

高等学校教材

固体推进剂性能

李葆董 主编

30647903

西北工业大学出版社

V512
03

30647903

高等学校教材

固体推进剂性能

李葆萱 主编

李葆萱 王克秀 编

11-55/25



西北工业大学出版社

1990年12月 西安



C0001871

内 容 简 介

全书共分八章，第一章是固体推进剂基本知识介绍；第二、三、四章着重介绍固体推进剂的能量特性、力学性能及贮存安定性；第五、六章着重介绍固体推进剂的燃烧及其有关的化学反应动力学基础；第七章介绍了装药制造工艺及装药的质量问题；第八章主要介绍目前正在应用和有应用前景的固体推进剂性能。

本书着重于固体推进剂性能基础理论系统的阐述，也注意和发动机性能的联系，并力求反映国内外先进科学技术。本书可作为高等学校固体火箭发动机专业学生的教材；也可作为火箭技术方面的科研和生产技术人员的参考书。

高等学校教材
固 体 推 进 剂 性 能
李葆荻 主编
责任编辑 王夏林
责任校对 郭生儒

西北工业大学出版社出版
(西安市友谊西路 127 号)
陕西省新华书店发行
西北工业大学出版社印刷厂印装
ISBN 7-5612-0149-4 / TJ · 8(课)

开本 787×1092 毫米 1/16 12.5 印张 298 千字
1990 年 12 月第 1 版 1990 年 12 月第 1 次印刷
印数:1—1500 册 定价: 3.30 元

前 言

固体推进剂是宇航、运载火箭和导弹武器等推进系统的一种主要能源。固体火箭发动机的发展与固体推进剂的发展密切相关，从事固体火箭发动机设计和研制的人员需要掌握固体推进剂性能。本书是按照西北工业大学固体火箭发动机专业的“固体推进剂性能”教学大纲编写的，全面系统地介绍了固体推进剂的能量特性和力学、贮存、燃烧性能，同时对各项性能的实验测定也作了简要的介绍。结合固体火箭发动机应用的需要，介绍了固体推进剂装药加工工艺、包覆技术和质量问题。对于现在正在应用或有着广泛应用前景的各类固体推进剂性能作了评述。

在编写过程中，注意理论联系实际，力求反映国内外先进技术。本书可作为高等学校固体火箭发动机专业学生的教材，也可作为火箭技术方面的科研和生产技术人员的参考书。

本书第一、二、五、六章和附录由李葆萱编写，第三、四、七章由王克秀编写。全书由李葆萱主编。

限于水平，错误和不妥之处在所难免，请读者批评指正。

编 者

1990年3月

目 录

第一章 绪论	1
§ 1-1 固体推进剂的基本概念	1
§ 1-2 固体推进剂的发展与火箭技术对固体推进剂的要求	2
§ 1-3 固体推进剂的分类	5
§ 1-4 双基推进剂的组分	5
§ 1-5 复合固体推进剂的组分	11
§ 1-6 无烟、少烟固体推进剂	19
第二章 固体推进剂的能量特性	23
§ 2-1 固体推进剂的比冲	23
§ 2-2 固体推进剂的密度比冲	25
§ 2-3 固体推进剂的特征速度	29
§ 2-4 爆热	31
§ 2-5 燃烧温度	38
§ 2-6 固体推进剂的比容和燃烧产物平均分子量	40
§ 2-7 固体推进剂的密度	41
§ 2-8 提高固体推进剂能量的途径	42
第三章 固体推进剂的力学性能及热性能	46
§ 3-1 固体推进剂的力学性能	46
§ 3-2 固体火箭对固体推进剂力学性能的要求	64
§ 3-3 影响固体推进剂力学性能的因素	65
§ 3-4 固体推进剂的热性质	73
第四章 固体推进剂的贮存性能及危险性	76
§ 4-1 固体推进剂的贮存性能	76
§ 4-2 固体推进剂贮存性能测试	88
§ 4-3 固体推进剂的危险性	93
第五章 化学动力学基础	99
§ 5-1 浓度对反应速度的影响	100
§ 5-2 温度对反应速度的影响	108
第六章 固体推进剂的燃烧性能	112

§ 6-1 燃烧的基本概念	112
§ 6-2 固体推进剂的燃烧性能参数	114
§ 6-3 固体推进剂稳态燃烧机理	119
§ 6-4 固体推进剂燃烧线速度测定	134
第七章 固体推进剂装药制造工艺	137
§ 7-1 双基及改性双基推进剂的制造工艺	137
§ 7-2 复合推进剂的制造工艺	142
§ 7-3 固体推进剂的包覆材料及包覆工艺	145
§ 7-4 固体推进剂装药的质量检验	147
第八章 现用固体推进剂性能评述	157
§ 8-1 双基推进剂	157
§ 8-2 改性双基推进剂	158
§ 8-3 复合固体推进剂	162
§ 8-4 高能推进剂	164
附 录 固体推进剂燃烧温度及燃烧产物热力学特性参数计算	167
附录一 固体推进剂的组成和质量守恒方程	167
附录二 化学平衡和化学平衡方程	168
附录三 给定压强和温度下计算燃烧产物平衡组分的平衡常数法	173
附录四 计算燃烧产物平衡组分的最小自由能法	178
附录五 固体推进剂燃烧温度和热力学特性参数的计算	184
附 表	187
附表一 化学平衡常数表	187
附表二 固体推进剂组分缩写代号	189
参考文献	191

第一章 绪 论

固体火箭发动机主要是由固体推进剂、燃烧室、喷管和点火装置四部分组成的。固体发动机的整个工作过程则由固体推进剂装药的点火过程、燃烧过程及燃气在喷管内的流动过程构成。固体推进剂在燃烧室内燃烧，由化学能转换为热能，生成高温高压燃气，燃气通过喷管膨胀加速，将热能转换成动能，高速向后喷出的燃气给发动机一个反作用力，即推力，它是火箭导弹推进的动力。固体推进剂是发动机工作的能源和工质源。

为了完成某一飞行任务，发动机设计者必须根据总体部门提出的要求，如总冲量、发动机工作时间、尺寸限度、重量限度、贮存期限、贮存条件、运输条件、使用条件等，选择一种能量性能与燃烧速度范围能符合要求的固体推进剂及其装药的药型。然后根据使用条件和受载情况对所设计的装药进行结构完整性分析，以鉴定推进剂力学性能是否符合要求。最后为了保证发动机工作可靠，还要求固体推进剂装药在发动机内的燃烧过程不出现任何类型的不稳定燃烧现象，在发动机设计过程中如发现现有的固体推进剂性能满足不了设计要求，就需向固体推进剂工作者提出要求，由他们调整或研究新的配方。在这种情况下，发动机设计与推进剂配方的调整或研制是平行进行的，并经常进行协调。设计的最后阶段通常要对所选固体推进剂的燃烧性能和力学性能作小量调整，或对发动机设计作某些修改，以设计出满足要求、性能良好的固体火箭发动机。

固体发动机研制阶段，发动机试车过程中常会出现不正常的内弹道曲线，甚至出现爆炸事故。这些现象的原因分析常常涉及到固体推进剂力学性能、燃烧性能及装药质量等方面的问题。因此，固体火箭发动机设计工作者必须对固体推进剂的性能，主要是能量、燃烧、力学及贮存等性能有所了解。

§ 1-1 固体推进剂的基本概念

固体火箭发动机是不利用周围介质，而用自身携带的固体推进剂来生成工质的直接反作用发动机。固体推进剂是化学推进剂的一种，它是利用化学反应所释放出的热能作为推进系统的能源。因而固体推进剂可定义为本身含有氧化剂和燃烧剂、能够通过有规律地燃烧释放出大量炽热气体、完成发射功的固态致密材料。

通常固体推进剂所进行的是快速的燃烧反应。但是，当激发反应的方式或反应进行的环境条件不同，固体推进剂还可以发生缓慢的分解反应和激烈的爆轰反应。这种缓慢的分解反应在固体推进剂的加工、贮存和使用过程中都存在着，其速度取决于环境温度、湿度及杂质等。常温下分解反应速度慢，短期内难以觉察。升高温度可使反应速度加快。用硬金属撞击固体推进剂，在足够的撞击能作用下，或者用猛炸药引爆等条件下，固体推进剂也会发生爆轰。

燃烧和爆轰的主要区别在于：

- (1) 能量传播的方式不同 燃烧时反应区的能量是通过热传导和辐射的方式传入相邻未

反应区而引起下一层反应的。爆轰的传播是以冲击波的强烈的高温、高压作用而进行的。

(2) 传播速度不同 燃烧传播速度通常约为每秒几毫米到几百毫米，爆轰反应传播速度一般高达每秒数千米。

(3) 传播速度受外界条件的影响不同 固体推进剂的燃烧速度与外界条件（温度、压强）有密切关系，如在大气中燃烧，燃速很慢；而在密闭容器中高压条件下燃烧时，燃速急剧地增大。爆轰过程由于其传播速度极快，几乎不受外界条件的影响。对一定的爆炸物质，在固定的装药密度下爆轰速度是一个常数。

(4) 反应产物的运动方向不同 燃烧过程中反应区内燃烧产物运动方向与燃烧波阵面的传播方向相反，因而燃烧波阵面内的压强较低。爆轰时，反应区内爆轰产物运动方向与爆轰波的传播方向相同，爆轰波阵面内的压强可高达数十万个大气压。

固体推进剂的三种化学变化形式在性质上虽然不同，但它们之间有着密切的联系。固体推进剂缓慢的分解反应在一定条件下可以转变为燃烧；燃烧在一定条件下又可以转变为爆轰。这种相互区别又相互转化的关系具有十分重要的意义。在生产和贮存过程中，为了安全和保持推进剂的性能不变，要抑制其缓慢分解的速度，不希望发展成燃烧，更不能转变为爆轰。在使用中则要求固体推进剂能被迅速、可靠地点燃和燃烧，在燃烧过程中不发生熄灭或爆轰。

§ 1-2 固体推进剂的发展与火箭技术 对固体推进剂的要求

最早的固体推进剂是我国古代四大发明之一的黑火药，早在唐朝初期，公元 682 年左右，炼丹家孙思邈所著《丹经》一书中就有黑火药的配方。它是用 15% 的木炭作为燃烧剂，75% 硝酸钾作氧化剂，10% 的硫磺既是燃烧剂又有粘结木炭和硝酸钾的作用。公元 975 年用黑火药的火箭已作为一种武器在战争中使用。13 世纪这种火箭传入阿拉伯国家，以后又传到欧洲。但是黑火药能量低，强度差，不能制成较大的药柱，燃烧时生成大量的烟和固体残渣。使用黑火药的固体火箭射程近、杀伤力小。目前黑火药在军事上主要用作固体火箭发动机的点火药。

18 世纪末到 19 世纪初，随着资本主义的发展，当时的工业和科学技术有了很大的进步。1832 年和 1864 年相继发明了硝化纤维素和硝化甘油，为固体推进剂的发展提供了条件。1888 年瑞典科学家诺贝尔以硝化甘油增塑硝化纤维素制得了双基火药，主要用于枪炮武器上。双基火药的能量和其它使用性能比黑火药大有提高，但它要在高压条件下才能稳定、完全地燃烧。1935 年苏联的科学家用添加燃烧稳定剂和催化剂的方法降低了双基火药完全燃烧的临界压强，首先将双基推进剂用作火箭发动机的装药，这种火箭弹在第二次世界大战中发挥了威力。但是双基推进剂需要用棉纤维（或木纤维）和动物脂肪作为原料，这些原料又是人民生活需要的物质，产量也有限，不能满足战争中大量耗用的要求。此外，双基推进剂的能量和装药尺寸受到限制，难以达到远射程大型火箭的要求。1942 年美国开始了复合固体推进剂的研究。最初的复合固体推进剂是用高氯酸铵为氧化剂，沥青作燃烧剂并起粘合氧化剂的粘合剂作用。虽然这种推进剂能量低，力学性能差，没有多少实用价值。但它为发展固体推进剂开辟了新的途径。因为这类推进剂装药用浇注方法制造，加大装药尺寸不

再是困难的问题，并能制造出复杂的药型。此外可供选用的氧化剂种类较多，随着化学工业的发展，能作燃烧剂和粘合剂的高分子化合物的品种也会不断增加，这就为固体推进剂性能的提高提供了有利的条件。1947年美国制成了聚硫橡胶复合固体推进剂，成为第一代的现代复合固体推进剂，以后又发展了聚氨酯，接着又相继出现了改性双基推进剂，聚丁二烯-炳烯酸推进剂、聚丁二烯-丙烯酸-丙烯腈推进剂以及端羧基聚丁二烯推进剂。60年代后期研制成了端羟基聚丁二烯推进剂。

第二次世界大战后，火箭技术的日益发展也促进了固体推进剂性能的发展。军事上应用的战术导弹有地-地、地-空（防空导弹）、空-空、舰-空、舰-地、反坦克导弹等。作为战略目的用的有洲际导弹。防御用的则有反洲际导弹。60年代，大型固体助推器进入航天领域，用于大型运载火箭和航天飞机。火箭技术的其它用途也在不断发展，如作为救生、应急用的抛放火箭，产生振动源的激振器，作为气源的燃气发生器等。

随着火箭技术的不断发展，对固体推进剂性能提出了愈来愈高的要求。现对主要要求作一简要介绍。

一、能量特性的要求

固体推进剂是火箭发动机的能源，它在发动机燃烧室中产生高温高压的燃气，燃气通过喷管以高速向后喷出，从而获得反作用推力，使飞行器克服飞行中各种阻力，达到一定的飞行速度或射程，完成预定任务。用作远程或洲际导弹、空间运输火箭、航天飞机助推器装药的固体推进剂应有高的能量，具体说是：

(1) 比冲高 比冲是固体推进剂能量的量度。根据齐奥尔科夫斯基公式，火箭发动机中推进剂燃完时火箭速度达到最大值 V_m 。

$$V_m = I_s \ln \frac{M_0}{M_f} = I_s \ln \frac{M_p + M_f}{M_f}$$

式中 I_s ——固体推进剂比冲，单位 $N \cdot s / kg$ ；

m_0 ——火箭起飞时总质量；

m_f ——固体推进剂燃尽后的火箭质量；

m_p ——固体推进剂质量。

由上式可以看出，火箭的最大速度与比冲成正比，对射程的影响大。

60年代曾以高比冲作为固体推进剂的研究方向，虽然研制出一些高能推进剂，但忽视了其它性能，如燃烧稳定性、力学性能差，无实际应用价值，因此在提高能量的同时必须保证其它性能。

(2) 密度大 虽然密度是固体推进剂的物理量，但对于体积一定的发动机，推进剂的密度愈大，能装填的固体推进剂装药量 m_p 愈大，从齐奥尔科夫斯基公式可知， V_m 也有提高，起着与提高能量等同的效果。

二、燃烧性能

固体推进剂装药在发动机内的燃烧必须是有规律的，即燃烧稳定、重现性好。燃烧规律最好不受或少受环境条件(装药初温、燃烧室压强、平行于燃面的气流速度)的影响，以满足

发动机内弹道性能不变，保证火箭射击精度的要求。

由于火箭技术的广泛应用，对固体推进剂燃速范围的要求愈来愈宽；长时间工作的发动机(如续航发动机)需要低燃速的推进剂，燃气发生器内用的推进剂装药希望有低于 3mm/s 的燃速。高性能助推器，如航天飞机助推器，或采用端面燃烧大推力的发动机则需要有高于 35mm/s 的燃速。

三、力学性能

固体推进剂从制造、贮存、运输到使用过程，都会受到各种载荷的作用，可能引起过度变形或产生裂纹，甚至发生破碎。这将导致装药的燃面面积发生变化，影响发动机的正常工作，严重时可导致发动机爆炸。因此要求固体推进剂装药，特别是大型药柱，应有足够的抗拉强度和延伸率，在使用温度范围内不软化、不发脆，不产生裂缝，贴壁浇注的装药不与发动机绝热层脱粘。

四、物理、化学安定性

目前，世界上局部战争仍在不断地发生，但总的形势是较稳定的，估计近 10 年甚至 15 年不会有大规模的战争发生，作为导弹武器不会有大量的消耗。只是谁也不能准确地确定战争在哪一天发生。一旦发生战争，武器的生产量远不能满足消耗量，因此现在对固体推进剂物理、化学安定性的要求比以往更高，要求固体推进剂有长的使用寿命，也就是经过长期存放后不发生不能允许的物理、化学性能的变化。然而作为运载火箭的推进剂，因为它的发射有预定的计划，制成的固体推进剂药柱贮存时间不长，对其物理、化学安定性的要求也就不必那么高。

五、安全性能

固体推进剂应有足够的安全性，以保证在贮存、运输、装配过程中不发生燃烧和爆炸事故。在受到机械冲击力时应有足够的稳定性，还应有高的自燃温度，以防意外着火事故。

六、经济性能

以往火箭技术的发展，注意力主要放在新技术应用上，飞行器的高性能是设计的准则，较少考虑经济性能。但在未来发展的空间运输系统中，固体发动机想在竞争中取胜，提高其经济性能是重要条件之一。在航天飞机中，固体推进剂的费用约占总发射成本的 20%，可见固体推进剂的经济性能将成为一项重要指标。为了降低固体推进剂的成本，应选用来源丰富、价格低廉、工艺性好的原材料。

七、燃烧产物无烟或少烟

固体推进剂燃烧排出的燃气有烟雾，易被敌人发现发射基地，尤其是防空导弹基地，可能遭到被射击目标——敌机的轰炸。某些用激光或红外光等制导的导弹，烟雾会使光波衰减。因此许多国家都在致力于无烟或少烟推进剂的研究。

火箭技术还要求固体推进剂有良好的工艺性能，制成的药柱质量均匀，性能重现性好。

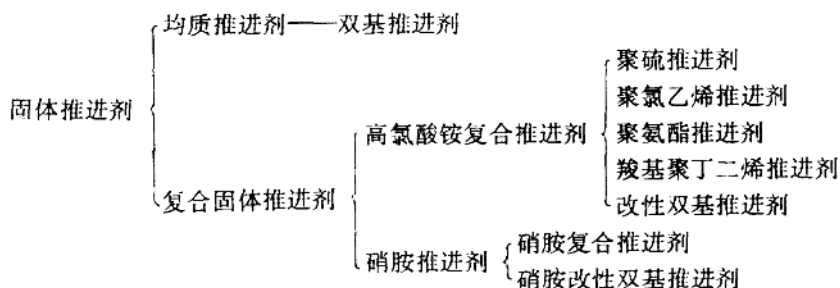
火箭技术对固体推进剂的要求是多方面的，很难期望任何一种推进剂能完全理想地达到

上述要求。发动机设计者应根据飞行任务的需要，抓住主要矛盾，选择近乎最佳性能的固体推进剂。

§ 1-3 固体推进剂的分类

随着火箭技术的不断发展，固体火箭发动机的应用愈来愈广，固体推进剂的品种也日益增多。为了使用、学习和研究上的方便，对现有的固体推进剂进行了分类。分类方法很多，如有以能量高低分类，把固体推进剂分成三类：低能固体推进剂（比冲在 $2156\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 以下）、中能固体推进剂（比冲 $2156\text{—}2450\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ）、高能固体推进剂（比冲在 $2450\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 以上）。也有按固体推进剂的力学性能特点分成软药和硬药两类。按照燃烧产物中烟的浓度可分有烟、少烟、无烟三类。这些分类方法对于使用者较方便，但对于学习和研究者来说，根据固体推进剂的结构和基本组分的特点进行分类是更为合适的。

根据构成固体推进剂各组分之间有无相的界面，固体推进剂可分成均质推进剂和复合推进剂两大类。复合推进剂中根据氧化剂的不同又可分高氯酸铵复合推进剂和硝胺复合推进剂。复合推进剂的不同粘合剂组成了若干系列推进剂，以结构和组分为依据，目前的固体推进剂分类如下：

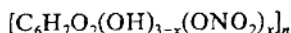


§ 1-4 双基推进剂的组分

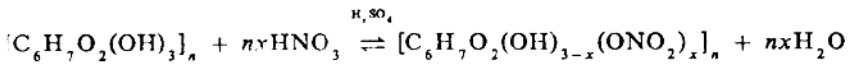
双基推进剂是一种均质推进剂，它的主要组分硝化甘油和硝化纤维素(硝化棉)的分子中既含可燃元素 C 和 H，又含氧化元素氧，且硝化纤维素能在硝化甘油中形成胶体溶液，各组分无相界面，故结构均匀，各组分的性质及作用分述如下。

一、硝化纤维素(NC)

硝化纤维素的一般化学式可写为



它是棉纤维或木纤维大分子 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ 与硝酸反应的生成物。由于高聚物的化学多分散性，实际生产中纤维素分子中每一个链节中的 3 个羟基并不是全部被硝酸酯基取代的，各链节中被取代数不尽相同，因而其反应方程应写成



其中浓 H_2SO_4 作为吸水剂，使反应向左移动，以提高纤维素的酯化程度。分子式中 n 为大分子的基本链节数目，即聚合度。 x 是纤维素大分子的基本链节中被 $-(ONO_2)$ 取代的 $-(OH)$ 数。对一个链节来说 x 是等于或小于 3 的整数，但因反应过程的不均匀，每个链节的 x 不尽相同，其平均值不一定是整数。

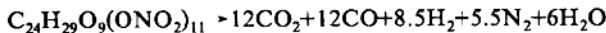
纤维素被酯化的程度习惯上用含氮量 $N\%$ 表示，它代表了硝化纤维素中氮元素的重量百分含量。控制反应条件可以得到含氮量不同的硝化纤维素，含氮量由实验测定。根据含氮量的多少硝化纤维素可分成表 1-1 中的几种。

表 1-1 硝化纤维素分类

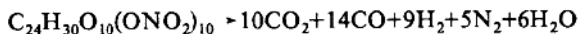
品 种	含 氮 量 (%)
一号强棉	13.0—14.0
二号强棉	12.05—12.41
爆 胶 棉	12.5—12.7
弱 棉	11.5—12.1

含氮量的高低对硝化纤维素的能量及溶解性均有影响。硝化甘油能很好地溶解弱棉，而对强棉的溶解性能较差，故双基推进剂中一般使用含氮量在 11.8%—12.1% 的弱棉。但也有使用强棉的，如美国 JPN 型双基推进剂中硝化纤维素的含氮量在 13.0% 以上。

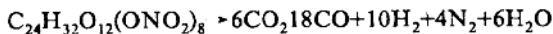
干燥的硝化纤维素能迅速燃烧，燃烧反应式随含氮量的不同而异。当 $N = 13.45\%$ ，硝化纤维素聚合度 n 取 4，化学分子式为 $C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$ 时，燃烧反应式为



$N = 12.75\%$ ，则



$N = 11.11\%$ ，则



从以上反应式可以看出，含氮量愈高，完全燃烧产物 CO_2 、 N_2 增加，放出热量就愈多。还可以看到，硝化纤维素是缺氧的化合物，故燃烧生成物中有未完全燃烧产物 CO 和 H_2 存在。硝化纤维素含氮量与爆热的关系见表 1-2。

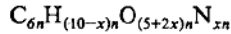
表 1-2 硝化纤维素含氮量与能量的关系

含氮量 (%)	爆热 kJ / kg	爆温 (K)	比容 L / kg
14.0	4 496.62	3 690	835
13.6	4 195.17	3 510	836
13.1	3 897.91	3 300	880
12.8	3 713.69	3 180	892
12.2	3 324.32	2 900	954
11.8	3 077.36	2 740	983

在计算双基推进剂能量特性时，首先要将推进剂各组分的分子式写成 C、H、O、N...

排列的一般化学式，由一般化学式计算出假定化学式，假定化学式定义为 1kg 组分(或推进剂)所含各化学元素的摩尔原子数。硝化纤维素假定化学式的计算步骤如下：

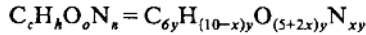
首先写出硝化纤维素的一般化学式



1kg 硝化纤维素的假定化学式为



计算该假定化学式中各元素的原子摩尔数的公式推导如下：当 1kg 硝化纤维素的聚合度 n 用 y 代替时则



由此可得

$$c = 6y \quad (1-1)$$

$$h = (10-x)y \quad (1-2)$$

$$o = (5+2x)y \quad (1-3)$$

$$n = xy \quad (1-4)$$

$$12 \times c + h + 16 \times o + 14 \times n = 1000 \quad (1-5)$$

将式(1-1)~(1-4)代入式(1-5)中，得到

$$12 \times 6y + (10-x)y + 16(5+2x)y + 14xy = 1000$$

代简后得到

$$162y + 45xy = 1000 \quad (1-6)$$

由含氮量定义可知

$$N\% = \frac{14n}{1000} = \frac{14xy}{1000}$$

$$xy = 0.714N \quad (1-7)$$

将式(1-7)代入式(1-6)后可得

$$y = 6.1728 - 0.1984N \quad (1-8)$$

把式(1-8)代入式(1-1)；式(1-7)代入式(1-4)，把这两式同时代入式(1-2)、(1-3)后得到以下结果

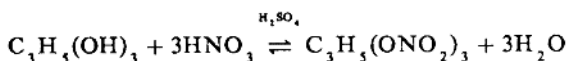
$$\left. \begin{aligned} c &= 37.037 - 1.190N \\ h &= 61.730 - 2.698N \\ o &= 30.864 + 0.437N \\ n &= 0.714N \end{aligned} \right\} \quad (1-9)$$

硝化纤维素在双基推进剂中起着主要能源和保证机械强度的作用。前者因为硝化纤维素易燃，能提供推进剂燃烧时所需的可燃元素和部分氧化元素，产生大量气体并放出大量热量。后者则因为硝化纤维素被溶剂硝化甘油塑化后，其分子成为推进剂的基体或骨架，赋予药柱以一定的物理机械性能。

国产的双基推进剂中，硝化纤维素的含量在 11.8%—12.1%。适当增加硝化纤维素的含量可以提高双基推进剂的抗拉强度和弹性模量。

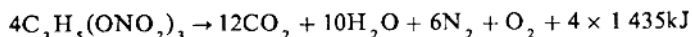
二、硝化甘油(NG)和硝化二乙二醇(DEGDN)

硝化甘油是甘油与硝酸作用的产物，其反应式为



硝化甘油是无色或淡黄色油状液体，密度为 1.591 kg/m^3 ，微溶于水。50℃ 时溶解度为 0.25 g/100mm^3 ，能与一些有机溶剂互溶。硝化甘油能很好地溶解弱棉。当温度大于某临界温度时，硝化纤维素和硝化甘油可以任意比例互溶；如温度低于临界温度，只有在两者比例合适时才可以得到所希望的固态溶液（即硝化甘油溶于硝化纤维素的一相），否则会出现两相，一相是硝化甘油溶于硝化纤维素中，另一相是硝化纤维素溶于硝化甘油中；在更低的温度下则会成为互不溶体。硝化甘油析出的现象称为“汗析”。实践证明，采用质量含量为 25%—30% 的硝化甘油所制得的双基推进剂在较宽的使用温度范围不会出现“汗析”。

硝化甘油是一种高威力的液体炸药，对机械震动和冲击作用非常敏感，易由此引起爆炸，爆速为 7600 m/s 。它不易自燃，但在 150℃—160℃ 时将着火，温度升高到 220℃ 时即爆炸。爆炸反应式为



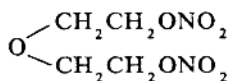
硝化甘油在爆炸时生成大量气体（比容为 $715 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ），并放出大量的热量（爆热为 6322 kJ/kg ），分子中的氧量不仅足以使其本身的碳和氢完全燃烧，还有自由氧放出。

硝化甘油有毒，会引起头痛、恶心、呕吐等，因此加工双基推进剂时应注意通风。

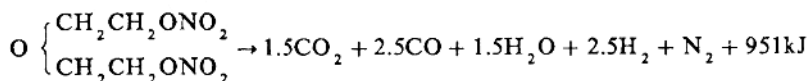
根据硝化甘油的上述性质，它在双基推进剂中是硝化纤维素的主要溶剂和主要能源。前一作用是因为硝化甘油与硝化纤维素可形成固态溶液。硝化甘油充填于硝化纤维素大分子之间，削弱了大分子间的作用力，增加了硝化纤维素的柔顺性和可塑性，便于加工成型，并使推进剂具有一定的力学性能；后一作用是由于硝化甘油燃烧时生成大量气体，并放出大量的热量。生成的气体中含有一部分自由氧，这部分自由氧可供缺氧的硝化纤维素使之燃烧完全程度提高，因此也把硝化甘油叫做有机氧化剂。

国产的双基推进剂中硝化甘油的含量一般在 25%—30% 之间。增加硝化甘油的含量可提高双基推进剂的能量，因为现有的双基推进剂都是负氧平衡的。但硝化甘油的含量过多时，不仅加工危险性增加，且会造成“汗析”。综合考虑加工安全性、能量、贮存性能及使用温度范围等，硝化甘油的含量一般不大于 43.5%（多数在 30% 左右）。

硝化二乙二醇的分子式为



它是无色（有时带淡黄色），无臭的液体，它的挥发性比硝化甘油大，也是一种炸药，但威力低于硝化甘油，爆炸反应式是



可见它是缺氧的爆炸物。

硝化二乙二醇对硝化纤维素的胶化能力高于硝化甘油，因此也可以作双基推进剂的主溶剂，用来部分或全部取代硝化甘油。但因为它是贫氧的化合物，能量低于硝化甘油，故

用它制成的双基推进剂爆热和燃烧温度都较硝化甘油制成的双基推进剂低，但气体生成量较大（比容 1 020L / kg），适合在燃气发生器中使用。

三、助溶剂

主要作用是增加硝化纤维素在主溶剂中的溶解度，常用的助溶剂有二硝基甲苯、硝化乙二醇胺(吉纳)等。助溶剂能与硝化甘油互溶，从而增加了硝化甘油与硝化纤维素的溶解性能，防止硝化甘油“汗析”，提高生产过程的安全性。另外通常使用的助溶剂本身就是作药，故也起辅助能源的作用。

四、增塑剂

双基推进剂在低温下力学性能较差，在冲击力作用下易脆性破裂，产生裂缝。增塑剂的作用是削弱硝化纤维素大分子之间的作用力，增加其塑性，因此用它降低双基推进剂低温下脆性。就其对硝化纤维素的作用来说实际上属于助溶剂类，但对推进剂的能量无贡献，故不能多用，一般限制在 3% 以下。常用的增塑剂为邻苯二甲酸丁酯。

五、化学安定剂

可减缓和抑制硝化纤维素及硝化甘油的分解，使双基推进剂能长期贮存而保持其化学性质不变。常用的化学安定剂如表 1-3 所示。由于二苯胺对硝化甘油有皂化作用(水解的一种，指酯与碱生成对应的酸与醇的反应)，双基推进剂中更多地选用中定剂。中定剂也有助溶和增塑作用，但因为它们也是弱碱性物质，而且对双基推进剂的能量无贡献，故也不能多用，一般限制在 3% 以下。

表 1-3 双基推进剂的化学安定剂

代号	学名	化学式
1#中定剂	二乙基二苯胺	$O=C \begin{cases} N(C_2H_5 \cdot C_6H_5) \\ N(CH_3 \cdot C_6H_5) \end{cases}$
2#中定剂	二甲基二苯胺	$O=C \begin{cases} N(CH_3 \cdot C_6H_5) \\ N(CH_3 \cdot C_6H_5) \end{cases}$
3#中定剂	甲、乙基二苯胺	$O=C \begin{cases} N(CH_3 \cdot C_6H_5) \\ N(C_2H_5 \cdot C_6H_5) \end{cases}$
二苯胺	二苯胺	$C_{12}H_{11}N$

六、燃烧催化剂和燃烧稳定剂

为了保证在固体发动机燃烧室较低的工作压强下稳定燃烧，并满足各种用途的发动机内弹道性能的要求，根据需要调节燃速的大小，减小推进剂燃速受外界温度和压强的影响，在固体推进剂中还加有燃烧催化剂和燃烧稳定剂。

燃烧催化剂有增速和降速两类，前类可使燃速增加，后者使燃速降低。增速催化剂种类

繁多，常用的有铅、镁、铜、钛、镍、锰等金属氧化物，铅和铜的有机酸盐和无机酸盐，炭黑。近年来发现二硝基乙腈盐是很有效的催化剂。降速催化剂的品种就少多了，常用的是樟脑、多聚甲醛、草酸盐、磷酸盐和氧化镍。

燃烧稳定剂主要用来消除双基推进剂的不正常燃烧，增加其低压燃烧稳定性，常用的燃烧稳定剂有氧化镁、氧化钴、碳酸钙、苯二甲酸铅、石墨等。

燃烧催化剂和燃烧稳定剂还能调节双基推进剂燃速与燃烧压强的关系和燃速的温度敏感性。虽然它们的含量通常只是双基推进剂质量的1%—4%，但对改进发动机内弹道性能起着重要的作用，因此也叫弹道改良剂。

七、工艺附加物

为了保证双基推进剂的强度，需要提高双基推进剂中硝化纤维素的含量，但这将降低可塑性，导致加工困难且危险。因此常加入一些附加物以减少药料的内摩擦，使加工容易。常用的工艺附加物有凡士林、硬脂酸锌和石蜡等。

双基推进剂配方范围见表1-4。

表 1-4 双基推进剂配方范围

组分名称	质量含量变化范围
	(%)
硝化纤维素	50—66
主溶剂(硝化甘油、硝化二乙二醇)	25—47
助溶剂(二硝基甲苯、硝化二乙醇胺)	0—11
化学安定剂(中定剂、二苯胺、硝基二苯胺等)	0—3
燃烧催化剂与稳定剂(炭黑及各种金属氧化物及有机酸盐和无机酸盐)	1—4
工艺附加物(凡士林、石蜡等)	1—3

表1-5中列出了几种国内外双基推进剂的组成及性能。

表 1-5 某些双基推进剂的组成及性能

% 成分和性能	名称	组成及性能							
		双石-2	双岩镁-2	平台-12	JPN (美)	T6 (美)	H (苏)	SD (法)	R-6M (联邦德国)
成分	硝化纤维素	55.0	57.0	56.0	51.5	55.5	57.0	66.0	61.5
	(N%)	(12.0)	(12.0)	(12.0)	(13.25)	(12.2)	(12.0)	(11.7)	
	硝化甘油	29.3	24.0	29.0	43.0	27.0	28.0	25.0	34.0
	二硝基甲苯	10.0	13.0	6.5	3.25	10.5	11.0		
	苯二甲酸二丁酯		2.8	2.0					
	中定剂	3.0			1.0	4.0	3.0	8.0	1.2
	苯二甲酸铅	0.9							
	凡士林	1.3	1.2	1.0		1.0	1.0		0.35
硫酸钾				1.25					

续表

% 成分和性能	名称	双石-2	双芳镁-2	平台-12	JPN (美)	T6 (美)	H (苏)	SD (法)	R-6M (联邦德国)
		成分	石墨	0.5				0.5	
	氧化镁		2.0						0.25
	水杨酸铅			3.0					
	2-硝基二苯胺			2.0					
	其它附加物			0.5		1.5		1.0	2.7
性能	密度(kg/m ³)	1 589	1 570	1 620	1 620			1 590	1 570
	比冲(N·s/kg)	1 966	1 950	2 028.6	2 254	2 254		2 205	
	压强指数	0.485	0.52	0.15	0.69	0.60		0.6—0.7	

§ 1-5 复合固体推进剂的组分

复合固体推进剂是以高聚物粘合剂为弹性基体，并提供燃烧所需的可燃元素。在粘合剂中填加有固体的氧化剂和金属粉，此外还有少量的其它成分。复合固体推进剂是一种多相混合物，其组分微粒的平均尺寸大于分子尺寸，各组分之间存在着明显的界面。结构的不均匀性是复合推进剂的特征，故人们又称它为异质推进剂。

可以作为复合固体推进剂主要能量组分的粘合剂和氧化剂的品种多，这就使得这类推进剂品种繁多。根据氧化剂来分有高氯酸铵复合固体推进剂和硝胺复合推进剂。由所用的粘合剂来分则有聚硫、聚酯、聚氯乙烯、聚丁二烯、复合改性双基推进剂。现将其主要组分作一简单介绍。

一、氧化剂

氧化剂的主要作用有四：

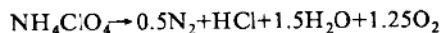
- (1) 提供推进剂燃烧所需要的氧，并生成气体以保证能量。
- (2) 作为粘合剂基体的充填物以提高推进剂的弹性模量和机械强度。
- (3) 控制氧化剂粒度大小，调节推进剂的燃速。
- (4) 增大推进剂的密度。

为此，作为复合固体推进剂的氧化剂应满足下述要求。

1. 有效氧含量高

有效氧指的是氧化剂分子中全部可燃元素与氧化元素(O, Cl, F)化合，其化合价得到满足后所剩余的氧。有效氧含量则是氧化剂分子中有效氧的质量(以原子量表示)与氧化剂分子量之比。

以高氯酸铵为例



$$\text{故其有效氧含量} = \frac{1.25 \times 32}{117.5} = 34.04\%$$