

文章编号:1006-9941(2022)08-0826-07

一种改性HTPB固体推进剂的流变特性及其3D打印成型

史钰^{1,2},任全彬³,黄谱^{1,2},王凯^{1,2},王伟^{1,2},曹成硕^{1,2},石柯^{1,2},付晓梦^{1,2},王芳^{1,2},李伟^{1,2},王艳薇^{1,2}

(1. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 3. 航天动力技术研究院, 陕西 西安 710025)

摘要: 快速发展的增材制造技术为固体推进剂传统浇注成型的柔性化、适应性差等问题的解决提供了有效途径。传统热固性固体推进剂的流平性好,无法逐层沉积成型。因而,为实现热固性固体推进剂的3D打印成型,本研究对其液相组分进行了改性,通过添加少量定型助剂共混改性端羟基聚丁二烯(HTPB),制备得到改性HTPB固体推进剂,并对其的流变特性进行了研究。结果表明,共混改性使黏合剂黏度、表观黏流活化能升高;改性HTPB固体推进剂流变特性符合Herschel-Bulkley方程,且流动性随温度升高而提高;同时,改性HTPB固体推进剂在室温下具有较高储能模量($>10^4$ Pa)以及较小的损耗角正切($\omega < 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, $G''/G' < 0.5$),整体不呈现流动性,且少量定型助剂对推进剂的热分解行为没有产生显著影响,实现了改性HTPB固体推进剂的3D打印成型。

关键词: 固体推进剂;3D打印;流变特性;Herschel-Bulkley方程;黏流活化能

中图分类号: TJ5; V435; V512+.3

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022043

0 引言

增材制造(Additive Manufacturing)技术,又称为3D打印技术,由21世纪80年代的快速成型技术发展而来,以数字模型为基础,通过软件和数控系统将材料按照熔融、光固化、激光烧结、喷射等多种方式逐层堆积成型,最终制造出所设计物品的制造技术^[1]。快速发展的增材制造技术可以缓解传统浇注法制备固体推进剂的几何约束,无需芯模就可以实现复杂结构的制造,同时可实现设计、制造、成型一体化完成,缩短研发时间。增材制造技术为解决传统浇注法成型带来的柔性化、适应性差等问题提供了有效途径^[2]。目前,国内外开展的固体推进剂增材制造成型相关研究主要针对紫外光固化推进剂^[3-11]、热塑性推进剂^[12-14]以及热固

性推进剂^[15-18]3类固体推进剂配方。

热塑性固体推进剂采用熔融挤出成型(Fused Deposition Modelling, FDM)技术实现增材制造,最早由美国普渡大学Creech等^[12]实现了石蜡基固体推进剂的3D打印成型。国内王伟等^[13]使用低熔点的热塑性黏合剂制备了固体推进剂(工艺温度 <90 °C),通过FDM技术进行增材制造;蔺向阳等^[14]通过溶剂辅助法提升热塑性固体推进剂的工艺性能,增材制造成型后采用热风去除挥发的溶剂得到推进剂药柱。

紫外光固化推进剂是目前最受研究人员关注的推进剂,它的固化速度快,极适用于增材制造成型。紫外光固化推进剂配方大多已通过增材制造工艺验证,其固含量已提升至85%^[3-5]。由于增多的固含量增大了推进剂的黏度,常规立体光固化成型(Stereo Lithography Apparatus, SLA)技术难以适用,为此,研究人员采用材料挤出与紫外光固化相结合的方式增材制造成型。受固体填料影响,特别是金属燃料的影响,紫外光难以穿透推进剂浆料出现固化不完全的现象,为此,McClain等^[4]研究了不同紫外光强度、Al含量、波长对紫外光固化深度的影响,蔺向阳等^[3]采用热固性树脂与光敏树脂混合使用进行增材制造成型。

收稿日期:2022-02-28;修回日期:2022-05-10

网络出版日期:2022-07-14

基金项目:国家自然科学基金资助(22105067, 21875061)

作者简介:史钰(1994-),男,工程师,主要从事固体推进剂3D打印成型技术研究。e-mail:shiyu0715@126.com

通信联系人:李伟(1977-),女,研究员,主要从事固体推进剂配方研究。e-mail:gracelee@mail.ustc.edu.cn

引用本文:史钰,任全彬,黄谱,等.一种改性HTPB固体推进剂的流变特性及其3D打印成型[J].含能材料,2022,30(8):826-832.

SHI Yu, REN Quan-bin, HUANG Pu, et al. Rheological Properties and 3D Printing of a Modified-HTPB Solid Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(8):826-832.

相对于前 2 种固体推进剂,热固性固体推进剂有大量实用化经验。然而常规的热固性推进剂为了满足浇注工艺需求,流平性良好,难以适应逐层堆积成型工艺。因此,为了实现热固性固体推进剂的增材制造成型,需要对其液相组分进行改性。Chandru 等^[15]按质量比己二酸二异辛酯(DOA):异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):端羟基聚丁二烯(HTPB)=1:1:8 的液相制备推进剂,固化剂用量增加、增塑剂用量较少,实现了热固性丁羟推进剂的增材制造成型,但该方法会缩短推进剂适用期,限制了成型尺寸,对推进剂制造工艺时间提出了更高的要求,不利于工程化应用。

为不影响推进剂主要性能,不限制推进剂组成,实现热固性 HTPB 推进剂的 3D 打印成型,本研究对 HTPB 预聚物进行改性,基于工艺成熟的 HTPB 固体推进剂配方,添加少量定型助剂^[16],对黏合剂体系进行共混改性,使用改性黏合剂体系制备了固体推进剂,研究推进剂的流变特性,实现了热固性固体推进剂的增材制造成型。

1 实验部分

1.1 原材料与仪器

原材料:端羟基聚丁二烯(I 型 HTPB),黎明化工研究院;癸二酸二辛酯(DOS),麦克林试剂;定型助剂 RE,实验室自制,其中 RE40 为 $(C_{13.2}H_{24.4}O_2)_n$, RE210 为 $(C_{19.8}H_{37.6}O_2)_n$, RE45 为 $(C_{11.8}H_{21.6}O_2)_n$;铝粉(Al, $D_{50}=13\ \mu\text{m}$),鞍钢实业微细铝粉有限公司;高氯酸铵(AP, $D_{50}=130\ \mu\text{m}$),大连高佳化工有限公司;甲苯二异氰酸酯(TDI),德国拜耳。

仪器:ARES-G2 旋转流变仪,美国 TA 公司;高温差示扫描量热仪(DSC-TG),型号:STA 449 F3 Jupiter,德国;FOODB OT-GD 型 3D 打印机,杭州时印科技公司,图 1 所示。

1.2 改性黏合剂的制备及流变特性测试

改性黏合剂体系的制备:选用 3 种定型助剂 RE40、RE45、RE210,90 °C 下按 HTPB:DOS:RE 质量比为 9:4:1 的比例共混,制备得到改性黏合剂体系 1[#]、2[#]和 3[#];作为对照,按质量比为 HTPB:DOS=10:4 制备不含定型助剂的黏合剂体系 4[#]。

流变特性测试:温度 40~70 °C、剪切速率 $1\ \text{s}^{-1}$,对黏合剂体系(1[#]、2[#]、3[#]和 4[#])进行流变特性测试;在 50 °C 下对 4 个黏合剂体系样品进行流动扫描测试。

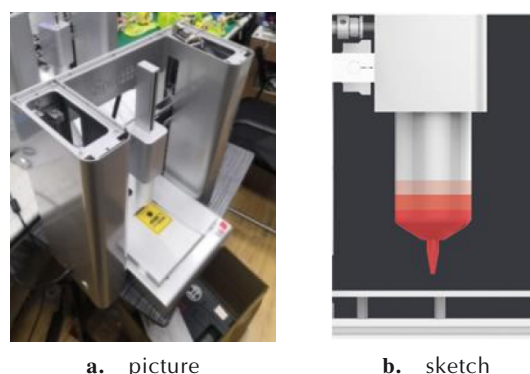


图 1 桌面级 3D 打印机

Fig.1 A desktop-scale 3D printer

1.3 改性固体推进剂制备及流变特性、热分解测试

改性 HTPB 固体推进剂(modified-HTPB solid propellant)制备:按质量分数 HTPB 8%~10%, Al 15%~18%, AP 60%~67%, DOS 4%~6%, RE1%~3% 的配方,制备改性 HTPB 固体推进剂样品 I;在 I 的配方基础上再加入质量分数为 0.3%~0.4%TDI,60 °C 固化 5 d 后制备得到改性 HTPB 固体推进剂样品 II。作为对照,制备未改性的 HTPB 固体推进剂 III,各组分与改性 HTPB 固体推进剂样品 I 相同,RE 用等量 HTPB 替代;在 III 的基础上再加入质量分数为 0.3%~0.4%TDI,60 °C 固化 5 d 后制备得到未改性 HTPB 固体推进剂 IV。

流变特性测试:采用旋转流变仪对推进剂样品 I、III 进行流动扫描测试,测试条件为:25 mm 平板,温度 65、60、55、25 °C;采用旋转流变仪对推进剂样品 I、III 样品进行动态频率测试,测试条件:40 mm 平板,应变率 0.1%,温度 65、25 °C。

热分解测试:采用高温差示扫描量热仪对推进剂样品 II、IV 进行 DSC 测试,测试条件: N_2 氛围,升温速率为 $10\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

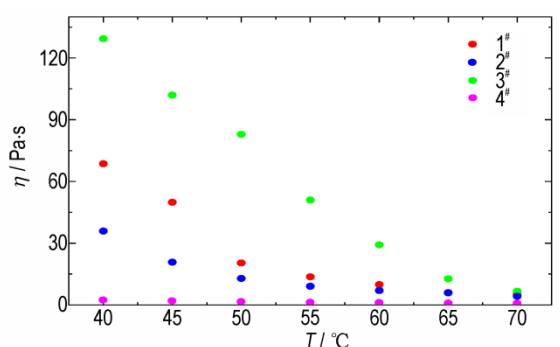
2 结果与讨论

2.1 改性黏合剂体系的流变性能

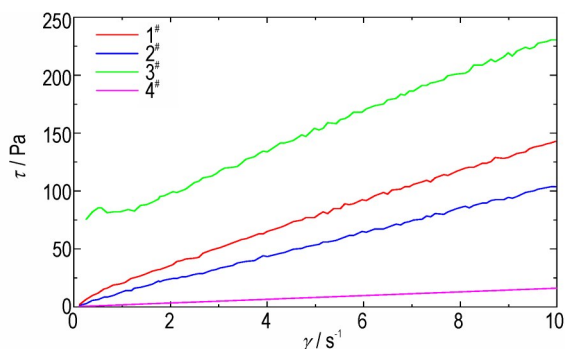
为研究共混改性对黏合剂体系流变特性的影响,对改性黏合剂体系(1[#]~3[#])和未改性的黏合剂体系(4[#])进行流变性能测试,结果如图 2 所示。图 2a 可以看出,随着温度升高,1[#]~3[#]样品的黏度 η 逐渐降低,且黏度远高于 4[#]样品。由图 2b 可以看出,1[#]、2[#]和 4[#]样品表现出牛顿流体特征,切应力(τ)与剪切速率($\dot{\gamma}$)呈正相关;3[#]表现出线性 Bingham 流体特征,当切应力高于

屈服值(约75 Pa)时开始流动。共混后RE均匀分散至HTPB预聚合物中,而RE210的分子量在三者中最大,对流动的阻碍作用也最大,因此表现为3#样品在相同剪切速率下的黏度、切应力最大(图2a、图2b)

一般而言,黏合剂的表现黏度-温度关系符合Arrhenius方程^[19],即 $\eta = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$,其中A为指前因子(Pa·s),R为气体常数 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, η 为表现黏度(Pa·s), E_a 为表现黏流活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),T为温度(K)。通过拟合得到4个黏合剂体系样品表现黏流活化能,结果见表1。由表1可以看出,与未改性的黏合剂体系(4#)的表现黏流活化能 E_a ($33.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)相比,改性黏合剂体系1#、2#、3#的表现黏流活化能($85.77, 75.07, 60.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)明显提高,改性黏合剂体系对温度的敏感程度明显提升,具备温敏特性。通过控制温度,调控黏合剂流变特性,进而影响推进剂的流变特性,在较高温度下完成推进剂的混合,逐层沉积至室温底板上成型。考虑到3D打印逐层堆积成型工艺特点,为避免推进剂挤出沉积后出现流动、结构坍塌等现象,选用室温下黏度更高、具有一定屈服值的3#样品进行推进剂样品制备。



a. scatter diagram of viscosity-temperature



b. shear rate-stress curve

图2 改性前后黏合剂体系的流变特性

Fig.2 The rheological properties of binders before and after modified by different modified resins

表1 黏合剂体系黏度-温度关系拟合结果

Table 1 The viscosity-temperature fitting results of the binders before and after modified with Arrhenius equation

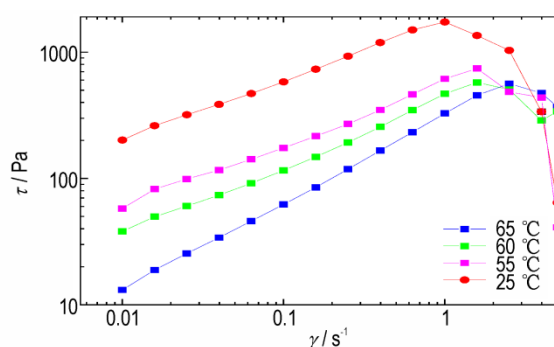
sample	$A/\text{Pa} \cdot \text{s}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2
1#	3.49×10^{-13}	85.77	0.968
2#	1.05×10^{-11}	75.07	0.983
3#	1.29×10^{-8}	60.12	0.939
4#	7.38×10^{-6}	33.02	0.999

Note: A is pre-exponent factor. E_a is apparent viscous flow activation energy. R^2 is correlation coefficient.

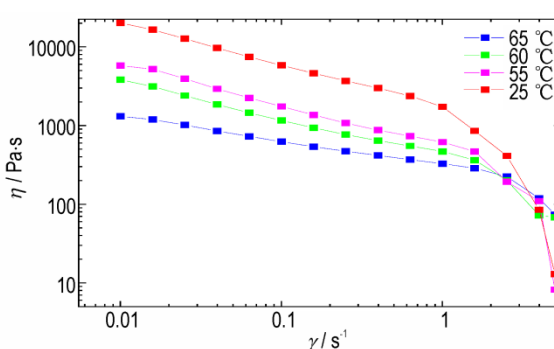
2.2 固体推进剂的流变性能

由于推进剂中含有大量固体填料,推进剂的流变特性与黏合剂的流变特性差异明显,为了解改性HTPB固体推进剂的流变特性以及它能否满足3D打印成型工艺,对改性HTPB固体推进剂I和未改性HTPB固体推进剂III进行了流变测试,结果分别如图3、4所示。

固体推进剂往往表现出非线性Bingham流体特征^[19],从图3可以看出,改性推进剂I呈现出明显的屈服,其黏度随剪切速率上升而下降,呈现剪切变稀的特征。当剪切速率超过某临界值后,连续的液相流和固相颗粒流不再同步,出现分离进而发生流动畸变,导致



a. shear rate-stress curve



b. shear rate-apparent viscosity curve

图3 不同温度下改性HTPB固体推进剂的流变曲线

Fig.3 The rheological curve of the modified-HTPB solid propellant at different temperature

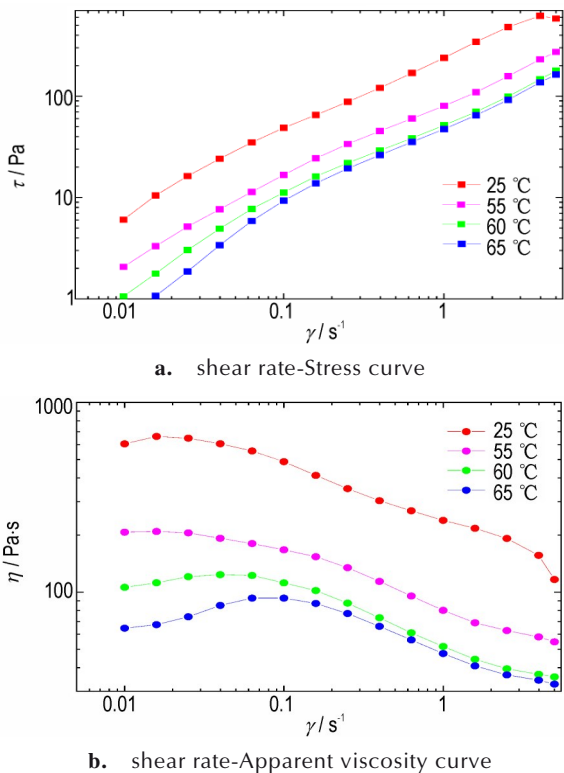


图4 未改性 HTPB 固体推进剂的流变曲线
Fig.4 The rheological curve of the HTPB solid propellant

测量的表观黏度急剧下降^[20],如图 3b 所示。流动畸变在图 3a 中表现为切应力的急剧降低。作为对比,未改性推进剂 III 在图 4a、图 4b 中均没有出现黏度、切应力急剧下降现象。在相同温度下改性推进剂 I 的黏度远大于未改性推进剂 III 的黏度,未改性推进剂 III 的黏度、切应力随温度变化的幅度也远低于改性推进剂 I 的变化幅度,可见改性黏合剂使推进剂黏度显著升高,流动畸变的临界剪切速率降低,推进剂也具有了明显的温敏特性。

图 4b 中,60、65 °C 下,较低剪切速率时 (<0.1 s⁻¹),未改性推进剂 III 黏度小幅度升高,可能是由于此时样品自身黏度低,较大的固体填料沉积到底部,导致样品分层,局部黏度较低。随着剪切速率提升,推进剂经历了类似混合的过程,固体组分重新分布均匀,呈现出剪

切变稀的特征,因此出现黏度先升高后降低的现象。

在发生流动畸变前,推进剂的剪切应力与剪切速率遵从幂定律,即 $\log \tau$ 与 $\log \dot{\gamma}$ 呈现线性关系(图 3a、图 4a),符合 Herschel-Bulkley 方程^[19],即 $\tau - \tau_y = K\dot{\gamma}^n$,其中 τ_y 为屈服值(Pa), K 为黏性系数——表征流体黏稠程度, n 为非牛顿指数。为了更精确的表述推进剂性能随温度的变化情况,使用进行 Herschel-Bulkley 方程拟合。改性推进剂 I 选择剪切速率在流动畸变发生前的 0.01~1 s⁻¹ 范围进行拟合;未改性推进剂 III 选择黏度随剪切速率升高而降低的 0.1~5 s⁻¹ 范围进行拟合,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,改性推进剂 I 的非牛顿指数 n 随温度升高而增加,增幅明显高于未改性推进剂 III,同时改性推进剂 I 的屈服值随温度升高而显著降低,直观地反映了改性 HTPB 固体推进剂的温敏特性,通过控制温度来调控改性 HTPB 推进剂的流变特性可行。对比样品 I、III 的拟合结果,25 °C 下两者屈服值 τ_y 、黏性系数 K 相差很大,未改性的推进剂 III 的屈服值、黏性系数约为改性推进剂 I 的九分之一,说明此时改性的推进剂 I 不易发生屈服,流动性很差;在 65 °C 下,两者屈服值相近(仅 6 Pa 左右),推进剂 I 与推进剂 III 一样易发生屈服,流动性较好。

然而,通过拟合得到的屈服值是在物料流动后外推得到的最小切应力,而物料由固态行为向液态行为转变的临界应力为真实屈服值,这两者不一定连续^[20]。用拟合得到的屈服值判断药浆逐层堆积成型过程中是否坍塌,存在无法反映真实情况的问题。

在油墨直写打印中(Direct-Ink-Write, DIW),需要物料具备较高的储能模量 $G' (>10^3 \text{ Pa})$,且损耗角正切值小于 0.8($\tan \delta = G''/G'$),确保堆积成型的结构不坍塌^[21]。以此作为参考,为了进一步明确改性 HTPB 固体推进剂能否满足这些要求,对改性推进剂 I 和未改性推进剂 III 在 25 °C、65 °C 下进行了动态频率测试,对比室温与较高温度下的损耗模量、储能模量变化情况,结果见图 5、6。从图 5a 中可以看出,25 °C 下的改

表 2 改性与未改性 HTPB 固体推进剂 (I, III) 的 Herschel-Bulkley 流变模型拟合结果

Table 2 The fitting results of modified-HTPB solid propellant (I) and HTPB solid propellant (III) with Herschel-Bulkley model

Temperature/°C	τ_y/Pa		K		n		R^2	
	I	III	I	III	I	III	I	III
25	89.44	10.30	1838.48	229.9	0.5678	0.7835	0.996	0.999
55	53.34	9.538	560.552	70.40	0.6801	0.8225	0.997	0.999
60	29.40	8.188	438.851	42.25	0.7111	0.8623	0.997	0.998
65	6.14	5.546	321.315	41.14	0.7592	0.8352	0.996	0.999

Note: τ_y is yield stress. K is viscosity coefficient. n is non-Newtonian index. R^2 is correlation coefficient.

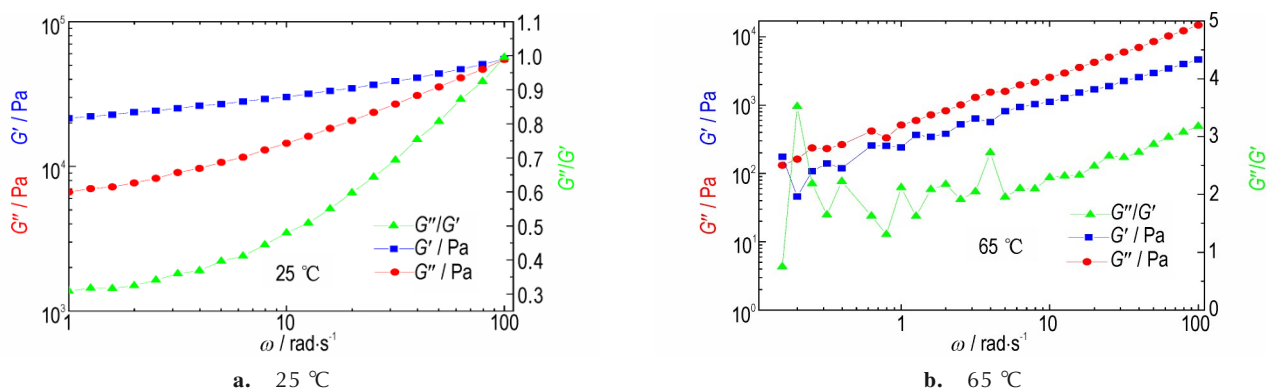


图5 不同温度下改性HTPB固体推进剂(I)的动态频率曲线

Fig.5 The dynamic frequency curve of the modified-HTPB solid propellant at different test temperature

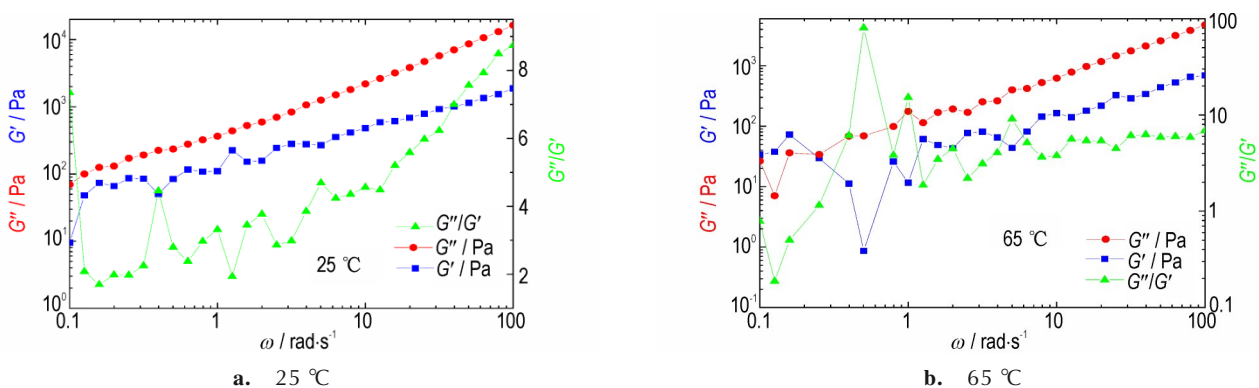


图6 不同温度下未改性HTPB固体推进剂(III)的动态频率曲线

Fig.6 The dynamic frequency curve of the HTPB solid propellant at different test temperature

性推进剂 I 具有 $G' > G''$ 且 $G' > 2 \times 10^4$ Pa 的特点,整体呈现出类固体状态 (solid-like), 不受其他外力作用时不产生宏观流动。65 °C 下改性推进剂 I 则表现出不同的状态, $G' < G''$ 且 $\tan \delta$ 大于 1, $\omega < 10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 时 $G' < 10^3$ Pa, 整体呈现出粘流性流体特性, 会在自身重力作用下流动。作为对比, 图 6 中未改性的推进剂 III 在 25 °C、65 °C 下均表现为 $G'' > G'$ 且 $G' < 10^3$ Pa, 始终呈现粘流性流体特征, 不能满足 DIW 技术对物料的要求。

2.3 3D 打印成型

由图 3a 可见, 随着温度升高, 改性 HTPB 推进剂黏度逐渐降低, 但考虑到实际工艺中安全性及适用期的限制, 工艺温度不能无限制提升, 故选择黏度较低的 65 °C 作为 3D 打印材料筒预热温度。由于推进剂固含量较高, 当孔径较小时, 虽然可以提升成型质量, 但在挤出过程中很容易出现堵塞现象, 导致打印失败。在尝试了 0.6、0.8 和 1.0 mm 的孔径后, 确定了孔径 1.0 mm 的喷嘴可以顺利挤出成型。使用 Cura (15.02.1) 作为切片软件调控相关打印参数, 其中层厚

1 mm、填充密度 100%、打印温度 65 °C、打印速度 $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 然后对打印模型进行切片处理, 切片文件导入 3D 打印机后进行试验, 成功得到 3D 打印成型的固体推进剂样品, 如图 7 所示。将成型样品置于 35 °C 烘箱内 3 d, 使其进行固化反应一段时间后具有一定力学性能, 再将烘箱温度升至 60 °C 放置 4 d 成型。

2.4 改性 HTPB 推进剂的热分解特性

燃烧性能是固体推进剂最重要的性能之一, 为研

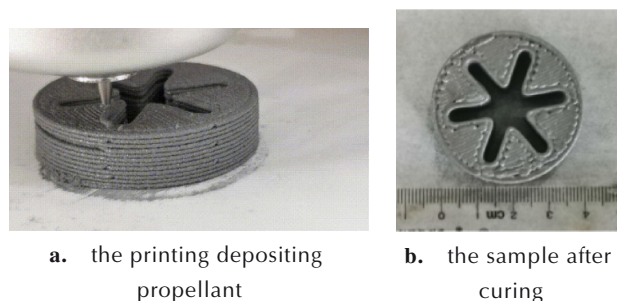


图7 改性HTPB固体推进剂3D打印试验照片

Fig.7 The pictures of 3D printing of the modified-HTPB solid propellant

究共混改性对推进剂的燃烧性能影响,开展热分解测试,对比使用改性粘合剂前后固体推进剂的热分解特性差异,观察共混改性对推进剂的热分解特性带来的影响,进而判断改性 HTPB 固体推进剂的基本燃烧性能。为此制备固化成型的改性 HTPB 固体推进剂 II、未改性 HTPB 固体推进剂 IV,进行了 DSC 测试,结果如图 8 所示。两个样品的 DSC 曲线除了第二个分解放热峰温度差别较大外,其余的热分解温度非常接近,其中推进剂 II 的第二个分解放热峰温度比推进剂 IV 的低 13.1 °C,少量定型助剂可能对推进剂的高温分解产生一定的催化作用,导致此现象出现。总体上看使用改性黏合剂前后的推进剂热分解行为差异很小,推测黏合剂的共混改性不会对推进剂燃烧带来负面影响。

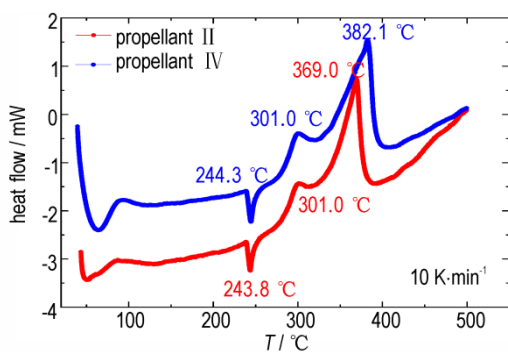


图 8 未改性与改性 HTPB 固体推进剂 (II, IV) 的 DSC 曲线
Fig.8 The DSC curves of HTPB solid propellant (II) and modified HTPB solid propellant (IV)

3 结论

(1)对 HTPB 预聚物的共混改性,提高了黏合剂的表现黏流活化能及其黏度,使改性黏合剂具有了更明显的温敏特性,其中使用 RE210 改性的黏合剂呈现出线性 Bingham 流体特征。

(2)改性 HTPB 固体推进剂药浆流变行为符合 Herschel-Bulkley 方程,其黏度、屈服值随温度变化较大,具有良好的温敏特性。改性 HTPB 固体推进剂在 25 °C 下具有 $G' > G''$ 且 $G' > 2 \times 10^4$ Pa 的特点,呈现粘弹性固体特性,在 65 °C 下则表现为 $G' < G''$,呈现粘流性流体特性,可以满足油墨直写打印对物料的要求。

(3)改性 HTPB 固体推进剂的第二个放热峰温度比 HTPB 固体推进剂的放热峰温度低 13.1 °C,其他热分解过程没有明显区别,推测黏合剂的共混改性不会给推进剂燃烧带来负面效果。

(4)改性 HTPB 固体推进剂实现了 3D 打印成型。

参考文献:

- [1] 卢秉恒,李涤尘.增材制造(3D打印)技术发展[J].机械制造与自动化,2013,42(4):1-4.
LU Bin-heng, LI Di-chen. The development of additive manufacturing(3D Printing) technology[J]. *Machine Building & Automation*, 2013, 42(4):1-4.
- [2] 杨伟涛,肖霞,胡睿,等.增材制造技术在火炸药成型中的研究进展[J].火炸药学报,2020,43(1):1-11.
YANG Wei-tao, XIAO Xia, HU Rui et al. Developments of additive manufacturing technology in propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(1): 1-11.
- [3] 蔺向阳,屈明和,曹宇鹏,等.一种基于紫外光固化的固体推进剂 3D 打印成型方法:中国,CN107283826A[P],2017.
LIN Xiang-yang, QU Ming-he, CAO Yu-peng, et al. A UV-curable solid propellant-based 3D printing molding method.CN107283826A[P]. 2017.
- [4] MCCLAINMS, GUNDUZIE, SONSF. Additive manufacturing of ammonium perchlorate composite propellant with high solids loadings [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(3):3135-3142.
- [5] MCCLAINMS, AFRIATA, RHOADS J F, et al. Development and characterization of a photo polymeric Binder for additively manufactured composite solid propellant using vibration assisted printing [J]. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2020, 45: 1-12.
- [6] 张亮,刘晶,张哲,等.增材制造技术以及在火炸药研究中的现状与发展[J].爆破器材,2016,45(4):118.
ZHANG Liang, LIU Jing, ZHANG Zhe, et al. Additive manufacture technology and its research status and development in propellant and explosive industry [J]. *Explosive Materials*, 2016, 45(4): 118.
- [7] 岳婷.双端官能化聚丁二烯液体橡胶的合成及其紫外光固化研究[D].北京:北京化工大学,2014.
YU E-ting. Synthesis of Double End-functionalized Liquid Polybutadiene Rubber and Research of UV Curing[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [8] 崔敏.复合固体推进剂热塑成型及 3D 打印成型基础研究[D].长沙:湖南大学,2019.
CUI Min. Basic Research on Thermoforming and and 3D printing of Composite Solid Propellant [D]. Changsha: Hunan University, 2019.
- [9] 张婷婷,李磊,许壮志,等.光固化固体推进剂浆料及其制备方法和成型方法[P].CN201811545989.9.
ZHANG Ting-ting, LI Lei, XU Zhuang-zhi, et al. Light-cured solid propellant slurry and its preparation and molding method [P]. CN201811545989.9.
- [10] BROWN C B. Experimental Characterization and Numerical Modeling of Additive- Manufactured Composite Solid Rocket Propellant with Anisotropic Density[D]. Colorado: Colorado School of Mines, 2019.
- [11] TREVOR S E, BRAD J, RANIA Z, et al. Additive Manufacturing of Small Scale Rocket Grain Cartridges with Uniformly Distributed Aluminum Particles. [C]// 52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Salt Lake City, 2016:4507.
- [12] CRECHM, CRANELLA, EISENHAEUEN, et al. 3D printer for paraffin based hybrid rocket fuel grains [C]//53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting, Kissimmee, Florida, 5-9 January 2015.
- [13] 王伟,李伟,王芳,等.增材制造研究用巧克力型推进剂设计与制

- 备[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(5):71-74.
WANG Wei, LI Wei, WANG Fang, et al. Design and preparation of chocolate-type propellant used for additive manufacturing research [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(89): 71-74.
- [14] 蔺向阳, 曹宇鹏, 樊黎霞, 等. 一种固体推进剂的增材制造方法: 中国, CN106346774A [P]. 2017.
LIN Xiang-yang, CAO Yu-peng, FAN Li-xia, et al. A material augmentation method for solid propellant fabrication: China, CN106346774A [P]. 2017.
- [15] CHANDRUR A, BALASUBRAMANIAN N, OOMMENC, et al. Additive manufacturing of solid rocket propellant grains [J]. *Journal of propulsion and power*, 2018, 34(4): 1090-1093.
- [16] 王伟, 付晓梦, 史钰, 等. 一种温敏时变的固体推进剂: 中国, CN110963866A [P]. 2019.
WANG Wei, FU Xiao-meng, SHI Yu, et al. A temperature-sensitive and time-dependent solid propellant: China. CN110963866A [P]. 2019.
- [17] M H SUMMERS, J C DANFORTH, D G GARRETT. Solid propellant additive manufacturing system. US20200024210A1 [P].
- [18] 王伟, 李伟, 付晓梦, 等. 一种热固型复合固体推进剂及其制备方法: 中国, CN109438149A [P], 2019.
WANG Wei, LI Wei, FU Xiao-meng, et al. A Thermosetting composite solid propellant and its preparation method: China, CN109438149A [P], 2019.
- [19] 庞爱民, 马新刚, 唐承志. 固体火箭推进剂理论与工程 [M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014.
PANG Ai-min, MA Xin-gang, TANG Cheng-zhi. Solid rocket propellant theory and engineering [M]. Beijing: China Aerospace Press, 2014.
- [20] 唐汉祥. 推进剂药浆流变特性研究 [J]. 固体火箭技术, 1994, (3): 28-34.
TANG Han-xiang. Study on the rheology of propellant slurry [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1994, (3): 28-34.
- [21] LI Long-yu, LIN Qian-ming, TANG Miao, et al. Advanced polymer designs for direct-ink-write 3D printing [J]. *Chem. Eur. J.*, 10.1002/chem.201900975.

Rheological Properties and 3D Printing of a Modified-HTPB Solid Propellant

SHI Yu^{1,2}, REN Quan-bin³, HUANG Pu^{1,2}, WANG Kai^{1,2}, WANG Wei^{1,2}, CAO Cheng-shuo^{1,2}, SHI Ke^{1,2}, FU Xiao-meng^{1,2}, WANG Fang^{1,2}, LI Wei^{1,2}, WANG Yan-wei^{1,2}

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China; 3. Academy of Aerospace Solid Propulsion Technology, Xi'an 710025, China)

Abstract: The rapid development of additive manufacturing technology provides an effective way for the flexibility and adaptability of traditional solid propellant casting molding, however, to meet the requirements of the casting, the thermosetting solid propellants with good fluidity could not deposit layer by layer. In order to realize the additive manufacturing, the hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) was modified by adding a small amount of styling aids. The rheological properties of the modified-HTPB and slurry made by using the modified-HTPB were studied. The rheological curve test results show that apparent viscosity and viscous flow activation energy of the modified-HTPB increase significantly with the decrease of temperature. The rheological property of the modified-HTPB solid propellant slurry is consistent with Herschel-Bulkley equation, and the fluidity of modified-HTPB solid propellant slurry increases with the increment of temperature. Besides, the slurry possesses high storage modulus ($G' > 10^4$ Pa) and small loss tangent ($\omega < 10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, $G''/G' < 0.5$) at ambient temperature, showing a low fluidity. A small amount of styling aids has little effect on the thermal decomposition behavior of the propellant, which promotes the 3D printing of the modified-HTPB solid propellant.

Key words: solid propellant; 3D printing; rheological properties; herschel-bulkley equation; viscous flow activation energy

CLC number: TJ5; V435; V512+.3

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022043

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22105067, 21875061)

(责编: 姜梅)