

团聚硼颗粒在HTPB富燃料推进剂中的流变特性

庞维强, 樊学忠, 胥会祥

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了探索球形团聚硼颗粒的制备效果, 对端羟基聚丁二烯(HTPB)黏合剂、不同类型的团聚硼颗粒与HTPB黏合剂以一定质量配比形成的悬浮液, 以及含团聚硼颗粒HTPB富燃料推进剂流变特性进行了对比研究。结果表明, HTPB黏合剂的表现黏度随温度的升高而降低, 最终趋于某一定值; 在一定温度下, 无定形硼粉经团聚改性后, 团聚硼颗粒与HTPB形成悬浮液的表现黏度和屈服值较团聚前降低, 且两者均随时间的增加而增加; 采用含团聚硼颗粒的富燃料推进剂药浆的流变特性大大改善, 有利于含硼富燃料推进剂能量的提高和燃烧性能的提高。

关键词: 物理化学; 含硼富燃料推进剂; 团聚硼颗粒; 流变学; 推进剂药浆

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2010)03-0084-04

Rheological Properties of Agglomerated Boron Particles in the HTPB-based Fuel-rich Propellant

PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, XU Hui-xiang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to study the effects of spherical agglomerated boron particles, the rheological properties of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) binder, the slurry of the fixed mass ratio of various types of agglomerated boron particles with HTPB binder and the slurry for fuel-rich solid propellant with agglomerated boron particles which were prepared by mechanical mill method were compared and determined. The results show that the apparent viscosity of HTPB binder is decreased with the increase of temperature and reach to a certain value finally; Apparent viscosity and the yield value of agglomerated boron particles with HTPB mixture are decreased, and both of them are increased with time when amorphous boron powder were modified by means of agglomerated technology in the definite temperature, respectively. The rheological properties of fuel-rich solid propellant containing agglomerated boron particles are improved greatly, which can improve the energy and combustion characteristics of boron-based fuel-rich solid propellant.

Key words: physical chemistry; boron-based fuel-rich solid propellant; agglomerated boron particles; rheology; propellant slurry

引言

近年来关于含硼富燃料固体推进剂的研究备受关注, 提高推进剂中的含硼量是当前含硼富燃料推进剂的主要研究方向之一。含硼富燃料推进剂药浆是以高氯酸铵(AP)、硼粉等固体填料为分散相, 黏合剂、增塑剂等液体组分为连续相的一种高固体含量的悬浮液, 药浆的流动特性呈现出复杂的非牛顿流动行为, 而硼粉对推进剂药浆的流变特性有十分重要的影响。由于无定形硼粉表面杂质的存在使推进剂在制备工艺上遇到很大的困难^[1-3], 对无定形硼粉进行团聚

被认为是有效的途径之一, 文献^[4-6]报道了团聚硼对富燃料推进剂燃速的影响, 发现无定形硼粉经团聚后, 其比表面积大幅度降低, 不仅改善推进剂的工艺性能, 还有利于推进剂固体填料的增加。本研究对机械搅拌工艺制备的不同类型的团聚硼颗粒与HTPB的混合物和含团聚硼富燃料推进剂的流变特性进行了研究, 为含硼富燃料推进剂的研究提供参考。

1 实验

1.1 材料及仪器

无定形硼粉, 纯度90.15%, 粒度1~5 μm, 辽宁

收稿日期: 2009-07-02; 修回日期: 2009-10-26

作者简介: 庞维强(1977—), 男, 博士研究生, 从事含硼富燃料推进剂研究。

营口北方精细化工厂; 癸二酸二异辛酯, 化学纯, 上海凌峰化学试剂公司; 端羟基聚丁二烯 (HTPB), $E_{OH} = 7.8 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$, 黎明化工研究院; 聚乙烯醇缩丁醛、乙酸乙酯、无水乙醇, 均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 高氯酸铵, 大连氯酸钾厂。

真空干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; H-600 型透射电镜, 日本日立公司; 磁力搅拌器, 上海浦东物理光学仪器厂; NDJ-4 型黏度计, 上海精密科学仪器有限公司; RV20 旋转黏度仪, 德国 HAAKE 公司。

1.2 样品的制备

团聚硼颗粒的制备见参考文献[7]。

B/HTPB 悬浮液的制备: 将不同类型的硼粉 (见表1) 与 HTPB 按照 1:10 的质量比充分混合, 搅拌均匀后于 50℃ 烘箱中保温, 取适量药浆于测量筒中保温恢复形变 10~15 min, 进行黏度测试。

含团聚硼富燃料推进剂药浆的制备: 按 100 g 的投料量依次将液料组分和固料组分称入瓷皿中, 混匀后于 50℃ 烘箱中保温, 取适量药浆于测量筒中保温恢复形变 10~15 min, 进行黏度测试。

表1 不同类型的团聚硼颗粒

Table 1 Different types of boron particles

样品	黏合剂	粒径/mm
B ₀	聚乙烯醇缩丁醛	0.001~0.003
B ₁	聚乙烯醇缩丁醛	0.15~0.30
B ₂	聚乙烯醇缩丁醛	0.105~0.15
B ₃	端羟基聚丁二烯	0.15~0.30
B ₄	端羟基聚丁二烯	0.105~0.15
B ₅	端羟基聚丁二烯	0.30~0.45

1.3 流变特性的测试

采用 NDJ-4 型旋转黏度仪和 RV20 旋转黏度仪分别测试了 HTPB 在 40~60℃ 的表观黏度和 50℃ 时不同类型的团聚硼颗粒与不同黏合剂配比后的表观黏度, 并对含团聚硼富燃料推进剂在 50℃ 下的流变特性进行了研究。

HTPB 黏合剂流变特性的测试: 将 50 g 的 HTPB 倒入恒温筒中, 充分搅匀后于 40℃ 的保温筒中恢复形变 10~15 min, 取 5 个小烧杯各盛放 10 g, 逐渐升温至 60℃, 分别测试不同温度的表观黏度。

B/HTPB 悬浮液和含团聚硼富燃料推进剂药浆流变特性的测试: 称取适量制备的样品于测量筒或圆形杯和探头转子或锥形板的间隙中进行测试。

2 结果与讨论

2.1 HTPB 黏合剂的流变特性

HTPB 是含硼富燃料固体推进剂常用的黏合剂。本研究对不同温度下 HTPB 的表观黏度进行了测试, 结果见图 1。

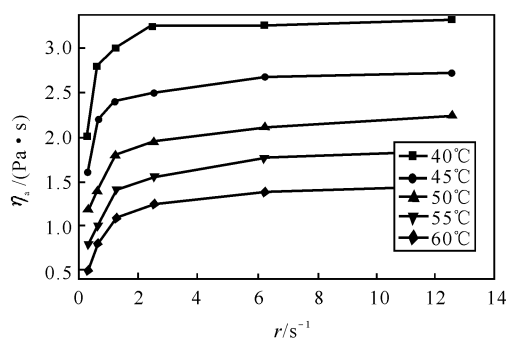


图1 不同温度下HTPB的表观黏度—剪切速率变化曲线

Fig.1 The curves of the apparent viscosity against cut velocity for HTPB at different temperatures

由 Arrhenius 公式^[8]可知, 温度对推进剂药浆黏度有一定的影响。从图1可以看出, HTPB 的表观黏度 (η_a) 在不同温度下呈现一定的规律性。开始阶段, 随剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 的增大而急剧增加, 当剪切速率大于 4.5 s^{-1} 后, 随剪切速率的增加, 表观黏度基本不发生变化, 而是趋于某一定值, 表明 HTPB 受高剪切力时, 流动极近似牛顿流体的特性, 且随着温度的增加, 黏合剂的表观黏度降低、目测可见其容易流动, 且表观黏度指数呈下降趋势。

2.2 团聚硼与 HTPB 悬浮液的流变特性

为了研究不同黏合剂和不同粒径的团聚硼颗粒对富燃料推进剂流变性能的影响, 研究了两种不同黏合剂 (聚乙烯醇缩丁醛、端羟基聚二烯) 对无定形硼粉进行团聚后的不同类型的团聚硼粒子与 HTPB 黏合剂组成的悬浮液的表观黏度, 结果见图 2。

由 Einstein 公式^[8]可知, 固体硼粉颗粒的粒度、粒形对富燃料推进剂药浆的黏度有很大的影响。从图2可看出, 几种硼粉分别和 HTPB 混合后, 起始黏度较小, 随着时间的增长, 黏度不断增大, 这可能是随着时间的增长, 固-液界面间反应不断进行, 使悬浮液浆料中连续相分子变大和交联, 增加了阻碍浆料流动的结构阻力所致。在相同含量条件下, 团聚硼与 HTPB 悬浮液浆料的黏度均远小于无定形硼粉浆料的黏度, 表明团聚硼对改善 HTPB 富燃料推进剂浆料的工艺性能非常有效。对比两种不同粒度的团聚

硼颗粒可见,当团聚黏合剂相同时, B_1 和 B_3 悬浮液浆料的黏度分别比 B_2 和 B_4 悬浮液浆料的黏度小,可见其黏度随团聚硼颗粒粒径的增大而减小,这可能是由于团聚硼颗粒粒度小,混合物的假塑性增大,由重力作用引起阻碍流动的静力学阻力变小;颗粒粒度减小时,颗粒的球形度减小,表面突起和凹坑增多,团聚硼粉颗粒间的内摩擦几率和作用力增大,因此,在相同情况下,随团聚硼颗粒粒径的减小,其黏度系数 K 值变大,此结论与 Einstein 公式一致;而且对采用相同粒径、不同团聚黏合剂制备的团聚硼颗粒 B_3 和 B_4 悬浮液浆料的黏度分别比 B_1 和 B_2 悬浮液浆料的黏度小,这可能是 B_3 和 B_4 团聚硼用团聚黏合剂采用了富燃料推进剂组分 HTPB 的缘故。

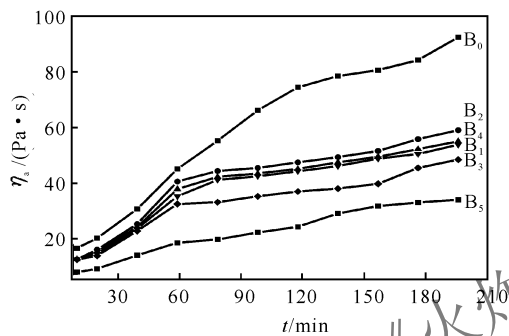


图 2 不同类型团聚硼颗粒与 HTPB 悬浮液的表现黏度曲线 (50°C)

Fig. 2 Apparent viscosity curves of various kinds of agglomerated boron particles with HTPB slurry at the temperature of 50°C

从图 2 还可看出,含细粒度团聚硼颗粒浆料的黏度随混合时间的延长在较长时间内一直呈上升趋势,并很快达到一较高值,这说明细粒度团聚硼颗粒由于其粒径、结构及表面性质特殊,对悬浮液浆料特性的影响十分显著,因此,在实际推进剂配方设计与工艺设计过程中应重点考虑这一影响。另外,从文献^[9]可知,团聚硼颗粒的制备方法可有效阻止硼粉表面杂质与推进剂中 HTPB 预聚物的反应,使硼粉与 HTPB 混合物的流变性能改善。当 HTPB 中填充团聚硼粉时,虽然硼粉的颗粒度较大,但仍具有相当大的表面积,固液间存在一定的表面张力;另一方面,团聚硼粉近似成球形,表面仍有大量的突起,极易和 HTPB 预聚物链段发生缠结,因此,团聚硼粉颗粒通过和预聚物体系的相互作用,在混合物中形成一种准网络结构。随着时间的增长,硼粉颗粒和预聚物体系相互作用的准网络结构逐渐被破坏,表现黏度和屈服值降低。

2.3 含团聚硼富燃料推进剂的流变特性

为了研究团聚硼颗粒的粒度对含硼富燃料推进剂工艺性能的影响,研究了 B_5 团聚硼粒子对富燃料推进剂药浆的屈服值和表现黏度的影响。其中,测试温度为 50°C,含团聚硼富燃料推进剂配方(质量分数)为:HTPB 黏合剂体系 30%,团聚硼($B_{团}$)40%,AP30%。含团聚硼富燃料推进剂药浆的测试条件与 B/HTPB 混合物的相同,结果见图 3 和图 4。

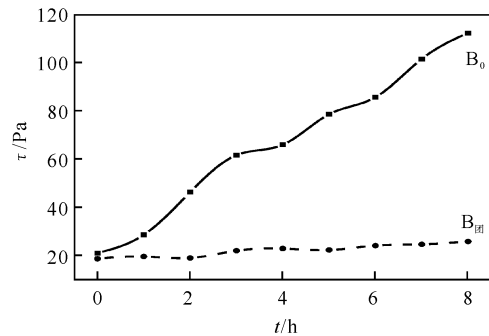


图 3 含团聚硼富燃料推进剂屈服值随时间变化曲线

Fig. 3 The curves of the yield value against time for agglomerated boron-based fuel-rich propellant

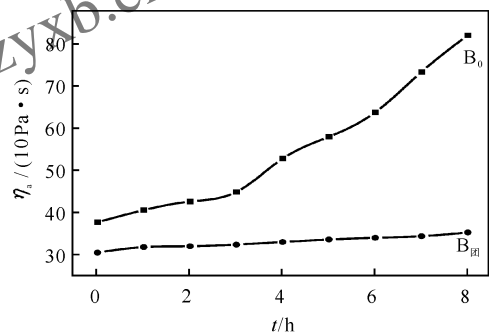


图 4 含团聚硼富燃料推进剂表现黏度随时间变化曲线

Fig. 4 The curves of the apparent viscosity against time for agglomerated boron-based fuel-rich propellant

由于含硼富燃料推进剂药浆属非牛顿流体且具假塑性,其中细粒度、锯齿形状的无定形硼粉具有很大的比表面积,其与 HTPB 混合时产生大的运动阻力,在搅拌作用下黏度很快增大,而且其纯度低,表面含有 B_2O_3 等杂质, B_2O_3 可与空气中的水分作用生成 H_3BO_3 ,与 HTPB 的羟基发生化学作用产生部分聚合作用,由文献^[6]可知,采用球形团聚硼颗粒的富燃料推进剂药浆工艺性能有所改善。从图 3 和图 4 可看出,含团聚硼富燃料推进剂相对具有较好的流变性能,混合物的屈服值和表现黏度基本不随混合时间的增长而增加,这是由于含团聚硼富燃料推进剂药浆流变特性的变化趋势与其临时结构的强度和内摩擦力有关。在固体填充量质量分数为 70% 的条件

下, 团聚硼富燃料推进剂药浆的屈服值和表观黏度随时间变化趋势基本相同, 无定形硼粉经过团聚改性后, 推进剂药浆的表观黏度和屈服值显著降低, 3h内随着时间的增加屈服值和黏度缓慢增长, 而对团聚改性前富燃料推进剂, 随着时间的增加, 屈服值和表观黏度均有较大增幅, 呈非线性趋势增加。在8h之前表观黏度小于 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$, 屈服值小于 120Pa , 此时, 含团聚硼富燃料推进剂药浆具有良好的流动性, 而且影响药浆流动的结构阻力较小, 表现出良好的流平性。可见, 将无定形硼粉进行团聚改性后, 粒度增大, 可使含团聚硼富燃料推进剂具有更好的工艺性能。

3 结 论

(1) 经过团聚处理后无定形硼粉表面形态大大改善, 比表面积大幅度降低, 由此可以显著降低含硼富燃料推进剂药浆的黏度, 从而改善推进剂的工艺性能。

(2) 在一定的温度下, 团聚后硼粉的表观黏度和屈服值较无定形硼粉均大大降低, 并随着时间的增加而增加非常缓慢, 基本保持不变。

参考文献:

- [1] 郑剑, 汪爱华, 庞爱民. 含硼HTPB富燃推进剂工艺恶化机理研究[J]. 推进技术, 2003, 24(3): 282-286.
ZHENG Jian, WANG Ai-hua, PANG Ai-min. Mechanism of the deteriorated processability in boron-based fuel-rich HTPB propellants [J]. Journal of Propulsion Technology, 2003, 24(3): 282-286.
- [2] 唐汉祥, 陈江, 吴倩, 等. 硼粉改性对推进剂工艺性能的影响[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 69-75.
TANG Han-xiang, CHEN Jiang, WU Qian, et al. Effect of modified boron powder on propellant processing characteristics [J]. Energetic Materials, 2005, 13(2): 69-75.
- [3] 魏青, 李葆萱. AP/HTPB悬浮液的流变特性研究[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(1): 39-43.
WEI Qing, LI Bao-xuan. Study on the rheological of AP/HTPB suspension [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2003, 26(1): 39-43.
- [4] 庞维强, 张教强, 胡松启, 等. 团聚硼对富燃料推进剂燃速的影响[J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 20-23.
PANG Wei-qiang, ZHANG Jiao-qiang, HU Song-qi, et al. The influence of agglomerated boron on burning rate of fuel-rich solid propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(3): 20-23.
- [5] 高东磊, 张炜, 朱慧, 等. 氧化剂和团聚硼粒度对富燃料推进剂燃速特性的影响[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(4): 374-380.
GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Effect of oxidizer and agglomerated boron particles size on burning rate of fuel-rich propellants [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(4): 374-380.
- [6] 李葆萱, 王英红, 毛成立, 等. 含硼富燃固体推进剂药浆粘度调节[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(4): 19-23.
LI Bao-xuan, WANG Ying-hong, MAO Cheng-li, et al. Adjustment of viscosity of boron-based fuel-rich solid propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2000, 23(4): 19-23.
- [7] 庞维强, 樊学忠, 张教强, 等. 无定形硼粉的团聚技术[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 46-48.
PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, ZHANG Jiao-qiang, et al. Agglomerated technology for amorphous boron powder [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(2): 46-48.
- [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.
- [9] Trowbridge J C. Boron particles coated with boron carbide for use as rocket propellant; US, 5320692 [P]. 1990.
- [6] 宋秀铎, 赵凤起, 王江宁, 等. BAMO-AMMO的热行为及其与含能组分的相容性[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 17-22.
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning. Thermal behaviors of BAMO-AMMO and its compatibility with some energetic materials [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(3): 17-22.
- [7] 刘子如, 刘艳, 范夕萍, 等. RDX、HMX的热分解 I 热分析特征量[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 63-66.
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping. Thermal decomposition of RDX and HMX Part I: Characteristic values of thermal analysis [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(2): 63-66.

(上接第71页)