based gun propellant. The rheological characteristic curve was fitted, and the rheological constitutive equation of nitroguanidine-based gun propellant was obtained. The results indicate that nitroguanidine-based gun propellant exhibits typical pseudoplastic fluid characteristics. Extending the kneading time is beneficial for the full swelling of the polymer chain. The fitting results of the shear stress-shear rate curve by the self-constructing function $y = A \ln^2 x + B \ln x + C$ are good. When using the Williamson rheological constitutive equation, the fitting results of the shear viscosity-shear rate curves are good.

[KEYWORDS] nitroguanidine-based gun propellant; capillary rheometer; rheological properties; constitutive equation

0 引言

材料的流变特性与组成配方、微观结构、工艺过程及产品品质息息相关^[1-2]。三基发射药通常是指以硝化棉、硝化甘油(或硝酸酯)和固体含能材料(硝基胍、黑索今等)为主要组分的固体发射药^[3],其特点在于能量的调节范围大,能够取得能量高、烧蚀小的效果^[4]。该体系属于复杂流变体系,且为含

能体系,加工成型过程对流变特性的研究提出了更高的要求^[5-7]。如何安全、准确地测量含能材料的流变特性是国防工业含能材料领域一直期待解决的问题。历经多年共同研究,成功开发了一套表征含能材料流变特性的双料筒毛细管流变仪。

在含能材料的产品生产工艺研究及相关装备、设备开发领域,科技人员需要对含能材料流变特性曲线进行拟合,找到吻合度高的流变本构方程,用于产品生产工艺的仿真计算,这对发射药制备工艺参

* 收稿日期:2023-04-17

基金项目:西安近代化学研究所开放合作创新基金(204-J-2019-0387-1/6-18)

第一作者:谢中元(1982-),男,博士,研究员,主要从事火炸药工艺技术研究。E-mail:408671355@qq.com

通信作者:李振中(1972-),男,博士,教授,主要从事高性能高分子材料及流变表征研究。E-mail:lzzlyf@126.com

数的确定、成型设备及模具的设计、产品质量监控以及工艺安全性设计等具有重要的理论指导意义^[8-9],可为当下的国防工业含能材料领域积极推进的人机黑工程提供重要的流变技术支持。

为此,在硝基胍发射药实际生产加工过程中的不同时段取料,采用自主研发的固体推进剂专业双料筒毛细管流变仪测试流变特性,监测在实际加工过程中药料流变行为随捏合时间延长的变化情况。并且进一步分析药料流变特性曲线,获得硝基胍发射药的流变本构方程,以期为硝基胍发射药的生产工艺研究和相关的装备设计提供重要的流变技术参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

硝基胍发射药,西安近代化学研究所,原料组成(质量分数)为:硝化纤维素 25%、硝化甘油 25%、硝基胍 40%和乙酸乙酯有机溶剂 10%。

捏合机,容积 2 L,投料 1 kg,Z型捏合转子,转速 35 r/min。

采用自主研发的固体推进剂专业双料筒毛细管流变仪测试硝基胍发射药流变特性,装置见图 1。该流变仪是专门针对含能材料的流变特性测试而研发的,采用国际通行成熟的双料筒毛细管流变测试原理,温度控制精度优于 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$,压力传感器的精度优于 0.25%,速度控制精度优于 0.01%。

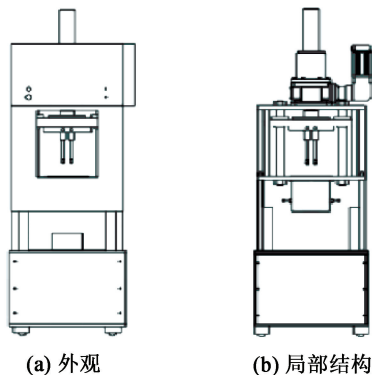


图 1 双料筒毛细管流变仪

Fig. 1 Double barrel capillary rheometer

1.2 实验过程

采用捏合工艺制备硝基胍发射药样品。捏合温度为室温,在不同捏合时间(1.0、1.5 h和2.0 h)分别取料,进行流变特性测试。具体测试过程:选用孔径 3 mm 的口模(1 mm 长毛细管、20 mm 长毛细

管)装入流变仪,将仪器预热至恒定的实验温度(20、30 $^\circ\text{C}$ 和40 $^\circ\text{C}$);将测试药料装入料筒中,预压、预热处理 10 min;设定剪切速率范围 0.2~20.0 s^{-1} ,从低速到高速进行分段恒速测试。

2 结果与讨论

2.1 硝基胍发射药流变特性测试

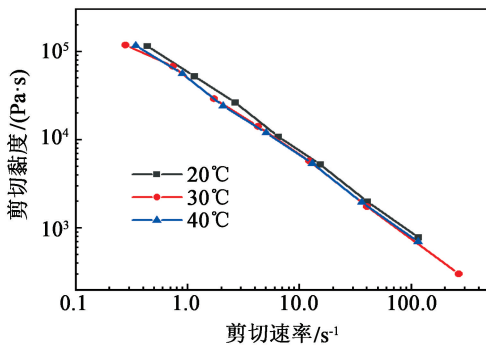
捏合时间是硝基胍发射药制备过程中的重要工艺参数。对不同捏合时间(1.0、1.5 h和2.0 h)下制备的发射药进行了流变特性测试,测试温度分别为 20、30 $^\circ\text{C}$ 和40 $^\circ\text{C}$ 。表 1 为捏合时间 1.5 h 的发射药在 30 $^\circ\text{C}$ 恒温测试条件下的流变特性参数。可以看出,随剪切速率的增大,剪切应力及入口压力降逐渐增加,非牛顿指数和剪切黏度逐渐减小,硝基胍发射药表现出典型的剪切变稀行为^[10]。

表 1 发射药的流变特性参数

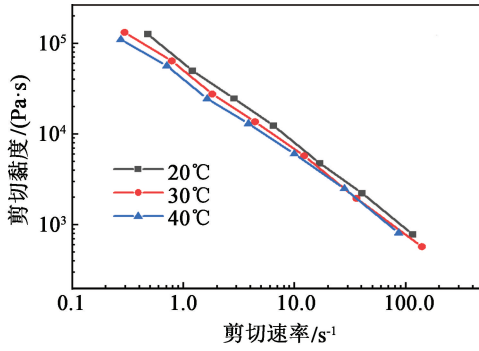
Tab. 1 Rheological parameters of the gun propellant

剪切速率/ s^{-1}	剪切应力/ MPa	入口压力降/ MPa	非牛顿指数 n	校正后剪切速率/ s^{-1}	剪切黏度/ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
0.187 5	0.034 7	0.131	0.30	0.296 9	101 044.12
0.450 0	0.047 4	0.225	0.25	0.787 5	63 492.06
0.937 5	0.053 4	0.283	0.21	1.819 2	27 484.61
1.987 5	0.061 3	0.377	0.17	4.413 4	13 594.96
4.312 5	0.067 9	0.474	0.12	12.218 8	5 728.88
9.300 0	0.073 4	0.573	0.08	36.037 5	1 942.42
19.987 5	0.079 5	0.661	0.04	139.912 5	571.79

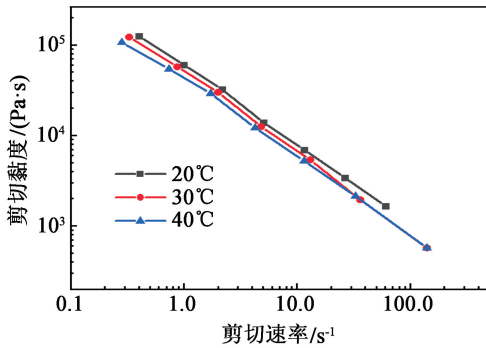
将各样品测试数据中校正后的剪切速率与剪切黏度绘制曲线,结果如图 2 所示。可以看出,所有物料在测试过程中均表现出假塑性流体特征,剪切黏度随剪切速率增大而减小。在剪切流动测试过程中,原本呈无规卷曲构象的高分子链被迫伸展,高分子内部的链缠结结构遭到破坏,剪切黏度减小;且伴随剪切速率的不断增大,高分子链缠结结构的破坏速度远大于重建速度,所以剪切黏度不断减小,表现出剪切变稀的流变特性^[11]。通常,体系温度越高,高分子材料黏度越低。图 2 中,不同捏合时间的药料均以测试温度为 20 $^\circ\text{C}$ 时的黏度最大。其中,捏合时间 1.0 h 的药料,随测试温度不同,剪切黏度-剪切速率曲线相互之间没有明显差别。这可能是由于捏合时间较短,药料各组分之间尚未建立充分有效的相互作用,体系内高分子链溶胀不充分,所以各曲线无法相互区分。随着捏合时间的延长,捏合时间 1.5



(a) 1.0 h



(b) 1.5 h



(c) 2.0 h

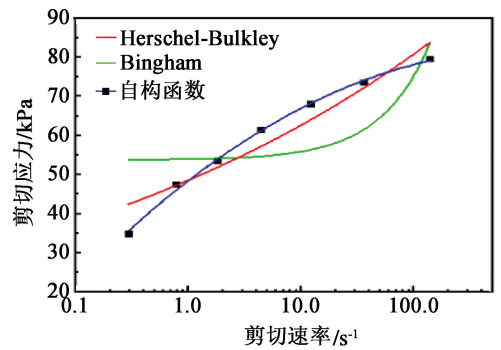
图 2 不同捏合时间制备的发射药的流变特性
Fig. 2 Rheological properties of the gun propellant prepared at different kneading times

h 和 2.0 h 的药料在各测试温度下的剪切黏度-剪切速率曲线差别比较明显,尤其是在低剪切速率区域。这可能是由于捏合时间延长,有利于体系内部高分子链的充分溶胀。

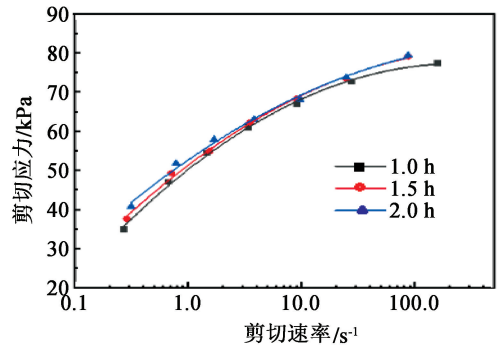
2.2 硝基胍发射药的流变本构方程

2.2.1 剪切应力-剪切速率曲线的拟合

首先,对捏合时间 1.5 h 制备的药料在 30 °C 测得的剪切应力-剪切速率曲线进行拟合,拟合结果如图 3(a)和表 2 所示。可以看出,Bingham 本构方程拟合度最低($R^2 = 0.4911$)。由于 Bingham 的模型用于拟合黏度保持不变的流体,硝基胍发射药物料有着明显的剪切变稀效应,剪切黏度随着剪切速率的增大而减小,故不能选用 Bingham 模型进行拟合。



(a) 不同模型发射药



(b) 自构函数下不同捏合时间的发射药

图 3 发射药的剪切应力-剪切速率拟合曲线

Fig. 3 Shear stress-shear rate fitting curves of the gun propellant

表 2 发射药剪切应力-剪切速率曲线的拟合结果

Tab. 2 Fitting results of shear stress-shear rate curves of the gun propellant

模型	方程	模型参数	拟合度 R^2
Bingham	$y = y_0 + Ax$	$y_0 = 53\ 664.790\ 0;$ $A = 214.737\ 0$	0.491 1
Herschel-Bulkley	$y = y_0 + Kx^n$	$y_0 = 0;$ $K = 4\ 841.330\ 3;$ $n = 0.110\ 8$	0.921 9
自构函数	$y = A \ln^2 x + B \ln x + C$	$A = -694.553\ 8;$ $B = 9\ 661.050\ 2;$ $C = 48\ 296.637\ 8$	0.997 7

Herschel-Bulkley 本构方程拟合程度相对较高($R^2 = 0.9219$),屈服应力 $y_0 = 0$,此时方程简化为幂律方程,这也是最常用的高分子流适体流动方程。为了进一步提高数据的拟合精度,选用自构函数对硝基胍发射药的剪切应力-剪切速率曲线进行了拟合,取得了非常好的拟合效果($R^2 = 0.9977$)。

进一步,采用自构函数对其他药料在 30 °C 时的剪切应力-剪切速率曲线进行拟合,结果如图 3(b)和表 3 所示。可以看出,采用自构本构方程对所有药料的流变行为拟合均得到了良好的拟合效果, R^2

表3 不同捏合时间制备的发射药的自构函数拟合结果

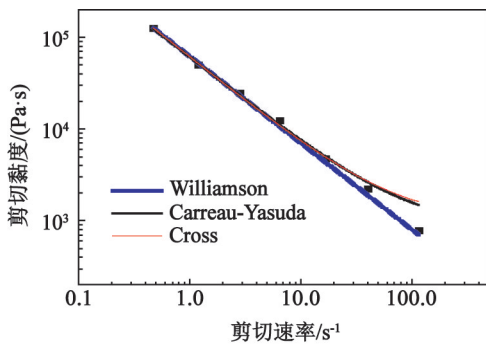
Tab.3 Fitting results of self-constructing function of the gun propellant prepared at different kneading times

捏合时间/ h	模型参数			拟合度 R^2
	A	B	C	
1.0	-840.700 3	10 108.999 9	47 070.238 2	0.995 9
1.5	-694.553 6	9 661.050 1	48 296.637 6	0.997 7
2.0	-465.820 6	8 328.628 4	50 447.029 8	0.999 7

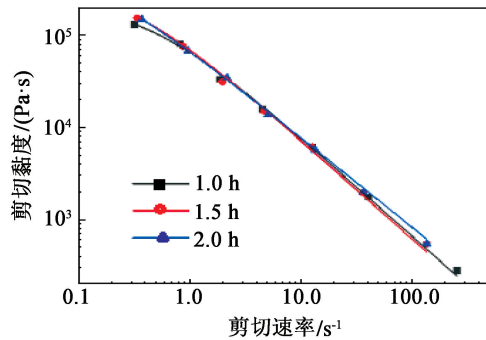
均在0.99以上。

2.2.2 剪切黏度-剪切速率曲线拟合

同样,首先对捏合时间1.5 h的药料在30℃测得的剪切黏度-剪切速率曲线进行拟合,拟合结果如图4(a)和表4所示。



(a) 不同模型发射药



(b) Williamson 模型不同捏合时间发射药

图4 发射药的剪切黏度-剪切速率拟合曲线

Fig.4 Shear viscosity-shear rate fitting curves of the gun propellant

可以看出,各模型均取得了不错的拟合效果。但是,采用 Carreau-Yasuda 本构方程拟合得到的无穷大剪切速率时的剪切黏度 $A_2 = 660.318 4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 该数值已经高于实际测量的高剪切速率 $139.912 5 \text{ s}^{-1}$ 下的剪切黏度 $571.790 0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (表1),故该本构方程不适用于拟合硝基胍发射药的剪切黏度-剪切速率曲线。同样,Cross 模型拟合得到的无穷大剪切速率时的剪切黏度 $A_2 = 1 167.630 0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,亦远高

表4 发射药剪切黏度-剪切速率曲线的拟合结果

Tab.4 Fitting results of shear viscosity-shear rate curves of the gun propellant

模型方程	模型参数	拟合度 R^2
Carreau-Yasuda $y = A_2 + (A_1 - A_2) \cdot [1 + (tx)^a]^{\frac{n-1}{a}}$	$A_1 = 125 055.310 0;$	0.994 7
	$A_2 = 660.318 4;$	
	$t = 6.272 0;$	
	$a = 23.378 2;$ $n = 0.036 7$	
Cross $y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + (tx)^m}$	$A_1 = 4 902.450 0;$	0.992 4
	$A_2 = 1 167.630 0;$	
	$t = 3.384 5;$ $m = 1.131 2$	
Williamson $y = \frac{A_1}{1 + (tx)^{1-n}}$	$A_1 = 250 409.794 7;$	0.998 1
	$t = 5.616 5;$ $n = 0.059 2$	

于实际测量的高剪切速率下的剪切黏度,所以也不能选用该模型进行拟合。相比之下,采用 Williamson 本构方程得到的拟合效果最佳 $R^2 = 0.998 1$ 。

进一步采用 Williamson 模型对其他药料在30℃时的剪切黏度-剪切速率曲线进行拟合,结果如图4(b)和表5所示。可以看出,Williamson 本构方程对各药料的剪切黏度-剪切速率曲线均得到了较好的拟合效果, R^2 均在0.99以上。另外,通过对比不同捏合时间制备的硝基胍发射药的拟合结果发现,随捏合时间延长,零剪切黏度 A_1 和松弛时间 t 不断增加,说明捏合时间越长,捏合越充分,药料各组分

表5 不同捏合时间制备的发射药的 Williamson 模型拟合结果

Tab.5 Fitting results of Williamson model for the gun propellant prepared at different kneading times

捏合时间/h	模型参数			拟合度 R^2
	$A_1 / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	t / s	n	
1.0	198 340.598 1	3.131 23	0.042 5	0.995 4
1.5	250 409.794 7	5.616 05	0.059 2	0.998 1
2.0	460 482.299 2	10.169 08	0.093 8	0.999 8

之间的相互作用越强,混合越均匀,黏度越大,松弛时间越长。

3 结 论

选取不同捏合时间制备的硝基胍发射药为研究对象,采用自主研发的固体推进剂专业双料筒毛细管流变仪,实现了对药料流变性能的安全、准确测量,获得了发射药的流变特性曲线。发现发射药具有典型的假塑性流体特征;实现了对发射药的流变特性曲线高吻合度的拟合,发射药剪切应力-剪切速率曲线采用自构函数拟合效果较佳,不同工况条件制备的药料的拟合度 R^2 均在 0.99 以上;剪切黏度-剪切速率曲线采用 Williamson 流变本构方程拟合较好, $R^2 = 0.9998$ 。

参 考 文 献

- [1] 陈晋南,何吉宇. 聚物流变学及其应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2018.
CHEN J N, HE J Y. Polymer rheology and its applications [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2018.
- [2] 吴其晔,巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京:高等教育出版社,2002.
WU Q Y, WU J A. Polymer rheology [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [3] 常飞. 七孔硝基胍发射药模具内流动过程数值仿真与优化 [D]. 南京:南京理工大学,2016.
CHANG F. Numerical simulation and optimization of extrusion in the seven-hole nitroguanidine gun propellant mold [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016.
- [4] 张丹丹,何卫东. 硝基胍七孔发射药挤压成型过程的数值模拟[J]. 火炸药学报, 2014, 37(6): 82-86.
ZHANG D D, HE W D. Numerical simulation of 7-hole nitroguanidine-based gun propellant in extrusion forming process [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2014, 37(6): 82-86.
- [5] 郑双,魏学涛,魏伦,等. 高能硝胺发射药流变性能研究[J]. 火工品, 2016(3): 35-38.
ZHENG S, WEI X T, WEI L, et al. Study on the rheological property of high energy nitramine propellant [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2016(3): 35-38.
- [6] 魏学涛,刘毅,袁忍让,等. ETPE 发射药表观黏度的实验研究[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 61-64.
WEI X T, LIU Y, YUAN R R, et al. Experiment study on the apparent viscosity of ETPE propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(3): 61-64.
- [7] 宋长文,卿辉,田长华,等. 黏合剂和钝 RDX 对 ETPE 发射药流变性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(3): 1-4.
SONG C W, QING H, TIAN C H, et al. Influences of adhesive and insensitive RDX on rheological properties of ETPE propellant [J]. Chinese Adhesives, 2016, 25(3): 1-4.
- [8] 王倩. 基于 POLYFLOW 的发射药挤出过程模拟 [D]. 南京:南京理工大学,2014.
WANG Q. Numerical simulation on the extrusion process of propellant based on POLYFLOW [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2014.
- [9] 魏荣君. 超临界流体辅助含能聚合物代料挤出成型研究 [D]. 南京:南京理工大学,2016.
WEI R J. Extrusion of energetic polymer substitute assisted by the supercritical fluid [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016.
- [10] NOMURA K, KALIA R K, NAKANO A, et al. Dynamic transition in the structure of an energetic crystal during chemical reactions at shock front prior to detonation [J]. Physical Review Letters, 2007, 9(14): 148303.
- [11] STRACHAN A, KOBER E M, VAN D A, et al. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics [J]. Journal of Chemical Physics, 2005, 122(5): 054502.