

端羟聚丁二烯复合固体推进剂

田 德 余

摘 要

本文叙述了端羟聚丁二烯 (HTPB) 推进剂的发展概况, HTPB的品种、性能及固化体系, HTPB 推进剂的配方及性能, 着重阐述了该推进剂的工艺、力学和燃烧性能的改进措施。

一、前 言

HTPB是六十年代新发展起来的一种液体予聚物, 它与端羧聚丁二烯 (CTPB) 等予聚物相比, 有粘度低, 性能好, 价格便宜等优点, 已具有相当的生产规模, 1971年仅大西洋富田公司 (ARCO) 就建成了年产五千吨的工厂^[2], 近来美苏等国还研究了连续化生产方法^[3]。它是目前予聚物中最活跃的一种。

HTPB价格为CTPB的 $1/5 \sim 1/7$ (0.45~0.6美元/磅)^[4], 粘度比CTPB低得多, 药浆的流动性好, 能加入更多的固体物料。因此, 在燃料粘合剂、高氯酸铵 (AP) 和铝粉 (Al) 三个主要成份组成的复合推进剂中, 以HTPB/AP/Al组成配方的比冲最高。^{[5][6]}

HTPB系推进剂, 已在美短程攻击导弹 (SRAM)、(推进剂牌号 TP-H-1170)^{[7][8]}、美侦察兵运载火箭天蝎座 II (TP-H-3340)^[9]、美MX-洲际导弹、美SAM-D导弹、美航天助推器^[11]、日本中程反坦克导弹^[12]中使用, 新发展的火箭几乎全部使用了HTPB推进剂^[5]。最近美又制得直径为84吋 (2.1336米) 的HTPB推进剂药柱^[13]。总之, HTPB 推进剂有着广阔的前景。

二、HTPB的品种与性能

1. 品种和性能

由于制备方法不同, HTPB有不同的品种和性能 (表 1)。阴离子聚合对溶剂要求严格, 工业化较难, 价格高。目前用得较多的是自由基聚合的 R45M HTPB, 其红外光谱如图 1^[14]。

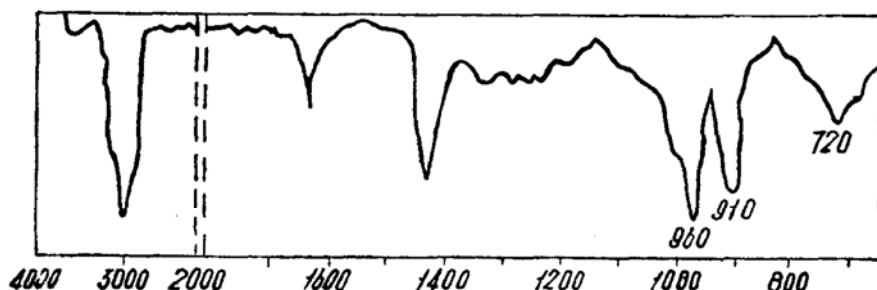


图 1 HTPB的红外光谱图

注: 纵座标——透射率, %, 横座标——频率, cm^{-1}

表1 某些HTPB的品种和性能〔5〕,〔9〕,〔18〕

生 产 单 位	(美)大西洋富田化学公司 (ARCO)		(日) 合成橡胶公司 (JSR)		
代 号	R45M	R15HT	Lot.p-1	LP-R-3	LP-264
聚合方法	自由基	自由基	阴离子	阴离子	阴离子
聚合物类型	均 聚	均 聚	均 聚	均 聚	均 聚
羟 基	伯			伯	叔
羟值 (毫克当量/克)	0.75~0.8	0.7			
平均分子量	3000〔5〕	2800		1970	2800
官能度	2.2~2.5		1.92	1.91	2.06
粘度 (泊) 25℃	61〔5〕	50	65	24.2	58.4
比 重	0.93〔13〕, 0.9〔6〕	0.9	0.907(25/25)		
折光率 (25℃)	1.5152		1.512		
燃烧热 (卡/克)	10500				
生成热 (卡/摩)	-0.25				
(卡/公斤)	-4.55				
玻璃化温度℃	-70		-74		
差热分析	356℃ (分介)				
微观 1,4-顺式	20	20	18	20	17
结构% 1,4-反式	60	60	27	30	28
1,2-结构	20	20	55	50	55

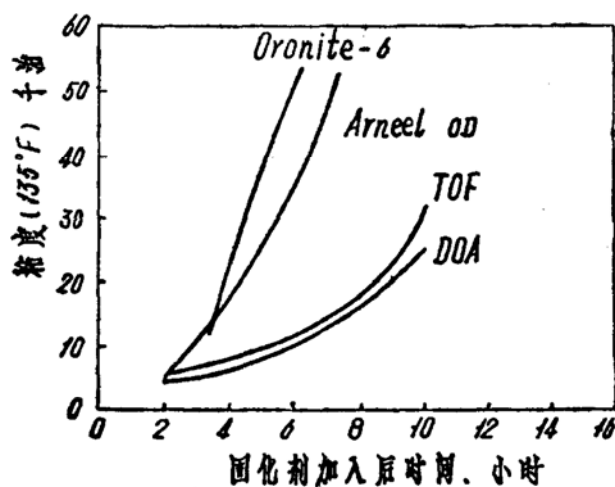


图2 HTPB推进剂中增塑剂类型对药浆粘度的影响

2. 微观结构对性能的影响

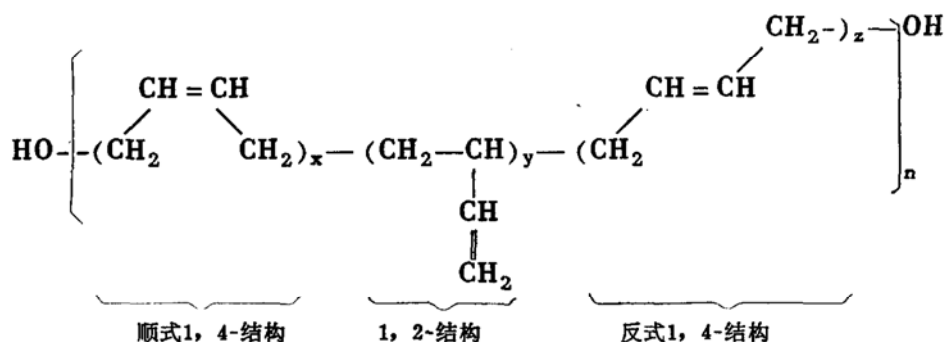
① 羟基位置的影响

HTPB 中羟基位置不同与固化剂二异氰酸酯的反应活性就不同, 其反应活性的次序如下〔5〕:

伯羟基 > 仲羟基 > 叔羟基

② 丁二烯异构体对性能的影响:

HTPB主链由三种丁二烯异构体组成, 其结构式如下:



随1,2-结构增多, 产品的力学性能变坏, 玻璃化温度(T_g)升高, T_g 和 1,2-结构重量百分含量 V 有下列关系式: $T_g = 91V - 106$

所以, 由1, 2-结构含量高的HTPB 制得的固化物, 很难显示出橡胶弹性。

异构体含量对粘度的影响, 依1, 4-顺式<1, 4-反式<1, 2-结构的 顺序变化, 分子中1, 4-顺式含量多, 粘度低, 产品柔性大, 低温性能好。微观结构与聚合方法直接有关, 要根据使用的目的要求, 选择不同结构的HTPB予聚物。

三、HTPB粘合剂体系

HTPB 为二官能度的予聚物, 若要制成立体网络结构体, 需适当的加入三官能度的交联剂和二官能度的固化剂, 即由 HTPB/三官能度交联剂/二异氰酸酯构成粘合剂体系。异氰酸酯基反应能力次序为^[5]:

二甲苯二异氰酸酯(XDI)>氢化二甲苯二异氰酸酯(H_6 XDI)>六次甲基二异氰酸酯(HDI)>甲苯二异氰酸酯(TDI)>异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。

2,4结构的比2,6结构的TDI反应能力大得多, 一般都混合使用。TDI 与 HTPB 相容性较差, 与AP粒子胶接不良^[16], 老化快, 不能长期储存。IPDI制得药柱性能好, 与羟基的反应速度虽慢, 但可加催化剂(二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、乙酰基丙酮铁、三乙醇胺、三乙胺等)调节, 制得优良物性的推进剂。其他固化剂有: 多氮丙啶类化合物及其衍生物, 环氧化合物, 醛类化合物和有机二元酸(使羟基酯化)等。胶与二异氰酸酯的反应速度, 要比三元醇与二异氰酸酯的反应速度略快些, 才能使产品具有立体橡胶弹性体的特性, 足够的延伸率, 适当的强度及交联点间的分子量。

四、HTPB推进剂配方与性能关系

1. 粘合剂等含量变化对推进剂性能的影响:

随粘合剂含量减少, 药浆的粘度增大, 催化剂氧化铁含量增加, 药浆药条燃速增大, 见表 2^[4]。

2. 增塑剂品种及含量的影响

在 Oronite-6 (一种聚丁二烯酯类)、Arneel OD (一种脂肪腈酯类)、TOF (磷酸三辛酯)、DOA (己二酸二辛酯) 等增塑剂中 TOF 为最好, 不但药浆粘度低, 而且力学性能明显提高, 如图 2 及表 3。

增塑剂含量为粘合剂含量的25~35%时,增塑剂含量降低,粘度升高,TOF含量为25%时加入固化剂十小时后,药浆粘度仅为26000泊,见图3。TOF含量变化时,推进剂的力学性能明显变化,见表4

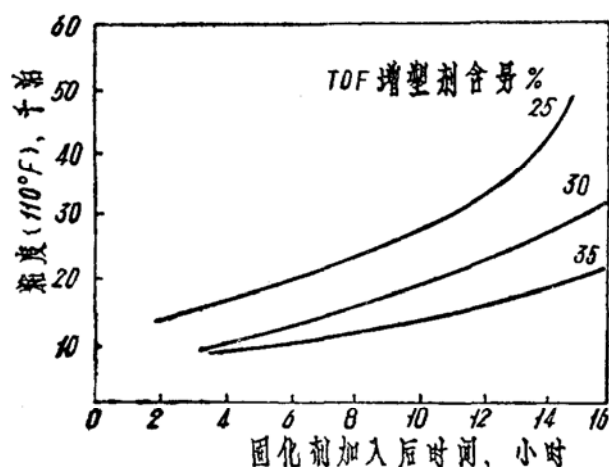


图3 TOF增塑剂含量对药浆粘度的影响

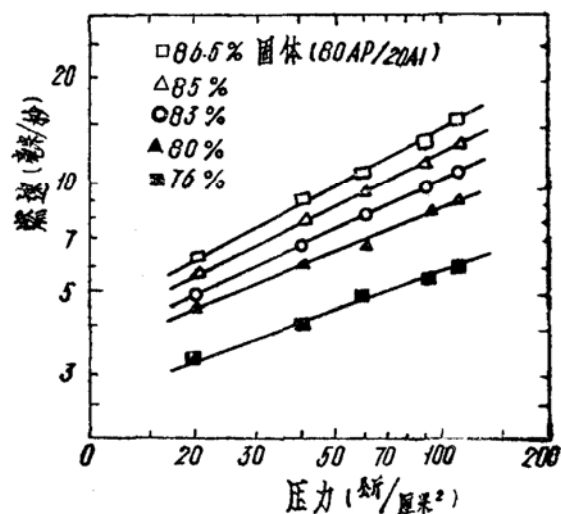


图4 固体含量对燃速的影响

表2 粘合剂及催化剂含量对推进剂性能影响

组 份 与 性 能		ANB-3373	ANB-3374	ANB-3375	ANB-3395
组 份 %	高 氯 酸 铵	71.00	71.00	70.00	75.00
	铝 粉	15.00	15.00	15.00	15.00
	氧 化 铁	0.30	1.00	2.25	0.50
	HTPB粘 合 剂	13.70	13.00	12.75	9.50
药浆药条燃速 (600磅/时 ²) 毫米/秒		10.67	14.48	17.78	13.21
加TDI后4小时粘度泊		17,000	20,000	26,000	35,000
在25 ℃时 力学 性质	6m磅/时 ²	100	120	106	86
	ϵ_m %	33	33	32	26
	ϵ_b %	41	37	38	28
	Eo磅/时 ²	445	480	414	484
在300~900磅/时 ² 压力下 燃速关系式		$0.0431 P^{0.358}$	$0.0424 P^{0.405}$	$0.0251 P^{0.530}$	
3K S-500 发动机在 600 磅 /时 ² 时燃速, 毫米/秒		10.82	14.38	18.90	

表3 增塑剂类型对推进剂*力学性质 (25°C时) 影响

增塑剂 \ 性能	σ_m 磅/吋 ²	ε_m %	ε_b %	E_o 磅/吋 ²
DOA	92	23	28	544
Oronite-6	83	20	24	597
Arneel OD	63	19	26	514
TOF	165	33	38	887

* 推进剂中总固体重为86.5% (AP/Al/Fe₂O₃ = 71/15/0.5)

表4 增塑剂含量对推进剂力学性质 (25°C) 的影响

力学性能 \ 粘合剂中增塑剂含量	σ_m 磅/吋 ²	ε_m %	ε_b %	E_o 磅/吋 ²
25 %	135	41	47	584
30 %	95	39	43	393
35 %	51	47	52	147

3. 高氯酸铵(AP)和铝粉含量的影响

AP为常用的氧化剂, 其含量根据能量和其他性能要求而定, 一般在62~75%范围内变化, 它和Al粉组成的总固体含量增加时, 能量升高, 燃速增大, 见图4。目前最高可达91%。

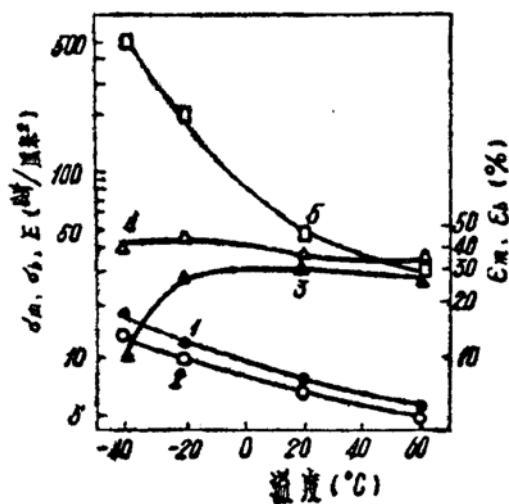


图5 JSR-HTPB推进剂物理性质与温度关系

1. σ_m : 最大抗拉强度
2. σ_b : 破坏应力
3. ε_m : 最大应力应变
4. ε_b : 破坏应变
5. E : 弹性模量

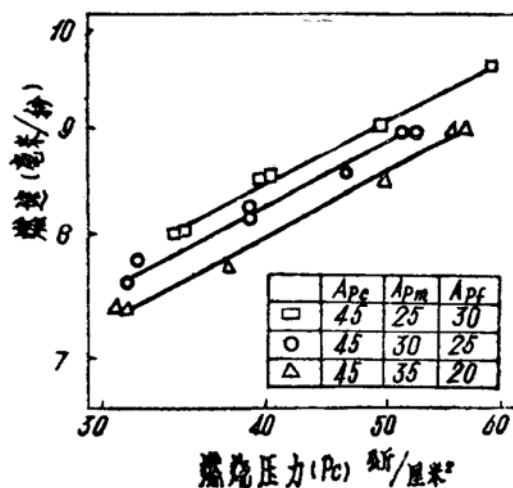


图6 JSR-HTPB推进剂在小发动机中的稳态燃烧

APc 为粗粒度AP
APm 为中等粒度AP
APf 为细粒度AP

为提高固体装填量,进行了理论研究,若固体为同一粒度的刚球体,采取最密填充结构,最大装填体积为74.048%,超过该体积时,便失去体系内的流动性,为提高固体粒子成份的含有率,使一次球形粒子群内接有二次粒子,在一次粒子和二次粒子群中内接三次粒子。实验求得一次、二次、三次的体积比率,若按74:26:9的比例配合(级配),能得到浇注性能良好的药浆^[6]。

普遍认为^{[5][9]}, HTPB粘合剂/AP/AI为11/73/16组成的配方是能量高、性能好的配方,其物理性能随温度变化的关系如图5。JSR-HTPB推进剂在小发动机中试验,燃烧稳定,压力对燃速的影响示于图6。

几种典型的含AI及AP的HTPB推进剂配方及性能列于表5中,它们的有些代号就是某些

表5 几种HTPB推进剂的配方及性能^[5、8、9、13、18]

配 方 及 性 能		TP-H -3340	TP-H -3363	TP-H -3384	TP-H -1170	TP-H -1172	UTP- 18803A	UTP- 19360	JSR- HTPB
配 方 % 性 能	HTPB及固化剂	10.85	10.30	11.00	11.00	9.75	6.67 0.48 (IPDI)	12.94 0.81 (IPDI)	11.00
	高氯酸铵 (AP)	71.00	55.50	59.0	70.00	70.00	69.00	67.94	73.00
	铝粉 (AI)	18.00	18.00	20.0	15.75	15.75	21.00	18.00	16.00
	奥克托今 (HMX)	—	16.20	10.0	—	—	—	—	—
	氧化铁 (Fe ₂ O ₃)	—	—	—	0.75	—	0.15 (HX-752)	0.06	—
	氧化铝 (Al ₂ O ₃)	—	—	—	0.5	—	—	—	—
	卡托辛	—	—	—	—	2.5	—	—	—
	己二酸二辛酯	—	—	—	2.0	2.0	2.6 (壬酸异癸酯)	—	—
性 能	真空理论比冲 (秒)	322.2	325.7	324.8					
	真空实测比冲 (秒)	297.0	296.2	298.2				290.0	
	燃速 (15.5℃, 70公斤/厘米 ²) 毫米/秒	7.16	7.24	6.94	57.91 (140公斤/厘米 ²)	61.7 (140公斤/厘米 ²)	10.4 (21℃)		8.9 (50公斤/厘米 ²)
	压力指数 (n)	0.30	0.34	0.32	0.52~ 0.56	0.31	0.37 (≤ 77公斤/厘米 ²)		
	密度 (克/厘米 ³)	1.802	1.817	1.80			1.844		
	抗拉强度 (公斤/厘米 ²)				10.26	11.53			8.8 (20℃)
	延伸率% (24℃)				41	53			24(20℃)
平均压力 (公斤/厘米 ²)		43	32	51				45	
推进剂量 (吨)		1.070	0.463	1.074				9.7	
验证发动机		STAR 37X	STAR 30A	STAR 37Y			84吋 CHAR	SRM-2	

产品所用推进剂的牌号。

4. 无Al和AP的HTPB推进剂（即无烟推进剂）

无烟推进剂与含铝、含卤素推进剂相比，具有燃烧温度低、对发动机喷嘴的烧蚀少、燃气成份的平均分子量低、无两相流损失、能量效率高等优点，已引起普遍重视，并进行了大量的计算，绘制了一系列等性能三角图〔19〕〔20〕。文献〔20〕还绘制了等密度比冲、等特征速度、等比热比、等燃气成份等新三角图。由于战术、战略导弹与卫星、宇宙飞船发动机的应用要求，各国加紧了对无烟推进剂配方〔6〕〔21〕及排烟量测定方法的研究〔6〕〔19〕。由 HTPB/HMX/ 双基 (NC/NG) 可制得接近无烟的推进剂〔6〕由 HTPB/HMX 所组成的推进剂中，当 HMX 含量在 80~82% 之间时，不但没有黑烟，而且在排气中完全可能不含成为自动导航目标产生强烈红外线的 CO_2 和 H_2O 。文献〔21〕还给出了具体配方：HTPB 7.14%，HMX (奥托今) 75.8%，三羟甲基乙烷 15%，硝化棉 0.5% 碳黑 0.2%。以硝酸铵 (AN)、HMX 为氧化剂的无烟推进剂，燃速较低，如图 7。

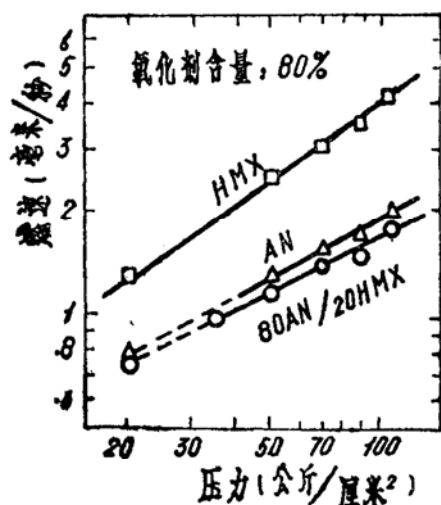


图 7 氧化剂品种对 HTPB 推进剂燃速影响

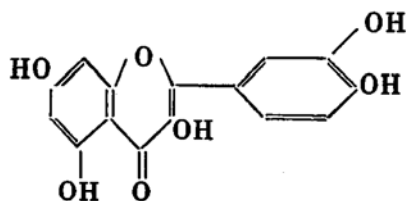
如图 7。

五、推进剂工艺和力学性能改进

1. 加表面活性剂等附加物

为提高药浆的流动性，改善固体推进剂的工艺和力学性能，选择合适的表面活性剂来调节，由许多表面活性剂试验结果看，甲基丙烯酸烷基酯效果最好〔22〕。

适用期是指加入固化剂后，推进剂药浆粘度达到 40000 泊的时间。配方中使用了铁类催化剂后，会加速羟基与异氰酸酯的反应，缩短了适用期，文献〔23〕对大量的添加剂进行试验，发现栋精是一种很好的抑制剂，其结构式为：



它能与铁类催化

剂生成一种极暗的浅绿色络合物，该络合物易溶于 HTPB 聚合物中，能提供很长的适用期。

2. 加键合剂（或叫偶联剂）

三-(2-甲基-1-氮丙啶基)-磷化氧 (MAPO)，是含 AP 的 HTPB 推进剂的一种良好的键合剂，含 MAPO 的 AP 推进剂弹性模量等力学性能明显提高，而含 MAPO 的 RDX 推进剂弹性模量等力学性能下降，见表 6。这说明 MAPO 对 RDX 推进剂不但没有键合效果，还有阻止反应的作用。

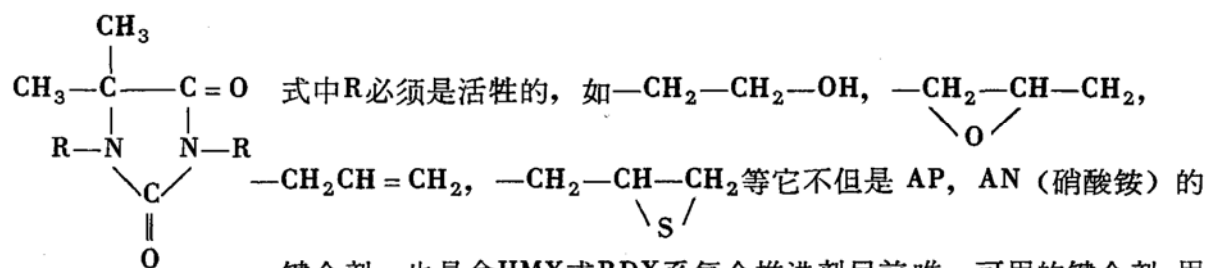
MT-4 是由 20 摩尔 MAPO、0.7 摩尔己二酸和 0.3 摩尔酒石酸组成的一种键合剂，按 7.488 : 1.773 : 0.799 重量比反应制得，在配方中加入 0.037~0.35% 重量的键合剂，其力学性能就有明显改善。在常温 and 高温时，有键合剂 MT-4 的配方比无 MT-4 的相同配方抗拉强度高出一

表6 MAPO对推进剂力学性能的影响[14]

	HTPB粘合剂	20 (MAPO)	20	20 (MAPO)	20
配 方 %	AP (粗) $D_m = 200\mu$	56	56	—	—
	AP (细) $D_m = 20\mu$	24	24	—	—
	RDX (粗) $D_m = 150\mu$	—	—	56	56
	RDX (细) $D_m = 5\mu$	—	—	24	24
力 学 性 能	弹性模量 E (公斤/厘米 ²)	75	40	7.6	29
	最大抗拉强度 σ_m (公斤/厘米 ²)	7.6	6.3	3.3	5.1
	最大延伸率 ε_m %	15	28	71	30
	$\varepsilon_b/\varepsilon_m$ %	1.3	1.5	2.1	1.6
	硬度 (HA)	75	60	35	52

倍[24]。

二甲基乙内酰脲 (DHE) 是一种适用于多种氧化剂和粘合剂的键合剂, 结构式为:



其他键合剂见文献[18]。

3. 使用新的交联剂和增塑剂

表7 TF-HTPB和NFPB的理化性能[5]

项 目	TF-HTPB	NFPB	
		高 粘 度 型	低 粘 度 型
分子量	4200	2700	1330
官能度	2.7	0	0
羟值 (KOH毫克/克)	37	0	0
玻璃化温度 $^{\circ}\text{C}$	—	—	-87
粘度 (25 $^{\circ}\text{C}$) 泊	150	35	6.4
微观结构: 1,4-顺式%	20	18	16
1,4-反式%	60	27	25
1,2-结构%	20	55	59

目前使用的甘油基聚丙烯乙二醇等交联剂与AP有极性作用,使药浆流动性变差,为此研制出了端羟聚丁二烯系三元醇(TF-HTPB)代替之^[5]。

用无官能度的聚丁二烯(NFPB)作为增塑剂或稀释剂。它们的理化性能列于表7。

用TF-HTPB和NFPB制得的推进剂,药浆流动性、流平性明显改进,同时具有提高能量,改进低温力学性能的作用。

六、推进剂燃烧性能的改进

HTPB系推进剂燃烧稳定,一般燃速不高,但可用加入燃速催化剂、改变氧化剂粒度和级配等方法来提高燃速,降低压力指数。

1. AP粒度和级配的影响

燃速随氧化剂(AP)重均直径减小而增大,随AP细颗粒比例增加而增大^[17]。

目前,实际使用的粒径范围一般在5~250微米之间,故燃速变化的范围也有一定限度。在实际使用的推进剂中,调整AP粒径时,可获得5~17毫米/秒的燃速范围,用改变燃速催化剂与粒径组合的方法,可扩大燃速范围。

若以超细高氯酸铵(UFAP指直径在1微米以下的AP)作为推进剂组份,其线性燃速为20~40毫米/秒,是常用推进剂线燃速的5—10倍。当用20%经包复的多孔AP代替普通AP时,140公斤/厘米²压力下燃速可达154.9毫米/秒^[27]。

2. 催化剂的影响

典型的催化剂有 Fe_2O_3 、 FeF_3 、氧化铜、硫化铜、亚铬酸铜(C.C.)及各种金属有机物等。

① 氧化铁、二茂铁及其衍生物催化效果

氧化铁、正-丁基二茂铁(nBF)为正催化剂,它们对提高燃速、降低压力指数效果显著,随催化剂含量增加,燃速增加,而对氟化锂等负催化剂随含量增加,燃速减低,见图8、图9。

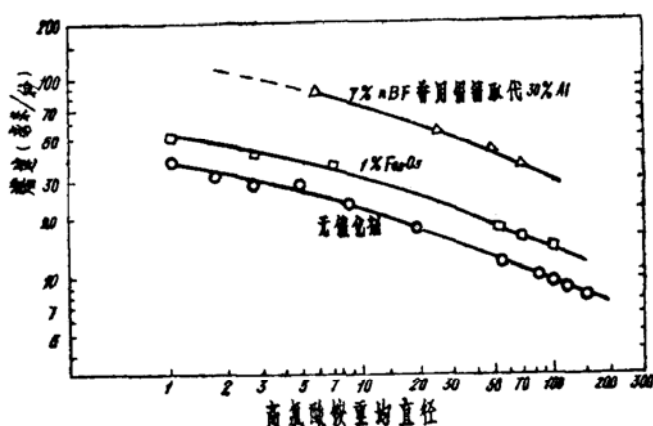


图8 在70公斤/厘米²压力下燃速与AP重均直径及不同催化剂的关系

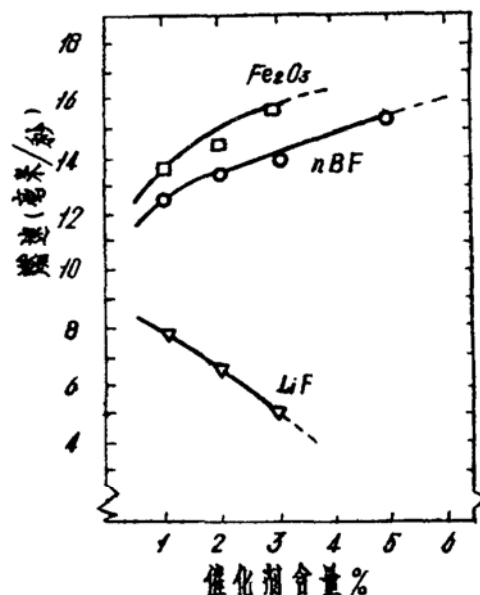


图9 催化剂含量对燃速(70公斤/厘米²)影响

氟化铁有提高燃速,降低压力指数的作用,如表8〔28〕。

表8 过渡金属氟化物对推进剂燃烧性能影响

配 方 %					燃 烧 性 能	
HTPB	A P (6/25/200 μ)	Al (6 μ)	FeF ₃ (40 μ)	CuF ₂ (40 μ)	70公斤/厘米 ² 燃速(毫米/秒)	压力指数 n
12	68	20	—	—	13.21	0.32
12	68	18	2	—	16.46	0.28
12	68	18	—	2	17.02	0.26

为进一步提高燃速、降低压力指数,采用复合催化剂,见表9。

表9 复合催化剂对HTPB推进剂燃烧性能影响〔8〕

Fe ₂ O ₃ %		2.0	—	1.0	1.0	0.5
Al ₂ O ₃ %		—	1.0	1.0	0.5	0.5
固体含量	弹道固体含量 %	86	86	86	86	86
	总 含 量 %	88	87	88	87.5	87
燃速(2000磅/吋 ²) 吋/秒		2.24	2.12	2.57	2.47	2.36
压力指数 n		0.54	0.53	0.50	0.54	0.47

二茂铁品种较多,催化效果明显,正-丁基二茂铁催化效果见图8。卡托辛(Catocene)是一种二茂铁的烃基衍生物,有明显的提高HTPB推进剂燃速、降低压力指数的效果,见表10。常用的还有一种烷基二茂铁(Hycat-6)这类催化剂的主要缺点是有升华、迁移现象;为此,研制了许多不迁移的二茂铁粘合剂,即将乙烯基二茂铁、丁二烯二茂铁、丙烯酸乙酰基二茂铁等与丁二烯、异戊二烯等单体共聚,这类粘合剂一般能使推进剂燃速提高20%〔29〕。资料〔30〕提出二茂铁硫醇化合物与不饱和HTPB(R45M)反应,制得含二茂铁的R-45M粘合剂,用它制得的推进剂比单用R-45M粘合剂制得的推进剂燃速高一倍。

表10 卡托辛含量对推进剂性能的影响

卡托辛含量%	2.1	2.3	2.5
起始粘度(千泊/℃)	1.9/60	1.9/61.1	2.1/61.7
燃速(2000磅/吋 ²) 毫米/秒	57.15	60.96	61.72
压力指数 n	0.45	0.35	0.31

② 硫化铜、氟化铜等的催化效果

硫化铜对HTPB推进剂有明显的提高燃速、降低压力指数的效果〔31〕,只要在配方中加入1%的CuS燃速提高19%,压力指数下降37%。对不含铝的配方,燃速提高25%,压力指数下降40%,见表11〔31〕。

表11

Al%	CuS%	燃速, 毫米/秒 (70公斤/厘米 ²)	燃速变化%	压力指数 n	n 变化%
0	0	9.04	0	0.317	0
	0.1	9.83	+ 9	0.254	- 20
	0.5	10.97	+ 21	0.219	- 31
	1.0	11.28	+ 25	0.190	- 40
16	0	8.31	0	0.348	0
	0.1	8.86	+ 7	0.271	- 22
	0.5	9.80	+ 18	0.231	- 34
	1.0	9.91	+ 19	0.219	- 37

配方: HTPB粘合剂14% (NCO/OH = 0.86) 总固体含量86%

随着CuS平均颗粒减小, 燃速提高, 压力指数降低。

在400—1500磅/吋²压力范围内, 用表11中含铝推进剂 (CuS 1.0%) 配方, 测得燃速表达式为:

$$r = 0.337(P_c/1000)^{0.199}$$

不含CuS的对照配方燃速表达式为:

$$r = 0.270(P_c/1000)^{0.309}$$

氟化铜对HTPB推进剂提高燃速、降低压力指数的效果比氟化铁更好, 见表8, 燃速提高了28.84%, 压力指数降低了18.75%。

③ 有机金属催化剂

有机金属催化剂品种繁多, 其中以过渡金属络合物及卡硼烷衍生物效果最好。

一般说来, 有机金属络合物比无机氧化物催化效果好, 如四吡啶络铜(Ⅱ)重铬酸盐中的铜络含量低于亚铬酸铜(C、C), 但催化效果确更大些^[32], 二茂铁及其衍生物的催化效果大于氧化铁^{[17][8]}, 在推进剂配方中加入1.4%双水杨酸叉乙醇络铜(Ⅱ)比加Fe₂O₃的燃速提高一倍以上^[32]。有些金属(Cu、Fe、Pb)螯合物能在一定的压力范围内提高燃速、降低压力指数, 这是由于推进剂燃烧时, 络合物将分介产生新生态分子大小的金属氧化物, 对AP热分介具有更高的催化活性。

有些有机催化剂, 在化合物内同时具有两种金属元素, 本身就有内协同效应, 故催化效率高, 六氟亚铁酸铜(Ⅱ)就是其中一例^[10]。

卡硼烷及其衍生物催化效果最为突出, 在HTPB系复合推进剂中, 加入正-丁基卡硼烷及异-丁基卡硼烷, 在140公斤/厘米²压力下, 燃速分别提高到98.1毫米/秒和132.1毫米/秒。近来逐渐把卡硼烷结构引入到粘合剂主链和氧化剂分子中去, 这样克服了配方中液体卡硼烷向包复层迁移的问题。用甲基丙烯酸卡硼烷酯与丁二烯、丙烯酸共聚物作粘合剂和催化剂, 可使燃速达到88.9毫米/秒。用甲基三卡硼烷基甲基高氯酸盐取代配方中正-己基卡硼烷, 在140公斤/厘米²压力下燃速提高到203.2~228.6毫米/秒, 压力指数由0.65下降到0.57。但卡硼烷毒性较大, 价格特高, 限制了它的使用、发展。

3. 增加热传导率的方法

银、铜、铝等金属是热的良导体，在推进剂中混入细微的金属丝或箔进行燃烧，由于燃烧表面的高温可通过金属丝传导至推进剂未燃烧部分，促使其分介着火，进而使燃速增加。例如在500℃时，银的热扩散率为124毫米/秒，而推进剂的热扩散率仅为0.29毫米/秒，大量的热通过银丝而转移^[25]。加入银丝的推进剂，在100大气压下平均燃速可达50毫米/秒^[24]。文献[17]用长20毫米、宽0.5毫米、厚15微米的铝箔部分取代配方中的铝粉(15%)，在70公斤/厘米²压力下燃速将由8.5毫米/秒提高到11毫米/秒。

4. 协同效应法

为达到改进燃烧性能的最佳效果，往往采取协同效应，如用几种催化剂组合起来，或用氧化剂粒度级配、催化剂和铝箔等同时调节，以达到提高燃速的目的，表12中48—792号配方就是运用这种综合因素协同效应的例子，在70公斤/厘米²压力下，使推进剂燃速高达53.5毫米/秒。

表12 HTPB推进剂实验的燃速特性[17]

配方号	固体①含量%	A P 重均直径	附 加 剂	在70公斤/厘米 ² 下 燃速 (毫米/秒)
87-615	83	65微米	nBF②	15.7
87-616	83	50	nBF	16.4
87-617	83	60	nBF/A1箔	29.6
87-618	83	50	nBF/A1箔	32.0
87-619	85	50	nBF/A1箔	42.2
48-796	84	25	DBF③/A1箔	46.7
48-792	87	25	DBF/A1箔	53.5

注：①指含80%AP和20%A1粉的固体

②nBF——正-丁基二茂铁

③DBF——二正-丁基二茂铁

七、结 束 语

国外对HTPB及其在推进剂中的研究日益广泛、深入，并已在多种型号的火箭、导弹上使用，新发展的火箭几乎全部使用它。目前研究的重点是性能改进。

通过生产工艺调节胶的性能，选择、使用新的表面活性剂、键合剂、交联剂和增塑剂来提高推进剂的工艺、力学性能。

HTPB推进剂燃速调节范围广、方法多。主要有：1.调节氧化剂粒度及级配法。如Ap，其粒度为250~3.5微米，燃速可在12—125毫米/秒之间变化。2.催化剂及催化剂的协同效应法。如加入催化剂卡托辛，在140公斤/厘米²压力下燃速可达61.72毫米/秒。3.增加热传导率方法。如加银丝、铝箔等。4.氧化剂粒度级配、催化剂、加金属丝等法综合使用，达到多因素的协同效应。这些措施对提高燃速或降低压力指数有明显效果。

复合无烟推进剂及其性能研究也受到广泛重视。

参 考 文 献

1. AD-781804
2. 小野胜弘等 化学经济 4,51 (1974)
3. 化学推进剂 No.3, 9—21 (1980)
4. AIAA paper 71—708
5. 福间大藏等 工业火药 vol.41 No.3, 156—165(1980)
6. 岩间 彬等 燃料协会志 vol.57, No.619, 889—903(1978)
7. AIAA 77—932
8. AIAA paper 78—173
9. AIAA paper 79—1294
10. AD 729885 (1971)
11. 国外固体火箭技术 No.3, 46—47 (1980)
12. 国外科技资料 化工类 81, P.10.
13. AD-A071961, AD-A051742
14. 长谷川帮夫 工业火药 vol.41, No.5, 262—268 (1980)
15. Proceeding of Ninth International Symposium on Space Technology and Science 107—122(1971)
16. 化学推进剂 No.1, 1~43 (1981)
17. 辻角信男等 工业火药 41(5)287—292 (1980)
18. 鲁念惠 宇航学报 1981, No.4
19. 辻角信男等 工业火药 38(2), 77 (1977)
20. 田德余 兵工学报 No.4, 36~46 (1980)
21. U.S.P. Appl. 962, 273 (1980) CA.93 97918m U.S.P.4, 216, 039
22. U.S.P 4, 221, 617
23. AIAA 78—123
24. AD-760579
25. 久保田浪之介 日本航空宇宙学会志 vol.26, 293 (1978)
26. U.S.P 4, 214, 928
27. 火炸药 No.2~3 69 (1978)
28. U.S.P 4,000,024
29. U.S.P 3,881,969 U.S.P.3,843,700
30. U.S.P 4,168,362
31. U.S.P 4,057,441
32. 推进技术 №2, 33~41 (1980)