

固体火箭推进剂

—译文集—

吴世康等 编译

国防工业出版社

内 容 简 介

本文集连译了近年来美国等出版书刊中的十五篇文章，内容较全面系统，主要介绍固体火箭推进剂与粘合剂在研究、制造、性能测试、危险性试验，以及目前进展情况，对研究和了解国外在这方面的研制和生产情况、试验技术与设备等，有一定参考价值。

本书可供从事这方面工作的科技人员，大专院校师生参考。

固体火箭推进剂

—译文集—

吴世康 等 编译

*

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第074号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张16⁷/₈ 391千字

1976年11月第一版 1976年11月第一次印刷 印数：0,001—2,800册

统一书号：15034·1499 定价：1.75元

(限国内发行)

译 序

近年来，随着高分子化学的广泛应用和发展，固体火箭推进剂的研究有了很大的进展。有关这方面的论文、报告和资料虽然出现不少，但系统论述的专著却问世不多。为此，我们编译了这本《固体火箭推进剂（译文集）》，供有关专业的工程技术人员、科研人员以及院校师生参考。

本文集选译了《火箭推进剂制造、危险性与试验》、《聚合物在空间应用》和《聚合物理学与工艺学大全》（第12卷）等书中有关文章十五篇，主要介绍固体火箭推进剂与粘合剂在研究、制造、性能测试、危险性试验，以及目前进展等方面情况，对了解美国及有关国家在这方面的研究和生产情况、试验技术与设备等，有一定参考价值。由于资料来源于资本主义国家的书刊，因此在参考时应该批判地吸收其中有用的东西，做到“洋为中用”，更好地促进我国科学技术的发展。

固体火箭推进剂所涉及的学科范围十分广泛，发展又非常迅速，因而给选译工作带来一定困难，加之选译时间较短和译者水平所限，本书在内容上还可能存在不少错误和不妥之处，诚恳希望读者批评指正。

目 录

译序	3
一、火箭推进剂	5
二、固体推进剂粘合剂的最新进展	33
三、浇铸双基推进剂的制造	43
四、硝化纤维素塑溶胶推进剂	60
五、聚氯乙烯塑溶胶推进剂	64
六、以化学交联粘合剂为基础的推进剂化学	83
七、聚亚胺酯基推进剂	93
八、使用聚丁二烯类粘合剂的固体推进剂	118
九、用于固体火箭推进剂的饱和碳氢聚合物	147
十、聚(全氟烷撑氧)的制备和固化	158
十一、复合固体推进剂的生产技术	169
十二、固体推进剂力学性能的测试、它的破坏准则和老化	184
十三、粘合剂预聚物的官能度和官能度分布的测定	219
十四、复合固体推进剂的低压燃烧	230
十五、危险性和危险性试验	265

一、火 箭 推 进 剂

摘 要

火箭推进剂包括液体推进剂和固体推进剂。空间飞行火箭的成功发展，其部分原因是由于在推进剂中应用了各种形式的聚合物材料。在液体燃料火箭中，某些聚合物可作为其结构材料，但应用有限；而在固体推进剂火箭中，既要求聚合物作为产生气体的推进剂，又作为其发动机的结构部分，这样可把增塑的硝化纤维素或其它带有官能团的低分子量聚合物和高氯酸盐、金属粉末等配合起来，以做成能浇铸的悬浮体，并固化成通常具有低弹性模量的固体推进剂。这种橡皮状推进剂粘在火箭发动机的壁上，而且整个组合物必须经得起较宽的范围内温度循环变化而不发生裂痕。因此，较高的延伸率、低的拉伸模量和低的蠕变量等是固体推进剂应有的特征。推进剂中的聚合物在满足弹道的需要方面是一种气体发生器，同时也是火箭发动机组合物中消除应力组份。因此在发动机外只能对这种推进剂特性作出部分评价。

对推进剂以及它们的聚合物成分性能上的要求是由推进剂和火箭发动机的综合功能决定的。作为一种火箭结构组份，推进剂的设计标准来自对装置的应力分析。推进剂的力学性能必须按照不同的应用情况进行调整，以满足需要，这就对粘合剂的选择以及对推进剂和火箭发动机的工艺步骤带来影响。例如：装药式推进剂使用的聚合物粘合剂，要求硬的高模量材料；而现代的浇入壳体贴壁式的推进剂，则以低拉伸模量和良好弹性性质的聚合物为基础。

在宇航工业建立后一段不长的时期内，美国已生产了几亿磅的固体推进剂，但在世界范围内的生产数字尚无确切的资料。推进剂的成本和火箭的设计、推进剂的组成以及生产的数量有关，因此变动很大。生产固体推进剂所用的聚合物不仅包括工业上可得到的聚合物，而且还有为宇航工业特别制备和生产的聚合物品种。

历 史

从第一次应用火箭的记录算起，已过去了六百多年，由硫磺、木炭和硝石等组成的黑火药才被可用于火箭推进剂的第一种聚合物材料——硝化纤维素所代替。最初以硝化甘油凝胶化的硝化纤维素被用来作军用炸药。以后，经过了修改才作为推进剂而在火箭中应用。已发展了一种硝化纤维素浇铸粉，这种浇铸粉不同于纤维状物，在硝化甘油内不易溶解，从而促进了火箭推进剂生产中浇铸工艺的应用。

在第二次世界大战中，飞机在短跑道上起飞需要起飞助推火箭，就发展了以沥青和高氯酸钾为基础的复合固体推进剂。这种沥青基推进剂的力学性能欠佳，燃烧产物不良，使它的工作温度范围受到限制，这就妨碍了在大直径的发动机中的应用。直到四十年代后期，人们才开始努力于发展由很明确的单体及液体低分子量聚合物制成的可浇铸聚合物体系。

由不饱和聚酯和苯乙烯或不同的丙烯酸酯通过自由基引发聚合,可得到硬的高模量推进剂,它可以代替沥青作为粘合剂。与此同时,商品供应的液体多硫聚合物也被应用到固体推进剂中来,得到了具有橡皮性质的推进剂。曾以常用于烯类聚合物的增塑剂,对聚氯乙烯和氧化剂的混合物加以凝胶化。在英国,把聚异丁烯考虑为一种固体推进剂的粘合剂,对其做了广泛研究。所有这些推进剂都只在小型及中型的火箭上得到有限应用,它们中没有一个能满足远程导弹或空间应用的极大型发动机所需的弹道和严格力学性能的要求。五十年代中期,在对弹道及力学性能的改进上向前迈出了重要的一步,即引进聚亚胺酯,以作为推进剂的粘合剂。在低温下进行的异脲酸酯固化不仅可靠,并在一个可控速度下进行,而所得的推进剂具有良好和可重复的力学性能。采用了分子量为2000或更大些的液体聚合物,聚合过程中的收缩也大大减少。再晚些时,从丁二烯的聚合物,丁二烯和丙烯酸的共聚物以及丁二烯、丙烯酸、丙烯腈的三元共聚物得到了带有官能团的聚合物,它们能和环氧或氮丙啶化合物反应而得到一种稳定的聚合物网络。这些碳氢基的聚合物现在已被牢固地确定下来了,由于它们适宜于和高氯酸铵、某些新型的固体氧化剂以及不同的金属和金属氢化物一起使用,所以还可能应用一段时间而不致淘汰。今后发展趋势之一是研制含有二氟胺基的聚合物粘合剂。通过加入相当份量的氧化剂和金属粉末的办法来改进双基推进剂,可以得到一种能量很高的推进剂复合物,其中的硝化纤维素是一种产生能量的粘合剂,和其它合成聚合物所起的作用一样。

固体推进剂的推述

固体推进剂是一种能够燃烧并产生气体的致密材料,在室温下是稳定的,它不依赖于大气、有可控的能量释放以推动火箭发动机。固体推进剂的组成可以是氧化剂和还原剂的化学结合,也可以是物理结合。在硝化纤维素,氧化和还原的功能都包括在一个分子里面,这就是一种简单的推进剂。这种类型的推进剂按照它们含有一种或二种组份,被叫做单基或双基推进剂。现代的固体推进剂是一种典型的三种基本成分组成的异相混合物,它被叫做复合推进剂。在本质上,一种复合推进剂必须含有下列三种成分:(a)氧化剂(重量的60~75%)通常为高氯酸盐或硝酸盐,它们提供燃烧中所需的氧,同时也部分地作为气体的来源。(b)粉状金属还原剂(重量的10~20%),作为热能的主要来源。(c)有机粘合剂(重量的10~20%),它使异相粒子固定在一起,并提供一个连续的粘合剂。同时又是产生气体和热量的燃烧还原剂。由于氧化剂和金属燃料的混合物,没有重要的结构强度,因此必须由连续的粘合剂来提供固体推进剂所需要的弹性,从而使它能克服在操作、储藏、点火、燃烧以及飞行中所承受的应力和应变。现代飞行器所提出的这些严格要求,只有那些具有韧性橡皮性质的聚合物材料才能满足。

聚合物本身可以作为一种推进剂,也可作为一种粘合剂或燃烧中的燃料源。例如,硝化纤维素,从它的推进剂功能来看,它是具有良好的强度的,在同一个聚合物中既含有氧化基团,又含有可燃烧的元素。但是,作为粘合使用时,聚合物的作用就受限多了,因为要把氧化和燃烧二种功能合并到单一聚合物中,同时要保持最佳的潜在能入最佳的氧化剂——燃料比例和足够的力学性能是困难的。而作为固体推进剂中粘合剂的聚合物材料必须满足众多的要求。如果它代表一种还原剂,就必须易于氧化并且是气体的来源。然而,它

还必须要有充分的抗拒和氧化剂相互作用的能力，以防止在老化和贮存中发生降解。聚合物围绕着固体填料粒子形成一个连续的母体，同时负责提供足用的力学性能，以承受使用时的应力和应变。

聚合物必须具有便利于发动机功能的粘度和固化特性，还必须合适地粘到火箭发动机的绝缘层上。不管固体推进剂的组份如何，即不管它是单一的推进剂聚合物，还是由氧化剂、金属燃料及粘合剂所组成的复合推进剂，聚合物总是用来作为燃料，因为它主要由碳、氢、氧等所组成，并且是可燃的。虽然聚合物要较某些金属燃料含能量为小，但它对推进剂的燃值的贡献是重要的，正是在这一基础上，硫氢聚合物（主要是聚丁二烯）才代替了其他具有较低含氢量和较低燃烧热的聚合物。

热力学诸因子

原则上讲，火箭发动机是一化学反应器。推进剂在其中通过燃烧过程转变为压缩气体，然后经过喷管被加速到很高的速度。这些化学反应是按照热力学定律进行的。因此，推进剂复合物释放的能量或其比冲值可按热力学进行计算，也可按力的测量来确定。典型的固体推进剂在燃烧时产生约 30~55 毫克分子气体/克，同时释出约 1000~2000 卡/克的热量（在定压或无工条件下）。由于所有固体推进剂中的聚合物粘合剂主要是作为气体的首要来源，因此，为特定的固体推进剂复合物选择适当的聚合物时，化学结构的影响和粘合剂对比冲的贡献是极其重要的。

可以用公式（1）近似地计算比冲（ I_s ）——每单位重量推进剂所释出的能量，式中 T_c 是燃烧室中的平衡火焰温度， N 为每单位重量推进剂所产生的气体克分子数， M 为气体燃烧产物的平均分子量，而 K 及 K' 是常数。

$$I_s = K\sqrt{NT_c} = K'\sqrt{T_c/M} \quad (1)$$

按公式（1），如希望达到高的比冲值，火焰温度必须要高，而气体燃烧产物的分子量必须要低（即每单位重量推进剂可释出较多的气体）。实现高的平衡火焰温度的有利方法为：（a）推进剂的各种成分应有较“正”的单位重量生成热；（b）平衡燃烧产物应有较“负”的单位重量生成热；（c）平衡燃烧产物应有较低的单位重量热容。典型的金属燃料如铝，铍以及无机氧化剂如高氯酸盐及硝酸盐等，可以满足后面二项要求，所以，粘合剂的生成热应该尽可能的“正”。


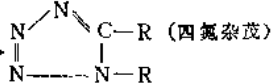
（1）生成热

正的生成热是不饱和性（聚丁二烯）、芳香性（聚苯乙烯）以及碳-氮键和氮-氮键（如腈基、胺基、酰胺基、胍基、硝胺及氮的杂环）等官能团的特性，而碳-氧键（羰基、羧基、羟基、醚及酯等）、碳-卤键及碳-硫键往往具有负的生成热。氮-氧（硝基）、氮-氟（二氟胺）键要较相应的碳-氧或碳-氟键具有更“正”的生成热。推进剂化学工作者们就是用这些事实（见表1）来发展高能粘合剂的。

（2）产生气体的量和气体分子量

我们希望单位重量的推进剂能产生最大克分子数的气体产物。特别希望其中含有最大量的氢，因为氢的分子量低。许多固体氧化剂和金属燃料都是不良的气体源，因而粘合剂的贡献就特别重要。在常用的聚合物中，含氢量最大的是饱和的碳氢类型聚合物，如聚异

表1 不同化学键热函的差别^①

引 入 的 化 学 键	ΔH (千卡/克分子)
不饱和性 $R^{\text{②}}CH_2CH_2R \rightarrow RCH=CHR$	+30.14
$RCH_2CH_2R \rightarrow RC\equiv CR$	+69.77
芳香性 $R(CH_2)_6R \rightarrow R$ 	+41.42
碳-氮键 $RCH(CH_3)R \rightarrow RN(CH_3)R$ (胺)	+21.2
$RCH(CH_3)R \rightarrow RCH(CN)R$ (腈)	+31.27
$RCH(CH_3)R \rightarrow RCH(CH_2N_3)R$ (叠氮化物)	+56.25
$RCH_2R \rightarrow RCH_2NHNHR$ (肼)	+28.18
$RC(NH_2)_2R \rightarrow RCH_2NHNHR$	+29.60
$RCH_2R \rightarrow RCH_2N(NO_2)R$ (硝胺)	+27.38
碳-氧键 $RCH_2R \rightarrow RCHOHR$ (醇)	-59.46
$RCH_2R \rightarrow RCH_2OR$ (醚)	-36.04
$RCH_2R \rightarrow RCOR$ (羰基)	-35.28
$RCH_2R \rightarrow RCOOR$ (酯)	-82.32
碳-卤键, 碳-硫键 $RCH_2R \rightarrow RCHClR$ (氯)	-14.77
$RCH_2R \rightarrow RCHF R$ (氟)	-21.19
$RCH_2R \rightarrow RCHSHR$ (硫氢)	-11.99
氧-氮键, 氮-氮键 $RCHNH_2R \rightarrow RCHNO_2R$ (硝基)	-55.53
$RCHNO_2R \rightarrow RC(NO_2)_2R$	+45.01
$RCOOCH_2CH(NH_2)R \rightarrow RCH_2CH_2CH(NO_2)R$	+69.11
$RCHNH_2R \rightarrow RCHNF_2R$ (二氟胺)	- 6.0
$RCF_2CH(NH_2)R \rightarrow RCH_2CH(NF_2)R$	+65.65
氮的杂环 $RCH_2R \rightarrow$  (四氮杂茂)	+69.71

① 这些数值是按 Handrick 估价燃烧热的方法而求得的。

② 表中的 R 代表丁基—C₄H₉。

丁烯及聚乙烯等。能产生氮的聚合物如聚丙烯腈（虽然氮较氮为差）也是重要的，因为含氮基团常具有高的正生成热。生成热、燃烧产生的气体量（或气体的平均分子量）以及聚合物的工艺性，这三者在设计推进剂粘合剂时必须加以平衡。当然，这些因子要受到体系中所用的固体氧化剂和燃料的影响。氮是化学体系能产生的分子量最小的气体。另外如水汽、氟化氮、氮、一氧化碳、氯化氢、二氧化碳等，都是推进剂燃烧产物中的其它典型气体。固体推进剂燃气的平均分子量处于从典型气体发生器所用无烟推进剂燃气的 18 左右，直至复合高比冲推进剂燃气的 24~30 这样一个范围内。

(3) 实际考虑

粘合剂作为一种产生能量和气体的燃料来说，它的热力学作用可从图 1 得到很好的说明。图 1 中示出了在含有铝和 NH₄ClO₄ 的推进剂中理论比冲和不同粘合剂重量百分比的关系。对于粘合剂的每一百分含量，比冲的峰值处在最佳的 Al-NH₄ClO₄ 比值点上。这一

峰值的位置为聚合物中氧含量的函数（或反映了氢及气体生成物的不足）。聚合物的氧含量愈高，实现峰值比冲所需要固体含量就愈低。峰值比冲的大小是聚合物的燃值和生成热的函数。因此，聚丁二烯具有比聚醚-亚胺酯更正的单位重量生成热；它还能产生更多的气体，从而具有较高的峰值比冲。这个峰值的位置却在粘合剂的一个低含量处。为了

达到最大比冲，所需的总固体量随粘合剂产生气体的潜力的降低而减少（或随氧含量的增加而减少）。所以，按以下氧含量增加的顺序；象丁二烯；象（醚-亚胺酯）；硝基增塑的聚亚胺酯〔以二,2-二硝基丙醇缩甲醛和二,2-二硝基丙醇缩乙醛的混合物所增塑〕以及硝化甘油增塑的硝化纤维素（双基推进剂）等的峰值粘合剂含量越来越高。自然，比冲峰值的大小和比冲峰值下的组成还会随氧化剂和燃料的不同组合而有所变化。

十分有趣的是：固体氧化剂如 NH_4ClO_4 和 NH_4NO_3 等会像单基推进剂那样燃烧，但由于它们含有过量氧化剂、燃烧的能量和产生的比冲是很低的。对于 NH_4ClO_4 ，理论比冲值为 $I_s=152$ 磅力秒/磅质量，而 NH_4NO_3 的理论比冲是 $I_s=160$ 磅力秒/磅质量。这些都是在标准条件，即在海平面，从1000磅/时²的压力，通过一零度半角的喷管排气至14.7磅/时²算得的。加进固体燃料如Al，则会大大地增加燃烧热，从而使比冲也大大增加。 NH_4ClO_4 和Al粉混合物的比冲峰值列于图1，即在0%聚合物含量，或100%固体含量的点上。虽然金属燃料和氧化剂的按化学计算的混合物在燃烧时能产生极高的能量，但产生的气体量不多。如果在固体中加入典型的含氢、碳、氮或其他能生成气体燃烧产物诸元素的聚合物，结果使比冲增加。一般说来，加进产生气体的聚合物燃料时，比冲会增大到某个极大值，然后当加进更多的聚合物时（代替了高能燃料和氧化剂），就会使比冲降低。正如公式(1)所期待的，假如增加气体克分子数的效应超过了火焰温度降低的效应，比冲值将会有所增加。一般地讲，聚合物和氧化剂的混合物或是一均质的推进剂如双基推进剂，它是比聚合物、金属燃料和氧化剂三者混合物为低的能值组合。

(4) 聚合物中的氧和氮

在聚合物分子中引入高能成分如硝基，硝酸酯基，二氨基基等，只能在减少氢的代价下才可做到，而氢却能供给最需要的燃气。虽然这些聚合物具有单基推进剂的功能，但其结果是比冲有某些降低。然而氧化或氧化的粘合剂则具有更“正”的单位重量生成热和高密度的优点。将这些粘合剂和氧化剂结合起来，可以得到较高密度的推进剂，以及在组成上高的氧化剂和燃料之比，并得到较高粘合剂用量水平下的比冲峰值。由于它们的高密度，在

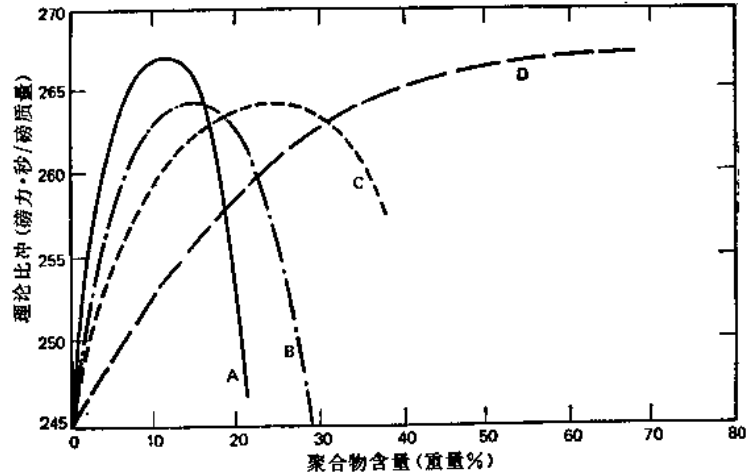


图1 聚合物类型和含量对 NH_4ClO_4 -Al推进剂最佳比冲值的影响

A—聚丁二烯；B—聚亚胺酯；C—硝基增塑聚亚胺酯；
D—硝化纤维素-硝化甘油。

这些聚合物的组成内便于加进低密度的燃料，如轻金属氢化物，而在燃烧时每单位重量也要求有较大的氧。

作为粘合剂用的聚合物

1. 物理固化的系统

(1) 沥青

由高氯酸钾和沥青所组成的推进剂是作为飞机的助推起飞装置而发展起来的⁽³⁾。所用沥青粘合剂的组成和类型要求极严格，以保证弹道和力学性能的重复性。一种低粘度的和另一种高粘度的沥青混合物被用作为粘合剂，其中，包含75%的高氯酸钾。现在已不再用沥青作推进剂的粘合剂了，因为它的弹道性能差和塑性流动性高（固体推进剂的弹道性能系指其能量潜力或比冲，它取决于氧化剂和粘合剂的组合情况）。

(2) 聚异丁烯

塑性聚异丁烯推进剂主要是在英国发展的⁽⁴⁾。对于这种推进剂，系将聚异丁烯粘合剂和一些弹道固体装填在一起，挤压成一长而薄的圆柱体，然后加压成型得到希望的形状。粘合剂是由不同分子量的聚异丁烯混合物所组成，其粘度范围在25°C下为0.5个百万泊到1.5个百万泊。得到的推进剂具有显著的流变性质，而且可在合理的制作温度140°F下进行生产。尽管使用了线性聚合物粘合剂，它仍能适用于较大直径的发动机，并在储存或飞行加速时不发生变形。

(3) 聚氯乙烯

细颗粒的球状聚氯乙烯同烯类聚合物的增塑剂相结合，可以用来作固体推进剂的粘合剂^(5,6)。适当的颗粒尺寸为直径30微米或更小些，必须没有孔隙而有清洁的表面。它的固化不是通过化学反应，而是使聚氯乙烯在一液体增塑剂中，如在癸二酸二乙酯、或己二酸二-2-乙基己基酯中，通过溶剂化而完成的。浇铸和挤压二种方法——包括连续挤压和同时高温固化等工艺，在这种高性能低成本的推进剂生产中都得到了发展。但是高的固化温度会引起热应力和收缩，所以只能应用于小尺寸的发动机中。

(4) 纤维素衍生物

曾经使用醋酸纤维素作为冷-燃气发生推进剂的粘合剂^(7,8)。用这种粘合剂和增塑剂（如乙酰基柠檬酸三乙酯、二硝基苯氧基乙醇等）所做成的推进剂由于粘合剂的弹性较差以及缺乏三维稳定性，因此仅能在小设备中应用。

用于火箭上的是一种降解最小，含有12.6%氮的硝化纤维素，它被广泛地用于制造无烟的单基和双基推进剂。这一聚合物有着足够的硝基基因以供应燃烧所需要的氧。这种推进剂的制备是由硝化纤维素和其他成分通过温合然后挤压成型。固化或凝胶化是用增塑剂如苯二甲酸二丁酯来完成的。以硝酸酯对硝化纤维素凝胶化可能到能含量比挤压单基推进剂为高的复合物。常用的硝酸酯是富氧的甘油三硝酸酯——即硝化甘油，由它制成的双基推进剂中的氧，是由两个化合物供给的。另一些作为凝胶化剂的典型硝酸酯有二乙二醇的二硝酸酯、三乙二醇的二硝酸酯以及三羟甲基乙烷三硝酸酯等。这些双基组成物因限于挤压机的尺寸，最大可挤压成5吋直径的药柱。为适用于较大火箭而发展起来的可浇铸双基类型

推进剂, 要求对硝化纤维作某些改性。这是因为纤维状的硝化纤维素能很快地发生溶胀, 以至适用期太短, 不足以进行浇铸。发展和应用了无烟药中所用的浇铸粉工艺后, 这个问题才得以克服。这种浇铸粉是由硝化纤维素, 体系中所有的固体成分以及一种非爆炸性的凝胶化剂所组成的。这种部分溶胀的材料被挤压成 1×1 毫米的小圆柱体, 然后用于被一定模具尺寸所限制的推进剂制造的浇铸过程中。为了制得复合改性双基推进剂的浇铸粉, 对这一工艺曾作过改进, 加入了粉状金属和无机氧化剂, 在这种推进剂中, 硝化纤维素起着粘合剂的作用。其他方面的发展包括使纤维状的硝化纤维素变为球状的即球状粉, 使它适用于浆状浇铸过程。

2. 化学固化的体系

(1) 聚酯

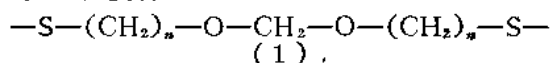
在聚合物中加入酯键能使力学性能有所改进, 同时对燃速也有影响。以二元酸和稍稍过量的乙二醇, 通过酯化反应可以得到一种具有羟基末端的聚酯。这种羟基末端聚酯可以作为异腈酸酯固化体系中的一种预聚物⁽⁹⁾。曾经使用过平均分子量为 2000 的壬二酸新戊二醇酯, 这种线性聚合物的粘度很小, 适合在复合推进剂的配方中应用。

在以环氧或氯丙烷化合物固化时, 线性羧基末端的聚酯也适宜于作为一种粘合剂。尽管羧基末端聚酯在实验体系中的应用曾经有过报导, 但是在实际的推进剂体系中并未应用过。

不饱和聚酯与 AP 相混合, 再和苯乙烯一起以过氧化物催化聚合进行交联, 得到的产物曾被广泛地用为喷气助推起飞(JATO)推进剂中的聚合物粘合剂⁽¹⁰⁾。一种典型的不饱和聚酯是由乙二醇和顺丁烯二酸酐及己二酸酯化而成的, 它的分子量约为 2000⁽¹¹⁾, 从这种聚酯和不同的丙烯酸酯及硝酸铵的混合物可生产出用于燃气发生装置的推进剂。但不饱和聚酯在固化时的较高收缩率妨碍了它在大型发动机中的应用推广。不过, 它们在高温及低温下的抗老化性是极好的。

(2) 多硫聚合物

弹性多硫聚合物可适用于作推进剂的粘合剂^(12,13)。一般说来, 其重复单元(1) ($n = 2$ 或 4) 是以—SS—基相连接的, 偶面有一个—CH₂CHCH₂—单元可用于交联⁽¹⁴⁾。这种粘合剂在一较宽的温度范围内能使复合推进剂具有良好的橡胶特征, 若干年以来, 它一直被应用于多种火箭发动机中⁽¹⁵⁾。但在复合



推进剂中引进了金属添加物后, 由于在固化时会发生次级反应, 这种粘合剂的应用被中断了。

(3) 聚醚

以羟基末端聚酸和二异腈酸酯反应, 则形成一个聚亚胺酯网络^(16~18), 这就得到一种能把复合推进剂按多种变化复合起来的粘合剂体系。这种聚醚预聚物可以很方便地用环氧乙烷的聚合、环氧丙烷的聚合、环氧丁烷⁽²⁰⁾或四氢呋喃的聚合来得到, 并能得到任意分子量范围和具有接近期待官能度的产物。羟基末端可以是伯羟基或仲羟基, 在固化时它们和二异腈酸酯间分别有不同的反应速度。在表 2 中列出了作为推进剂组成物最普通的羟基末端聚醚。

1105861

表2 用作推进剂的羟基末端聚醚

单体	引发剂	分子量 (平均)	密度 (克/厘米 ³)	粘度 (厘泊)	附注
环氧乙烷	水	400~600	1.125	150	不常用的低分子液体聚合物
环氧丙烷	水	1800~2000	1.002	225	很有用的聚合物
环氧丁烷	甘油 1, 2, 6-己三醇三羟甲基丙烷	700~4500	1.017~1.036 ^①	200~650	有用的交联剂
1,2-环氧丁烷	水	500~2000	0.967~0.974	56~250 ^②	要求良好低温力学性能时有用
四氢呋喃	无	1000~3000	0.982~0.985 ^③	蜡状固体	平均分子量为1000时可得到优良力学性能

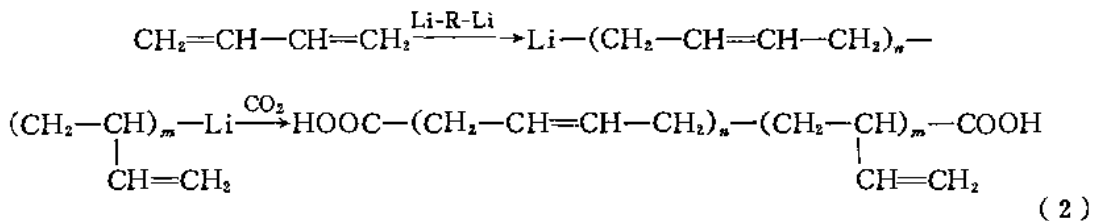
① 甘油衍生物。② 在100°F。③ 95°F(液体)。

在复合推进剂中采用聚亚胺酯粘合剂的最大优点是可以用控制多官能团交联剂类型和数量的办法来调配力学性能。同时由于它的收缩率小，而且可在低温下控制固化，因而使得到的推进剂具有良好的重复性和高度的可靠性。它和金属粉末间良好的相容性使产物有较高的弹道性能。聚亚胺酯聚合物还有良好的弹性体性能，这就使推进剂和火箭壳体绝缘材料间有着优良的粘结作用，并使推进剂能在一较宽的温度范围内具有橡胶特性。羟基末端的聚醚和聚酯的混合物还可使推进剂的力学性能和弹道性能有多种的变化。聚醚粘合剂的缺点是：(a) 以这种粘合剂和AP及Al所组成的推进剂的最使比冲值要比碳氢粘合剂低三秒；(b) 这种推进剂对于温度的敏感性和在低温下因发脆而引起的伸长损失。为消除后一缺点，曾进行了广泛的工作^[22]。已经发展了多种结合剂(Bonding agent)，使得推进剂在低温下有突出的力学性能^[23,24]。为了阐明影响力学性能的诸因子和建立复合推进剂破坏准则，曾对这一粘合剂系统进行过广泛的研究。

曾经采用羧基末端的聚醚作为火箭发动机推进剂的成分，但还只是处在实验的基础上。这些材料由羟基末端的聚醚和二克分子当量的酸酐，如琥珀酸酐反应而成。再用环氧化物来完成固化。由于粘度高和弹道性能差，因此这种粘合剂比起羟基末端的聚醚来，并没有太大的优点。

(4) 聚丁二烯

羧基末端的聚丁二烯结合了碳氢化合物的高燃值，以及末端官能团固化聚合物的良好力学性能二个方面的优点。这种聚合物可由阴离子^[25]或自由基聚合的方法制得，其平均分子量约为6000，分子量范围在2000~20000之间。典型的合成^[26]过程如下式所示：



羧基末端聚丁二烯的官能度应为2，但因副反应的存在，例如和水反应，可降低其官能度。另一方面，因链间的氧化交联或支化反应也可以生成少量多官能团产物。产物有一个

宽范围的分子量分布(图2),同时有很好的重复性。典型的羧基末端聚丁二烯官能度分布见图3。预聚物的微观结构和所用的催化剂及生产过程有关,其乙烯基含量可从20%到超过80%。当乙烯基含量增加时,相同分子量聚合物的粘度增加。为此,一个实际有用的产品中乙烯基的含量应在25~35%左右。

作为燃料粘合剂的预聚物,当和不同的环氧化合物(表3)固化时可以得到一系列不同的推进剂组合物。在低温下这一反应是缓慢的,而当有AP氧化剂存在时会伴随着发生一些副反应,以至某些时候固化不完全。氮丙啶的作用则较快,但仍然不能免除副反应的发生。应用羧基末端聚丁二烯粘合剂时,可按有机粘合剂,AP和Al的最佳比例配制出有很高的比冲值的复合推进剂,而且它们的安全性能远较复合双基推进剂为好。由于在这种高比冲的推进剂中装填了大量体积的氧化剂和铝粉,因此要得到最好的力学性能就要求粘合剂很可靠。由于这一粘合剂体系在固化时会发生副反应,因此在推进剂生产过程中为保证有重复的力学性能,严格的控制是必须的。此聚合物之另一缺点是它有随时间发生氧化交联的趋势。这些交联反应能使推进剂表面变硬,而引起力学性能的变化,在严重的情况下,会引起推进剂发生不希望的脆裂。尽管存在这些问题,这种粘合剂体系仍被普遍的接受,并得到了广泛的应用⁽³¹⁾。

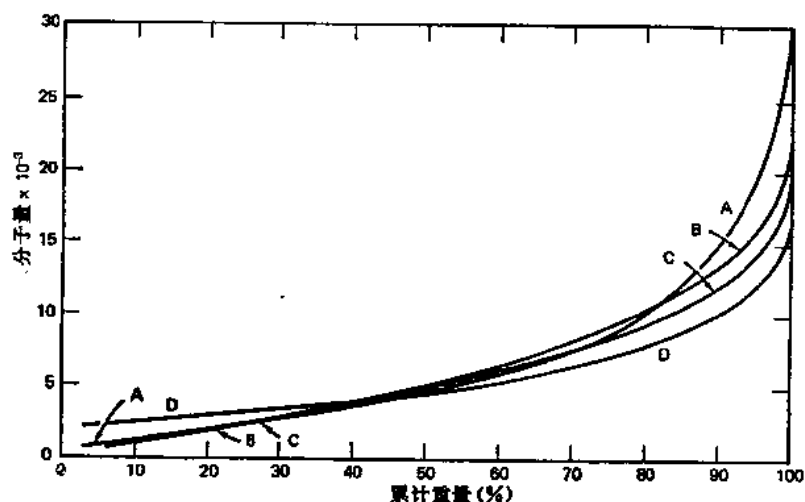


图2 典型羧基末端聚丁二烯用溶剂沉淀和特性粘度方法所得的分子量分布
A—Butarez CTL型。99.7%的回收率; B—Thiokol HC-434型。100%的回收率;
C—Hycar CTB型。99.3%的回收率; D—Telagen CT型。90.7%的回收率。

① 丁二烯-丙烯酸共聚物中含有带羧基的单体,它在火箭发动机中的应用比羧基末端的聚丁二烯更早。这些含羧基的预聚物能和双环氧化合物反应,按它们官能团间的链长可得到不同力学性能的推进剂。但由于这种共聚物难于重复,结果使推进剂的性质有很大的变动,因此现已停止使用。

② 丁二烯-丙烯酸-丙烯腈三元共聚物的羧基也是无规地分布在整个链上,而且官能度也是变动的。在聚合过程中会发生支化和形成仲羧基,所以为得到相似活性和可重复的聚合物,必须在生产中注意严格地控制温度,丁二烯的添加速度和浓度等。这种聚合物是无官能团、单官能团、二官能团和多官能团链的混合物(图3),其分子量范围为2000~

表3 用于羧基末端聚丁二烯典型的固化剂

固 化 剂	分 子 式	当 量	密 度 (克/厘米 ³)	附 注
三(甲基氮丙烷)氧化磷	$(\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2)_3-\text{PO}$	78	1.079	P-N键对热不稳定
三丁烯亚胺-均苯三酸加成物	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CON}-\text{C}_4\text{H}_7)_3$	135-150	1.112	在有AP时会发生副反应
2,2-二[4-(1,2-环氧丙氧)苯基]丙烷	$(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)_2$	172-178	1.15-1.17	反应速度慢必须加催化剂
N,N,O-三(1,2-环氧丙基)-4-胺基苯酚	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O})_2$	105-115	1.22-1.23	反应快, 当AP存在时有副反应
3,4-环氧环己基甲基3,4-环氧环己烷羧酸酯	CH_2OCO (连接两个环氧环己烷)	213	1.12-1.13	中等反应速度

15000。在作为一种推进剂粘合剂应用时,三元共聚物可与环氧化物如2,2-二[4-(2,3-环氧丙氧)苯基]丙烷反应而交联起来。聚合物中腈基的存在可使其中的活性羧基有一个较好的分布,所以这个三元共聚物推进剂的拉伸特性比聚(丁二烯-丙烯酸)粘合剂为好。这种聚合物可能是许多高能推进剂配方中价格最低的粘合剂,它们被广泛地应用在火箭上,从战术尺寸、一直到260吋直径含有近二百万磅固体推进剂的空间助推发动机。所以,这种特别为火箭发动机制造的粘合剂生产规模相当大。

③ 羧基末端聚丁二烯的制备,是为了利用其十分有效的异腈酸酯-醇的反应来进行固化。除了端基以外,它们和上述的羧基末端聚丁二烯并没有什么明显的差别。以得自丁二烯阴离子聚合的锂盐和环氧乙烷反应,可得带伯羟基的聚合物,如要得到仲羟基,则可与1,2-环氧丙烷作用。其分子量范围是2000~约20000(图4),而官能度则接近于理论值2。用作固体推进剂粘合剂时,如含有较伯羟基活性为小的仲羟基则会更好些,这是因为它和异腈酸酯的固化反应在其适用期及浇铸方面能更好地加以控制。由于预聚物的官能度接近于

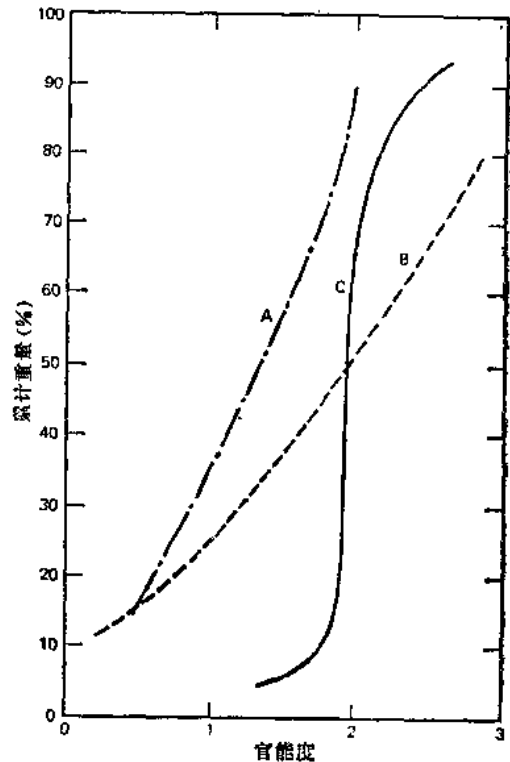


图3 在羧基化的碳氢聚合物中官能度的分布
A—丁二烯-丙烯酸-丙烯腈三元共聚物; B—丁二烯-丙烯酸-丙烯腈三元共聚物(另一牌号); C—羧基末端聚丁二烯。

2, 因此在生产有主体网状结构的推进剂时, 还需要一种三官能度的化合物。虽然羟基末端聚合物作为一种推进剂的成分来说有很大潜力, 但它们仍然是一种处在实验中的材料。

(5) 饱和碳氢聚合物

曾用上述的丁二烯预聚物通过催化氢化的办法, 以制得具有羧基末端或羟基末端的饱和预聚物⁽³²⁾。分子量为 1500~2000 的二官能度聚丁二烯被选来进行氢化, 这是因为在氢化中会引起粘度的大大增加, 所以选择了分子量较低的预聚物。由于聚丁二烯除顺式、反式双键外还含有侧乙烯基, 因此饱和聚合物按其原始乙烯基浓度也有侧乙烯基。所得的饱和预聚物是一种从蜡状到粘稠状的材料, 其官能度接近于 2, 它能用三官能度的交联剂进行固化。饱和预聚物不像不饱和预聚物那样会发生很快的氧化交联, 因而推进剂药柱没有广泛后固化的倾向。和相应的不饱和聚合物相比, 饱和聚合物链的刚性较大, 以致其在 0°C 下的力学性能较差。由于饱和聚合物的高粘度, 必须使起始聚合物的分子量低于 2000, 因而同含有不饱和粘合剂的推进剂相比, 其低温下的橡胶性能较差。如采用部分氢化的办法, 则可以选择较高分子量的不饱和材料来进行催化氢化。

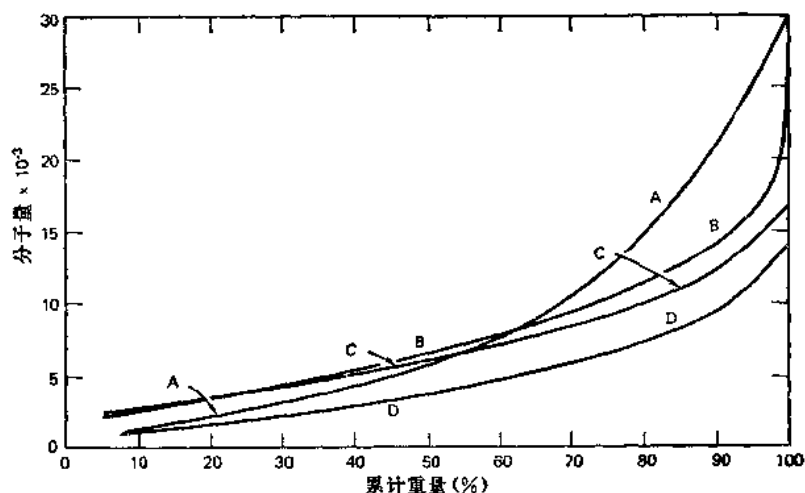


图 4 典型羟基末端聚丁二烯, 用溶剂沉淀和特性粘度法所得之分子量分布
A—HTBR15M。99.7%的回收率; B—HTBR45M。99%的回收率; C—Hycar-HTB。
98.9%的回收率; D—HTPB。98.8%的回收率。

另一种值得讨论的饱和预聚物是液体的羧基末端聚异丁烯⁽³³⁾。它由高分子量的异戊二烯和异丁烯的共聚物通过氧化断裂而制得。这种聚合物作为一种粘合剂仍处于实验阶段, 以环氧化物固化的推进剂已经制得。报告表明它在高温下具有优良的性质, 并能抗氧化。

(6) 其他碳氢弹性体

制备这类推进剂的方法为, 将弹道固体(固体氧化剂和金属燃料)研磨加入一个未固化并用一种增塑剂适当软化过的弹性体内, 然后将这种橡胶推进剂横压或剂压成型, 再用标准固化剂进行固化。丁二烯-苯乙烯橡胶曾被用于这一目的, 以制备适宜于产生气体的低能推进剂。

在作为推进剂应用时, 丁基橡胶较丁苯橡胶为好, 因此在许多应用上代替了后者。用

于推进剂的典型丁基橡胶的某些性质见表4。

表4 用于推进剂的丁基橡胶的规格

	最 小	最 大
孟纳粘度(Mooney)ML(1+8分钟), 212°F	41	49
灰分, 重量%		0.05
挥发物, 105℃时的重量%		0.03
稳定剂, 重量%	0.10	0.25
抗拉强度①, 磅/吋 ²	2400	
极限伸长①, %	550	
模量②, (在400%伸长时)磅/吋 ²	1125	1375
不饱和度, 克分子%		1.5
分子量		350000

① 在307°F时, 40分钟固化。

由于这些粘合剂在含高装填量的氧化剂情况下总的弹性性质是差的, 因而它们的应用被限制在较小的装置中。

(7) 硝基聚合物

由于硝酸酯基团本身固有的边缘稳定性(如在硝化纤维素中的那样), 以及较为稳定的硝基基团的高生成热, 使得人们做出极大的努力去制备含硝基的单体、聚合物及增塑剂^[34]。这些工作包括了制备含有能进行聚合反应官能团的单体和预聚物, 以制得合适的粘合剂。表5中列出了某些曾用以制备聚合物的典型化合物。

表5 研究作为推进剂成分的含硝基单体

烯类单体	异腈酸酯
丙烯酸2,2,2-三硝基乙酯	3,3-二硝基-1,5-戊基二异腈酸酯
丙烯酸2,2-二硝基丙酯	3-硝基氮-1,5-戊烷二异腈酸酯
丙烯酸2,2-二硝基-1-丁酯	2,5-二硝基氮-1,6-己烷二异腈酸酯
2,2-二硝基三亚甲基二丙烯酸酯	
多元醇	环氧化物
2,2-二硝基-1,3-丙二醇	环氧丙基4,4-三硝基丁酯
3,3-二硝基-1,5-戊二醇	5,5-二硝基-1,2-环氧己烷
5,5,5-三硝基-1,2-戊二醇	4-硝基氮-1,2-环氧戊烷
5,5-二硝基-1,2-己二醇	

烯类聚合的研究表明: 只有丙烯酸酯如2,2-二硝基烷基丙烯酸酯是可用的^[35]。不幸的是: 虽从能量观点上看硝基化合物是最有希望的, 如三硝基乙基的酯类, 但它却具有很大的链转移常数^[36]。

对于加成类型的聚合物, 如以二硝基二醇和硝基二异腈酸酯制得含硝基的聚亚胺酯也曾进行过研究^[37]。由于没有分子量适当的二醇, 聚合时会引起过度的收缩和大量的放热, 使得到的聚合物弹性很差。其余存在的问题还有: 固化的重复性, 由于存在其他推进剂成分而使硝基聚合物分解产生气体, 以及对推进剂不适宜的力学性能等。用含硝基的缩乙醛化合物及酯作^[38,39]增塑剂并不能改进弹性性质, 但可使它和通用的聚亚胺酯粘合剂相结合, 来发展高能复合推进剂^[40]。

(8) 含氟聚合物

由于碳原子上带氟的聚合物具有高密度,和在正常操作、储藏条件下对其他推进剂成分的抵抗能力,以及能在火箭发动机中进行有效的燃烧,引起了推进剂研究人员的兴趣。但是,氟碳键的生成热是一负值,因此不能预期有较高的比冲。这种含氟橡胶最初被用于制备挤压复合推进剂。在应用新型的高能氧化剂和燃料时,全氟聚合物特别重要,因此就希望找到一种低分子量的、液体的、可浇铸、可固化的氟化聚合物,以能应用于固体火箭推进剂。氟代丙烯酸的聚合物及其他含官能团的预聚物曾在试验的配方中研究过。

(9) 二氟胺聚合物

联在碳原子上的 $-NF_2$ 基团是十分重要的,因为它在粘合剂中类似于 $-NO_2$ 基团,能起到氧化基团的作用。 $-NF_2$ 基可进一步地增加粘合剂的密度,所以曾对含这种基团的大量化合物进行过研究。为制得含足够二氟胺基的聚合物,曾设计过某些工作,以便在加入最少量的其他氧化剂时能得到高能自燃的聚合物。对这类材料的要求和其他聚合物相似,即它们必须有适当的稳定性,有足够低的粘度以便加进其它成分,同时还应含有官能团以便和固化剂反应而得到复合推进剂。关于这种有趣的化合物迄今还只在研究的范围内被描述过。

3. 聚合物的固化

在固化过程中,起始的液体有机相通过固化转变为固体推进剂中的固体弹性粘合剂。由于填料的增强作用,未固化的推进剂在一很窄的温度范围内可以表现出某些在尺寸上的稳定性。而只有经过固化,才能使推进剂的物理和力学性能控制较好,并达到更可靠。许多推进剂在加工的开始阶段是液态的,这一点十分重要,由此它能浇铸到火箭壳体然后团化成含有填充料的、三维稳定的弹性体。通过这些方法才制备出可用于直径260吋的固体火箭发动机的推进剂,并成功地进行了静态燃烧实验。

曾经用物理的或化学的方法来完成推进剂的固化。在实际应用中,唯一的一种实际通用物理方法是用适当的溶剂使推进剂中的聚合物成分发生溶胀。在化学固化方面虽然能使用的反应很多,也用不同的方法,但加成反应仍是现今人们所乐于选用的。

(1) 物理方法

以物理溶胀进行“固化”是使适当的增塑剂经过扩散进入聚合物,再将聚合物从颗粒或粉状的材料转变为一宏观上均匀的物料。最通用的方法为:以甘油三硝酸酯溶胀硝化纤维素来固化,双基推进剂复合物。实际上,这个固化反应按二个不同步骤进行,(a)在低温下,增塑剂慢慢地扩散进入聚合物链。(b)然后,高温下溶胀了的粒子失去其明显界限‘流’在一起,形成一个单一的物体。表6中列出了用于物理固化过程中的聚合物和溶剂。

表6 用于火箭推进剂制备中的聚合物和溶胀溶剂

聚 合 物	溶 胀 用 溶 剂	聚 合 物	溶 胀 用 溶 剂
硝化纤维素	甘油三硝酸酯	硝化纤维素	苯二甲酸二丁酯
	二乙二醇二硝酸酯		甘油三硝酸酯
	三乙二醇二硝酸酯	聚氯乙烯	己二酸二辛酯
	三羟甲基乙烷三硝酸酯		