

复合固体推进剂药浆粘度的预估

杨可喜 陶泽铭 王国娟

摘 要

本文通过对影响固体推进剂药浆粘度的因素进行分析和相关试验,导得了药浆粘度预估的数学关系式。试验结果表明,对含过氯酸铵推进剂药浆粘度的预估值93%的数据在实验值的 $\pm 15\%$ 内;对含铝粉推进剂药浆粘度的预估值92%的数据在实测值的 $\pm 20\%$ 范围内。

一、前 言

在复合固体推进剂中,固体颗粒填料达80-90%,因而推进剂药浆为一种高浓度的悬浮液流变体系。除液体粘合剂系统外,氧化剂、铝粉及其他固体颗粒填料的形状、粒径、含量和表面性质等均影响着药浆的粘度^[1]。

过去,固体颗粒填料的浓度对悬浮体的粘度影响已做了大量工作^[2-5]。爱因斯坦最早提出了悬浮体粘度与粒子浓度的关系^[6],但没有说明粒子大小、形状和表面性质对粘度的影响,Landel等人^[3]提出了复合固体推进剂药浆粘度为粘合剂粘度、最大体积填料和实际体积填充分数的函数,却没有提出最大体积填充分数的确切定义,也没有指出表面性质的影响。伊东威等人^[5]认为森芳郎等人提出的粘度关系式较适用于固体推进剂药浆粘度计算,但关系式中的常数并非恒定值。因而很有必要对影响药浆粘度的因素进行分析研究,建立一项适合于复合固体推进剂药浆粘度预测的数学关系式。

本文分析了影响药浆粘度的因素,通过丁羟粘合剂系统,重点研究了固体颗粒填料堆积对粘度的影响。在实验数据的基础上经归纳得到了复合固体推进剂药浆粘度预测关系式。并对二种配方的药浆粘度预测值与实测值作了比较,结果相当一致。

二、因 素 分 析

根据前人的工作,影响药浆粘度的因素主要有液体系统的粘度(由粘合剂、增塑剂、固化剂和其他液体添加剂造成);固体填料量(由氧化剂、铝粉和其他固体添加剂构成);最大填充体积分数(由固体颗粒空隙率、粒度级配及粒径等决定);固液界面作用(由粘合剂系统性质,固体表面性质及表面活性物质决定);其他因素(如温、湿度影响)等等。图1为影响药浆粘度的因果图。

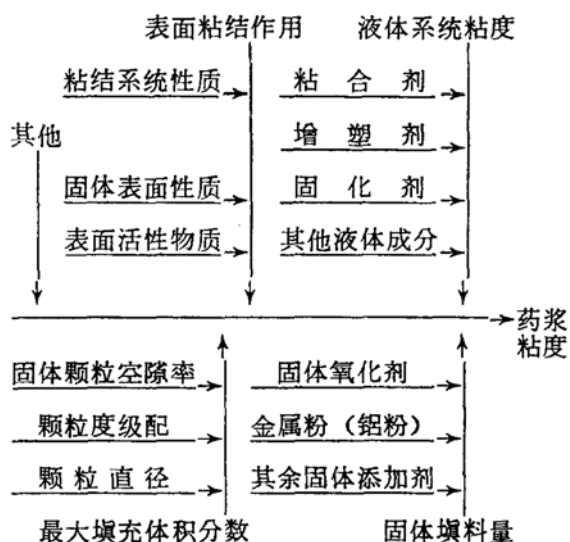


图1 影响药浆粘度的因果图

三、相 关 试 验

为取得各因素对粘度的定量影响,做了液体系统粘度、固体含量及最大填充体积分数的试验。在试验中严格控制湿度并在特定的温度下进行。为了得到更准确的规律性。忽略了固化反应的影响。粘度测量用BH型转子粘度计(日本)。

1. 液体粘结剂系统影响

采用无铝丁羟配方:癸二酸二辛酯为胶的45%,固体含量为90%,二级配过氯酸铵。二种不同粘度的丁羟粘合剂试验结果见表1。粘度测量温度为40℃

表1 液体粘结系统对药浆粘度的影响

编 号	X 23-141	X 23-112
固体含量(AP)	90%	90%
丁羟胶批号(DQ)	81-H-3	81-12
胶的粘度 η_b	48泊	64泊
液体粘结系统粘度 η_o	9.2泊	10.5泊
药浆粘度 η	4620泊	5160泊
粘度比值 η/η_o	502.2	491.4

* 采用7号转子,转速为4。

结果药浆粘度与液体系统粘度的比值均接近500,说明药浆粘度与液体粘结剂系统粘度成正比。

2. 固体含量的影响

采用球形氧化剂作不同填料体积分数对丁羟推进剂药浆粘度影响的试验结果,图2所示。表明药浆粘度随氧化剂填充体积分数以指数函数增加。

3. 最大填充体积分数的影响

采用氧化剂含量80%的丁羟配方: $d_1=425$ 微米和 $d_2=7.6$ 微米氧化剂,调节不同级配,按文献〔7〕计算最大填充体积分数,并测定出药浆粘度,其结果图3所示。表明了药浆粘度随

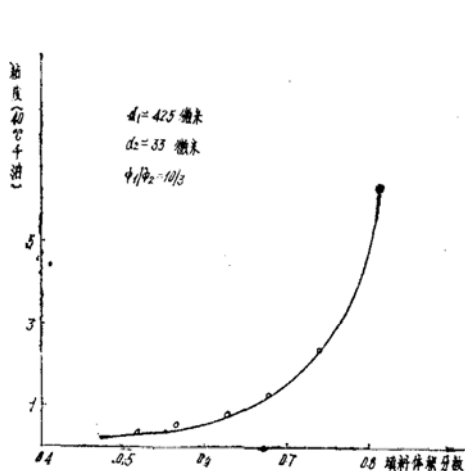


图2 药浆粘度随填料体积分数变化曲线

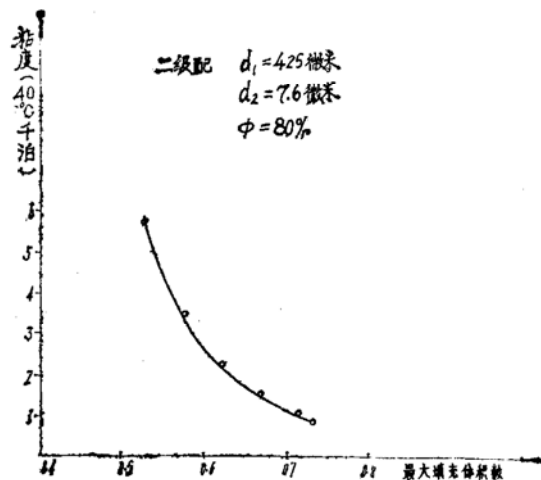


图3 最大填充体积分数对药浆粘度影响

配方中固体填料的最大填充体积分数提高而下降。

4. 表面粘结作用对药浆粘度的影响

用下节推导中的比例系数表示, 对某一特定的配方, 该比例系数可由实验测得。

四、数 学 关 系

从流变学来看, 高浓度的悬浮体粘度为非牛顿体^[6], 系统的粘度值由液体的牛顿体粘度和结构粘度二部分组成, 由此, 药浆粘度可表示为

$$\eta = \eta_0 + \eta_{\text{结}} \quad (1)$$

其中: η_0 为液体粘结剂体系的粘度

$1/\phi$ 为单位填料体积具有的药柱体积数, $\frac{1}{\phi_m}$ 为单位最大填充体积具有的药柱体积数,

$\frac{1}{\phi} - \frac{1}{\phi_m}$ 为单位实际填料体积与单位最大填充体积具有的药柱体积差。显然该差值越大,

说明体系的实际固体含量低, 能填充的最大固体填充分数大, 系统中的液体成分大, 结构粘度较低, 反之, 系统结构粘度就大。这样, 系统的结构粘度可表示为

$$\eta_{\text{结}} = \eta_0 \frac{K}{1/\phi - 1/\phi_m} \quad (2)$$

K 值为与表面粘结有关的比例系数。

由 (2) 式代入 (1) 式, 得药浆的粘度为:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{K}{\frac{1}{\phi} - \frac{1}{\phi_m}} \right] \quad (3)$$

采用丁羟推进剂配方: 二级配氧化剂 ($d_1 = 425$ 微米和 $d_2 = 33$ 微米), 做不同固体含量试验, 结果由表 2 所示。

表 2 球形氧化剂二级配不同固体含量时药浆粘度

编 号	重量百分数 (S)	体 积 分 数 (ϕ)	粘 度 $\eta(40^\circ\text{C泊})$	K *
X 23-01	0	0	25	
X 23-156	66	0.4780	260	9.2202
X 23-157	70	0.5240	430	12.2300
X 23-158	74	0.5732	610	13.5012
X 23-159	78	0.6259	810	13.9224
X 23-160	82	0.6825	1280	14.8252
X 23-161	86	0.7435	2370	17.1390
X 23-162	90	0.8094	6290	18.2642

* 为二次试验的平均值

利用公式 (3) 和表 2 结果, 计算得 $\bar{K}$ 值列于表 2, 再用 $\bar{K}$ 值与 ϕ 相关的一元回归处理得

$$\bar{K} = 22.7847\phi \quad (4)$$

把 $\bar{K}$ 代入 (3) 式中得含氧化剂丁羟推进剂药浆的预估公式为

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{22.7847\phi^2\phi_m}{\phi_m - \phi} \right] \quad (5)$$

对各类推进剂配方, 通用公式可表示为

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{A\phi^2\phi_m}{\phi_m - \phi} \right] \quad (6)$$

A 为与配方类型有关的一个常数, 对含氧化剂配方 A 值为 22.7847

所以对特定配方体系可由实验测得 η_0 和 A 值, 通过粒度级配计算出 ϕ_m 值^[7], 就可以计算已知固体含量的药浆粘度。

五、实验结果及讨论

图 4 为球形氧化剂二级配推进剂配方, 固体含量为 0-90% 范围内预估药浆粘度值和实测粘度值的比较, 可以看到二者结果相当一致, 预估值中 93% 的数据在实测值的 $\pm 15\%$ 范围内。通过二级配合铝粉丁羟推进剂试验测得 $A = 16.2653$ 。图 5 为二级配合含铝粉推进剂配方, 固体含量 0-90% 范围内预估药浆粘度和实测粘度的比较, 预估值中 92% 的数据在实测值的 $\pm 20\%$ 范围内。

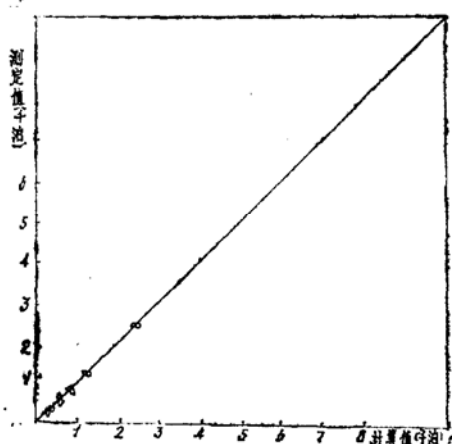


图 4 含氧化剂二级配药浆粘度
计算值和实测值比较

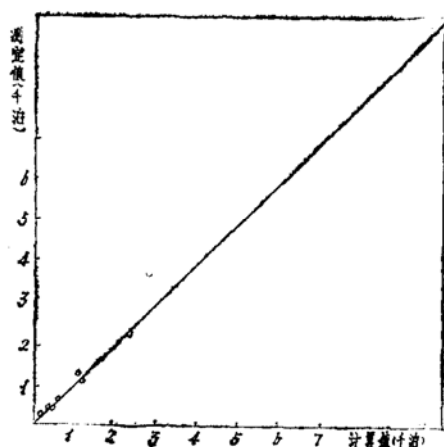


图 5 含铝二级配推进剂药浆粘度
计算值和实测值比较

公式 (6) 中的 η_0 为推进剂配方中液体部分粘度, 该粘度值主要受 粘合剂预聚物, 增塑剂, 稀释剂及其他液体添加组分影响, 所以, 通过 η_0 可选择粘合剂粘度及增塑剂、稀释剂等其他液体组分; K 值主要表示液体和固体表面粘结作用影响, 在同一配方中可选择不同的表面活性剂来调节 K 值, 使工艺性能最佳。式 (6) 还可知 ϕ 值不能等于或大于 ϕ_m 值。因此, 药浆粘度预估关系式不仅在配方设计中计算颗粒级配对工艺性能的影响, 同时还可利用它进行配方原材料使用性能和工艺性能研究。

六、结 论

本文分析了影响药浆工艺性能的各项因素,并提出了药浆预估的计算式。在丁羟配方中,含过氯酸铵推进剂药浆预估值93%的数据在实测值的 $\pm 15\%$ 范围内,含铝粉推进剂药浆预估值92%的数据在实测值的 $\pm 20\%$ 范围内。

在预估关系式中,配方系统的 η_0 和K值须实验测得, ϕ_m 值由颗粒填料级配计算得到,已知固体含量就可计算出一定条件下的药浆粘度值。该关系式可用来作配方设计、工艺性能计算及原料使用性能和工艺性能研究。

参 考 文 献

- (1) NASA-SP-8075.
- (2) Sweeney K. H., Greckler R. D.; J. Appl. Phys. 25.1135(1954).
- (3) Landol R. F., Moser B. G., Bauman A. J.; Proceeding of the fourth international congress on rheology, Part 3, 633-692 N. Y. (1965).
- (4) Chong J. S., Christiansen E. B., Baer A. D.; J. Appl. Polym. Sci. 15(8)2007(1971).
- (5) 伊东威、荻原丰、池本宏一:《工业火药》28(5)391(1967)。
- (7) 张江树等:《物理化学及胶体化学》(下册)。
- (6) 杨可喜:固体推进剂最大固体填充量的计算,(1983)宇航学会固体推进剂技术报告会。