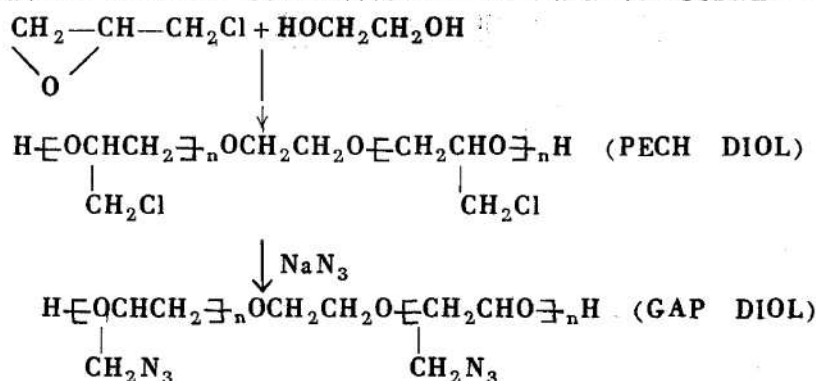


美国空军宇航实验室(AFAL)于1979年12月开始实施的一个新的GAP实验计划中采用了新的合成方法。它采用乙二醇为原料制备PECH, 其羟基官能度接近2, 合成步骤是:



在实验中, 使用二甲基甲砜(DMSD)为反应介质, 成功地由PECH合成出分子量分别为500, 2000和4000的GAP。随后, 实验规模不断扩大, 目前已发展到采用该法一次可生产800多千克优质的GAP粘合剂。现在的任务是进一步完善GAP的生产工艺, 使其性能重复、可控并进行批量生产。另外就是通过扩大生产规模、采用回收DMSD技术以及生产工艺的连续化等方法来降低GAP的生产成本。图1为制备GAP的工艺流程〔2〕。

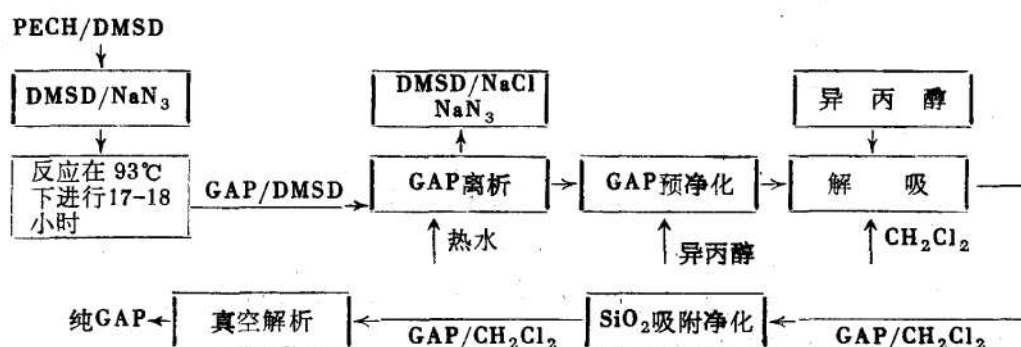


图1 制备GAP工艺流程

二、GAP推进剂的组成

1. GAP粘合剂

① GAP粘合剂的典型性质〔2〕:

羟基官能度: 1.98

重均分子量: 2097

水分含量(%): 0.007

密度(g/cm³): 1.30

当量: 1132

数均分子量: 1668

玻璃化温度: -45℃

生成热: +154.6kJ/mol

热稳定性: $0.08 \sim 0.22 \text{ ml N}_2/\text{g}$, (60°C , 697小时以后)

冲击感度: $197 \text{ cm} \cdot \text{kg}$, ($172 \text{ 英寸} \cdot \text{磅}$)

② GAP的爆炸等级试验〔2〕:

引爆试验: 8*雷管。液体: 否; 吸液棉: 否。

无限制燃烧: 燃烧平稳而迅速。

热稳定性: 74°C , 8天后重量损失0.5%。

DOT等级: 推进剂爆炸物, 液体B级爆炸物。

以上性能数据表明, GAP是一种纯感的、性能优良的高能粘合剂。

2. 氧化剂

可做为GAP推进剂的氧化剂有: 过氯酸铵(AP)、奥克托金(HMX)、黑索金(RDX)、相稳定的硝酸铵(PSAN)、三氨基硝酸胍(TAGN)、三硝基甲酸肼(HNF)、1,7-二叠氮基-2,4,6-三硝基庚烷(DATH)和1,6-二叠氮基-2,5-二硝基己烷(DADNH)等。值得一提的是, 纯的HNF是一种稳定的物质, 但与常用的碳氢粘合剂不相容。原因可能是HNF攻击粘合剂的不饱和双键, 使粘合剂大分子链遭到破坏。此时生成小气泡, 使推进剂膨胀、变软。GAP粘合剂的大分子不含双键, 与HNF能很好地相容。HNF的主要性质如表1所示〔4〕。

美国的Rocketdyne IR&D研究证明, 利用DATH和DADNH来制备先进的固体推进剂是可行的。并已制造出具有满意物理性能的复合固体推进剂。发射试验证明, 该系统的能量是很高的。

3. 增塑剂

增塑剂是保证推进剂低温力学性能的关键组分。可供选择的GAP推进剂的增塑剂有: 三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)、1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)、双-二硝基丙基缩乙醛/缩甲醛(BDNPA/F)、硝化甘油(NG)、1,3-二叠氮基-2硝基丙烷(DANP)。增塑剂/聚合物比例一般为 $0.39 \sim 0.43$ 。增塑剂需用N-甲基-P-硝基苯胺(MAN)稳定, 用量为0.6%。聚乙二醇(PEG-4000)也常用于改善GAP粘合剂的玻璃化温度, 一般用量为 $3 \sim 4\%$ 。

表1 HNF的主要性质

名 称	分 子 式	分解点(K)	密度(kg/m^3)	有效氧(%)	生成热298K(kJ/mol)
三硝基甲酸肼	$\text{N}_2\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$	396	1860	23.4	-72.0

4. 固化剂和固化催化剂

GAP推进剂选用的固化剂有: 聚脂肪酸二异氰酸酯(N-100)、六次甲基二异氰酸酯(HMDI)。固化催化剂有三苯基铋(TPB), 用量为2毫克/100克, 还有二月桂酸二丁基锡(DBTDL), 用量为2微升/100克。

5. 金属燃料: 铝(Al)和硼(B)粉。

6. 燃速催化剂: 常用三氧化二铝(Al_2O_3)和三氧化二铬(Cr_2O_3)。

三、GAP推进剂制备工艺

图2 是做为先进燃气发生器装药的GAP推进剂制造工艺〔5〕。

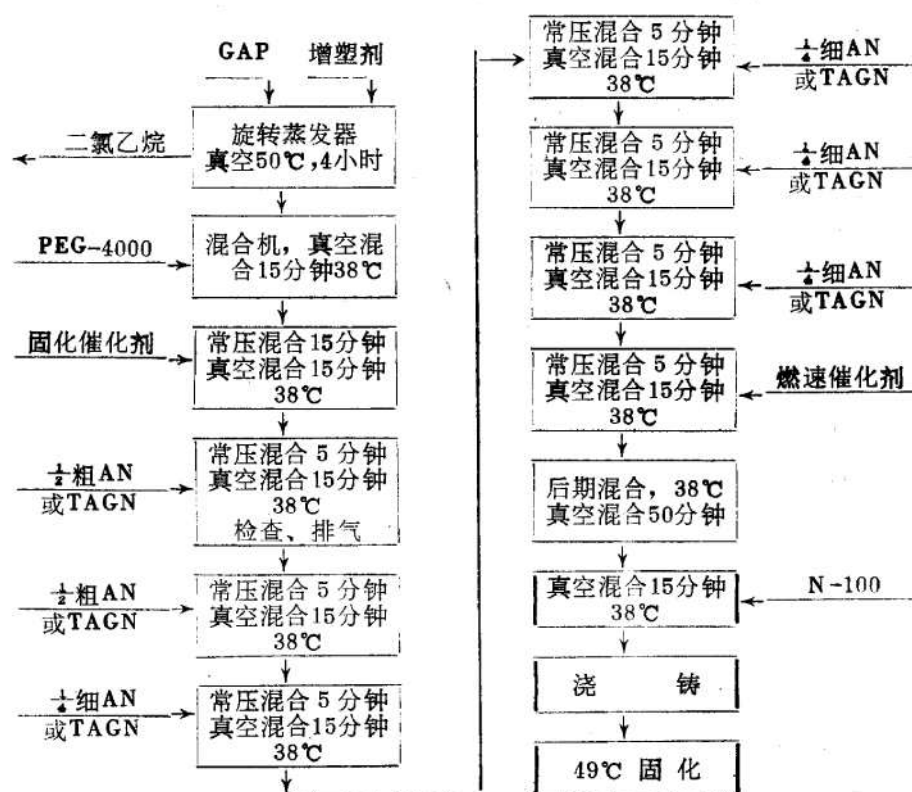


图2 燃气发生器用GAP推进剂制备工艺流程图

四、GAP推进剂性能

1. 能量性能

用GAP/PSAN/BONPA(F)系统做燃气发生器推进剂,其理论比冲比一般燃气发生器所用的HTPB/AN推进剂高150~280N·s/kg。GAP与硝胺或叠氮硝胺氧化剂、硝酸酯增塑剂组合,制备少烟、无烟推进剂,其实际比冲高于双基无烟药。GAP与HNF、AP及金属燃料铝、硼组合,也可以使推进剂具有很好的能量性能。这可从表2数据看出〔4〕。

表中2*配方的比冲比1*配方(参照推进剂)高215N·s/kg,而且氧化剂不含氯,燃烧产物的腐蚀性和对环境的污染都小。此外,GAP/AP/Al系统也很有吸引力。

2. GAP推进剂的力学性能

GAP推进剂的力学性能尚不理想。如GAP/AN推进剂在室温下最大应力为0.689MPa,最大应变为8.8%。这是由于GAP聚合物的线形大分子具有-CH₂-N₃侧链,用于承载链的重量百分数低(仅占其重量的40%)。如果GAP的分子量能够增加,聚合物用于承载链的重量百分数也增加,力学性能将获得改善。达到高分子量GAP的关键是使用高分子量的PECH。

表 2

序号	氧化剂	燃料	燃烧室压力 (MPa)	膨胀比 A_e/A_i	比冲 (N·s/kg)
1	76% AP	13%Al, 11%HTPB	10	100	2945.5
2	59%HNF	21%Al, 20%GAP	10	100	3160.9
3	70%HNF	10%B, 20%GAP	10	100	3042.3
4	57%AP	23%Al, 20%GAP	10	100	3027.4

说明: ①各组分按重量百分比, ②比冲为计算值的92%。

另外, 就是使用PEG (聚乙二醇) 来改善GAP推进剂的力学性能。线性的PEG聚合物大分子具有其重量91%的承载链。以GAP-PEG-AN-GN(硝酸胍)推进剂为例, 其常温最大应力为1.006MPa, 最大应变为14.4%。该推进剂的动载荷试验表明, 其应力和应变值随作用时间的降低而增加, 这可从表3看出。

表3 在动载荷下, GAP-PEG推进剂的常温应力-应变值^[6]

十字头速度 (mm/s)	达到最大载荷时间 (s)	最大应力 (MPa)	最大应力时应变 (%)	剪切模量 (MPa)
50.8	12.4	1.04	15.3	9.60
	10	0.97	13.5	9.32
508	1.36	1.29	16.8	10.62
	1.22	1.14	15.1	9.60
5080	0.159	1.54	19.6	11.12
	0.146	1.65	18.0	12.14
50800	0.0192	2.32	23.7	16.33
	0.0189	2.08	23.3	14.90
101600	0.0137	2.56	33.8	10.91

3. GAP推进剂的燃速特性^[7]

研究表明: GAP推进剂的燃速、压力指数和温度敏感系数和火焰结构, 在很大程度上取决于添加的高能晶体物质的浓度。不含高能晶粒的GAP推进剂的燃速在10mm/s以上, 在恒定的初始温度下, 测得的压力指数为0.35~0.44。在恒定压力下, 测得的燃速温度敏感系数为0.010/K。绝热火焰温度为1365K。

随着高能晶粒AP、HMX和TAGN的加入, 上述参数均发生变化, 这可分别从图3~6看出^[7]。

很明显, GAP推进剂的燃速随AP, HMX, THGN晶体的加入而迅速下降。燃速的最低值分别在GAP/AP推进剂的 $\xi(\text{AP}) = 0.1$, GAP/HMX推进剂的 $\xi(\text{HMX}) = 0.6 \sim 0.8$, GAP/TAGN

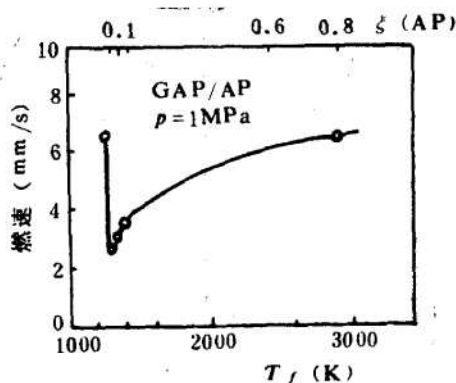


图3 GAP/AP推进剂的燃速与绝热火焰温度的关系曲线

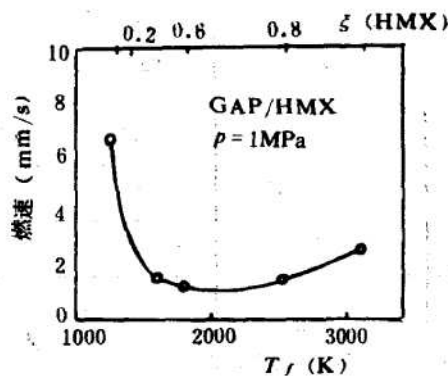


图4 GAP/HMX推进剂燃速与绝热火焰温度的关系曲线

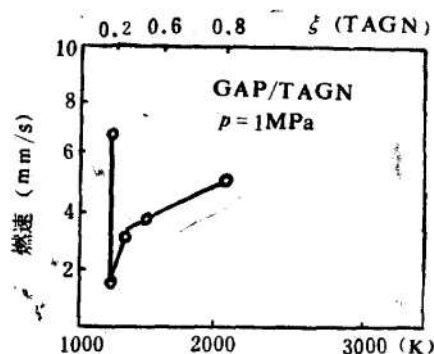


图5 GAP/TAGN推进剂燃速与绝热火焰温度关系曲线

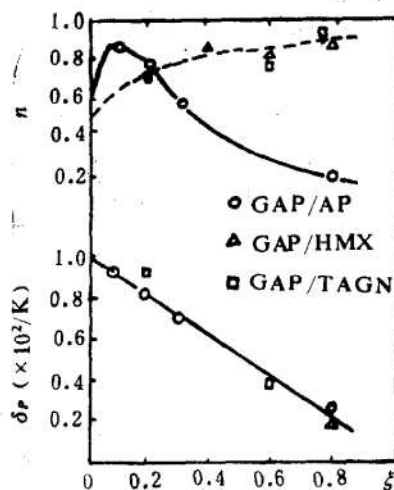


图6 GAP/AP, GAP/HMX和GAP/TAGN推进剂燃速的压力指数和温度敏感系数

推进剂的 $\xi(\text{TAGN}) = 0.2$ 时出现。在 $\xi(\text{AP}) > 0.1$, $\xi(\text{HMX}) > 0.8$, $\xi(\text{TAGN}) > 0.2$ 的区域内, 燃速分别随晶体的浓度 ξ 值的增加而增加。压力指数随 $\xi(\text{HMX})$ 和 $\xi(\text{TAGN})$ 的增加而增加, 而GAP/AP推进剂的压力指数在 $\xi(\text{AP}) > 0.1$ 的区域内随 $\xi(\text{AP})$ 的增加而下降。燃速的温度敏感系数随 $\xi(\text{AP})$, $\xi(\text{HMX})$, $\xi(\text{TAGN})$ 的增加而单调地下降。值得注意的是, GAP/HMX推进剂和GAP/TAGN推进剂的压力指数随 $\xi(\text{HMX})$ 和 $\xi(\text{TAGN})$ 的增加而增加得较快, GAP推进剂的燃速温度敏感系数也较其它类型的推进剂要高, 这将给燃速控制带来不利影响。

不含高能晶粒的GAP推进剂的燃烧波是由连续的热区域组成, 即非反应的热传导区, 凝缩相反应区和气相反应区。在非反应的热传导区, 通过热传导, 推进剂的温度(从初温到分解温度)呈指数上升。在紧靠燃烧表面的凝缩相反应区, 发生分解和气化反应。在燃烧表面, 迅速的放热反应生成气体产物, 这些气体反应提高了气相反应区的温度并生成最终的燃烧产物。

由于AP的加入，GAP/AP推进剂的火焰结构发生改变。因AP的颗粒和GAP基体分解气体的扩散、混合而产生大量的火焰流，GAP/AP推进剂的气相结构出现高度的不均匀相。另一方面，HMX和TAGN颗粒的熔融和气化，在燃烧表面的上方生成均匀的混合气体，所以，GAP/HMX和GAP/TAGN推进剂的气相结构是均相的。

4. GAP推进剂的稳定性和感度

对GAP的危险性评估试验结果表明^[6]，隔热良好的45.5m³的GAP槽车在105°~106℃下可维持22天。这说明GAP在处理、运输和贮存时是很安全的。

就GAP/PSAN/BDNPA(F)燃气发生器推进剂而言，样品的摩擦感度、冲击感度和静电放电感度如表4所示^[5]。

表 4

样品比重	爆热(kJ/g)	冲击感度, 50%发火点 (cm)	摩擦感度 (g)	静电放电感度(J)
1.580	3.80	59	大于2075	大于1

另外，把该推进剂样品贮存在71℃的干燥箱内二个月，在此期间将样品周期性地用x-射线进行裂纹检验或表征不稳定性，结果，每个样品均未发现裂纹，也没有不稳定的显示。

五、GAP推进剂的应用

GAP推进剂可应用于以下几个领域：

1. 先进战略导弹使用的高比冲推进剂

对此，GAP/AP/Al，GAP/HNF/Al，GAP/HNF/B和GAP/BTTN/NG系统都是令人感兴趣的。

另外，由于GAP/NG/B系统理论比冲和喷管效率较高，美国已考虑将其用于整体级发动机。

2. 先进战术导弹使用的1.3级高燃速少烟、无烟推进剂

如前所述，制造1.3级高燃速少烟、无烟推进剂可采用GAP粘合剂与硝胺、叠氮硝胺氧化剂和硝酸酯增塑剂组合。该系统充分利用上述氧化剂和增塑剂的高能和GAP粘合剂的钝感和高燃速。据美国空军火箭推进实验室称，硝胺固体推进剂的燃速控制问题已经完成，这是广泛应用少烟、无烟推进剂的关键^[8]。

日本宇宙科学研究所最近采用GAP和PSAN研制成功了低污染少烟推进剂。试验结果表明：该火箭推进剂的燃烧产物不含HCl，烟也极少。

3. 高性能燃气发生器推进剂

美国已研制出两种高性能燃气发生器用推进剂，其配方及弹道性能见表5和表6。

可以看出，与一般HTPB/AN燃气发生器推进剂比较，上述配方的比冲和燃速都较高，燃温也较低，而且燃气无烟。

另外，鉴于GAP推进剂比冲高、燃速高、燃温低、对压力较敏感等特点，它也是固体火箭冲压发动机燃气发生器的优选推进剂。GAP与四缩甲醛三嗪组合，可用于固体燃料冲压发

表5 燃气发生器推进剂配方^[5]

配方号	粘合剂	增塑剂	PEG-4000	氧化剂		燃速催化剂		交联剂	固化催化剂	
	GAP	BDNPA/F		PSAN 230 μ 18 μ	TAGN 190 μ 18 μ	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		TPB	DBTDL
GG15	18	9	3	/ /	39 27.9	/	/	3.1	2mg/ 100g	2 μ l/ 100g
GG16	20	10	/	42 23.4	/ /	0.75	0.75	3.1	2mg/ 100g	2 μ l/100g

说明：各组分按重量百分比

表6 两配方的弹道性能^[5]

配 方	压力 (MPa)	火焰温度 (K)	摩尔气体/ 100g	比热比	比 冲 N·s/kg	特性速度 (m/s)	燃 速 (mm/s)	压力指数
GG 15	7	1539	5.776	1.3105	2106	1328.9	10.4	0.519
GG 16	7	2164	4.853	1.2323	2228	1387.2	8.2	0.596

动机推进剂。特点是燃烧产物洁净、无烟。

GAP推进剂除以上用途以外，还可用于固体火箭助推器的“洁净”推进剂、低成本反卫星武器(ASAT)机动推进系统、轨道运输飞行器高性能空间推进剂和高性能低火焰温度 枪炮发射药等。

六、结 束 语

GAP推进剂在国外已进行了广泛而深入的研究。它有可能解决高能推进剂和高能少烟、无烟推进剂的危险等级问题及少烟、无烟推进剂的燃速限制问题，该推进剂的应用也很广泛。对于GAP推进剂的开发，国内尚属空白。我们应对国外的GAP推进剂技术进行跟踪（如有关GAP的改性，GAP推进剂力学性能的改进及降低压力指数等方面的信息），并投入适当的力量着手含叠氮基聚醚粘合剂的合成及GAP型推进剂的研究。

参 考 文 献

- (1) Robert H Schmucker, Modern Rocket Propulsion for Tactical Missiles, A Key Component for Future Mission, «Military Technology», 1989.6. p138~142
- (2) Frankel M, Grant L and Flanagan J, Historical Development of GAP, AIAA-89-2307
- (3) 郑志宰, 高能固体推进剂研制现状和发展趋势, 航天部第三情报网技术情报交流会, 1988年
- (4) Mul J M, Search for New Storable High Performance Propellants, AIAA-88-3354
- (5) Helmy A M, GAP Propellant for Gas Generator Application, AIAA-87-1725
- (6) Mishra B, Rickenbaugh O E, Ashmore C I and Mehrotra A K, Development of GAP-TAGN-PEG Propellants Part 1, Study of Ingredients, AD-A-143025
- (7) Kubota N, Burning Rate Characteristics of GAP Propellants, AIAA-88-3251
- (8) AFRPL Technical Objective Document, FYBG, AD-A137856