

专题技术译丛

聚氨酯复合固体推进剂专题译丛

长沙工学院资料室

1976年9月

~~Y5/5~~ V43/21

根据毛主席关于“洋为中用”的教导，我们结合教学、科研、生产的实际工作，译集了这本“聚氨酯复合固体推进剂专题译丛”，其中收集了美、英、法、日等西方资本主义国家 60 年以来公开发表的一些有关“聚氨酯复合固体推进剂”方面的资料，供从事有关工作的同志批判地参考。

由于我们的水平不高，时间所限，错误一定在所难免，恳切地请读者批评指正。

译 集 组

1976年9月

目 录

1. 固体推进剂的化学原理.....	1
2. 聚氨酯推进剂.....	13
3. 聚氨酯推进剂的配方和质量控制.....	38
4. 含聚氨酯粘合剂的固体推进剂.....	46
5. 关于聚氨基甲酸酯推进剂延长使用期的方法.....	66
6. 含不饱和烃的聚氨酯推进剂.....	71
7. 聚氨酯推进剂配方及工艺.....	80
8. 安定的含铝的聚氨酯推进剂.....	87
9. 含铝的铸型推进剂配方.....	92
10. 聚氨酯弹性体.....	101
11. 用有机铅化合物制造的聚氨酯推进剂组成.....	107
12. 浇铸型固体聚氨酯推进剂的制造方法.....	112
13. 用端基为羟基的聚酯制造聚氨基甲酸酯推进剂.....	121
14. 含有异癸基原甲酸酯的聚氨酯推进剂组分.....	134
15. 固体聚氨酯推进剂及其研制方法.....	136
16. 制造固体复合推进剂的方法.....	142
17. 含聚合的氟代氨基粘合剂和二过氯酸肼的高能推进剂.....	148
18. 具有负压力指数的硫酸铵的复合聚氨酯推进剂.....	159
19. 含铝的高度装填的铸造聚氨酯推进剂.....	165
20. 含聚氨基甲酸酯的新燃料.....	169
21. 在低温下作用的含聚氨基甲酸酯燃料.....	174
22. 火箭复合固体推进剂的制造方法.....	178
23. 火箭推进剂的燃料兼粘合剂.....	181
24. 有机异氰酸酯化合物的反应促进方法.....	185

· 固体推进剂的化学原理 (摘要)

L. T. Carleton 等

(一) 热化学

火箭发动机性能的判据

常用有效阶段末期火箭的最大速度, v_b , 作为判据。

$$v_b = v \ln \left(1 + \frac{M_p}{M_i} \right) \quad (1)$$

式中: v = 烧燃时气体产物的有效流速

M_p = 推进剂烧燃前的质量

M_i = 惰性部件的质量

(1) 式忽略了重力和空气阻力的影响。

评价一推进剂时, 应将推进剂本身的性质与火箭中不属于推进剂系统 (如火箭的尺寸, 惰性部件等) 的其它性质分开, 因此(1)式可改写为:

$$v_b = v \ln \left(1 + \frac{V_p \rho}{M_i} \right) = g I_s \ln(1 + B\rho) \quad (2)$$

式中: I_s = 推进剂的比冲量 (v/g)

g = 重力加速度

V_p = 推进剂的体积

ρ = 推进剂的密度

$B = V_p/M_i$

在(2)式中用推进剂本身的性质 I_s 及 ρ 来评价火箭的性能。

排气速度, v , (或比冲量) 与推进剂的热化学性质有关, 可表示如下:

$$v = g I_s = \sqrt{2gJ \frac{\bar{C}_p}{M} T_c \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_p}} \right]} \quad (3)$$

式中: J = 焦耳热功当量

M = 排出气体的平均分子量

$\bar{C}_p$ = 平均克分子比热

R = 气体常数

T_c = 烧燃室温度 (由推进剂的反应热 Q 和将烧燃室温度由 T_0 升至 T_c 需要的热来估量)

$\left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_p}} \right]$ (估计可能代表热效率, 即烧料热能转变为机械功的部分)

制订新的推进剂配方时, I_s 可由(3)式和热平衡方程(用已知的或估计的 $\bar{Q}$, $\bar{C}_p$, M , k 计算)来推算, 还有必要考虑气体的分解反应, 如 H_2 , O_2 在 $3000^\circ K$ 时明显地分解。

适于制推进剂的化学元素

由(3)式看出: 好的推进剂必须 M 小, Q 大(即 T 高) 因此, 固体推进剂的组分中最好是含原子量低的元素(通常同一族元素中原子量低的反应热也较大), 其次要求反应物与生成物之间的生成热有很大的差值。

许多种有机高分子化合物(含 C , H , O , N) 能满足以上要求, 这些物质还具有用作推进剂所应有的其它性质。

配方

近代的固体火箭推进剂, 是由一连续的燃料粘合剂与分散的氧化剂和其它固体颗粒组成, 还可能有附加成份, 如: 增塑剂, 催化剂, 抗氧化剂及其他添加剂。好的粘合剂例子有: 聚酯通过交联固化剂形成硬的推进剂, 用各种橡胶制成的弹性体推进剂。

复合推进剂由于要求最大的工作性能, 而出现一个特别的问题: 虽然固体推进剂的燃料部分稍有富余, 但为了有高的反应热和要求推进剂燃烧后全部转化为气体, 燃料部分能被允许过剩的量是有限度的。下面是一些重要氧化剂和用来完全氧化一结构为 C_2H_4O (假想的) 密度为 1.0 g/cc 的燃料所需的量:

氧化剂	密度(g/cc)	熔点($^\circ C$)	燃烧 C_2H_4O 的用量	
			重量%	体积%
NH_4NO_3	1.73	170	90	84
$KClO_4$	2.52	~ 600	78	61
NH_4ClO_4	1.95	~ 220 (分解)	84	73

因此必须努力做到: 装填大量氧化剂而又不至于牺牲混合物的流动性或使粘合剂失掉连续性, 氧化剂通常是用两种或两种以上粒度, 以减少空隙, 选用氧化剂时还需考虑其他因素, 如: 吸湿性, 是否存在多晶型的相转变, 粘合剂的溶解度及热稳定性等。

(二) 未固化的推进剂悬浮液的流变学

在混合和加工未固化的推进剂悬浮液时和在最后形成药柱时, 流变学性质都是很重要的。所遇到的问题与推进剂的种类有关, 固体推进剂可分为:

- 1) 可聚合, 可浇铸的, 如多硫化物/ NH_4ClO_4
- 2) 不能聚合, 但能浇铸的, 凝胶型(浇铸双基药)
- 3) 可硫化但不能浇铸的(橡胶/ NH_4ClO_4)

可聚合可浇铸体系利于制造目前所用的大型固体推进剂药柱。比起不能浇铸的体系来说, 容易混合, 设备较少, 加工手续简单。此外壳体结合式发动机也需要这样的推进剂, 可聚合可浇铸的推进剂能选择各种可聚合的单体, 而适于制可浇铸的凝胶型药柱的

聚合物, 数目却是有限的。可聚合可浇铸的体系的固化温度也比较低, 不过在两种情况下, 对浇铸性能的要求, 都使成份的选择受到限制。

加工大型可浇铸推进剂时, 必须了解和控制基本的流变学性质。固化前悬浮固体的沉积必须非常少。另一方面, 浇铸时必须有足够的流动性, 以便于赶走气泡和成型。混合浇铸和转送液体时, 一般需了解粘度是否随切变应力而变化(即是否为牛顿液体), 必须了解均匀液体的粘度, 由于其中悬浮了大量固体, 会发生怎样的变化, 界面状态也是很重要的。所有这些影响必须用公式定量地表示出来, 并且和实际经验联系。

沉积

对于非絮凝化, 非凝胶体系的沉积是比较了解的, Steinhour 曾将 Stoker 公式应用于含有一定浓度固体的悬浮液, 并引进了关于固体颗粒大小, 形状及浓度的校正项, 这个修正公式已被成功地应用于除固体推进剂外的各种浆料。

一简化的模拟体系的流动性

推进剂浆料的粘度是一个很复杂问题。Couette型转动粘度计可供作这方面的研究。由这种粘度计可测出来表面切变速率与切变应力的关系的稠度曲线, 曲线的瞬时斜率就代表流动性(粘度的倒数)。

曾用玻璃球和相同密度的非活性液体组成的浓悬浮液, 作为简化的模型进行研究。结果表明: 虽然介质是牛顿液体, 但所形成的浆料(即悬浮液)却具有复杂的非牛顿行为。通过研究建立了粘度与同样大小颗粒的玻璃球的载荷量之间的定量关系, 还探索过玻璃球的大小和大小分布对粘度的影响。

未固化的推进剂的流动性

对推进剂悬浮液说来, 由于许多其他因素的影响, 情况更要复杂一些, 譬如说, 悬浮的固体有不同的形状, 大小及化学组成, 还必须考虑沉积, 界面影响, 絮凝—反絮凝效应, 化学反应, 聚合及溶解度问题。因此未能建立一考虑到所有因素的全面的理论。仍然有必要借助于系统地观察和正确的判断。

Sweeny 用转动粘度计研究了, 在含有未固化的聚酯—苯乙烯粘合剂的 Aeroplex 推进剂中, 晶态无机氧化剂的流变学影响。当有阻化剂存在时, 这类粘合剂是简单的。没有变化的牛顿液体, 加的氧化剂通常是两次或多次磨料的掺合物, 以便得到最大的固体载荷量, 因此固体颗粒的直径可从 1μ 直到 200μ , 图 1, A 是一推进剂配方的典型稠度曲线, 由于引进 75% 的氧化剂, 清楚的表现出非牛顿行为, 由延伸到一标准切变速率的上升曲线和下降曲线所围起来的面积, 被定义为“触变破坏(Thixotropic breakdown)程度”。这是一个有用的参数, 推进剂中的氧化剂含量增加 3%, 就急剧地增大粘度和“触变破坏程度”。

高的氧化剂含量可引起一定的屈服应力, 推进剂浆料必须克服这种应力才产生切变。图 1, B 中下降曲线在应力轴上的截距就代表这种屈服应力。另一方面, 如果浆料中含有大量磨得很细的氧化剂, 当切变速率低时, 可能产生 Dilatancy, 其特点是出现一向下凹度(图 1, c)。

界面效应对流变学行为有影响。表面活性物质(如硫酸十二(烷)酯的钠盐)是控制可浇铸性的一种必不可少的东西, 由于氧化剂颗粒有亲水性, 水份控制也是很重要的。

实际经验表明：甚少量的水份也可使许多种推进剂配方变得不能浇铸，下表阐明水和表面活性物质对 Aeroplex 推进剂的“触变破坏”的相反影响。

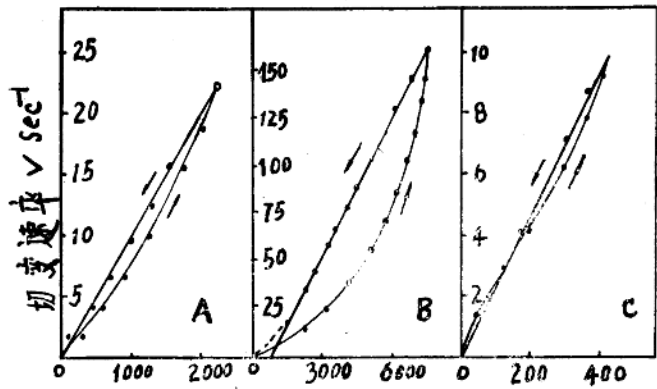


图 1 未化固的复合推进剂的典型稠度曲线
A、触变破坏、 B、屈服应力 C、Dilatancy (下面部分)

在另一化学组成不同的推进剂体系中，加入 0.2% 同样的表面活性物质，可使用来与氧化剂形成可浇铸混合物的 液体燃料减少 30%，单独在 液体粘合剂 中加水 and 表面活性物质却不发生变化。

推 进 剂	添 加 剂 %	最初流动性 泊 ⁻¹	触变破坏 达因 cm ⁻² - sec ⁻¹	可浇铸性
A	0	0.0060	130	很好
	0.08H ₂ O	0.0006	3950	不好
B	0	0.0057	590	...
	0.02 表面活性物质	0.0160	100	...
	0.05 " "	0.0085	100	...
	0.15 " "	0.0014	0	...

推进剂悬浮液的表面活性理论尚待建立，这个理论必须考虑到包括溶解度、润湿、反润湿、凝胶化、化学作用等在内的许多因素。此外，大多数表面活性物质的活性不限于调节可浇铸性，还影响推进剂在固化时和在后来的力学试验中的行为。

(三) 可浇铸型推进剂的聚合反应

对固化的要求

推进剂的各组分混合及浇铸之后，通过本体聚合和（或）固化形成单一的药柱，由多晶性（如塑料溶胶）或化学交联赋予所需的尺寸稳定性。双基和塑料溶胶推进剂将不 在这里考虑。

本体聚合的可浇铸型推进剂在选用一种固化方法时，必须满足以下判据：

1. 粘度低，便于浇铸，但无固体沉积；
2. 无付产物（如水、氯化氢等）析出；
3. 使用期长；
4. 放热少；
5. 有足够的活泼性，能在低温完全固化；
6. 与壳体结合时，收缩性小；
7. 与壳体结合时，凝胶现象出现晚。

这些判据决定了选用的粘合剂组份和固化方法。必须把许多互相矛盾的要求协调起来。譬如：仅要求低粘度时，燃料粘合剂可由苯乙烯和丙烯酸甲酯组成，或由缩聚反应的低分子量共聚单体（如对苯二异氰酸酯和乙二醇）组成。聚酯反应是被排除了，因为这个反应要析出水。

虽然低份子量共聚单体的流动性很好，但聚合时放热（ ΔT ）多，收缩性（ ΔV ）大，在绝热条件下，聚合含有 75% 无机氧化剂的丙烯酸甲酯时，最高升温可达约 200°C。显然产物如此高的温度是不好的。这个体系的净收缩率约为 5%，用于制造壳体结合型推进剂时这也太高了。

可用许多办法降低 ΔT 和 ΔV ，如：采用具有大的惰性残基的单体；用长链予聚物；固体组份的载荷量高；用高比热的固体；通过适当选择催化剂和温度以控制聚合条件。虽然可以用任何一种或所有这些方法，但最实际的办法是选用单位体积中含活泼性基团最少的单体——如长链予聚物和具有大的惰性残基的单体，因为 ΔT 和 ΔV 都粗略地与单位体积中的活泼性基团的数目成正比。通过仔细挑选，仍可使流动性保持在易于处理的范围内。

典型的推进剂粘合剂有：（1）用苯乙烯或其它烯类单体交联的不饱和聚酯，（2）交联的长链多硫化物，（3）由长链二醇、二异氰酸酯及多官能交联剂缩合形成的聚氨酯。任何一类粘合剂的固化都受许多因素影响，这可由下面的例子阐明。

聚合反应的动力学，聚醚——苯乙烯粘合剂

用苯乙烯交联的不饱和聚酯是可浇铸型粘合剂的一个例子。这种粘合剂适于制非壳体结合型的中型或小型药柱，收缩和放热几乎全部是由苯乙烯引起的，聚酯是作为收缩及放热效应的冲淡剂。加阻聚剂可以保证有适当的使用期，阻聚剂的作用是推迟聚合开始的时间，随后的聚合反应可由加催化剂和促进剂来控制。在 70—180°F 固化，这样可以控制放热梯度和减少应力。这个体系的另一特点是很快地形成三维网状结构，因此，在聚合反应的前期就可能出现凝胶现象。

曾对聚醚——苯乙烯粘合剂的本体聚合动力学进行过详细的实验研究。用于推进剂的添加剂多数对反应都有一定程度的影响，过氯酸铵对聚合是一种有效的促进剂。

含有过氧化物（催化剂）和促进剂的聚酯——苯乙烯粘合剂，在反应达 50% 以前，是按零级反应机理进行聚合的（图 2）。苯乙烯单独聚合时，在相同条件下，是一级反应，而且反应要慢得多，这种粘合剂的聚合，超过 50% 以后，反应速率加快。Trommsdorf 认为是由链终止反应速率减少所引起的。因为凝胶化现象是在感应期接近

终了时出现, 凝胶化时间可作为感应期的精确量度。聚酯的结构和聚酯与苯乙烯的用量比有小的改变时, 曲线的数值参数可能改变, 但不会影响曲线的基本形状。

催化剂和促进剂的浓度增大时, 聚合反应速率增大。加某些阻聚剂可使凝胶时间按阻聚剂含量成比例地加长, 但对后来的聚合速率无影响。含 50% 苯乙烯的粘合剂体系的凝胶时间, 与阻聚剂, 催化剂和促进剂的浓度有如下关系:

$$G - B(\text{小时}) = G - 0.4 = \frac{I}{2.8 \times 10^5 (C)(A)^{1.2} e^{-21000 \text{ cal}/RT}} \quad (4)$$

式中 B = 不加阻聚剂时的凝胶时间

G = 加阻聚剂后的凝胶时间

(I) = 阻化剂的浓度

(C) = 催化剂的浓度

(A) = 促进剂的浓度

根据 24.6° 到 40.8°C 测定的反应速率数据, 算出聚合反应的活化能为 15,000 Cal/mole。

值得注意的是: 推进剂的许多组份也是这种聚合反应的促进剂, 阻滞剂或阻聚剂。一种标准的表面活性剂对聚合反应有阻聚和阻滞效应。一种弹道添加剂有阻滞作用, 另一种有阻聚作用。但效应最突出的还是过氯酸盐氧化剂。

聚酯——苯乙烯推进剂的固化动力学

用过氯酸盐和上述燃料——粘合剂配制的推进剂所遵循的固化机理, 与粘合剂本身的固化机理不同 (图 2)。推进剂聚合明显地是一级反应, 其凝胶时间和聚合速率分别为粘合剂的 1/4 和 4 倍。促进剂对推进剂聚合的特点影响极微; 而高浓度的氧化剂却起着强的促进剂作用, 这可能是由于吸附了催化剂, 并将其分解为自由基, 另一些实验表明, 推进剂的固化速率直接与氧化剂的表面面积成正比。凝胶时间随催化剂浓度增大而减少, 聚合速率的增加却与催化剂浓度的 1/4 方成正比, 可用阻聚剂来调节凝胶时间, 凝胶时间大约与阻聚剂含量成正比。

缩聚物粘合剂和推进剂

上述体系的一些缺点导致采用由缩聚反应 (不析出付产物的) 固化的粘合剂。用长链二醇和二异氰酸酯, 再加上三异氰酸酯或三元醇, 所制得的聚氨酯可作为这类粘合剂的代表。

缩聚反应在几个方面和上述用自由基引发的聚合反应不相同: 有不同的反应机理; 没有感应期 (消耗阻聚剂), 而是反应混合物继续地, 逐渐地增加稠度, 凝胶现象出现较晚, 使用期是由粘度极限决定。

在比较高的聚合程度才出现凝胶现象, 是缩聚物的特点, 这是一个很大的优点, 因为仅仅是在凝胶化以后的收缩和放热才产生内应力。按照 Flory 的理论, 凝胶现象决定

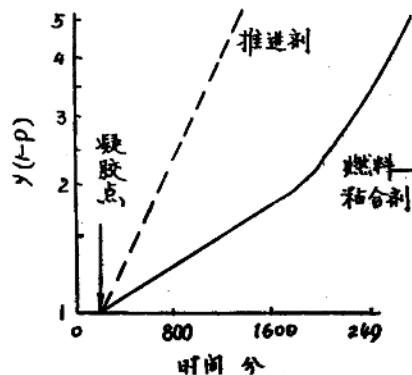


图 2 在 24.8°C 的典型固化曲线 (纵坐标为燃料粘合剂未反应部份的分数的倒数)

于支化系数 α 的数值, α 被定义为任何聚合物分子链与支化单位 (而不是与非支化的端基) 结合的机率。对三官能的支化单位来说, 当 $\alpha = \frac{1}{2}$ 时, 就是说有一半的机会形成巨大的网状结构, 这个条件相当于凝胶点。支化系数与反应程度有如下关系:

$$\alpha = \frac{P_A P_B \rho}{1 - P_A P_B (1 - \rho)} \quad (5)$$

式中 P_A 和 P_B 分别为具有官能团 A 和 B 的单体的反应程度, ρ 是支化单位的 A 基团对混合物中 A 基团总数的比值——如: 等当量的三元醇与二元酸反应时, $\alpha = P^2$, $P = 0.717$ (这里 $P_A = P_B = P$)。

缩聚反应的这些特点, 再加上事先选用高分子量的予聚物以减少收缩和放出的热量, 可以满足成功地固化壳体结合型推进剂的所有判据。自然, 还必须仔细选择原料的种类, 以得到适合的粘度和反应性能。总之, 通过机智地协调各项要求, 大型推进剂的良好固化是可以保证的。

(四) 力学性质

火箭发动机的设计和用途决定推进剂所需的力学性质。必须考虑两种类型的发动机, 第一种类型有壳体结合型的内燃药柱。这种药柱是浇铸于壳体内, 并在壳体内固化的。壳体结合提供了推进剂重量对火箭发动机总重量的高比值, 也免掉了一些花费大而且困难的加工工序, 内燃能得到合理的燃烧持续时间, 并且可用重量轻的机舱壁, 因为未燃掉的推进剂层起着绝热的作用。第二种类型包括一些药柱分装式 (Containing Free-standing grain) 小型或中型发动机, 这种药柱是由浇铸或挤压成型的。

适于作壳体结合型药柱的推进剂需要最仔细的鉴定, 因为在使用中可能出现一些最困难的问题。

从属于时间 (Time-dependent) 的抗张行为

推进剂的典型应力——应变抗张曲线表明: 应力或者是在断裂之前很久就达到了最大值, 或者是不断增大直到断裂。这种最大值有时粗略地相当于粘合剂与氧化剂的不可逆分离。第二种行为是比较好一些, 在曲线类型与推进剂化学组成之间不存在简单的相互关系, 因为一种推进剂在不同的温度或其它条件下, 能给出两种类型的曲线, 由曲线下方的面积决定的“工作至破坏” (Work-to-rupture) 表示出推进剂的韧性, 这是一种重要特性。

测量一个温度范围的应力——应变曲线, 对于弄清楚贮存及工作时的安全条件是有意义的。粘合体系 (如推进剂——金属, 推进剂——衬里——金属) 的抗张性能是一种有用的数据, 在高的应变速率下测定应力——应变曲线也是需要的, 因为这样得到的曲线和在中等速率下测定的大不相同。Smith 研究了最大应力, 或最大应力时的应变, 应变速率, 与温度的粘弹性关系。

平衡时的关系

理论上, 平衡时的抗张应力和伸长的关系直接与分子结构有关, 为了接近这种平衡

条件，可在恒应变时进行应力松弛测量（对真实的粘合剂及推进剂组成来说，理想的平衡条件常常是不能实现的）。

当一未填充的橡胶拉伸到一小的恒定量时，应力随经过的时间而衰减，直至达到一个恒量，按 Flory 的说法，平衡回缩力 τ 为：

$$\tau = \frac{RTv_e}{V_0} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \tag{6}$$

式中 T 是绝对温度； v_e/V_0 是单位体积内，在交联之间的有效链的克分数（或交联密度）； α 是相对伸长率，可对链牵连和存在无作用的冲淡剂（如增塑剂）进行校正。

真实粘合剂的应力/时间图出现稍微明显的平顶，随后是应力衰减。由平顶处的应力计算出的交联密度，与由溶剂溶胀试验算出者很一致，因此用来作比较是有用的。

载有 60—80% 固体的推进剂的应力松弛曲线很少有（如果有的话）平衡的迹象，通常必须选择拉伸后的一组任意时间测量的应力。由这些测定值进行的交联计算，是对固化和老化十分有用的量度，它们明显地表明，氧化剂如何增强粘合剂的网状结构。

表一比较了同一粘合剂载有 0—70% 氧化剂时的交联密度。这里的交联密度是在两个假定下计算的，即粘合剂不润湿填料（指氧化剂）和粘合剂润湿（有效地结合于）填料（Guth-Gold 方程式和 Eilers 方程式）。由第一个假定计算的交联密度，随氧化剂量增多而不断增大，从小于理论值到大于理论值 7 倍。由第二个假定计算的交联密度不仅自相一致，而且在各个载荷水平上与由溶胀试验得到的数值相当符合，由溶胀试验得到的交联密度是和氧化剂效应没有关系的。

在应力松弛试验中，当应变太大时，推进剂破裂，破裂前的最大应变，是鉴定大型推进剂最有意义的参数。

由应力松弛计算的推进剂的交联密度 表 I

氧化剂载荷重量%	粘合剂的交联密度（交链间的有效链克分子数/cc） $\times 10^5$				
	理论值	由应力松弛计算的数值			由溶胀试验计算出的数值
		假定填料为惰性	Guth-Gold 方程式(a)	Eilers 方程式(b)	
0	19.5	14.5	14.5	14.5	10.8
20	19.5	21.5	12.9	14.0	12.4
40	19.5	33.6	12.7	12.7	7.6
60	19.5	58.2	7.2	7.4	8.4
70	19.5	129.0	9.2	6.8	11.5

表一中 (a) $\tau = \tau_0(1 + 2.5v_F + 14.1v_F^2)$,

$$(b) \tau = \tau_0 \left(1 + \frac{1.25v_F}{1 - 1.2v_F} \right)$$

τ = 载有填料的粘合剂的应力

τ_0 = 单独粘合剂的应力

v_F = 填料的体积分数

蠕变和复原

蠕变的测量，是用以表示出药柱在长时期负荷下的形变。现代的弹性体推进剂在大的应变之后能够完全复原。试样回缩到原有的尺寸所需的时间与应变的时间和程度有关。但其模量可以大体上按照由应力松弛行为所予见的那样降低。这种降低被认为是意味着，推进剂原先具有比保证复原所需的最少网状结构更复杂得多的网状结构。这里说的网状结构包括粘合剂中的链牵连，支化和交联，以及氧化剂的增强作用。网状结构的一部份在发生应变时不断遭受破坏，但经过很长的时间，还有足够的网状结构以保证完全恢复原有尺寸。自然，当应变超出一定比率时，形状的改变就成为不可逆了，Blatz研究过固体推进剂的蠕变与时间的相互关系。

(五) 老 化

固体推进剂的老化是其从固化到点火之间的几周，几月或几年中发生的变化总和。推进剂有可能贮存在受控制的恒定环境条件下，但更可能是没有什么控制，在温度悬殊的条件下存放。

老化机理

老化的外部表现是物理及力学性质发生变化。这些外部变化乃是聚合物内部的物理——化学变化的结果。必须尽可能地验明和测定这些物理——化学变化，以便采取措施，防止老化。可能发生的物理——化学变化有：粘合剂分子链的解聚或断裂，分解反应，粘合剂的结晶化，相转变，由氧化剂引起的效应；与推进剂中次要成份有关的各种变化。

粘合剂分子链降解的结果，是推进剂在输送和点火时失去抵抗正常应力的能力。通常发生降解后，粘合剂中可用溶剂抽出的可溶物增多，而交联减少（由应力松弛或溶胀试验可测量出来）。随聚合物分子链上的官能团类型不同，降解可由氧化，还原或水解反应引起。烯类单体制得的聚合物，可通过自由基型链反应机理解聚。当一聚合物分子链中的重复单位大而复杂时，也可能同时发生两种或两种以上反应。推进剂常常沾染少量水份，这可引起水解。氧化反应则可由大气和无机氧化剂引起。在应力松弛中更容易发生交换反应，使化学键重新分配，以减少应力。

粘合剂分解后生成低分子量的挥发性产物，并使推进剂产生小孔，这可由密度降低和燃烧加快得到明证。研究这类反应的方法，是测量受热时放出的气体。在硝化纤维推进剂的发展过程中，已创造出许多测量放出的气体的测压法，以及简单的检定气态产物的试纸试验。其中许多方法可用来研究复合推进剂，但还很需要一些专门用于复合推进剂的新的试验方法。

粘合剂在低温和应力下的结晶化应当避免，因为这会降低推进剂的伸长率。结晶化是被认为是一种老化现象，是因为在长期贮存中一般会出现这种现象，和低分子量物质一样，粘合剂的结晶化在稍低于熔化温度时速率最大。

氧化剂对于推进剂的许多老化效应是有责任的。在一定程度上，氧化剂溶于一些粘合剂中，这不仅影响聚合过程，也对固化后的推进剂的老化有影响。在贮存中，氧化剂在相转变温度有急剧的体积变化，例如： NH_4NO_3 ，由 -13° 到 $+125^\circ\text{C}$ 发生四次多晶型转变，其中包括在 32.5°C 时的一次转变，其体积可膨胀3%。含 NH_4NO_3 的推进剂多次通过这种相转变温度，就会生产空隙，某些氧化剂有吸湿性，贮存时应防止其和潮湿的空气接触。

老化效应并不全部都是由粘合剂和氧化剂引起的。剩余的催化剂可在贮存中使粘合剂降解。过氧化物引起的橡胶的自由基降解是大家熟悉的，缩聚反应的催化剂也对降解有催化作用。对某些配方来说，增塑剂的迁移是一个问题。弹道添加剂也可能参与分解反应。

对老化的防护

控制老化效应最好的办法是对配方作精心安排。这不仅是仔细选择可利用的推进剂组份，也包括合成新的、改进的原料。配方中要避免使用化学上不相容的物质，粘合剂本身应具有良好的热稳定性和化学稳定性，避免形成弱的化学键，分子链中最好是含有保护性基团（如共振能高的基团），也应避免含有易于结晶化的结构。如果要另外加增塑剂，增塑剂对粘合剂应有强的亲合性，不过用与粘合剂结构结合的“内”增塑剂更为合适一些。加最少量的固化催化剂，最好是采用不需要化学催化剂和高温的固化反应。在贮存期间氧化剂应不起作用。显然，这些要求在许多方面是与性能，使用期，可浇铸性、固化效率，弹道性质等相矛盾的，因此实际上采用的配方决不是最好的，只是对这些要求的一种最好的折衷方案。

许多推进剂中加有化学药品以防止老化，例如：在双基推进剂中，加入一种名叫“乙基中定剂”（二乙基二苯脲）的稳定剂，以随时作用掉产生的 NO_2 ，可以阻止自动催化的分解反应。在许多复合推进剂中也加有抗氧化剂（类似于橡胶工业中所用的）。

（六）燃 烧

推进剂药柱的燃烧，是将潜在的热化学能转化为动能，以推进火箭。在予定条件下有控制地燃烧，标志着所有上述原理已得到成功的应用。

在火箭发动机内，能量转化速率是两个因数——单位重量推进剂转化的能量及单位时间燃烧的推进剂重量——的乘积。由单位重量推进剂转化的能量是一种与热化学有关的量。单位时间燃烧的推进剂重量， $\dot{\omega}$ ，则等于燃烧面积， A ，线性燃烧速率， r ，及密度， ρ ，的乘积：

$$\dot{\omega} = Ar\rho \quad (7)$$

线性燃烧速率

线性燃烧速率 r 是重要的弹道性质之一。概括地说，复合推进剂的燃烧速率主要决定于所用的氧化剂，但其他组成因素也有影响。线性燃烧速率和力学性质没有关系。因此，一种未固化的推进剂浆料的燃烧速率与固化后的大约相同。

r 随压力和推进剂温度而变，这大大地影响了火箭的性能，曾仔细研究过这些变

易的规则, 至少在有限范围内, r 随压力 p 的变易遵循一实验确定的定律,

$$r = c p^n \quad (8)$$

当温度一定时, c 及 n 为常数。因此用 r 对 $\log p$ 作图常得到直线, 升高温度时, 直线向上移动, 通常不改变斜率 n 。

温度对舱内压力的影响是一有用的物理量, 可用温度感度 (Temperature sensitivity), π_K , 表示如下:

$$\pi_K = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_K = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_K \quad (9)$$

书写在下面的 K , 表示在火箭内燃烧面积对喉部面积的比值保持一定。

通常希望燃烧速率尽可能少地随压力或温度改变, 即是说, n 及 π_K 应有最小值。如果 n 太大, 压力瞬息增大可使压力加速升高至危险的程度。 π_K 值高意指火箭舱的设计必须留有余量, 以适应大的压力变易。目前实际上用的推进剂, 其 n 和 π_K 分别为 0.5 和 0.2°F^{-1} 。

侵蚀性燃烧

以上关于燃烧的简单描述, 忽略了几种复杂因素。一种是平行于燃烧面高速流过的流体对药柱的侵蚀作用。靠近喷嘴的地方侵蚀最为严重, 前端则可以忽略。粗略地说, 观测得到的燃烧速率 r' 和在相同静压力下的零速燃烧速率 r 有如下关系:

$$\frac{r'}{r} = 1 + k_1 u \quad (10)$$

其中 u 是空间平均 (Space-mean) 线性气流速度, k_1 是与推进剂有关的常数, 通常 $k_1 u$ 项等于十分之几。经过详细分析, Lenoir 及 Robillard 用含有几个热传导和气流参数的一个复杂函数来代替 $k_1 u$, 除了是反比例于燃烧速率外, 这个函数实际上与组成因素无关。Lenair-Robillard 表示式和实验结果很一致。因此, 推进剂的类型一旦选定后, 侵蚀燃烧的控制就成为有关火箭几何形状的问题, 与化学效应没有关系。

不稳定燃烧

火箭发动机点火时, 周期性压力波动可能达到很大振幅, 以至于发动机破裂。这种不稳定性称为共振, 这是某些构型 (如内部沟槽比较长) 和某些推进剂组成所特有的现象。共振被归因于燃烧腔内气体自动激化的声学过程, 已提出过几种解释。

共振燃烧常可用简单的机械办法或由改变化学配方来防止, 前者的例子是: 按各种式样将药柱穿孔, 以改变药柱的构型, 或在燃烧腔内安一纵向的“共振棒”。

复合推进剂的燃烧理论

Schultz, Green 及 Penner 最近综述了为复合推进剂的燃烧提出的一些机理, 他们强调在这方面的了解还不完全。

讨论了 Summerfield 的扩散火焰模型, 和以不同的几何模型为根据的更复杂的理论, 所有这些理论的特点, 是纯粹从物理学及几何学方面考虑问题, 和化学因素没有关系。

与此相反, Schultz 及 Dekker 的双温度 (Two-temperature) 理论的根据, 是实验测出的氧化剂及粘合剂的热解速率, 再配合以在推进剂中两者各自的平均表面温度, 推进剂的稳定燃烧速率和氧化剂及粘合剂的线性热解速率 (用 Arrhenius 速率公式表示) 用

下面的方程式联系起来,

$$r = B_0 \exp\{-E_{0s}/RT_{0s}\} = B_F \exp\{-E_{FS}/RT_{FS}\} \quad (11)$$

一般说来, $B_0 \neq B_F$, $E_{0s} \neq E_{FS}$, 因此, 氧化剂及粘合剂的表面温度也是不相同的——即 T_{0s} 可高于 T_{FS} (当氧化剂为 NH_4ClO_4) 或低于 T_{FS} (当氧化剂为 NH_4NO_3 , NH_4NO_3 推进剂的燃烧速率为 1000 p.s.i.g 时, 相当于氧化剂表面的温度为 $562^\circ - 615^\circ\text{K}$, 粘合表面的温度为 $610^\circ - 1020^\circ\text{K}$ 。

由于双温度热解速率和已知的反应热建立了一个燃烧 NH_4NO_3 推进剂的模型。这个模型假定, 固体氧化剂的表面熔化并且吸热分解为 NH_3 及 HNO_3 , NH_3 及 HNO_3 在 1250°K 于中部火焰区重新化合, 与此同时, 由这个区供给的热量使燃料在较低温度下气化, 在外部火焰区, 氧化剂和燃料的气流通过扩散互相混合, 并且在推进剂的火焰温度 ($2000^\circ - 2500^\circ\text{K}$) 下进行反应, 由中部火焰区传导回来的热使热解继续下去。

这个模型有助于阐明燃速催化剂的作用, 在 NH_4NO_3 中加入百分之几的 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 并不改变线性热解速度/温度曲线。据此可认为燃速催化剂不在凝聚相中催化分解反应, 而是加快气相的反应, 结果使供与表面的热增多, 燃烧速率达较高值。

燃烧速率的调节

对于一既定的推进剂配方, 燃烧速率在一定程度上, 可由改变氧化剂的粒度分配, 可由加进少量弹道添加剂来调整。所希望的燃速调节, 可以是整个地将燃烧速率/压力曲线向上或向下移动; 使曲线平坦, 甚至可能出现平顶; 或者降低温度感度。变更氧化剂粒度可达到前两种改变, 而化学添加剂对上述三种改变都是有效的, 粘合剂的化学类型也起一些影响。

译自: ENG. IND. CHEM, 52, 754 (1960)

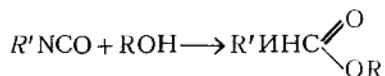
聚氨酯基推进剂

A.E.Oberth 及 R.S.Bruenner

本文介绍了关于聚氨酯基推进剂的固体推进剂工艺学，重点放在这一领域的发展和基础知识方面，其中有许多并不局限于固体推进剂工艺学，而是带有普遍性。这包括在动力学，氨基甲酸酯反应机理，金属催化作用，填料对已填充的弹性体的力学性质的影响，复合物质的扯裂现象，固体颗粒和基体 (matrix) 间界面状态对物理性质的重要影响，填料补强作用的机理等方面的贡献。更直接和推进剂工艺学的进展有关的题目有：改良催化剂以延长推进剂混料的使用期，多形态分散体系的混合粘度的计算，湿气脆变的机理及其防护等。下面是这篇文章的详细摘要。

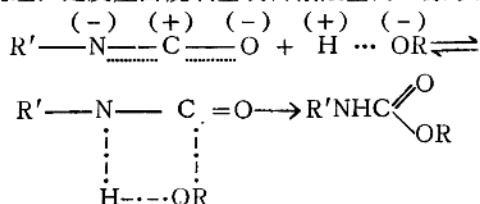
聚氨酯推进剂的基体是由羟基化合物与异氰酸酯反应形成的。和其他固体推进剂一样。这种基体使氧化剂、金属燃料和其他组份保持分散状态，基体的作用，除在燃烧时提供必要的废气外，还给予推进剂以机械强度。基体的主链结构是由聚醚，聚酯或两者的混合物（最近还采用端基为羟基的聚丁二烯或它的氢化物）组成。其中可以含有或不含有酯类增塑剂。推进剂的固体含量为 70-90%，固体含量很少低于 70%，因为这会使比冲量太低，含更多的氧化剂又会影响加工性能。氧化剂主要是用过氧酸铵，在有些配方中也用硝酸铵或其他氧化剂。铝粉是提高比冲量最常用的添加剂，其含量可达 25%。

氨基甲酸酯反应

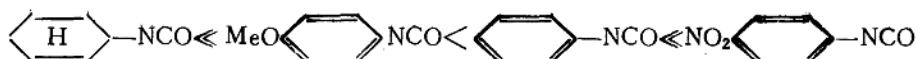


利用氨基甲酸酯反应来制造推进剂特别合适。其优点是：反应完全，反应速率合宜，还可由适当选择催化剂来调节反应速率，有许多种合适的羟基化合物可以利用，这使有计划地改变推进剂的力学性质成为可能。

氨基甲酸酯反应虽然简单，但其反应机理并没有彻底弄清楚。这个反应不简单地遵循二级反应动力学规律，其二级反应速率常数依赖于许多因素，如反应物浓度和溶剂的类型。Baker 等人提出的机理，是反应由烷氧基攻击氰酸基的 C 原子开始：



因此，在异氰酸分子中存有能增加 C 原子正电性的任何基团，都应增大异氰酸酯的化学活性。这已由 Baker 证实，异氰酸酯的化学活性按以下顺序增大：



早先认为催化剂的作用是活化异氰酸酯。新近的并逐渐为人们接受的想法，是促进形成烷氧离子，这种看法也能说明各种醇的不同的化学活性，以及溶剂对反应速率的影响。因为在氢键能量和各种醇或醇—溶剂对之间有良好的相互关系。在未催化的反应混合物中，醇分子的自相缔合（形成所谓“聚合”醇，其中氢键键能为4—5 Kcal/mole）可使H—O键有很强的极性（利于生成烷氧离子）。因此，“聚合”醇占优势的体系（如在浓的混合物中或在非极性溶剂的溶液中），反应速率常数最大，反之，在极性溶剂（如醚、腈、酯）的稀溶液中，醇几乎完全与溶剂形成反应性能低的弱桥键二聚物（氢键键能约为1 Kcal/mole）。醇—胺络合物的氢键能量达到10 Kcal/mole，因此有机碱有催化作用。金属催化剂和醇生成烷氧络酸（alkoxoacids），使醇完全处于离子化状态，这可用来说明为什么一些金属催化剂有很高的活性。例如，异氰酸丁酯与丁醇在二氧杂环己烷中反应的速率，可由加入少量乙酰丙酮铁而增大 10^7 倍。

氨基甲酸酯基团的反应

热裂解

由脂肪族伯醇或仲醇制得的氨基甲酸酯，在高温下还比较稳定，它们在200°C以上发生分解。与此相反，由叔醇或酚得到的氨基甲酸酯在较低温度就能分解。

某些催化剂（如用于制氨基甲酸酯的催化剂）可加快热分解反应。热分解由几种可能的反应途径（它们可同时发生）生成种种产物。已知的反应有：分解为异氰酸酯及醇（氨基甲酸酯反应的逆反应），分解为仲胺及 CO_2 ，或分解为伯胺、烯烃及 CO_2 。

要得到热稳定性好的氨基甲酸酯，在反应后期必须消除固化催化剂或其它类似杂质的活性。例如，在高温或经过一段长的时间，硫磺能使乙酰丙酮铁钝化，但它在固化时对催化剂无明显的影响（固化的时间短，温度不太高）。

水解裂解

作为碳酸衍生物，氨基甲酸酯被水解裂解，不过这种反应仅在猛烈条件下才发生。氨基甲酸酯基团比酯基团稳定，但也同样能与醇和胺作用。在推进剂中，这种反应条件不大可能达到。

推进剂的粘合剂组份

原则上，任何二醇/三醇混合物与二异氰酸酯反应都将产生网状结构。但是，要成为有用的推进剂，还必需满足另外一些要求。最重要的是：固化收缩少，反应放热少，在极低温度下仍有橡胶的特性，良好的老化稳定性，在制造推进剂的过程中易于处理。

这些要求中有许多可以由采用长链二醇作为原料而得到满足。这可使异氰酸酯的浓度保持在低水平，避免过度的固化收缩和放热，以及产品坚硬等缺点。目前使用的二醇是端基为羟基的聚合物，其分子量可直到10000。按照主链结构可将这些二醇分为聚