

文章编号:1006-9941(2022)11-1083-07

B-GAP基推进剂药浆流变特性和固化动力学研究

卢鑫浩¹,叶宝云^{1,2,3},程王健¹,安崇伟^{1,2},王晶禹^{1,2},赵凤起³,秦 钊³

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 山西省超细粉体工程技术研究中心, 山西 太原 030051; 3. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了研究支化聚叠氮缩水甘油醚(B-GAP)基推进剂的流变特性和固化反应过程,采用流变学研究方法对药浆进行了测试,研究了在50,55,60℃和65℃下药浆粘度随剪切速率及其模量随时间的变化规律。研究表明:B-GAP基推进剂药浆具有剪切变稀特性,属于假塑性非牛顿流体;推进剂药浆固化反应速率随着固化反应的进行而增加,在固化度为0.3时达到最大值,之后反应速率开始减小直至为零;温度对于推进剂固化反应动力学有较大影响,在一定温度范围内,固化反应速率峰值随着温度的升高而增加,储能模量最大值随着温度的升高而减小;基于幂律方程和Arrhenius方程计算得到了B-GAP药浆的本构方程和固化反应动力学方程。

关键词: 流变学;支化聚叠氮缩水甘油醚(B-GAP);固化动力学;流变特性

中图分类号: TJ5; V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021324

0 引言

复合固体推进剂是以高分子黏结剂为连续相、以固体填料(无机氧化剂、金属燃料)为分散相组成的一种复合含能材料^[1]。以叠氮缩水甘油醚(GAP)为代表的叠氮聚醚类聚合物能量密度高、感度低^[2],与固化剂反应形成交联立体网络,将所有填充物黏结在一起,赋予推进剂理想的力学性能,是一种理想的含能黏结剂^[3]。

根据分子量和官能度的不同,可将叠氮缩水甘油醚分为线型叠氮缩水甘油醚(L-GAP)和支化聚叠氮缩水甘油醚(B-GAP)^[4],L-GAP官能度较小以及其线型结构导致羟基不容易完全与异氰酸酯基类固化剂反应,严重影响了推进剂的力学性能;而B-GAP相对分子质量和官能度较大,其支链上存在更多的羟基,有利

于固化反应的发生从而形成致密的交联网络,提高推进剂的力学性能^[5]。Song Ma^[6]基于B-GAP良好的力学性能,以二聚酸二异氰酸酯(DDI)作为固化剂,制得了B-GAP/DDI推进剂,并对其力学性能进行测试,结果表明,B-GAP推进剂的拉伸强度、断裂伸长率和断裂功均显著高于GAP推进剂,证实了B-GAP作为黏结剂对推进剂力学性能带来的积极作用。B-GAP由于相对分子质量较大,从而造成其粘度明显大于L-GAP,在实际生产使用中,其适用期等工艺性能指标与L-GAP有较大差别^[7],为得到B-GAP的相关工艺性能指标,研究其药浆流变特性和固化反应过程是必要的。热固性黏结剂的固化反应过程是一个复杂的过程,通常使用差示扫描量热(DSC)法^[8-9]、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)法^[10-11]、流变法^[12-13]等表征其固化反应过程。吴兴宇等^[14]利用DSC法研究了端羟基聚丁二烯(HTPB)与甲苯二异氰酸酯(TDI)的固化过程,得到了反应级数、活化能等动力学参数。李洋等^[15]利用FT-IR法研究了3,3-双(叠氮甲基)-氧丁环(BAMO)与四氢呋喃(THF)的共聚醚(PBT)与常用固化剂的反应过程,发现PBT/TDI体系遵循二级反应动力学规律,以转化率60%为界分为2个阶段,第一阶段反应速率明显大于第二阶段。然而这2种测试方法有一些不足之

收稿日期:2021-12-06;修回日期:2022-02-05

网络出版日期:2022-09-29

基金项目:国防基础性军工科研院所稳定支持专项(SYJJ44)

作者简介:卢鑫浩(1998-),男,硕士研究生,主要从事复合固体推进剂固化研究。e-mail:13934729310@163.com

通信联系人:王晶禹(1967-),男,教授,主要从事含能材料研究。e-mail:18334788650@163.com

引用本文:卢鑫浩,叶宝云,程王健,等. B-GAP基推进剂药浆流变特性和固化动力学研究[J]. 含能材料,2022,30(11):1083-1089.

LU Xin-hao, YE Bao-yun, CHENG Wang-jian, et al. Research on Rheological Properties and Curing Kinetics of B-GAP-based Propellant Slurry[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(11):1083-1089.

处,DSC法无法监测固化体系的交联立体网络变化等状态;对于FT-IR法,由于在固化反应末期,可反应物质减少,反应速率减小,造成其对反应官能团微小变化不灵敏使得测试有所误差;而流变测试方法可以实时监测反应体系在固化过程中参数的变化,相比较DSC法和FT-IR法具有明显优势^[16-17]。

在之前学者的研究基础上^[18-19],以B-GAP为黏结剂、以TDI为固化剂,设计了一种推进剂配方,采用流变学方法对推进剂药浆的流变特性以及在不同温度下固化反应过程进行了研究,基于幂律方程和Arrhenius方程分别构建了药浆的本构方程和固化动力学方程,以期为其实际生产过程中的工艺参数优化提供数据。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

B-GAP,数均相对分子质量(M_n)为21107,羟值32 mg KOH/g,平均官能度12.04,黎明化工研究设计院;三苯基铋(TPB),购自麦克林试剂;TDI,2,4TDI/2,6TDI质量比为80/20,购自麦克林试剂;双(2,2-二硝基丙醇缩甲醛)与双(2,2-二硝基丙醇缩乙醛)混合物(A3),黎明化工研究设计院;Al粉,粒径5 μm ,黎明化工研究设计院;高氯酸铵(AP),粒径100~140目,黎明化工研究设计院;

NH-5型捏合机,如皋市冠辰机械制造有限公司;旋转流变仪(Physica MCR302),奥地利安东帕股份有限公司。

1.2 B-GAP基推进剂的制备

设计的B-GAP基推进剂配方见表1。其中,B-GAP使用前放入真空烘箱中进行脱水处理,然后按照配方组成称取各组分于捏合机中在50 $^{\circ}\text{C}$ 下混合均匀,即得到用于流变测试的推进剂药浆。捏合机桨叶转速为40 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,每10 min改变一次转动方向;混合过程分为3个阶段:第一阶段,将B-GAP、TPB和A3混合20 min;第二阶段,先向药浆中添加Al粉,当Al粉表面均被黏结剂包裹后再向其中加入AP,此阶段用时20 min;第三阶段,加入TDI混合10 min。

1.3 流变性能测试

采用旋转流变仪分别对药浆的粘度和模量等进行

测试,方法如下:

采用旋转流变仪旋转模式下的剪切速率扫描法,分别在50、55、60 $^{\circ}\text{C}$ 和65 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下对样品的稳态流变性能进行测试,测试采用转子为PP-25,间距为1 mm,剪切速率按照对数规律变化方式控制在0.1~100 s^{-1} 内,测量点数为46个点,每个数量级取15个点均匀分布。为保证实验数据准确,将样品置于测试平台上稳定1 min后进行测试,最终得到样品的粘度-剪切速率流变曲线。

采用旋转流变仪振荡模式下的时间扫描法对样品的动态流变性能进行测试,测试所用转子为PP-25,应变设定为0.5%,角频率为10 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$,法向力为0 N,测量头移动程序为反应性样品,间距为1 mm,分别测试55、60 $^{\circ}\text{C}$ 和65 $^{\circ}\text{C}$ 下体系的储能模量、损耗模量、复合粘度以及损耗因子等参数随固化时间的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 药浆流变性能分析

药浆在4个温度下粘度随剪切速率的变化曲线如图1所示。

从图1可以看出,在一定范围内,药浆的粘度在同一温度下随着剪切速率的增加而降低,出现明显的剪切稀化现象。这是由于药浆大分子具有高度缠结的网状结构,流动阻力较大,因此在初始阶段粘度较大,随着剪切速率的增加,其网状结构逐渐被破坏,网状结构形成速率逐渐小于破坏速率,故其粘度逐渐降低,因此B-GAP基推进剂药浆属于非牛顿假塑性流体^[20];随着温度的升高,药浆粘度整体呈现减小的趋势,是由于药浆粘度主要取决于其内摩擦力,即分子间作用力,温度的升高使流体内各分子运动能力增强,造成分子间距变大从而分子间吸引力变小,结果导致药浆的粘度减

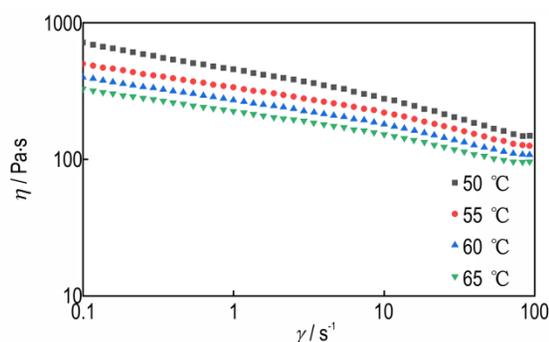


图1 不同温度下药浆粘度-剪切速率曲线

Fig.1 Slurry viscosity-shear rate curve at different temperatures

表1 B-GAP基推进剂配方

Table 1 Propellant formula of B-GAP

substance	B-GAP	TPB	TDI	A3	Al	AP
mass ratio/%	10.925	0.02	0.055	15	18.35	55.65

小。假塑性流体可以用幂律方程(式1)和 Arrhenius 方程(式2)来描述粘度随剪切速率与温度变化之间的关系^[21-22]:

$$\eta = K\gamma^{n-1} \quad (1)$$

$$K = A\exp(T_b/T) \quad (2)$$

式中, η 为粘度, Pa·s; γ 为剪切速率, s^{-1} ; K 为粘度系数, $Pa \cdot s^n$; n 为非牛顿指数, 无量纲; T 为测试温度, K; T_b 为粘度对温度敏感度, K; A 为指前因子, s^{-1} 。

根据式(1)和式(2)可得到不同温度下的粘度系数 K 、非牛顿指数 n 和拟合度 R^2 , 结果如表 2 所示。

表 2 B-GAP 基推进剂药浆不同温度下 K, n, R^2 值

Table 2 K, n, R^2 values of B-GAP propellant slurry at different temperatures

$T/^\circ C$	K	n	R^2
50	443.83595	0.78837	0.99299
55	329.34305	0.81258	0.99334
60	266.87344	0.81865	0.99415
65	222.51084	0.82558	0.99507

Note: T is the test temperature. K is the viscosity coefficient. n is the non-Newtonian exponent. R^2 is the goodness of fit.

对于假塑性非牛顿流体, n 值表示药浆粘度对剪切速率的敏感程度^[23], n 值越小, 表明药浆粘度受到剪切速率的变化影响较大, 更易于通过调节剪切速率来调整药浆的粘度, 有利于推进剂的加工; n 值过大, 则无法通过改变剪切速率来调整药浆的流动性, 不利推进剂的加工。由表 2 可知, 随着温度的升高, 药浆 n 值逐渐增加, 这是由于药浆中各分子在范德华力和分子热运动作用下相互缠结产生交联点, 在剪切作用下交联点不断被破坏使得药浆粘度变化, 而温度升高使得分子热运动剧烈生成交联点变多, 导致药浆粘度受剪切作用影响变小, n 值变大, 表明药浆逐渐呈现牛顿特性; 与较低温度样品相比, 较高温度下的样品粘度系数要明显低一些, 因为此阶段 B-GAP 与 TDI 尽管也在发生固化反应, 但由固化反应发生而导致的粘度增长无法抵消由于温度升高导致的粘度减小, 最终导致随着温度的升高, 药浆粘度系数降低。

采用式(1)、式(2)和表 2 中的数据对不同温度下药浆粘度-剪切速率曲线进行计算, 得到 B-GAP 基推进剂药浆的本构方程为:

$$\eta = 3.2658 \times 10^{-5} \exp(5304.05592/T) \gamma^{-0.19595} \quad (3)$$

为了对得到的本构方程(式(3))进行检验, 分别选取 $1 s^{-1}$ 和 $45^\circ C$ 2 个定量条件, 得到药浆的粘度与温

度和粘度与剪切速率之间实验值与计算值, 对比结果如图 2a 和图 2b 所示, 计算得到 R^2 分别为 0.99574 和 0.99442。从图 2 中可以看出, 由方程计算结果和实测值吻合度较好, 说明该本构方程可以较好地揭示在一定温度范围内 B-GAP 基推进剂药浆粘度随剪切速率和温度的变化情况。

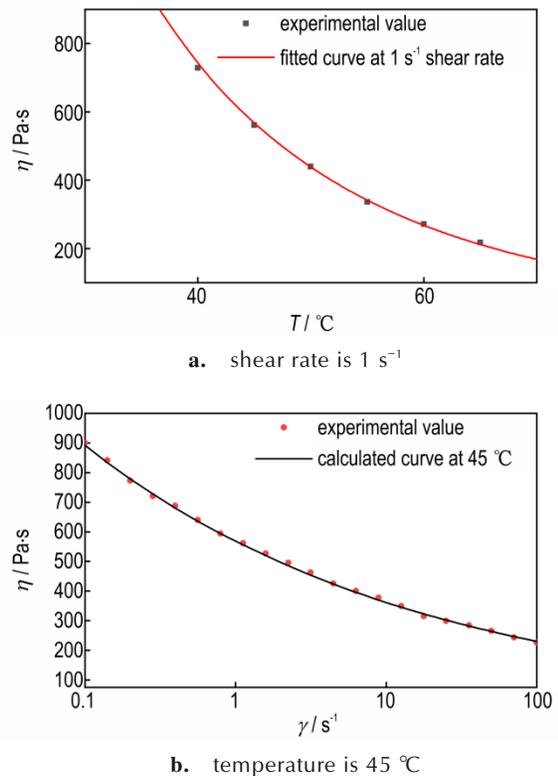


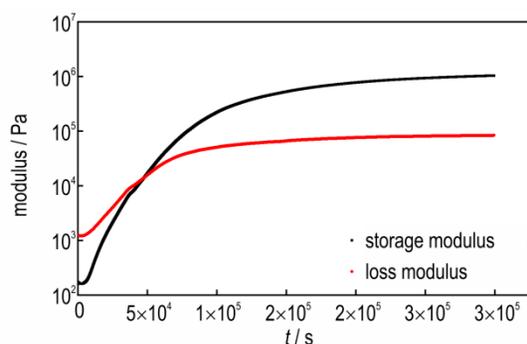
图 2 药浆粘度计算值与实验值对比

Fig. 2 Comparison between calculated and experimental values of slurry viscosity

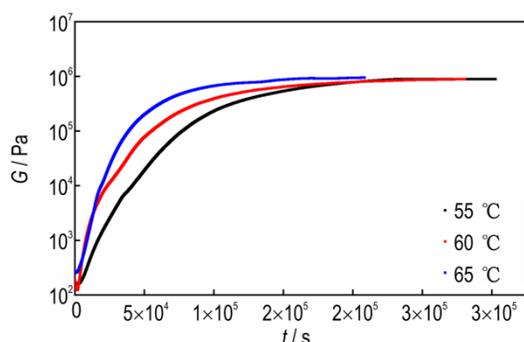
2.2 药浆固化动力学分析

流变测试方法可以监测固化体系在反应过程中储能模量(G)和损耗模量(G')随时间的变化情况, 结果如图 3 所示。由图 3a 可知, 药浆固化反应开始状态为粘流态, 此时 G 远小于 G' , 随着固化反应的进行, G 和 G' 逐渐增加直至相等(凝胶点), 药浆此刻开始由粘流态转变为粘弹态, 粘度和储能模量大幅度上升。

固化剂 TDI 为芳香类二异氰酸酯, 其异氰酸根与羟基的反应速度较快, 常用固化温度为 $60^\circ C$, 温度过低时固化速率明显降低, 过高时则其因挥发使得推进剂固化效果变差^[24], 综合各项条件考虑, 选用 $55^\circ C$ 、 $60^\circ C$ 和 $65^\circ C$ 对 B-GAP 基推进剂药浆固化过程分别进行测试, 得到不同温度下体系 G 与时间 t 之间的变化曲线(图 3b)。由图 3b 可知, 固化温度较高时, 反应



a. modulus-time curve



b. storage modulus-time curve

图3 (a)60 °C下B-GAP基推进剂模量-时间曲线,(b)B-GAP基推进剂储能模量-时间曲线

Fig.3 (a)Modulus-time curve of B-GAP propellant at 60 °C, (b) B-GAP propellant storage modulus-time curve

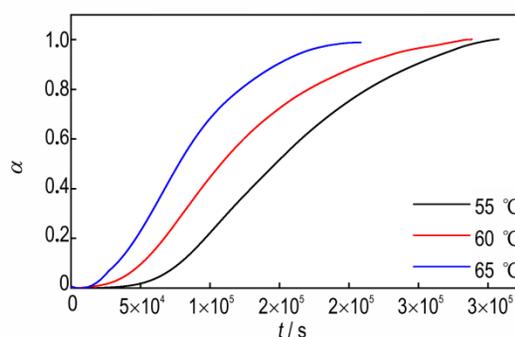
结束所达到的G较小,因为较高的温度可以使固化体系分子链段的活动能力增加,使得大分子间互相缠结所形成的弹性网络结构部分拆散,使得体系弹性减小,从而储能模量减小。

在整个固化过程中,用时间 t 内储能模量的增长量占总储能模量增长量的百分比来表示固化度,便得到式(4)。根据式(4)得到了B-GAP基推进剂药浆的固化度曲线(图4a),对固化度曲线进行微分可得到其在不同温度下的固化速率(见图4b),固化速率为单位时间内物料固化度的变化率。

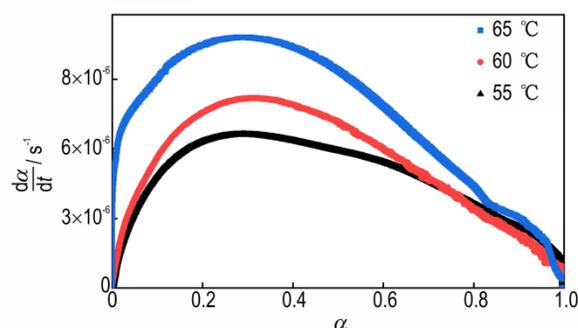
$$a = \frac{G_t - G_0}{G_\infty - G_0} \quad (4)$$

式中, α 为固化度,无量纲; G_0 、 G_t 、 G_∞ 分别为在温度 T 时,固化反应开始时、时间 t 时刻、固化反应结束时的储能模量,Pa。

由图4知,在温度55~65 °C之间,固化反应结束时间(即固化度达到1的时间)随着温度的升高而缩短,最大可相差将近 10^5 s(27 h),说明B-GAP推进剂的固化过程受温度的影响很大。在反应初始阶段固化速率



a. curing degree-time curve



b. curing rate-curing degree curve

图4 (a)B-GAP推进剂固化度-时间曲线,(b)不同温度下的固化速率-固化度曲线

Fig.4 (a) B-GAP propellant curing degree-time curve, (b) Curing rate-curing degree curve at different temperatures

增长较快,在固化度为0.3左右时达到最大,随后逐渐减小。这是由于在反应初始阶段时黏结剂与固化剂的含量较高使得反应速率加快,随着反应的进行两者的含量逐渐减少,使固化速率减小直至为0;随着温度的升高,药浆固化反应速率最大值也随之上升,因为随着温度的升高,活化分子增加,使得有效碰撞次数增多,故反应速率加大。

在推进剂药浆固化动力学研究中,通常采用式(5)计算固化速率^[16]。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (5)$$

式中, $d\alpha/dt$ 是固化速率, s^{-1} ; $f(\alpha)$ 是基于固化反应机理的模型函数; $k(T)$ 是用Arrhenius方程表示的反应速率常数。

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

式中, A 为指前因子,与 $k(T)$ 同量纲; E_a 为表观活化能, $kJ \cdot mol^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

联立式(5)、式(6)可得到式(7)。

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

利用式(7)对3种温度下 $\ln(d\alpha/dt)$ 和 $1/T$ 进行线性拟合,可计算得到不同固化度下的表观活化能,结果见图5。

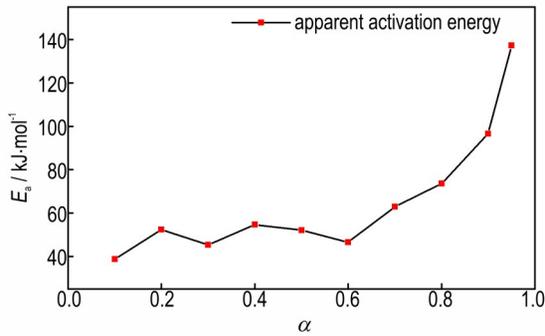


图5 不同固化度下的表观活化能

Fig.5 Apparent activation energy at different curing degrees

由图5可知,B-GAP推进剂在固化度0~0.7之间表观活化能存在波动上升的趋势,之后随着反应的进行,当固化度 >0.7 时,表观活化能大幅提升。固化反应速率与活化能的大小密切相关,活化能越低,反应速率越快,随着反应的进行,体系分子交联程度达到一定值,聚氨酯网络结构基本形成,缠绕的分子链会限制链段的运动导致反应速率大幅降低。因此,表观活化能的波动变化趋势与实际反应过程较为吻合。

对于热固性固化反应,根据反应机理分为 n 级反应模型和自催化反应模型,构建固化动力学方程时,可根据其 $d\alpha/dt-\alpha$ 曲线的形状判断其机理函数模型^[9],设 α_{\max} 为 $d\alpha/dt-\alpha$ 曲线顶点处的固化度,由图4b可知 $\alpha_{\max} \neq 0.68$,因此该反应属于自催化反应模型,即机理函数可由式(8)表达。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (8)$$

式中, m, n 为反应级数,无量纲。

对式(8)变形可得:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right] = \ln A + n \ln[\alpha^p (1-\alpha)] \quad (9)$$

式中:

$$p = \alpha_{\max} / (1 - \alpha_{\max}) = m / n \quad (10)$$

以 $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right]$ 作为纵坐标, $\ln[\alpha^p (1-\alpha)]$

为横坐标拟合曲线,其斜率值为 n ,截距为 $\ln A$,根据式(10)可求得 m ,所得参数如表3所示。

将所求得数值代入式(8)中可求得B-GAP推进剂

表3 B-GAP推进剂固化动力学参数

Table 3 curing kinetic parameters of B-GAP propellant

parameter/°C	$\ln A/s^{-1}$	m	n	$m+n$
55	13.113	0.481	1.176	1.657
60	12.892	0.447	0.981	1.428
65	12.481	0.317	0.796	1.113
average value	12.829	0.415	0.984	1.399

Note: A is pre-exponential factor. m is reaction order. n is reaction order.

固化动力学模型方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.728 \times 10^5 \exp\left(-\frac{6.615 \times 10^4}{RT}\right) \alpha^{0.415} (1-\alpha)^{0.984} \quad (11)$$

为了验证此动力学模型方程能否较好地反应B-GAP推进剂固化反应过程,增加1组温度为50 °C下的对照组实验,利用该方程计算得到理论固化动力学模型,理论数值与实验值对比结果如图6所示,计算其 R^2 为0.99324。从图6中可看出,实验数值与计算数值吻合较好,验证结果说明B-GAP基推进剂的固化过程是一个自催化过程,自催化反应模型适用于B-GAP固化体系,固化动力学模型的构建对于B-GAP基推进剂浇注成型过程中的固化工序参数优化提供了数据支持,为进一步相关研究提供了理论基础。

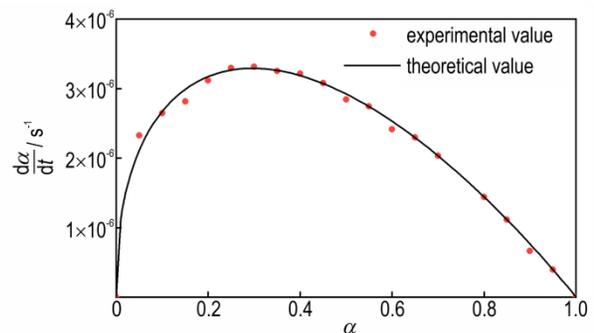


图6 50 °C时推进剂 $d\alpha/dt-\alpha$ 曲线理论数值与实验数值曲线对比

Fig.6 Comparison of theoretical and experimental values of propellant $d\alpha/dt-\alpha$ curve at 50 °C

3 结论

(1)采用流变学测试方法分析了一种典型配方的B-GAP推进剂药浆的流变特性和固化反应过程,B-GAP推进剂药浆是典型的假塑性非牛顿流体,其本构方程为 $\eta = 3.2658 \times 10^{-5} \exp(5304.05592/T) \dot{\gamma}^{-0.19595}$ 。

(2)在给定的温度下,固化体系的储能模量最大值随着温度的升高而降低,固化速率最大值随着温度的升高而增大。

(3) B-GAP推进剂的固化反应为自催化反应,固化反应速率的最大值出现在固化度0.3附近,其固化反应动力学

模型方程为 $\frac{d\alpha}{dt} = 3.728 \times 10^5 \exp\left(-\frac{6.615 \times 10^4}{RT}\right) \alpha^{0.415} (1-\alpha)^{0.984}$ 。

参考文献:

- [1] MASON B P, ROLAND C M. Solid propellants [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2019, 92(1): 1-24.
- [2] JAROSZ T, STOLARCZYK A, WAWRZKIEWICZ-JALOWIECKA A, et al. Glycidyl azide polymer and its derivatives-versatile binders for explosives and pyrotechnics: tutorial review of recent progress [J]. *Molecules*, 2019, 24(24): 4475.
- [3] 蒋亚强, 杨皓瑜, 黄继军, 等. 复合固体推进剂黏合剂研究进展 [J]. *中国胶粘剂*, 2021, 30(12): 55-70.
JIANG Ya-qiang, YANG Hao-yu, HUANG Ji-jun, et al. Research progress of composite solid propellant binder [J]. *China Adhesives*, 2021, 30(12): 55-70.
- [4] 王平, 郁卫飞, 刘春. 支化聚叠氮缩水甘油醚硝酸酯的制备 [J]. *含能材料*, 2008, 4(4): 395-397.
WANG Ping, YU Wei-ping, LIU Chun. Preparation of branched poly azide glycidyl ether nitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 4(4): 395-397.
- [5] YADAV A, PANT C S, DAS S. Research advances in bonding agents for composite propellants [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2020, 45(5): 695-704.
- [6] MA S, FAN H J, ZHANG N, et al. Investigation of a low-toxicity energetic binder for a solid propellant: Curing, microstructures, and performance [J]. *Acs Omega*, 2020, 5(47): 30538-30548.
- [7] MANU S K, SEKKAR V, SCARIAH K J, et al. Kinetics of glycidyl azide polymer-based urethane network formation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(2): 908-914.
- [8] TEZEL G B, SARMAH A, DESAI S, et al. Kinetics of carbon nanotube-loaded epoxy curing: Rheometry, differential scanning calorimetry, and radio frequency heating [J]. *Carbon*, 2021, 175: 1-10.
- [9] YAN S, VERESTEK W, ZEIZINGER H, et al. Characterization of cure behavior in epoxy using molecular dynamics simulation compared with dielectric analysis and DSC [J]. *Polymers*, 2021, 13(18): 3085.
- [10] YUAN S, JIANG S K, LUO Y J. Cross-linking network structures and mechanical properties of novel HTPE/PCL binder for solid propellant [J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(1): 313-334.
- [11] MA M P, GONG C J, LI C, et al. The synthesis and properties of silicon-containing arylacetylene resins with rigid-rod 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole moieties [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 143: 110192.
- [12] 陈春燕, 王晓峰, 南海. 多官能团聚叠氮缩水甘油醚基浇注聚合物粘结炸药的固化反应动力学和固化工艺参数 [J]. *兵工学报*, 2021, 42(9): 1888-1894.
CHEN Chun-yan, WANG Xiao-feng, NAN Hai. Curing reaction kinetics and curing process parameters of polyfunctional polyglycidyl azide-based cast polymer bonded explosive [J]. *Acta Armamentarii*, 2021, 42(9): 1888-1894.
- [13] THOMA C, SOLT-RINDLER P, SAILER-KRONLACHNER W, et al. Carbohydrate-hydroxymethylfurfural-amine adhesives: Chemorheological analysis and rheokinetic study [J]. *Polymer*, 2021, 231: 124128.
- [14] 吴兴宇, 崔庆忠, 徐军. HTPB/TDI 粘结体系的固化反应动力学 [J]. *含能材料*, 2016, 24(11): 1097-1101.
WU Xing-yu, CUI Qing-zhong, XU Jun. Curing reaction kinetics of HTPB/TDI bonding system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1097-1101.
- [15] 李洋, 陶维斌, 李国平, 等. FT-IR 法研究 PBT 粘合剂的固化反应动力学 [J]. *含能材料*, 2018, 26(7): 572-577.
LI Yang, TAO Wei-bin, LI Guo-ping, et al. Study on the curing reaction kinetics of PBT adhesives by FT-IR [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(7): 572-577.
- [16] 何伟, 何利明, 马中亮, 等. 利用流变学等温测试方法研究铝对聚叠氮缩水甘油醚改性球形药固化的影响 [J]. *兵工学报*, 2016, 37(6): 1023-1029.
HE Wei, HE Li-ming, MA Zhong-liang, et al. Study on the effect of aluminum on the solidification of polyglycidyl azide modified spherical drug by rheological isothermal test method [J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(6): 1023-1029.
- [17] CAÑAMERO-MARTÍNEZ P, FERNÁNDEZ-GARCÍA M, DE LA FUENTE J L. Rheological cure characterization of a polyfunctional epoxy acrylic resin [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2010, 70(10): 761-766.
- [18] 陈支厦, 郑邯勇, 王树峰, 等. B-GAP 对复合固体推进剂能量性能影响理论研究 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2011, 9(5): 61-64.
CHEN Zhi-xia, ZHENG Han-yong, WANG Shu-feng, et al. Theoretical research on the influence of B-GAP on the energy performance of composite solid propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(5): 61-64.
- [19] 安百强, 聂海英, 黄志萍. 支化 GAP 分子结构与流变性能表征研究 [J]. *固体火箭技术*, 2021, 44(1): 52-57.
AN Bai-qiang, NIE Hai-ying, HUANG Zhi-ping. Characterization of molecular structure and rheological properties of branched GAP [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2021, 44(1): 52-57.
- [20] 李春翼, 王启明, 唐瑜婉, 等. 热诱导对麦醇溶蛋白/芦丁相互作用及其乳液流变学特性的影响 [J]. *食品科学*, 2020, 41: 27-34.
LI Chun-yi, WANG Qi-ming, TANG Yu-wan, et al. Effect of thermal induction on the interaction of gliadin/rutin and the rheological properties of emulsion [J]. *Food Science*, 2020, 41(18): 27-34.
- [21] 程王健, 张云龙, 高立龙, 等. 固黑铝炸药的流变性能及本构方程研究 [J]. *兵器装备工程学报*, 2021, 42(10): 103-108.
CHENG Wang-jian, ZHANG Yun-long, Gao Li-long, et al. Research on rheological properties and constitutive equation of solid black aluminum explosive [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2021, 42(10): 103-108.
- [22] 郭浩, 安崇伟, 徐传豪, 等. 粒度级配 CL-20 基炸药油墨流变性能的影响 [J]. *火炸药学报*, 2021, 44(1): 55-59+100.
GUO Hao, AN Chong-wei, XU Chuan-hao, et al. The effect of particle size gradation on the rheological properties of CL-20-based explosive ink [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(1): 55-59+100.
- [23] 宋厚春. 高聚物流变学的原理、发展及应用 [J]. *合成技术及应用*, 2004, 4(4): 28-32.

SONG Hou-chun. The principle, development and application of polymer rheology[J]. *Synthetic Technology & Application*, 2004, 4(4): 28-32.
[24] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015: 238-333.

TAN Hui-min. The chemistry and technology of solid rocket propellant[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015: 238-333.

Research on Rheological Properties and Curing Kinetics of B-GAP-based Propellant Slurry

LU Xin-hao¹, YE Bao-yun^{1,2,3}, CHENG Wang-jian¹, AN Chong-wei^{1,2}, WANG Jing-yu^{1,2}, ZHAO Feng-qi³, QIN Zhao³

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Engineering Technology Research Center for Ultrafine Powder, Taiyuan 030051, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: To study the rheological properties and to cure the reaction process of branched polyglycidyl azide (B-GAP)-based propellant, the slurries were tested by rheological research methods, and the changes of viscosity with shear rate and modulus with time at 50, 55, 60 °C and 65 °C were studied. The results indicate: B-GAP propellant slurry has a shear thinning properties and belongs to pseudoplastic non-Newtonian fluid; The curing reaction rate of the propellant slurry increases as the curing reaction progresses, reaching a maximum value when the curing degree is 0.3, and then the reaction rate begins to decrease until zero; Temperature has a great influence on the kinetics of propellant curing reaction. Within a certain temperature range, the peak value of the curing reaction rate increases with the increase of temperature, and the maximum value of storage modulus decreases with the increase of temperature; Based on the power law equation and Arrhenius equation, the constitutive equation and curing kinetic reaction equation of B-GAP slurry was obtained.

Key words: rheology; branched polyglycidyl azide (B-GAP); curing kinetics; rheological properties

CLC number: TJ5; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021324

Grant support: National Defense Fundamental Military Industrial Research Institute Stability Support Project(No. SYJJ44)

(责编:王馨逸)