

推进剂药浆混合均匀性研究^{*}

唐汉祥 吴 倩 陈 江

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 用 Haake 流变仪研究了高固体含量丁羟推进剂的混合均匀性, 提出了用复合粘度和复合模量作混合均匀性表征参数的评价方法。研究表明, 高固体含量丁羟三组元配方的预混阶段需 15 min~20 min 快速混合, 总预混时间以 30 min~35 min 为宜。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 推进剂混合, 推进剂流变学, 粘弹性

分类号: V512.3

STUDY ON MIXING UNIFORMITY OF COMPOSITE SOLID PROPELLANT

Tang Hanxiang Wu Qian Chen Jiang

(Hubei Red-Star Chemical Inst., Xiangfan, 441003)

Abstract: The mixing uniformity of HTPB based propellants with high solid content was studied using Haake viscometer. A evaluation method for judging the mixing uniformity was suggested. The experimental results show that the complex viscosity and the complex module can be used as the characteristic parameters. For AP/Al/HTPB propellant formula with high solid content, the fastmixing need 15 min~20 min and the total premixing time is 30 min~35 min.

Subject terms: Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Propellant mixing, Propellant rheology, Viscoelasticity

1 引 言

混合是复合固体推进剂制造工艺中的一个关键工序。混合工艺不同将影响推进剂药浆的均匀性, 进而对推进剂的加工性能, 有时还要对力学性能和燃烧性能产生影响^[1]。所以人们在配方研制和推进剂生产中十分注重对混合工艺的研究^[2~5]。通常, 在混合的不同时间和混合机的不同部位取样, 经分离称重或同位素¹³C 分析研究药浆的混合均匀性, 为了安全和易分离操作, 还用蜂蜜和砂子代替 HTPB 和 AP^[6,7]。本文采用对真实药浆进行流变学测定的方法直接评价推进剂药浆的混合均匀性。研究了表征药浆混合均匀的流变参数、预混合工艺参数对药浆均匀性的影响。

2 实 验

采用高固体含量 HTPB/AP/Al 三组元实验推进剂配方, 考虑配方研究中可能遇到的一

^{*} 收稿日期: 1998-05-09, 修回日期: 1998-09-12

些调节因素,实验配方各种条件如表 1。混合在 1 升卧式混合机中进行。混合工艺为:首先将不包括固化剂的所有液体组分与铝粉混成稀浆,加入 1/2 的 AP,在低速下,正车混合 3 min,然

后加入余下的 AP,继续在低速下正车混合 10 min,而后反车 2 min。本阶段共 15 min,为加入固体组分的基础混合期。此时取样测定作评价混合均匀性变化的起始点,以后增加桨叶转速,于设定的高速下混合药浆,不同时间取样,考察混合时间对均匀性的影响。实验程序如表 2。

Table 1 Characteristics of experimental formulations

Sample	Al	Fine AP/%	Mixing temperature/℃
R223	FLT-3	9.5	50
R224	FLQT-3	9.5	50
R225	FLQT-3	9.5	60
R226	FLQT-3	12.0	50
R227	FLQT-3	9.5	50

由于研究的样品是前期预混药浆,流体连续性较差,且发硬。所以药浆流变性评定需选择的流变参数为:桨叶状转子测定的屈服值 τ_y 、小应变测定的动态复合模量 G^* 和复合粘度 η^* 。测定仪器为 HAAKE 公司生产的 RV 20 旋转粘度计, M5/SV2 测量系统; CV20 板/板粘度计,板直径 20 mm,板间距 2 mm,振幅 20°,频率 0.05 Hz~5 Hz。测定温度均为 50 ℃。

Table 2 Premixing programme

Target	Programme	Blade speed <i>r</i> /min	Total time/min	Fastmixing time/min
Mixing AP	15	Slow	15	0
Uniformizing	5	Fast	20	5
	5	Fast	25	10
	5	Fast	30	15
	5	Fast	35	20
	10	Fast	45	30
	10	Fast	55	40
	10	Fast	65	50

3 结果与分析

总预混时间与屈服值、复合粘度和复合模量的关系分别示于图 1 和图 2。复合粘度和复合模量为 9.5 rad/s 下的测定值。

3.1 屈服值

由图 1 可见,在预混阶段初始 15 min 的基础混合期,也即快速混合的起始点,药浆屈服值较高,随时间增长,在快速混合的初始 10 min~20 min 间,屈服值呈波动状下降,继续混合后,屈服值有一个小小的回升,然后基本趋于平稳。对于各种配方条件的变化,遵循相似规律,仅对达最低点值的时间略有差异,时间范围在快速混合的 15 min~20 min。

这一结果可解释为:在加入固体组分的基础混合阶段,考虑到安全原因,在低转速下混合 15 min。转速低和混合时间短,外界输入药浆体系的能量较少,只能使固体组分得到一定程度的分散,但不均匀,固体颗粒的界面润湿很不完全,使药浆受剪切形变时,两相运动的

同步性差,药浆动力学阻力和远程结构强度较大,表现为起始屈服值高。随采用快速混合和时间增长到 15 min~20 min,这时屈服值达较低的数值,并趋平稳,说明药浆动力学阻力和远程结构强度变小,药浆中组分混合分散均匀,固体颗粒界面也得到了充分润湿。继续混合,屈服值有一小小的回升,可认为是由于逆混合引起的结果^[9]。

3.2 复合粘度和复合模量

由图 2 可见,15 min 慢速基础混合阶段结束,复合粘度和复合模量值均较高。随快速混合时间的增长,数值逐渐下降,各实验配方条件下,均在快速混合 15 min~20 min 后趋于一较低的平稳值。由于所列动态流变性是在较高频率下的结果,可以认为复合粘度和复合模量反映的是药浆近程结构,即固体界面润湿的情况。这样,快速混合时间增长,外界对药浆体系输入的能量逐渐增多,一部分能量用于固体颗粒的分散,另一部分能量则用于克服固-液界面阻力,增加润湿。快速混合时间越长,固体颗粒界面被液体组分润湿得越充分。所以复合粘度和复合模量随混合时间增长,逐渐变小,在快速混合 15 min~20 min 趋于平稳,表明润湿已基本完全。

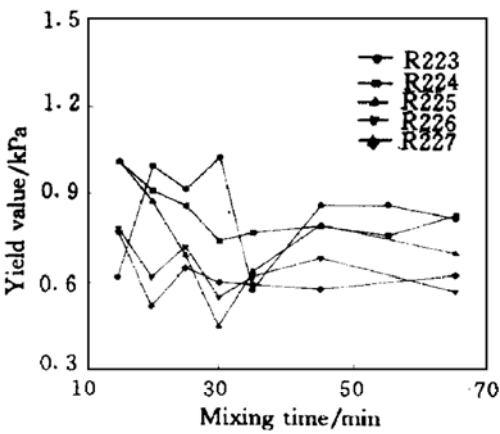


Fig. 1 Effect of mixing time on yield value

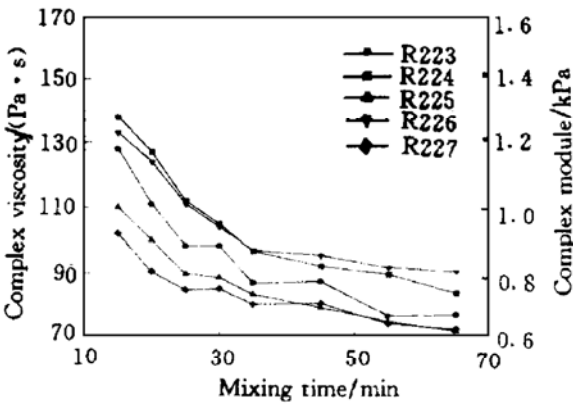


Fig. 2 Effect of mixing time on complex viscosity and complex module

以上结果表明,药浆流变参数实测屈服值、复合粘度、复合模量随混合均匀性提高,呈相同变化规律,表明均可用作混合均匀性表征参数。由于屈服值反映整体药浆结构强度的特性,与混合时间关系的曲线呈一定波动状,所以用复合粘度和复合模量表征混合均匀性,显得更为清晰明了。

3.3 混合均匀性与药浆流变性

属热固性物料的推进剂药浆流变性与加入固化剂后的混合时间有关,为考察混合均匀性与药浆流变性,预混阶段设计成不同快速混合时间,而加固化剂后混合时间相同,均为 50 min,比较了 HTPB/IPDI 三组元实验配方药浆的流变性,结果列于表 3。出料药浆即浇注固化后药面照片示于图 3。

Table 3 Effect of mixing uniformity on Rheological properties

Sample	Fastmixing/min	Before curative addition			Mixing end		
		τ_y /Pa	$\eta_a/$ (Pa·s)	n	τ_y /Pa	$\eta_a/$ (Pa·s)	n
R229	0	551.8	808.5	0.31	365.2	608.0	0.41
R230	10	472.1	736.3	0.34	311.4	546.9	0.44
R231	20	388.0	696.1	0.34	223.2	474.8	0.49

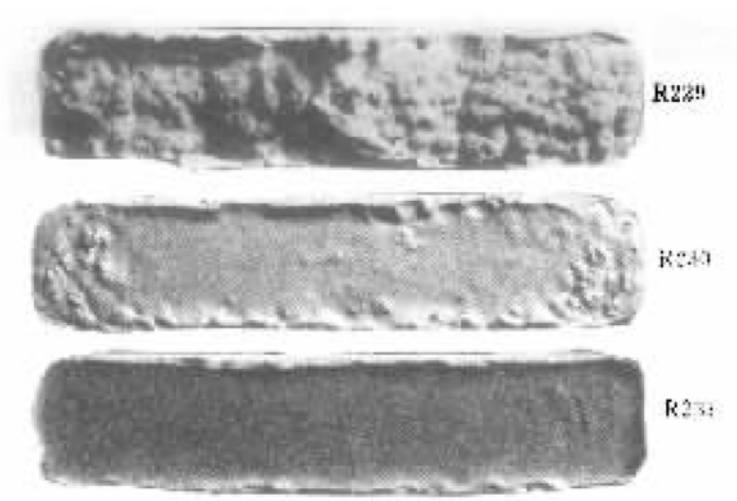


Fig. 3 The state of the propellant faces

由表 3 可见, 前期快速预混时间不同, 药浆的均匀性也不同, 明显影响未加固化剂的前期药浆和出料药浆的流变性, 快速预混时间为 20 min 时, 混合均匀性变好, 药浆屈服值和表观粘度显著下降。图 3 的固化药面照片显示, 药浆混合均匀将明显改善流平性。

4 结 论

(1) 复合粘度或复合模量可用作预混药浆混合均匀性的表征参数。

(2) 高固体含量 HTPB/AP/Al 三组元配方的预混阶段需要有 15 min~20 min 快速混合, 总预混时间以 30 min~35 min 为宜。

(3) 预混合均匀性明显影响出料药浆流变性和工艺性能。

参 考 文 献

- 1 Ramohalli K N R . Influence of mixing time upon burning rate and tensile modulus of AP/HTPB composite propellants . ICT, 1984: 407
- 2 Klager K. Solid propellant reproducibility by materials characterization and process control . ICT , 1977: 367~389.
- 3 Mckay R A. A study of selected parameters in solid propellant processing . AD A-178233
- 4 Muthiah R M , Manjan R , Krishnamurthy V N. Rheology of HTPB propellant : effect of mixing speed and mixing time . Defence Science Journal , 1993 , 43 (2) : 167~172
- 5 杜 磊, 姜志荣. 国外固体推进剂性能研究的新进展. 推进技术, 1994 (3)
- 6 陈福连, 史祖令. 关于复合固体推进剂批次间性能差异的研究 (报告之一: 混合均匀性问题). 推进技术 1993 (2)
- 7 何纪增, 肖国珍, 徐再荣. 推进剂制造工艺. 见: 导弹航天丛书——复合固体推进剂. 北京: 宇航出版社, 1994: 484
- 8 杨顺根, 向仲元主编. 橡胶工业手册 (9). 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- 9 三轮茂雄 (日). 粉末工学通论. 第一版. 日刊工业新闻社, 1981.