

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2025.01.001

双螺杆捏合方式制备的三基发射药的流变性研究*

王景澄 谢中元 刘晶
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘要] 为掌握三基发射药连续化捏合工艺中药料的流变特性,提高工艺模型的准确性,按照三基发射药代料配方制备了预混药料,使用双螺杆挤出机对预混药料进行捏合,并通过专用双料筒毛细管流变仪测试捏合后药料的流变特性。分别改变双螺杆挤出机的螺杆转速和捏合温度、药料的固含量和溶剂比,分析以上变量对三基发射药流变学参数的影响规律。结果表明:双螺杆捏合后,药料的本构方程与 Carreau-Yasuda 本构模型拟合程度较高;一定范围内,螺杆转速或捏合温度的提高会使捏合后的药料的剪切黏度降低;同时,螺杆转速的提高会使药料的停留时间减少,而过短的停留时间会导致捏合后的药料的黏度上升;固含量的增加或溶剂比的减小会使捏合后的药料的剪切黏度增大,而黏度增大会使药料的停留时间增长,一定程度上使药料受到更充分的捏合作用。

[关键词] 三基发射药;双螺杆挤出机;毛细管流变仪;流变性

[分类号] TQ560.7; TJ410.4

Study on Rheological Properties of Tri-Base Gun Propellants Prepared by the Twin-Screw Kneading Method

WANG Jingcheng, XIE Zhongyuan, LIU Jing
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to understand rheological properties of tri-base gun propellants in the continuous kneading process and improve the accuracy of the process model, a kind of pre-mixed propellant was prepared according to the formula of the tri-base gun propellant substitute. The pre-mixed propellant was kneaded using a twin-screw extruder, and rheological properties of the kneaded propellant were tested by the special double-barrel capillary rheometer. Screw speed and kneading temperature of the twin-screw extruder, the solid content and solvent ratio of the propellant were changed to analyze the influence of these variables on rheological parameters of the tri-base gun propellant. The results show that after twin-screw kneading, the constitutive equation of the tested material fits well with Carreau-Yasuda constitutive model. Within a certain range, an increase in screw speed or kneading temperature will reduce the shear viscosity of the kneaded material. At the same time, increasing the screw speed will reduce the residence time of the material, and the excessively short residence time will lead to an increase in the viscosity of the kneaded material. An increase in solid content or a decrease in solvent ratio will increase the shear viscosity of the kneaded material, and an increase in viscosity will lead to an increase in the residence time of the material. To a certain extent, it can enable the material to be more thoroughly kneaded.

[KEYWORDS] tri-base gun propellant; twin-screw extruder; capillary rheometer; rheological property

0 引言

三基发射药在双基发射药的基础上加入了高能固体炸药,能量设计范围更宽,并且烧蚀率低、炮口烟焰较少,已广泛应用于大口径火炮武器中^[1]。由

于加入了大量固体炸药组分,三基发射药药料在加工过程中表现出复杂的流变性,深刻影响流动与变形,进而影响工艺安全与产品质量^[2]。众多研究表明,三基发射药药料的流变性受多因素影响,不仅取决于温度、时间、剪切速率等外界刺激^[3-4],还受固体组分种类、含量以及溶剂比等物料配方的影响^[5-6]。

* 收稿日期:2024-07-15

第一作者:王景澄(2000—),男,硕士研究生,主要从事火炸药制备工艺及装备研究。E-mail:1363388877@163.com

通信作者:谢中元(1981—),男,博士,研究员,主要从事火炸药制备工艺研究。E-mail:18626324257@163.com

捏合过程是减少各组分非均匀性的过程,是三基发射药制备工艺中的重要一环。近年来,双螺杆挤出机主导的含能材料连续化捏合工艺以绿色柔性化、强混合效果和高安全性等优点成为研究热点^[7-9]。但双螺杆挤出机流道结构的复杂性也导致药料在捏合中与捏合后的流变特性难以预测,更使药料在其中的流动和传热特性难以掌握^[10-12]。我国对双螺杆捏合方式在含能材料领域应用的研究起步较晚,目前相关研究多借助于仿真分析^[13]。

明晰双螺杆挤出机这一关键设备在捏合过程中对三基发射药流变特性的影响规律,可以为后期三基发射药连续化制备的流场模型建立、工艺参数确定、产品质量监控以及工艺安全验证等提供理论依据^[14-15]。所以,急需对捏合后实际药料的流变特性曲线进行测量,找到吻合度高的流变本构模型,并探究药料在设备内的历程、状态以及流变规律。

由于三基发射药中高能固体颗粒组分含量较高,直接进行流变性测试危险性较大。从安全角度出发,可选用性能相近且塑化原理相似的醋酸纤维素-三乙酸甘油酯(CA-TA)进行实验。CA和TA具有相同基团,在加热和捏合的作用下,TA对CA产生溶胀、溶解作用,此过程与硝化纤维素-硝化甘油(NC-NG)作用类似^[16-17]。根据三基发射药的代料配方,配制成实验用预混药料。通过啮合同向双螺杆挤出机对预混药料进行捏合,通过毛细管流变仪进行流变性测量,分析了药料在挤出机捏合历程中的黏度分布,确定了与药料剪切黏度曲线拟合度高的本构模型,研究了螺杆转速、捏合温度、药料固含量以及溶剂比对药料剪切黏度曲线以及各流变参数的影响,并分析了工艺参数、药料黏度的变化对停留时间的影响规律与耦合关系。

1 实验部分

1.1 材料与设备

材料: CA,分析纯,美国伊士曼化学公司;TA,分析纯,天津市光复精细化工研究所;碳酸钙 CaCO_3 ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙酸乙酯(EA),分析纯,成都科隆化学品有限公司。

代料配方由西安近代化学研究所提供,各组分质量分数如表 1 所示。溶剂 EA 与代料配方的质量比(溶剂比)为 0.105。按此配方配制预混药料,进行捏合与流变性测试。

设备:针对含能材料的防爆双料筒毛细管流变仪,西安近代化学研究所研制。啮合同向双螺杆挤

表 1 三基发射药的代料配方

Tab. 1 Substitute formula of the tri-base gun propellant

组分	CA	TA	CaCO_3	%
质量分数	26	30	44	

出机,螺杆外径 20 mm,长径比 45,中心距 19 mm,西安近代化学研究所研制,南京科锐挤出机械有限公司承制;螺杆元件组合构型为导程 50、30 mm 的正向螺纹元件与错列角 90° 、 60° 、 45° 的捏合块元件交错搭配使用^[9],如图 1 所示。



图 1 螺杆螺纹元件组合

Fig. 1 Combination of screw thread components

1.2 捏合与测试过程

首先,将双螺杆挤出机预热;根据实验需要,设定机筒温度与螺杆转速;所有传感器读数达到设定温度并稳定半小时,按实验所需配方预混药料后,缓慢并连续放入双螺杆挤出机加料口,保证双螺杆能够稳定地将药料向前输送;待挤出机出口口稳定出料后,收集捏合后的药料,并立即放入毛细管流变仪料筒中保温,进行黏度曲线的测量与输出。

2 结果与分析

2.1 双螺杆捏合药料的流变性

根据实际工况,初步设定螺杆转速为 25 r/min,捏合温度为 60°C ,进行捏合操作,测得物料在挤出机内的停留时间为 98 s。图 2 为流变仪料筒温度 60°C

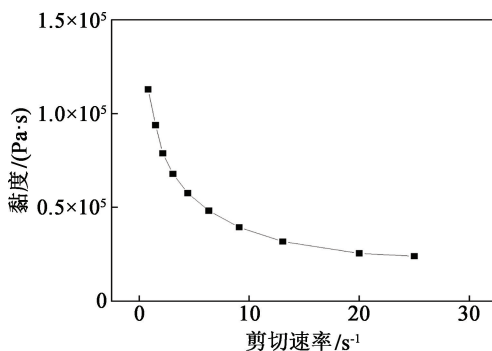


图 2 捏合后药料的剪切黏度曲线

Fig. 2 Shear viscosity curve of the kneaded material

℃下捏合后药料的剪切黏度曲线。

可以看出,药料黏度随剪切速率的增大而逐渐减小。这是因为,高剪切速率使分子链重排,减弱了分子间的纠缠和相互作用,降低了材料黏度,这种剪切变稀的行为通常属于假塑性流体^[2]。

通过 Oringin 软件,将剪切黏度曲线与常用的几种描述假塑性流体行为的流变模型进行拟合,得到拟合后的参数与拟合度,如表 2 所示。表 2 中: A_1 为零剪切黏度; A_2 为无穷剪切黏度; t 为松弛时间; n 为非牛顿指数;其他参数意义见文献[5]。可以看出,几种模型中,Carreau-Yasuda 模型与三基发射药的黏度曲线拟合程度最高。

在双螺杆挤出机出口稳定出料后,停机,打开机筒,沿螺杆轴向从进口至出口方向,按 150、300、450、600 mm 和 750 mm 等间隔取出 5 个不同位置处的药料进行测试。5 个不同位置处药料的状态如图 3 所示。

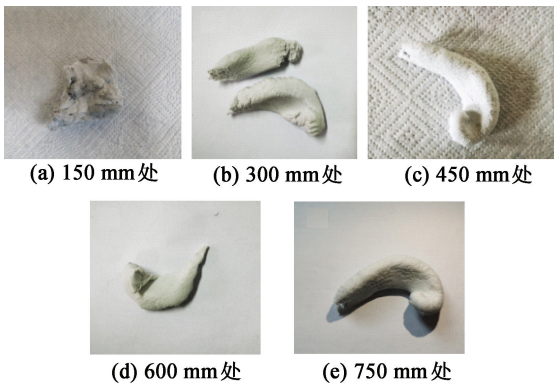


图 3 挤出机不同位置处药料的状态

Fig. 3 The status of the material at different positions of the extruder

随着药料在双螺杆中经历捏合作用的时间的增加和历程的增长,药料致密度得到提升;放入流变仪中保温,进行下一步的流变性测量,并使用 Carreau-Yasuda 模型对测量出的黏度曲线进行拟合。如图 4 所示,拟合后,5 处药料的零剪切黏度沿螺杆轴向整

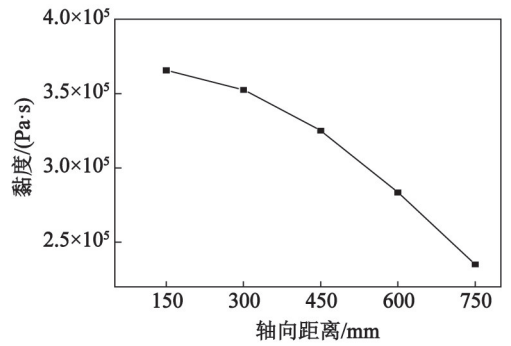


图 4 挤出机中不同位置处药料的剪切黏度

Fig. 4 Shear viscosity of the material at different positions of the extruder

体呈下降趋势。表明药料在双螺杆挤出机中经历捏合越充分,捏合时间越长,黏度越小。

2.2 捏合工艺条件对流变性的影响

2.2.1 螺杆转速对流变性的影响

双螺杆挤出机的螺杆转速是影响药料捏合过程的重要参数。设定捏合温度为 60 ℃,调节螺杆转速,将捏合后的药料加入双料筒毛细管流变仪中,不同转速时的剪切黏度-剪切速率曲线如图 5 所示。不同转速下,三基发射药药料的 Carreau-Yasuda 本构方程参数如表 3 所示。

图 5 可以看出,在双螺杆挤出机的螺杆转速为

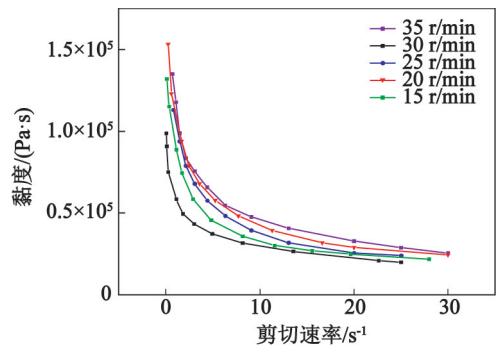


图 5 不同螺杆转速捏合后药料的剪切黏度曲线

Fig. 5 Shear viscosity curves of the material kneaded at different screw speeds

表 2 药料的剪切黏度曲线的拟合结果

Tab. 2 Fitting results of the shear viscosity curve of the tested material

模型	方程	参数	拟合度/%
Carreau-Yasuda	$y = A_2 + (A_1 - A_2) [1 + (tx)^a]^{-\frac{n-1}{a}}$	$A_1 = 217\ 253.21\ \text{Pa} \cdot \text{s}; A_2 = 1\ 596.35\ \text{Pa} \cdot \text{s};$ $t = 0.21\ \text{s}; a = 0.32; n = 0.13$	99.96
Cross	$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + (tx)^m}$	$A_1 = 172\ 068.77\ \text{Pa} \cdot \text{s}; A_2 = 2\ 898.65\ \text{Pa} \cdot \text{s};$ $t = 0.63\ \text{s}; m = 0.84$	98.75
Herschel	$y = y_0 + kx^n$	$y_0 = 3\ 114.79; k = 101\ 719.89;$ $n = -0.5$	98.31

表 3 不同螺杆转速捏合后药料参数的拟合结果

Tab. 3 Fitting parameters of the material kneaded at different screw speeds

转速/($r \cdot \min^{-1}$)	A_1 /($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	t /s	n
15	154 715.73	0.88	0.24
20	244 244.78	2.34	0.37
25	217 253.21	1.51	0.23
30	182 924.22	1.32	0.18
35	405 545.04	2.51	0.39

20、25、30 r/min 时,转速的提高使药料在不同剪切速率下的整体黏度降低。表 3 中, A_1 、 t 和 n 随螺杆转速的提高而减小,表明药料的流动性和加工性能得到提升。说明此转速范围内,螺杆转速的提高导致捏合过程的剪切作用更加剧烈,体系中的氢键断裂和高分子链被破坏,使各组分之间建立了有效的相互作用,进而促进体系内 NC 高分子链更充分溶塑,降低了药料的黏度。然而,当转速为 35 r/min 时,药料的黏度上升, A_1 和 t 增大;而转速为 15 r/min 时, A_1 和 t 反而较低。

2.2.2 停留时间对流变性的影响

停留时间通常表示药料在混合机构中经历时间的长短。实验发现,药料的流变性不仅与螺杆转速有关,也与药料在双螺杆挤出机中的停留时间有关。

从加入药料开始至药料从挤出机出口稳定挤出结束,测得药料在挤出机中的停留时间与螺杆转速的关系如表 4 所示。在螺杆转速为 15 r/min 时,较低的转速使药料的输送作用降低,药料在双螺杆挤出机中停留时间增加,经历的捏合时间增加,一定程度上弥补了剪切作用弱的问题,最终降低了药料黏度;而 35 r/min 的转速使螺杆轴向输送速度加快,导致药料停留时间过短,没有经历充分的捏合,黏度上升。其他转速下,药料的流变特性参考表 3。所以,在采用双螺杆捏合工艺过程中,为了提高效率并达到较好的捏合效果,要考虑螺杆转速与停留时间 2 个参数对过程的耦合影响。

表 4 不同螺杆转速时药料的停留时间

Tab. 4 Residence time of the material at different screw speeds

转速/ ($r \cdot \min^{-1}$)	15	20	25	30	35
停留时间/ s	1 110	1 005	908	803	670

2.2.3 捏合温度对流变性的影响

捏合时,设定螺杆转速为 30 r/min,机筒温度分

别为 30、45、60 °C 和 75 °C。待机筒温度稳定后,开始加料。捏合完成后,将不同捏合温度所得的药料放入流变仪中,流变仪料筒的温度统一为 60 °C,保温后进行流变性测试。不同捏合温度下药料的剪切黏度曲线见图 6。药料的停留时间以及在各捏合温度下拟合的流变特性参数如表 5 所示。

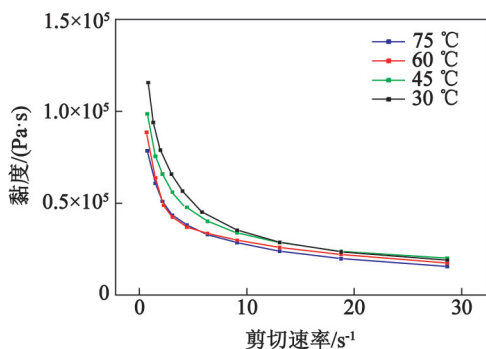


图 6 不同捏合温度时药料的剪切黏度曲线

Fig. 6 Shear viscosity curves of the material at different kneading temperatures

表 5 不同捏合温度时药料参数的拟合结果

Tab. 5 Fitting parameters of the material at different kneading temperatures

温度/°C	A_1 /($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	t /s	n	停留时间/s
30	299 068.23	1.52	0.41	890
45	220 270.84	0.81	0.38	850
60	182 924.22	1.32	0.18	803
75	198 595.12	0.78	0.36	730

由图 6 和表 5 可以看出,在转速相同时,30 ~ 60 °C 范围内,捏合温度的增加使捏合后的药料在各剪切速率下的剪切黏度降低, A_1 和 n 降低,但 t 的变化规律不明显。 A_1 和 n 降低表明,在较高的捏合温度时,分子作用力减弱,并且纤维素大分子与溶剂大分子的扩散系数与温度成正比,使药料在螺杆与机筒内流动性较好,受力更加均匀,进而使得捏合过程中溶剂向纤维素高分子快速扩散,促进纤维素高分子链实现更快、更充分的溶塑。由于流动性能的提升,药料在双螺杆挤出机内流动阻力减小,停留时间也略微缩短。而在达到 70 °C 后,捏合温度的升高并没有使黏度进一步发生明显的变化。原因可能是,溶剂在较高温度下挥发速度加快。

2.3 配方对流变性的影响

三基发射药的配方变化如何影响药料的捏合历程及流变性也是研究重点。针对配方中的固含量(固体质量分数)与溶剂比 2 个重要因素进行单因素变量分析。

2.3.1 固含量对流变性的影响

三基发射药中添加的高能炸药的颗粒会引起发射药复合体系的结构变化,并且会与NC产生内摩擦作用,对药料的流变性产生影响。

设定螺杆转速 30 r/min、捏合温度 60 °C,加入不同固含量的药料进行捏合,测得捏合后药料的黏度曲线如图 7 所示。表 6 为药料拟合后的流变参数以及停留时间。

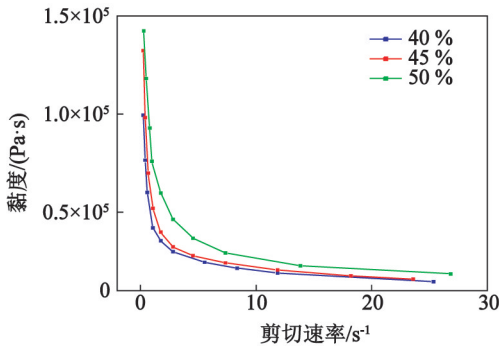


图 7 不同固含量时药料的剪切黏度曲线

Fig. 7 Shear viscosity curves of the material with different solid contents

表 6 不同固含量时药料参数的拟合结果

Tab. 6 Fitting parameters of the material with different solid contents

固含量/%	$A_1/(Pa \cdot s)$	t/s	n	停留时间/s
40	115 756.42	1.31	0.08	750
45	183 497.93	3.69	0.23	868
50	257 692.58	5.11	0.28	970

从图 7 可以看出,固含量的提高导致各剪切速率下药料的剪切黏度提高。由表 6 中拟合后的参数可以看出, A_1 、 t 和 n 同时增大,表明固含量的增加使材料内部分子的相互作用增强,分子更加难以移动和重新排列,对外界的响应速度变慢,并且在剪切作用下黏度的变化减小,这导致药料后期的流动性和加工性能下降。除此以外,黏度的增大使药料在螺杆中的停留时间增加,能够使高固含量的药料经历更加充分的捏合。这种现象表明,对于黏度较大药料的捏合,相对于其他方式,双螺杆挤出机具备一定的自我调节功能。

2.3.2 溶剂比对流变性的影响

药料中的溶剂比也是影响流变性的重要因素。保证工艺参数同 2.3.1 节,微调配方的溶剂比,测得不同溶剂比捏合后的药料的剪切黏度曲线,如图 8 所示。拟合流变参数及停留时间如表 7 所示。

随着溶剂比的增加,药料在各剪切速率下剪切

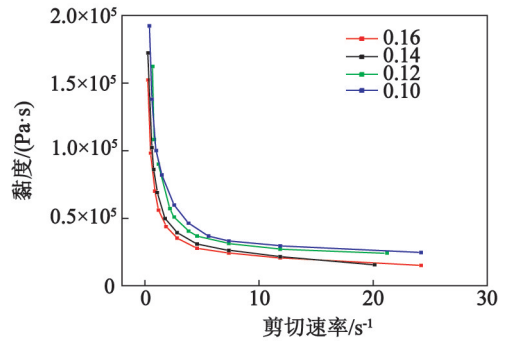


图 8 不同溶剂比时药料的剪切黏度曲线

Fig. 8 Shear viscosity curves of the material with different solvent ratios

表 7 不同溶剂比时药料参数的拟合结果

Tab. 7 Fitting parameters of the material with different solvent ratios

溶剂比	$A_1/(Pa \cdot s)$	t/s	n	停留时间/s
0.10	337 314.19	3.12	0.27	950
0.12	311 038.89	2.89	0.21	850
0.14	176 850.07	2.35	0.14	740
0.16	165 977.41	1.51	0.13	710

黏度呈下降趋势;并且, A_1 、 t 和 n 同时降低,表明溶剂比的增加使溶剂能够更好地进入大分子之间,使分子链间的滑移阻力减小,物料的非牛顿性增强,药料的加工性能与流动性能更好,停留时间更短。相反,溶剂比的减小会使药料黏度增大,停留时间增加,使药料得到更充分的捏合。

3 结论

1) 对于正向螺纹元件和捏合块元件组合螺杆,挤出机中药料的零剪切黏度沿轴向由入口至出口逐渐减小,并且捏合后的药料为假塑性流体,流变曲线与 Carreau-Yasuda 模型的拟合程度较高。

2) 一定范围内,增加螺杆转速、提高捏合温度都会使药料在剪切作用下的剪切黏度降低;同时,使松弛时间 t 和非牛顿指数 n 减小。此外,药料在挤出机内停留时间与螺杆转速有较强关联,转速过快会导致停留时间过短,使药料黏度增大;所以,在实际工艺中需要综合考虑,以达到所需的捏合效果。

3) 固含量的增加和溶剂比的减小会使药料的剪切黏度增大,松弛时间 t 和非牛顿指数 n 增大。但同时,药料在挤出机内的停留时间随着黏度的增大而增加,延长了药料捏合与剪切的历程,一定程度上使药料捏合得更加充分。

参 考 文 献

- [1] 刘晶, 谢中元, 王琼林, 等. 三基发射药单螺杆压伸模具流场仿真及实验验证[J]. 爆破器材, 2022, 51(1): 1-8.
- LIU J, XIE Z Y, WANG Q L, et al. Simulation and experimental verification of flow field of single screw extrusion mold used in three-based gun propellant [J]. Explosive Materials, 2022, 51(1): 1-8.
- [2] 黄振亚, 罗运军, 赵省向. 火炸药成型加工工艺学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2020.
- [3] 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.
- [4] 赵凯晨. 高黏度双料筒流变仪的研制与三基发射药流变性能的研究[D]. 太原: 中北大学, 2021.
- [5] 谢中元, 李萌, 赵凯晨, 等. 硝基胍发射药制备工艺过程中的流变本构方程研究[J]. 爆破器材, 2023, 52(6): 34-38.
- XIE Z Y, LI M, ZHAO K C, et al. Rheological constitutive equation of nitroguanidine-based gun propellant during production [J]. Explosive Materials, 2023, 52(6): 34-38.
- [6] 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, 2015, 38(1): 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, 2015, 38(1): 82-86.
- [7] 马秀清, 金律, 张亚军, 等. 含能材料连续挤出技术的应用现状及发展[J]. 塑料, 2018, 47(5): 8-11.
- MA X Q, JIN L, ZHANG Y J, et al. Application status and development of continuous extrusion technology for energetic materials [J]. Plastics, 2018, 47(5): 8-11.
- [8] DOMBE G, MEHILAL D, BHONGALE C, et al. Application of twin screw extrusion for continuous processing of energetic materials [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2015, 12(3): 507-522.
- [9] OZKAN S, GEVILILI H, KALYON D M, et al. Twin-screw extrusion of nano-alumina-based simulants of energetic formulations involving gel-based binders [J]. Journal of Energetic Materials, 2007, 25(3): 173-201.
- [10] 韩民园, 张振伟, 李瑞勤, 等. 浅析双螺杆挤出工艺在火炸药研制中的安全问题[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(3): 31-35.
- HAN M Y, ZHANG Z W, LI R Q, et al. Security problems of twin screw extrusion process in preparation of propellants and explosives [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2020, 18(3): 31-35.
- [11] 岳梦岩, 张军, 李明娟, 等. 锥形双螺杆加工含能材料熔融过程数值模拟[J]. 塑料, 2024, 53(1): 163-171.
- YUE M Y, ZHANG J, LI M J, et al. Numerical simulation of melting process of energetic materials in conical twin-screw processing [J]. Plastics, 2024, 53(1): 163-171.
- [12] 刘青烽, 马秀清. 同向双螺杆挤出过程不同螺杆构型的混合性能分析[J]. 橡塑技术与装备, 2006, 32(9): 1-6.
- LIU Q F, MA X Q. A mixing performance analysis on the different screw configuration in the process of twin screw codirectional extrusion [J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2006, 32(9): 1-6.
- [13] 李雪珍, 薛平, 宋秀铎, 等. 含能材料加工过程模拟仿真的研究进展[J]. 塑料工业, 2021, 49(1): 1-6.
- LI X Z, XUE P, SONG X D, et al. Research progress in numerical simulation of energetic material processing [J]. China Plastics Industry, 2021, 49(1): 1-6.
- [14] 岳梦岩, 薛平, 宋秀铎, 等. 螺杆挤出技术加工火炸药的进展[J]. 中国塑料, 2015, 29(12): 1-7.
- YUE M Y, XUE P, SONG X D, et al. Research progress in screw extrusion technology of explosives [J]. China Plastics, 2015, 29(12): 1-7.
- [15] 李成, 薛晓俊, 胡建树, 等. 啮合同向双螺杆挤出机结构参数对混合关键参量的影响[J]. 兵工学报, 2022, 43(10): 2640-2648.
- LI C, XUE X J, HU J S, et al. Effects of structural parameters of intermeshing co-rotating twin screw extruders on key mixing parameters [J]. Acta Armamentarii, 2022, 43(10): 2640-2648.
- [16] 孙振知, 金志明, 宋秀铎, 等. 基于超声波检测改性双基推进剂代料塑化程度的机理研究[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(6): 782-787.
- SUN Z Z, JIN Z M, SONG X D, et al. Study on mechanism of plasticizing degree of modified propellant substitutes based on ultrasonic testing [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2020, 43(6): 782-787.
- [17] 万磊, 张骋昊, 顾晗, 等. SC-CO₂ 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 L, ZHANG C H, GU H, et al. Impact strength and rheological properties of propellant substitutes assisted with SC-CO₂ [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2021, 29(9): 803-810.