

文章编号:1006-9941(2018)08-0677-09

# DNAN/HMX 熔铸炸药的流变特性

蒙君颀<sup>1</sup>,周霖<sup>2</sup>,金大勇<sup>1</sup>,曹少庭<sup>1</sup>,王亲会<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所,陕西 西安 710065; 2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

**摘要:** 为了探索奥克托今(HMX)固含量、体系温度、HMX 粒度、HMX 颗粒级配及功能助剂等对 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)/HMX 悬浮液流变性的影响规律,采用数字粘度仪,研究了不同物料状态下 DNAN/HMX 悬浮体系的表现粘度。结果表明:当 HMX 固含量为 3% 时,悬浮液呈现牛顿流体特性;HMX 固含量为 12%~30% 时,该悬浮液表现粘度可用 Ostwald-deWaele 模型进行描述,非牛顿指数  $n$  值从 0.842 降低到 0.374。95~116 °C 时,温度对表现粘度的影响可以用 Arrhenius 方程描述,活化能  $E_a$  从 25.97 kJ·mol<sup>-1</sup> 增加到 30.17 kJ·mol<sup>-1</sup>。表现粘度随着粒度的增大而降低,当粒度为 999.5 μm 与粒度为 132.6 μm 的颗粒级配比为 2:1 时,表现粘度达到最小值,且固含量可达 80%。功能助剂 *N*-甲基-4-硝基苯胺(MNA)、三-(β 氯乙基)磷酸酯(CEF)降低了悬浮液的表现粘度,而脱水山梨醇单硬脂酸酯聚氧乙烯醚(吐温 60)、微晶蜡-80(MV80)、乙酸丁酸纤维素(CAB)、热塑性聚氨酯-5702(TPU5702)提高了悬浮液的表现粘度。

**关键词:** 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN);流变特性;固含量;颗粒级配;功能助剂

中图分类号: Tj55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2017374

## 1 引言

流变特性是指物质受外力作用变形和流动的性质,它包括流动性和流平性。熔铸炸药制造涉及混合、浇铸等成型工艺,其中药浆的流动性对药柱成型、浇铸质量会产生重大影响<sup>[1]</sup>。药浆的流动性可用表现粘度来表征,药浆粘度越大,流动性越差;而至今还没有明晰的数学表达式可以定量描述物料的流平过程<sup>[2]</sup>。

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)基炸药作为目前应用最广泛的熔铸炸药,其流变特性已得到系统地研究。徐更光等<sup>[3]</sup>认为熔融 TNT 近似牛顿流体;当黑索今(RDX)含量小于 50% 时,TNT/RDX 悬浮液呈宾汉姆流体性质;当 RDX 含量为 55%~70% 时,该悬浮液为触变性流体。David 等<sup>[4]</sup>研究了 B 炸药(TNT/RDX)的流变特性,发现表现粘度随剪切速率的增加而降低,为剪切变稀的非牛顿流体。Koch 等<sup>[5]</sup>研究了 TNT 悬浮

液中 RDX 粒度与粘度的关系,结果表明:RDX 粒度大于 200 μm 时,粒度对粘度影响较小;粒度在 100~200 μm 时,粘度随粒度减小而增大;当粒度小于 50 μm 时粘度大幅增加。Parry 等<sup>[6]</sup>研究了温度对熔融 TNT 粘度的影响,结果表明,在 82.0~95.4 °C,温度与粘度关系遵循 Arrhenius 方程。黄辉<sup>[7]</sup>采用混料回归设计,建立颗粒级配模型,优化级配比例,获得了最佳颗粒级配,提高了悬浮体系的固相含量。徐更光等<sup>[3,8]</sup>研究了添加剂对 TNT/RDX 悬浮液流变学性质的影响,结果表明少量添加剂的加入不仅可降低悬浮液的表现粘度,还可降低其屈服值。

然而,长期的应用研究表明,TNT 基熔铸炸药存在渗油、缩孔疏松等固有缺陷,对弹药的安全性会产生不利影响<sup>[9]</sup>,很难满足钝感弹药要求<sup>[10]</sup>,因此各国一直在寻找它的替代物。2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)是一种新型不敏感熔铸载体炸药,近年来,美国<sup>[11-16]</sup>、澳大利亚<sup>[17-19]</sup>、波兰<sup>[20]</sup>、挪威<sup>[21-22]</sup>等已研制成功多种配方,不同配方的装药生产线业已建成投产,奠定了 DNAN 基熔铸炸药的应用基础。截至目前,国外学者针对已定型的 DNAN 基熔铸炸药配方(如 PAX-34、IMX-104、OSX-8<sup>[23]</sup>、OSX-12<sup>[24]</sup>)进行了粘度测试,但并没有对其流变特性进行深入研究。

收稿日期:2017-12-01;修回日期:2018-02-04

网络出版日期:2018-04-24

作者简介:蒙君颀(1987-),男,博士,助理研究员,主要从事高能钝感混合炸药研究。e-mail:mengjunqiong204@163.com

通信联系人:周霖(1962-),男,教授,博士生导师,主要从事炸药应用技术研究。e-mail:zhoulin@bit.edu.cn

引用本文:蒙君颀,周霖,金大勇,等. DNAN/HMX 熔铸炸药的流变特性[J]. 含能材料,2018,26(8):677-685.

MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, JIN Da-yong, et al. Rheological Properties of DNAN/HMX Melt-cast Explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2018, 26(8): 677-685.

为此,本研究测试了DNAN/HMX悬浮液的表现粘度,系统地研究了HMX固含量、体系温度、HMX粒度、HMX颗粒级配及功能助剂等对DNAN/HMX悬浮液流变性的影响规律,为DNAN基熔铸炸药配方设计提供一定技术支撑。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂

DNAN,工业级,湖北东方化工有限公司;N-甲基-4-硝基苯胺(MNA),工业级,东方化工集团有限公司;脱水山梨醇单硬脂酸酯聚氧乙烯醚(吐温60),AR,北京益利精细化学品有限公司;三-( $\beta$ 氯乙基)磷酸酯(CEF),AR,上海彭海化工厂;乙酸丁酸纤维素(CAB),工业级,九鼎化学科技有限公司;微晶蜡-80(MV80),工业级,上海艳尔美日用化工有限公司;热塑性聚氨酯-5702(TPU5702),工业级,路博润特种化学制造有限公司。HMX,工业级,甘肃银光化学工业集团。

### 2.2 HMX粒度测试

通过Mastersizer 2000M激光粒度测试仪(Malvern Instruments Ltd., Malvern, U.K.)测试五种HMX的粒度分布(PSD),测试时以蒸馏水作为介质,同时配有Hydro 2000 MU超声波分散仪(Malvern Instruments Ltd., Malvern, U.K.)。每个样品进行三次测量并取算术平均值。5种HMX(分别命名为S1、S2、S3、S4和S5)粒度测试结果见图1。

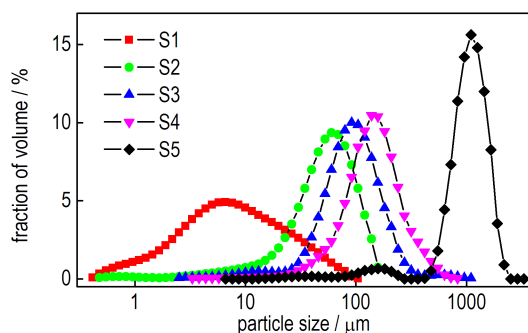


图1 五种HMX的粒度分布

Fig.1 Particle size distribution of five kinds of HMX

由图1可知,HMX的粒度分布符合对数正态分布;5种粒度HMX的 $d_{50}$ 分别为6.9(S1)、50.6(S2)、85.6(S3)、132.6(S4)  $\mu\text{m}$ 和999.5(S5)  $\mu\text{m}$ 。

### 2.3 样品制备及粘度测试

表现粘度测试采用博勒飞DV-III数字粘度仪(Brookfield Engineering Labs, Inc, Mid-dleboro, USA)。测试时,将DNAN/HMX药浆中各组份按一定配比称

量,分别加入到仪器配套的小量样品适配器内,采用Huber油浴(230-cc-NR, Huber Kältemaschinenbau GmbH, Offenburg, Germany)进行加温熔化,待达到测试温度时搅拌均匀开始测量,读取相应的剪切速率、表现粘度及剪切压力。颗粒在悬浮液中的沉降效应对测试结果的影响非常明显<sup>[15]</sup>,因此,首先应选取合适的测试粒度,最大限度消除沉降效应。

选取三种典型HMX颗粒S1(最小粒度)、S4(中间粒度)和S5(最大粒度)作为研究对象,测试DNAN/HMX悬浮液表现粘度随时间的变化规律,结果如图2所示。

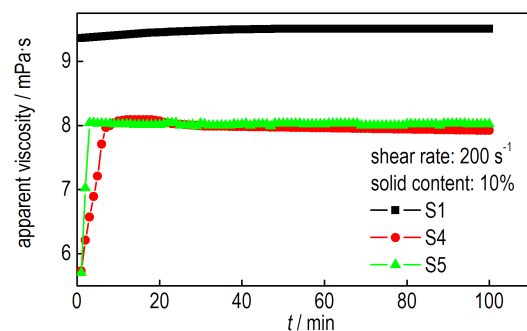


图2 沉降对DNAN/HMX悬浮液表现粘度的影响

Fig.2 Effect of sediment on the apparent viscosity of DNAN/HMX suspensions

由图2可知,当HMX粒度增加时,沉降效应对表现粘度的影响加剧,而对S1样品,可忽略沉降影响。所以,为了避免沉降效应对实验结果产生影响,除特别说明外,本研究均选取S1作为分散相颗粒,同时试验均在105  $^{\circ}\text{C}$ 时进行测量,测试均在3 min内完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 HMX固含量对DNAN/HMX悬浮液流变性的影响

#### 3.1.1 HMX固含量对DNAN/HMX悬浮液表现粘度的影响

增加高能固相颗粒含量可以提高熔铸炸药的爆炸威力,但高固含量伴随高粘度,使炸药流动性变差,在浇铸过程中容易出现气孔或缩孔,从而影响装药质量及安全性能,因此研究固含量对DNAN/HMX悬浮液粘度的影响非常必要。

测试了HMX固含量 $\varphi$ 为0~30%时, DNAN/HMX悬浮液的剪切速率与表现粘度的关系,结果如图3所示。

由图3a可知,固含量 $\varphi \leq 10\%$ 时,表现粘度随剪切速率呈线性变化;当 $3\% < \varphi \leq 10\%$ 时,表现粘度随剪切速率的增加而降低, DNAN/HMX悬浮液呈现剪切变

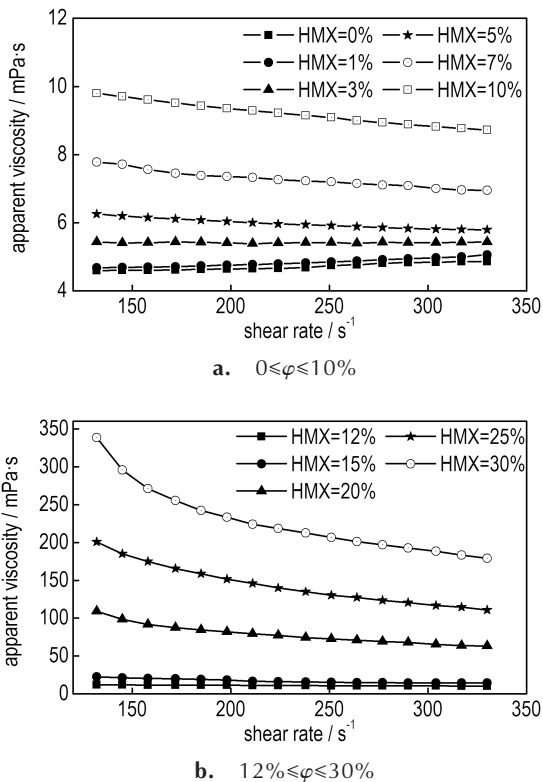


图3 HMX固含量对DNAN/HMX悬浮液表观粘度的影响  
Fig.3 Effect of HMX solid contents on the apparent viscosity of DNAN/HMX suspensions

稀的特性;当 $\varphi < 3\%$ 时,表观粘度随剪切速率的增加而增加,呈现剪切变稠的特性,这可能是因为DNAN纯度低含有杂质从而影响测试结果<sup>[16]</sup>;当 $\varphi = 3\%$ 时,随剪切速率的增加表观粘度几乎不变,呈现牛顿流体特性,这是因为当温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,HMX在DNAN中的溶解度为 $3.02\%$ <sup>[25]</sup>,因此当加入HMX含量低于 $3\%$ 时,HMX全部溶解于DNAN中,流体特性没有改变,但当固含量大于 $3\%$ 时,流体变为固液两相流,流体特性改变。

由图3b可知,当固含量为 $12\% \sim 30\%$ 时,表观粘度与剪切速率呈非线性关系;随着HMX固含量的增加,悬浮液呈现出剪切变稀的特性。

固含量对DNAN/HMX悬浮液的表观粘度有显著影响,原因是当悬浮液内的HMX含量较低时,HMX颗粒之间存在液相DNAN,导致颗粒之间的摩擦较小,搅拌受到固体颗粒的阻力小,表观粘度较低;当固含量增加后,由于基体炸药DNAN体积的减小,颗粒间距显著降低,颗粒的相对运动变得较困难,搅拌阻力由于固相颗粒间的频繁接触和相互碰撞变大,悬浮液的流动性下降,导致表观粘度变大。

当固含量为 $12\% \sim 30\%$ 时,表观粘度与剪切速率呈非线性关系,可以用Ostwald-deWaele能量幂律方程<sup>[26]</sup>进行描述,见式(1):

$$\eta_a = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

式中, $\eta_a$ 为表观粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ;K为稠度指数; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, $\text{s}^{-1}$ ;n为非牛顿指数,当 $n < 1$ 时,流体为剪切变稀流体,当 $n > 1$ ,流体为剪切增稠流体,当 $n = 1$ ,流体为牛顿流体。

采用式(1),对图3b中的五条曲线进行拟合,拟合结果见图4;拟合参数K、n见表1。

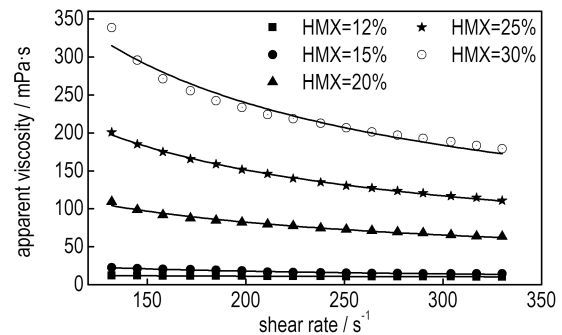


图4 HMX固含量为 $12\% \sim 30\%$ 时用Ostwald-deWaele方程拟合的结果

Fig.4 Results fitted by Ostwald-deWaele equation when HMX solid contents is  $12\% \sim 30\%$

表1 不同HMX固含量DNAN/HMX悬浮液的拟合参数K、n值  
Table 1 Values of the fitting parameters K and n for DNAN/HMX suspensions with different HMX solid contents

$\varphi/\%$	$K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	n	correlation index
12	25.5	0.842	0.981
15	316.3	0.457	0.982
20	1456.5	0.457	0.993
25	3526.1	0.376	0.999
30	6577.5	0.374	0.957

由表1可知,拟合参数的相关系数都大于0.95,表明Ostwald-deWaele方程可准确地描述固含量为 $12\% \sim 30\%$ 时DNAN/HMX悬浮液的流变特性。其中,n值随着固含量的增加而减小。n值越小,表明悬浮液非牛顿特性越明显<sup>[27]</sup>。

### 3.1.2 HMX固含量对DNAN/HMX悬浮液剪切应力的影响

在熔铸炸药流变性研究中,不仅要关注其悬浮液的表观粘度,而且要关注其屈服应力。屈服应力是指悬浮液出现流动迹象时所需要的最小剪切应力,它对

DNAN/HMX 悬浮液的流速和浇铸性能有显著影响。

图 5 所示为实验测得不同固含量时剪切应力( $\tau$ )与剪切速率( $\dot{\gamma}$ )的关系。通过  $\tau$ - $\dot{\gamma}$  曲线,可采用不同模型拟合得到其屈服应力。

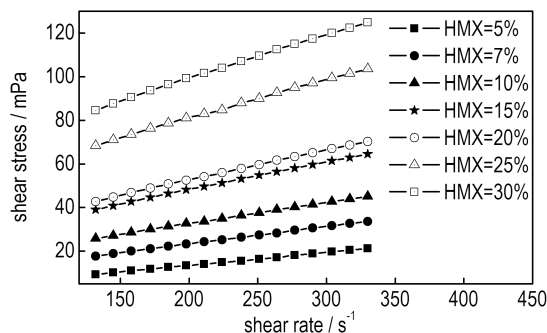


图 5 HMX 固含量对 DNAN/HMX 悬浮液剪切应力的影响  
Fig. 5 Effect of HMX solid contents on the shear rate of DNAN/HMX suspensions

Bingham 模型<sup>[28]</sup> :

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad (2)$$

Modified Bingham 模型<sup>[28]</sup> :

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} + c \dot{\gamma}^2 \quad (3)$$

Casson 模型<sup>[29]</sup> :

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}} \quad (4)$$

Herchel-Bulkeley 模型<sup>[30]</sup> :

$$\tau = \tau_0 + K' \dot{\gamma}^2 \quad (5)$$

式中, $\tau$ 为剪切应力,Pa; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, $s^{-1}$ ; $\tau_0$ 为屈服应力,Pa; $\eta_p$ 为塑性粘度, $Pa \cdot s$ ; $K'$ 为一致性系数; $c$ 为回归系数。

采用式(2)~式(5)对图 5 中各条曲线进行拟合,得到不同固含量时的屈服应力,结果如图 6 所示。

如图 6 所示,不同固含量时 Casson 模型得到的屈服应力值最小,Herchel-Bulkeley 模型得到的屈服应力

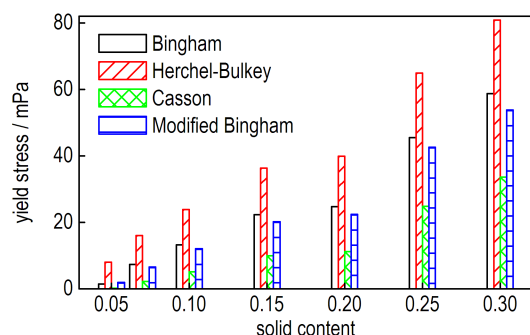


图 6 用不同流变模型拟合的屈服应力  
Fig.6 Yield stress fitted by various rheological models

值最大。屈服应力随着固含量的增加而增加,这是因为屈服应力的存在是因为在一定的固含量下,颗粒间的吸引力使体系形成了疏松而有弹性的网状结构,药浆必须在外力的作用下发生一定程度的解构才能发生流动变形<sup>[31]</sup>。固含量越多,悬浮液中颗粒越多,由于颗粒间凝聚作用的加强使得网状结构越强,悬浮液的屈服应力越大。

不同流变模型对实验结果拟合的准确性可用标准误差衡量,见式(6)<sup>[28]</sup>:

$$S.E. = \frac{1000 \times [\sum (X_m - X_c)^2 / (n' - 2)]^{1/2}}{\Delta X} \quad (6)$$

式中, $X_m$ 是测量值; $X_c$ 是计算值; $n'$ 是数据点的数量; $\Delta X$ =最大测量值  $X_{m,max}$ -最小测量值  $X_{m,min}$ 。

用公式(6)对各种模型的标准误差进行计算,结果见表 2。

表 2 用不同流变模型拟合的标准误差

Table 2 Standard error fitted by various rheological models

$\varphi$ /%	Bingham	Herchel-Bulkeley	Casson model	Modified Bingham
5	9.396	36.176	10.168	8.916
7	6.115	41.840	5.321	5.046
10	6.663	42.813	5.858	5.038
15	6.778	44.227	4.184	3.221
20	7.166	44.518	4.423	3.627
25	9.822	44.686	9.252	7.904
30	9.750	46.884	5.099	4.600

由表 2 可知,Modified Bingham 模型的标准误差最小,对实验结果的描述最准确。因此当不考虑剪切速率的影响时,Modified Bingham 模型可描述 DNAN/HMX 基熔铸炸药的流变行为。

### 3.2 体系温度对 DNAN/HMX 悬浮液流变性的影响

温度是影响熔铸炸药浇铸性能的重要因素。温度太高时,凝固组织结晶粗大,凝固后药柱内应力大;温度较低时,药浆粘度大,凝固过程中易出现气孔及缩孔等瑕疵。

图 7 为当剪切速率  $330 s^{-1}$ ,HMX 固含量分别为 0%、5%、10%、15%,体系温度在  $95 \sim 116 \text{ } ^\circ\text{C}$  变化时 DNAN/HMX 悬浮液表观粘度-温度的变化曲线。

如图 7 所示,当体系温度升高时,表观粘度降低;而且随着固含量的增加,温度对表观粘度的影响更加显著,这是因为粘度可以被描述为一个流动阻力,当体系温度升高时,由于分子热能的增加以及由分子热膨



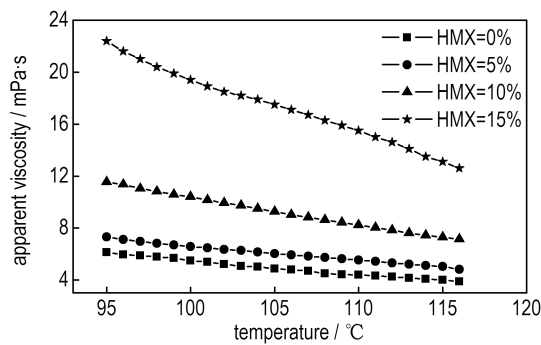


图7 不同HMX固含量DNAN/HMX悬浮液的表现粘度与温度的关系

Fig. 7 The relationships between apparent viscosity and temperatures for DNAN / HMX suspensions with different HMX solid contents

胀引起的分子间距离的增加导致流动阻力减小<sup>[32]</sup>。

温度对表现粘度的影响可以用 Arrhenius 方程(式(7))<sup>[33]</sup>描述:

$$\eta_a = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

式中,  $A$  为指前因子,  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ;  $E_a$  为活化能,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $T$  为绝对温度,  $\text{K}$ 。

将式(7)取对数, 得到:

$$\ln \eta_a = \ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

对图7进行  $\ln \eta_a - 1/T$  的线性拟合, 拟合结果如图8所示; 拟合后得到参数  $A$ 、 $E_a$ , 见表3。

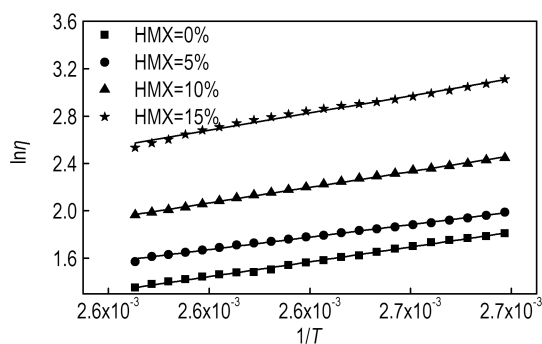


图8 用 Arrhenius 方程拟合的结果

Fig.8 Results fitted by Arrhenius equation

Arrhenius 方程拟合的结果见表3。由表3可见, 不同HMX固含量时的相关系数都大于0.989, 可见 Arrhenius 方程可以精确地对温度为95~116 °C时 DNAN/HMX 悬浮液进行描述。随着固含量的升高, 活化能增加。这是由于在高固体含量时, 单位体积内含有的颗粒增加使得分子间作用力加强, 这样就导致分子克服周围分子发生迁移所需要的能量增加, 活化

能变大。活化能不仅反映悬浮液流动的难易程度, 更重要的是反映悬浮液粘度对温度变化的敏感性, 活化能越高表明粘度相对温度的变化越敏感<sup>[34]</sup>。

表3 不同HMX固含量时DNAN/HMX悬浮液的Arrhenius参数

Table 3 Arrhenius parameters for DNAN/HMX suspensions with different HMX solid contents

$\varphi/\%$	$A \times 10^3 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	correlation index
0	1.258	25.97	0.996
5	1.239	26.71	0.996
10	1.209	27.74	0.998
15	1.167	30.17	0.989

### 3.3 HMX 粒度对 DNAN/HMX 悬浮液流变性的影响

为了减少实验过程中细颗粒出现团聚现象, 提高测试结果的可靠性, 选择HMX固含量为10%, 分别对  $d_{50}$  为6.9(S1), 50.6(S2), 85.6(S3), 132.6(S4)  $\mu\text{m}$  的 DNAN/HMX 悬浮液表现粘度进行测试, 结果见图9。

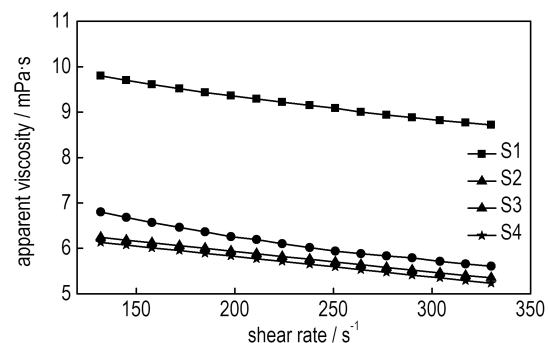


图9 HMX 粒度对 DNAN/HMX 悬浮液表现粘度的影响

Fig.9 Effect of particle size of HMX on the apparent viscosity of DNAN/HMX suspensions

如图9所示, 在一定剪切速率下, 表现粘度随着粒度的增大而降低(当粒度大于50  $\mu\text{m}$ (S2、S3、S4)时, 粒度对表现粘度的影响非常小)。产生这种现象的原因分析如下<sup>[31]</sup>: 第一, 在一定的固含量时, 粒度减小, 颗粒数目增多, 颗粒间平均距离减小, 颗粒进入周围颗粒的相互吸收区域机会增大, 颗粒间相互作用力加强, 形成的结构牢固, 破坏它需要的外力增大, 所以屈服应力增大, 粘度增大。第二, 由于颗粒数目的增多, 颗粒总的有效体积增大。这是因为每个颗粒的水化作用, 即表面形成一层水化膜, 使颗粒有效体积比真实体积要大, 位移阻力增大, 粘度增大。第三, 颗粒数目增多, 颗粒表面润湿所需的药液量增加, 自由药液量减小, 移动阻力增大, 粘度增大。

HMX 粒度对 DNAN/HMX 悬浮液剪切应力的影响见图 10。用公式(2)~式(5)对图 10 曲线进行拟合,得到不同粒度的屈服应力,如图 11 所示。各种模型拟合后的标准误差见表 4。

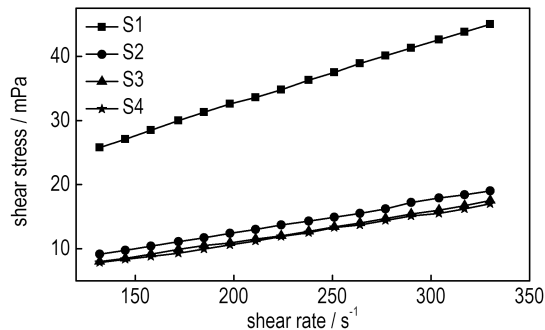


图 10 不同 HMX 粒度 DNAN/HMX 悬浮液的剪切应力与剪切速率的关系

Fig. 10 The relationships between shear stress and shear rate for DNAN/HMX suspensions with different HMX particle sizes

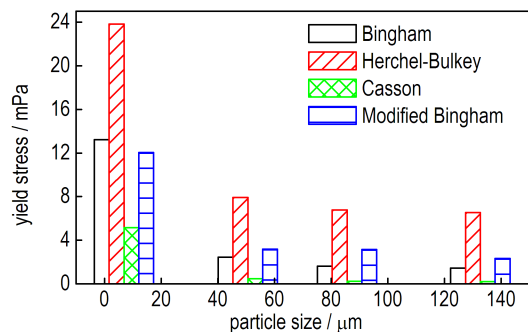


图 11 对不同 HMX 粒度 DNAN/HMX 悬浮液用各种模型拟合得到的屈服应力

Fig. 11 Yield stress estimated by various rheological models for DNAN/HMX suspensions with different HMX particle sizes

表 4 对不同 HMX 粒度 DNAN/HMX 悬浮液用各种模型拟合的标准误差

Table 4 Standard error estimated by various rheological models for DNAN/HMX suspensions with different HMX particle sizes

$d_{50}/\mu\text{m}$	Bingham	Herchel-Bulkey	Casson	Modified Bingham
6.9	6.663	5.858	42.813	5.038
50.6	11.565	13.704	34.875	10.182
85.6	14.342	16.711	27.804	8.649
132.6	13.833	15.528	34.061	12.038

如图 11 所示, Casson 模型得到的屈服应力值最小, Herchel-Bulkey 模型得到的屈服应力值最大; 而且

无论使用何种模型进行拟合, 屈服应力都随着粒度的增加而减小。悬浮液中细颗粒愈多, 悬浮液的屈服应力愈大, 这是因为细颗粒的凝聚作用是形成屈服应力的主要因素<sup>[35]</sup>。

由表 4 可知, Modified Bingham 模型拟合的标准误差最小, 对实验结果的描述最准确。

### 3.4 HMX 颗粒级配对 DNAN/HMX 悬浮液流变性的影响

颗粒级配不仅可使固体颗粒获得较高的堆积密度, 而且会显著影响悬浮体系的流变性能。

图 12a 为剪切速率为  $10\text{ s}^{-1}$  时, 不同级配比例时 DNAN/HMX 悬浮液表观粘度与固含量的关系; 图 12b 为固含量为 40% 时, 不同级配比例时 DNAN/HMX 悬浮液表观粘度与剪切速率的关系。

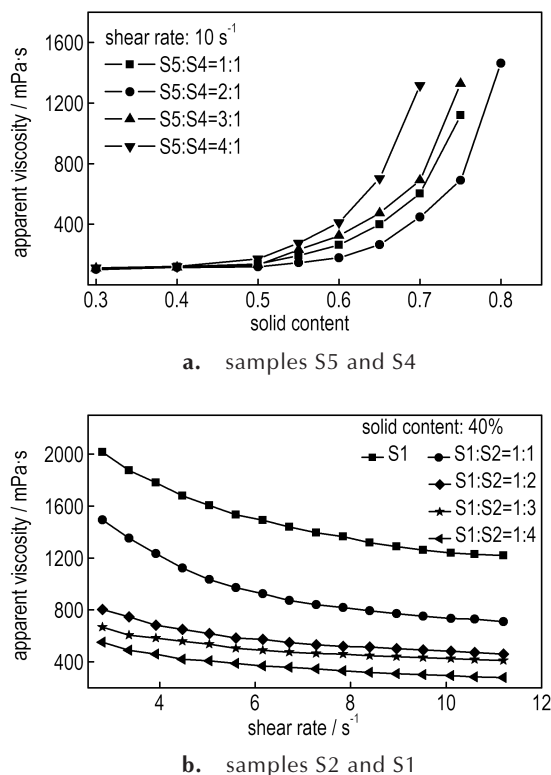


图 12 HMX 颗粒级配对 DNAN/HMX 悬浮液表观粘度的影响

Fig. 12 Effect of HMX particle gradation on the apparent viscosity of DNAN/HMX suspensions

如图 12a 所示, 当两级颗粒级配的固含量小于 40% 时, 颗粒级配对悬浮液表观粘度影响较小。当固含量大于 40% 时, 颗粒级配对表观粘度粘度的影响加大, 接近最大堆积密度 0.8 时, 表观粘度急剧增加。在相同固含量时, 当级配比例为  $S5:S4 = 2:1$  时, 表观粘

度达到最小值。其原因是当级配比例合适时,小颗粒有相当一部分在大颗粒表面及间隙之间,充当流动介质连接大颗粒与基体炸药,颗粒由滑动状态转变为滚动状态,摩擦阻力减小;另外分布于大颗粒之间的流动介质被释放,药浆粘度降低,流动性提高<sup>[36]</sup>。

进一步研究发现(见图 12b),当固含量为 40% 时,表观粘度随粒度的增加而减小(S2 含量 0~80%),颗粒级配对其影响较小。因此,在 HMX 固含量低于 40% 时不需要采用颗粒级配。

### 3.5 功能助剂对 DNAN/HMX 悬浮液流变性的影响

为了研究功能助剂对 DNAN/HMX 悬浮液流变性的影响,选择 MNA、CEF、吐温 60、MV80、CAB、TPU5702 等 6 种常见的功能助剂作为研究对象,在 HMX 固含量为 10% 的条件下,测试了功能助剂含量分别为 0.5%、1%、1.5% 时 DNAN/HMX 悬浮液的表观粘度,结果如图 13 所示。

如图 13 所示,随着添加剂含量的增加,MNA、CEF 可以降低悬浮液的表观粘度,而吐温 60、MV80、CAB、TPU5702 可以提高悬浮液的表观粘度,而 CAB 比较特殊(图 13e),加入不同量的 CAB 时悬浮液均呈现牛顿流体特性。

其原因分析如下:

(1) DNAN 中加入 MNA 时,MNA 与 DNAN 形成

低熔点共熔物,使其熔点降低,相当于增加了温度差,粘度降低;加入 CEF 后,HMX 颗粒间的范德华力减弱,增加了颗粒间的流动性,粘度降低。

(2) DNAN 中加入吐温 60 后,由于润湿性的提高,HMX 颗粒包覆更多的 DNAN 熔液,这样就造成游离态的 DNAN 液体减少,粘度增加;加入微晶蜡后,由于其自身粘度较大,增加了基体的粘度,导致悬浮液的粘度增加。聚氨酯弹性体分子结构是由软段(低聚物多元醇)和硬段(多异氰酸酯、扩链交联剂等)嵌段而成的,在其大分子之间,特别是硬链段之间的静电力很强,而且常常有大量的氢键生成,这种强烈的静电力作用,可以使其周围吸附大量的 HMX 颗粒,导致 HMX 形成团聚,使粘度增加。CAB 分子量大,分子链较长,当加入悬浮液时,可能会形成对 HMX 的包覆,弱化了固相颗粒间的摩擦和滚动,其流变行为更接近于牛顿流体,同时降低颗粒的流动性,使悬浮液粘度增加。

## 4 结论

采用旋转粘度计测量了 DNAN/HMX 熔铸炸药的表观粘度,研究了 HMX 固含量、体系温度、HMX 粒度、HMX 颗粒级配及功能助剂等对 DNAN/HMX 悬浮液流变性的影响规律,得到如下结论:

(1) 表观粘度随 HMX 固含量的增加而增加。当

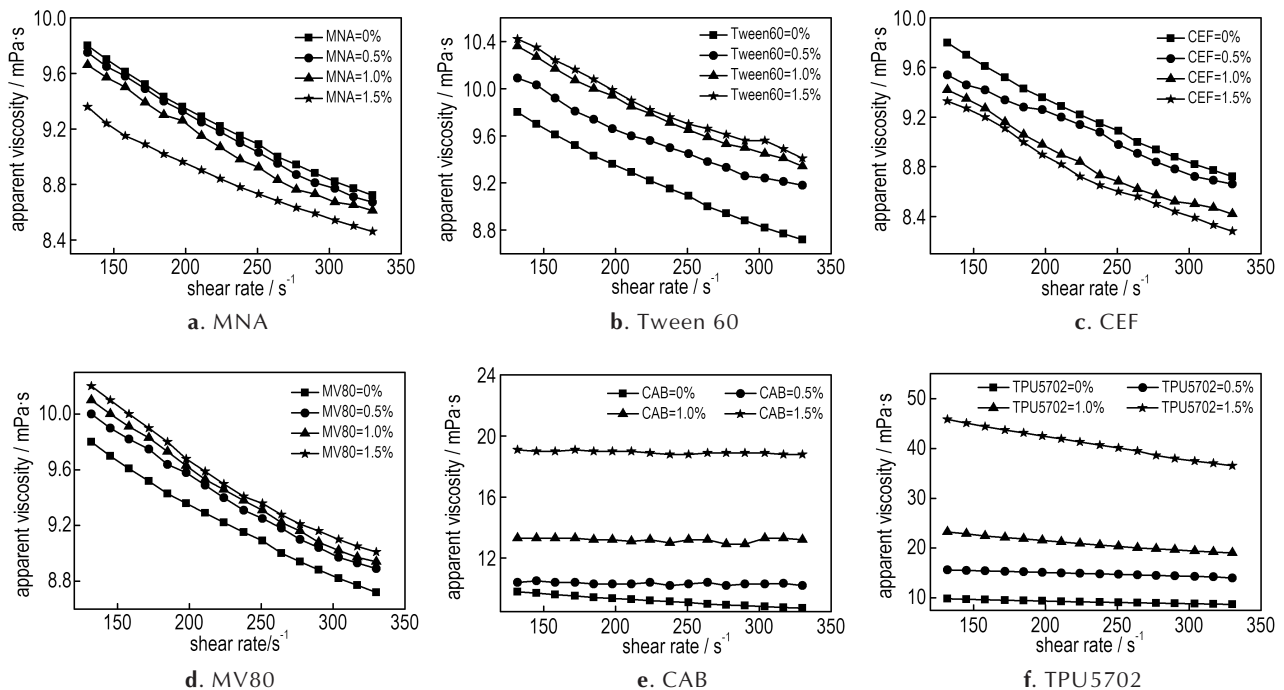


图 13 6 种功能助剂对 DNAN/HMX 悬浮液表观粘度的影响

Fig.13 Effect of six kinds of functional additives on the apparent viscosity of DNAN/HMX suspensions

固含量大于3%时,悬浮液呈现出剪切变稀的特性;当固含量小于3%时,悬浮液呈现剪切变稠的特性;当固含量为3%时,悬浮液呈现牛顿流体特性。同时发现固含量为12%~30%时, DNAN/HMX 悬浮液流变特性可用 Ostwald-de Waele 方程进行描述。

(2)表观粘度随体系温度的增大而降低。体系温度对粘度的影响可以用 Arrhenius 方程描述,随着固含量的增加,活化能从  $25.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  增加到  $30.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(3)表观粘度随粒度的增大而降低,当粒度大于  $50 \mu\text{m}$  时,颗粒度对表观粘度的影响很小。

(4)当两级颗粒级配的固含量小于40%时,颗粒级配对悬浮液表观粘度影响较小;当级配比例为 S5:S4=2:1 时,表观粘度达到最小值,同时固含量可达80%。

(5)MNA、CEF 降低了悬浮液的表观粘度,而吐温 60、MV80、CAB、TPU5702 提高了悬浮液的表观粘度。其中 CAB 使悬浮液变为牛顿流体,而其它 5 种功能助剂都没有改变悬浮液剪切变稀的特性。

#### 参考文献:

- [1] 郑保辉,罗观,舒远杰,等.熔铸炸药研究现状与发展趋势[J].化工进展,2013,32(6):1341-1346.  
ZHENG Bao-hui, LUO Guan, SHU Yuan-jie, et al. Research status and prospect of melt-cast explosive [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(6): 1341-1346.
- [2] 刘慧慧,郑申声,关立峰,等.HMX 级配对醇醛高聚物粘结炸药流变性能的影响[J].含能材料,2016,24(10):978-984.  
LIU Hui-hui, ZHENG Shen-sheng, GUAN Li-feng, et al. Effects of HMX gradation on the rheological properties of the aldol based polymer bonded explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(10): 978-984.
- [3] 徐更光,徐军培.TNT/RDX 悬浮液的流变学性质[J].兵工学报,1991,12(2):71-74.  
XU Geng-guang, XU Jun-pei. Rheological properties of TNT/RDX suspensions [J]. *Acta Armamentaria*, 1991, 12(2): 71-74.
- [4] David K Z, Marcel P N, Jonathan M. Z. Molten Composition B viscosity at elevated temperature [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(4): 368-383.
- [5] 孙业斌.军用混合炸药[M].北京:兵器工业出版社,1994:127-139.  
SUN Ye-bin. Military mixed explosives[M]. Beijing: Weaponry Industry Press, 1994: 127-139.
- [6] Parry M A, Billon H H. A note on the coefficient of viscosity of pure molten 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) [J]. *Rheologica acta*, 1988, 27(6): 661-663.
- [7] 黄辉.颗粒级配技术及其在含能材料中的应用[J].含能材料,2001,9(4):161-164.  
HUANG Hui. Particle grade technique and application on energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 161-164.
- [8] 徐军培,徐更光,刘德润.添加剂对TNT/RDX(40/60)悬浮液流变性质的影响[J].北京理工大学学报,1990,10(3):102-106.  
XU Jun-pei, XU Geng-guang, LIU De-run. Influence of additives on the rheological properties of TNT/RDX suspension [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1990, 10(3): 102-106.
- [9] Doll D W, Hanks J M, Allrend A G. Reduced sensitivity, melt-pourable TNT replacements: US, 27067024 [P]. 2006.
- [10] 王永川,唐兴民.梯黑药柱的改性研究[J].含能材料,1994,2(1):7-11.  
WANG Yong-chuan, TANG Xing-min. Study on modification of cast TNT-RDX charges [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1994, 2(1): 7-11.
- [11] Brian R. The characterization of IM explosive candidates for TNT replacement [C]//2007 IM/EM Technology symposium. Florida, USA, 2007.
- [12] Jim R. Common low cost IM explosive program to replace TNT [C]//2007 IM / EM Technology symposium. Florida, USA, 2007.
- [13] Fung V, Schreiber B, et al. Process improvement and optimization of insensitive explosive IMX-101 [C]//2012 IM/EM Technology symposium. Florida, USA, 2012.
- [14] Fung V. Development and manufacture of an insensitive composition B replacement explosive IMX-104 for mortar application [C]//2010 IM/EM Technology symposium. Munich, Germany, 2010.
- [15] Pelletier P, Laroche I, Lavigne D, et al. Processing studies of DNAN based melt-pour explosive formulations [C]//2009 IM/EM Technology symposium. Tucson, USA, 2009.
- [16] Pierre P, Daniel L. Additional properties studies of DNAN based melt-pour explosive formulation [C]//2010 IM/EM Technology symposium. Munich, Germany, 2010.
- [17] Davies P J, Provas A. Characterization of 2, 4-dinitroanisole: an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations [R]. DSTO-TR-1904, Defence Science and Technology Organisation, Melbourne, Australian 2006.
- [18] Davies P J, Provas A. DNAN: A replacement for TNT in Melt-cast formulations [C]//2006 IM/EM Technology symposium. Orlando, Bristol, United Kingdom, 2006.
- [19] Provas A, Wall C. Thermal Testing of 2, 4 - Dinitroanisole (DNAN) as a TNT Replacement for Melt-Cast Explosive [C]//42th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2011.
- [20] Trzciński W, Cudziło S, Dyjak S, et al. A Comparison of the sensitivity and performance characteristics of melt-pour explosives with TNT and DNAN binder [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11(3): 443-455.
- [21] Gunnar O N. MCX-6100 CH 6027/14 characterization [R]. FFI-rapport 2015/02185, Norwegian Defence Research Establishment, Kjeller, Norwegian, 2015.
- [22] Gunnar O N. Determination of detonation velocity and pressure for MCX-6100 [R]. FFI-rapport 2015/02323, Norwegian Defence Research Establishment, Kjeller, Norwegian, 2015.
- [23] Pierre P, Isabelle L, Daniel L, et al. Processing studies of DNAN based melt-pour explosive formulations [C]//2009 IM/EM Technology symposium. Tucson, USA, 2009.
- [24] Annie V, Pierre P, Alberto C, et al. Studies on OSX-12 formu-



- lation, an aluminized DNAN based melt-pour explosive[C]//2012 IM/EM Technology symposium. Florida, USA, 2012.
- [25] Grau H, Gandzelko A, Samuels P. Solubility determination of raw energetic materials in molten 2,4-dinitroanisole [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 604–608.
- [26] Vandresen S, Quadri M G N, de Souza J A R, et al. Temperature effect on the rheological behavior of carrot juices [J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 92(3): 269–274.
- [27] Hoffman R L. Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions [J]. *Journal of Rheology*, 1998, 42(1): 111–123.
- [28] Nehdi M, Rahman M A. Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction [J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(11): 1993–2007.
- [29] Yahia A, Khayat K H. Analytical models for estimating yield stress of high performance pseudoplastic grout [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(5): 731–738.
- [30] Atzeni C, Massidda L, Sanna U. Comparison between rheological models [J]. *Cement and Concrete Research*, 1985, 15(3): 511–519.
- [31] 丁仕强, 朱波. 粒度分布与氧化铁凝聚悬浮体系的流变性 [J]. 过滤与分离, 2011, 2(3): 5–8.
- DING Shi-qiang, ZHU Bo. A study on the particle size distribution and rheology of coagulated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suspensions [J]. *Journal of Filtration & Separation*, 2011, 2(3): 5–8.
- [32] Kar F, Arslan N. Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity – molecular weight relationship [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 40(4): 277–284.
- [33] Giap S G E. The hidden property of Arrhenius-type relationship: viscosity as a function of temperature [J]. *Journal of Physical Science*, 2010, 21(1): 29–39.
- [34] Sarangapani R, Ramavat V, Reddy S, et al. Rheology studies of NTO-TNT based melt-cast dispersions and influence of particle-dispersant interactions [J]. *Powder Technology*, 2015, 273: 118–124.
- [35] 郑忠. 胶体科学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989: 83–97.
- ZHENG Zhong. Introduction to Colloid Science[M]. Beijing: Higher Education Press, 1989: 83–97.
- [36] 肖扬华. 颗粒级配优化研究——滚动级配法[J]. 推进技术, 1993, 14(4): 60–67.
- XIAO Yang-hua. Optimization study on grading composition-method of grading composition with particles [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1993, 14(4): 60–67.

## Rheological Properties of DNAN/HMX Melt-cast Explosives

MENG Jun-jiong<sup>1</sup>, ZHOU Lin<sup>2</sup>, JIN Da-yong<sup>1</sup>, CAO Shao-ting<sup>1</sup>, WANG Qin-hui<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** To explore the influence rule of octogen (HMX) solid content, system temperature, HMX particle size, HMX particle gradation and functional additives etc. on the rheological properties of 2,4-dinitroanisole (DNAN)/HMX suspensions, the apparent viscosity of DNAN/HMX suspensions under different material state conditions was investigated by a digital viscometer. Results show that the suspension presents Newtonian fluid characteristics when the solid content is 3%. Apparent viscosity of the suspension can be described with Ostwald-deWaele model when the HMX solid content is 12%–30%, and the value of non-Newton index  $n$  is decreased from 0.842 to 0.374. The influence of temperature on the apparent viscosity can be described by the Arrhenius equation when the temperature is in the range of 95–116 °C, and the activation energy  $E_a$  increases from 25.97  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  to 30.17  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The apparent viscosity decreases as the particle size increases. When the particle gradation ratio of 999.5  $\mu\text{m}$  particle size to 132.6  $\mu\text{m}$  is 2:1, the apparent viscosity reaches the minimum and the solid content is up to 80%. Functional additives *N*-methyl-4-nitroaniline (MNA) and tri( $\beta$  chloroethyl) phosphate (CEF) make the apparent viscosity of the suspensions decrease, while dehydrated sorbitol monostearate polyoxyethylene ether (Tween 60), microcrystalline wax-80 (MV80), cellulose acetate butyrate (CAB), and thermoplastic polyurethane –5720 (TPU 5720) make the the apparent viscosity of the suspensions increase.

**Key words:** 2,4-dinitroanisole(DNAN); rheological property; solid content; particle gradation; functional additives

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2017374