

新一代高能固体推进剂的 能量分析

冯增国 侯竹林 谭惠民

(北京理工大学)

摘 要: 根据最小自由能方法, 计算分析了叠氮基含能预聚物和高能高密度氧化剂对 AP/RDX/Al/HTPB 复合固体推进剂能量特性的影响。GAP、AMMO 和 BAMO 的氮平衡值优于 HTPB, 含有叠氮基含能预聚物的复合固体推进剂, 其标准理论比冲 (I°_{ss}) 出现最大值时所对应的 RDX 含量相应地升高。无论是 HTPB, 还是 GAP、AMMO 和 BAMO, 标准理论比冲和燃温 (T_c) 在 Al 含量为 18% 时都有极大值出现, 燃气平均分子量 ($\bar{M}$) 则随着 Al 含量的增加而增加。减少 GAP 配方中的 AP 含量, 代之以硝酸酯增塑剂, 可显著提高 I°_{ss} , 与 RDX 相比, 采用高能高密度氧化剂 HMX, HHTD 和 ONC 的复合推进剂的最大优势是密度的提高, 从而显著地改善了密度比冲。与 NEPE 高能固体推进剂相比, GAP 推进剂在相同的粘合剂体积分数下, 标准理论比冲可提高 24.5~34.3 N·s/kg。而在相同能量特性的情况下, 推进剂的粘合剂的体积分数可提高 50~65%。因此, 叠氮基含能预聚物和高能高密度氧化剂的使用, 将代替下一代高能固体推进剂的发展方向。

主题词: 高能推进剂, 高密度推进剂, 含能粘合剂, 推进剂氧化剂, 推进剂能量性能

THE ENERGETIC ANALYSIS OF A NEW GENERATION OF HIGH ENERGY SOLID PROPELLANT

Feng Zengguo Hou Zhulin Tan Huimin

(Beijing Institute of Technology)

Abstract: Based on the minimum free energy method, the effects of energetic azido prepolymers and high-energy high-density oxidizers on the energetic characteristics of AP/RDX/Al/HTPB composite propellant is analyzed. when the standard theoretical specific impulse (i°_{ss}) reaches maximum, RDX content of GAP, AMMO and BAMO-based com-

posite propellants is higher than that of HTPB due to their higher oxygen balance. For HTPB, GAP, AMMO and BAMO the maximum of theoretical specific impulse and burned gas temperature occur at the condition of 18% Al content, and the average molecular weight of burned gas increases with the increase of aluminum content. The analysis has shown that substitution of nitroester plasticizer for AP in the GAP-based composition significantly enhances its I_{sp} . In comparison with RDX using high-energy high-density oxidizer HMX. HHTD and ONC can increase propellant density, and improve the density-impulse. Compared with NEPE high energy propellant, the standard theoretical specific impulse of GAP-based propellant increases by 24.5~34.3N. s/kg at the same binder volume fraction. whereas, the binder volume fraction increases by 50~65%, at the same energy level. Obviously, the use of energetic azido prepolymers and high-energy high-density oxidizers will become the emerging tendency of the next generation of high energy solid propellants.

Keywords: High energy propellant, High density propellant, Energetic binder, Propellant oxidizer, propellant energy properties

1 前 言

70年代至80年代初,美国率先广泛开展了含能单体及其聚合物的合成和应用研究工作。进入80年代后期以来,世界上有日本,德国,加拿大等国也相继开展了这方面的研究工作,主要集中叠氮基取代的氧丙环单体及其聚合物和氧丁环单体及其聚合物^[1-7]。并且陆续报道了它们的合成方法,物化性能参数及其应用前景。与现有的粘合剂相比,在相同的粘合剂体积分数下,含能预聚物不但改善了推进剂能量特性,也提高了推进剂的密度。在相同的能量特性下,由于含能预聚物的体积分数的增大,从而为改善推进剂力学性能创造了有利条件。因此,含能预聚物在提高现有高能固体推进剂和少烟、无烟推进剂的能量特性和改善其力学性能方面的潜力是相当可观的。

进入80年代以来,高能高密度氧化剂合成工作的一个显著特点是开展了多硝基笼型化合物的合成研究^[8-10]。如多硝基立方烷,多硝基金刚烷和多硝基氮杂金刚烷,以及多硝基氮杂苕兹烷等。通过理论计算得到的这些多硝基化合物的物化性能参数,尤其是比目前广泛使用的环状硝胺RDX和HMX高的密度,展示出它们在推进剂配方中应用的诱人前景。这些目标化合物的合成一旦获得成功,必将促使人们以新的观点来看待这些高能高密度氧化剂,为固体推进剂的发展带来新的突破。

目前,国内有关叠氮基含能预聚物的研究与应用工作正在起步。为给下一代高能固体推进剂和少烟、无烟推进剂的配方设计提供理论依据,本文采用最小自由能方法,以端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂现有品种为基础,设计出含叠氮基含能预聚物和高能高密度氧化剂组份的一系列配方,计算了复合固体推进剂 AP/RDX/Al/粘合剂配方的能量特性和燃烧产

物组成。在复合固体推进剂配方中，同时计算了AP/NG比例变化和铝粉含量变化以及加入高能高密度氧化剂对能量的贡献，同时分析了组成变化对燃烧产物的影响。

2 叠氮基含能预聚物的能量

以聚叠氮基缩水甘油醚（GAP），聚3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环（AMMO）和聚3,3-二叠氮甲基氧丁环（BAMO）为代表的叠氮基含能预聚物，尽管在分子结构中含有氧原子，但是它们的能量并不是来自氧化反应，而是由叠氮基-N₃在升温时分解放出N₂所提供。这类聚合物的热解过程由两个热失重过程组成，第一个过程对应于N-N₂键断裂产生放热反应，每一个叠氮基可以提供约376kJ的生成热；第二个过程是由聚合物主链热分解所引起的。AMMO的热分解机理如下所示^[4]：

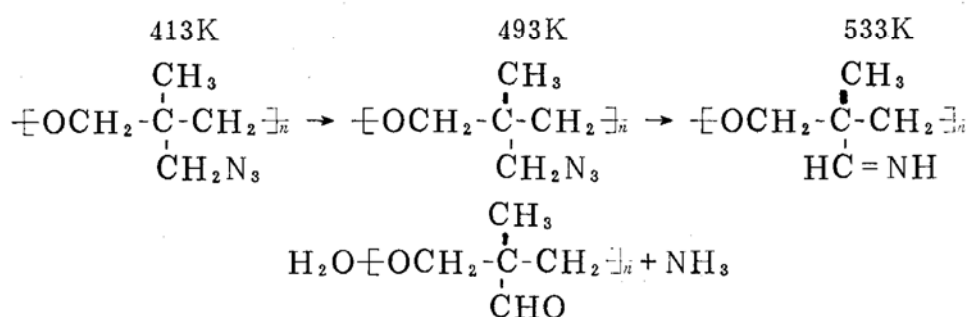


表1 叠氮基含能预聚物的物化参数^[1~7]

	HTPB	GAP	AMMO	BAMO
化学式	C ₄ H ₆	C ₃ H ₅ ON ₃	C ₅ H ₉ ON ₃	C ₅ H ₈ ON ₆
生成热 ΔH_f (kJ/mol)	-1.05	154.6	43.0	406.8
密度 (gcm ⁻³)	0.09	1.30	1.06	1.30
玻璃化温度 (°C)	-83	-45	-55	-39
氧平衡OB (%)	-325.4	-121.1	-169.9	-123.7

表2 高能高密度氧化剂的性能参数^[8~9]

	RDX	HMX	HHTD*	ONC**
化学式	C ₃ H ₆ O ₆ N ₆	C ₄ H ₈ O ₈ N ₈	C ₆ H ₆ O ₁₂ N ₁₂	C ₈ O ₁₆ N ₈
密度 (gcm ⁻³)	1.824	1.90	1.98	2.098
生成热 ΔH_f (kJ/mol)	61.5	74.9	415.5	413.8
氧平衡OB (%)	-21.6	-21.6	-11.0	41.4

*六硝基六氮杂四环十二烷 **八硝基立方烷X=NO₂

叠氮基含能预聚物的物化性能参数如表1所示。可见它们都具有比HTPB高的密度和正的生成热，因此它们对推进剂的能量特性将会有较大的贡献。

表2给出了目前广泛使用的和国际上正在集中力量研究的几种高能高密度氧化剂的部分

性能参数。

3 固体推进剂能量的理论预估

3.1 AP/RDX/Al/粘合剂的能量特性

为了研究加入叠氮基含能预聚物GAP, AMMO 和 BAMO 后, 复合固体推进剂能量的变化规律, 我们设计和计算的基本配方组成如表 3 所示。标准理论比冲 (I°_{ss}), 燃烧室温度 (T_c), 燃气平均分子量 (M) 和理论密度 (d) 分别如图 1 所示。

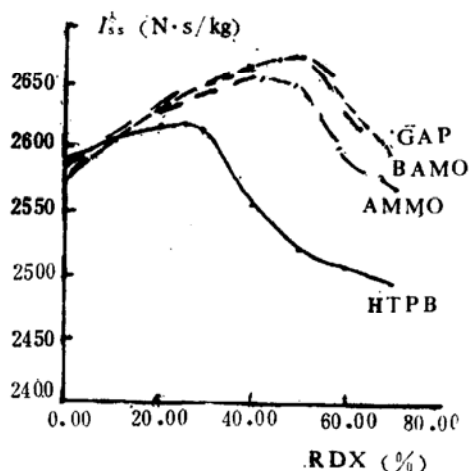
表 3 AP/RDX/Al/粘合剂的配方组成

No.	组 成 (%)								
	AP	RDX	Al	HTPB	GAP	AMMO	BAMO	IPDI	DBP
1	0-70	0-70	18	8.82				1.18	2.0
2	0-70	0-70	18		8.82			1.18	2.0
3	0-70	0-70	18			8.82		1.18	2.0
4	0-70	0-70	18				8.82	1.18	2.0

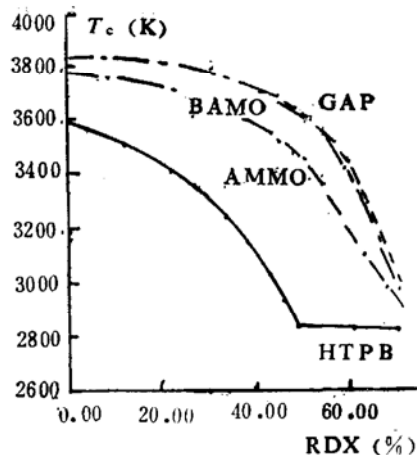
从图 1 中可以看出, 当氧化剂和铝粉含量保持恒定时, 粘合剂的氧平衡和生成热值越大 (正), 推进剂的能量越高。随着配方中RDX 含量的增加, 它们的能量变律又是各不相同的。在AP/RDX/Al/HTPB中, 当RDX含量由 0 增加至25%时, 标准理论比冲 I°_{ss} 逐渐增加至最大值2618.6N·s/kg。而燃温和燃气平均分子量随着RDX含量的增加不断降低。这是因为AP的氧平衡 (+34.0%) 为正, 而RDX的氧平衡 (-21.6%) 为负值, 当RDX和AP混合后, 推进剂的氧平衡值必然下降, 导致燃烧不完全, 于是燃温降低。当RDX的含量增加时, 推进剂的氧含量不足以使配方中的Al完全氧化生成凝聚相粒子 Al_2O_3 , 而有一部分Al (气态) 和AlCl (气态) 生成, 与此同时, 燃烧产物中分子量较高的HCl、 CO_2 以及 H_2O 生成量降低, 而分子量较低的 N_2 和CO的生成量增加。通过比较它们的生成热可以看出, 对于凝聚相粒子 Al_2O_3 , ΔH_f 为-1567.5kJ/mol; Al(气态), 323.9; AlCl (气态), -48.5; CO_2 , -393.5; CO, -110.5以及 N_2 为0.0。如果此时RDX 在配方中占主导地位, 燃烧产物的生成热降低, 因此使得推进剂的燃温和燃气平均分子降低。推进剂的标准理论比冲与燃温和燃气平均分子量之间存在下述关系:

$$I^{\circ}_{ss} \sim (T_c/M)^{0.5}$$

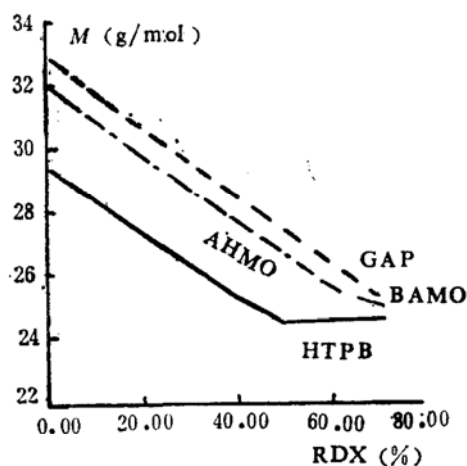
燃温和燃气平均分子降低, 这两种作用的结果使得HTPB推进剂 I°_{ss} 在RDX含量为25%处出现最大值。GAP, AMMO和BAMO的氧平衡优于HTPB, 在AP/RDX/Al/叠氮基含能预聚物配方中, 当RDX的含量增加超过在HTPB配方中的含量时, 推进剂的氧含量仍足以使配方中的Al完全氧化生成凝聚相粒子 Al_2O_3 , 使得推进剂的燃温和燃气平均分子量升高。因此, 含有叠氮基含能预聚物的复合固体推进剂, 其标准理论比冲出现最大值时所对应的RDX含量相应地升高。如表 1 所示, GAP和BAMO具有相近的OB值, 计算结果显示, 它们对推进剂能量特性的影响几乎是相同的。当RDX的含量为50%时, 它们的标准理论比冲



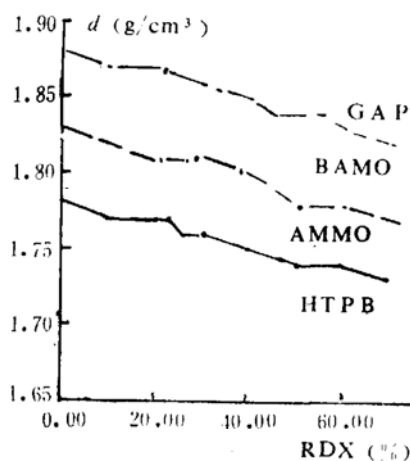
(a) 标准理论比冲



(b) 燃烧室温度



(c) 燃气平均分子量



(d) 理论密度

图1 叠氮基含能预聚物对能量特性的影响

出现最大值, $I^{\circ}_{ss} = 2675.6$ (2673.9) $\text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ 。以AMMO为粘合剂的复合固体推进剂, 当RDX含量为40%时, 标准理论比冲出现最大值, $I^{\circ}_{ss} = 2657.3 \text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ 。

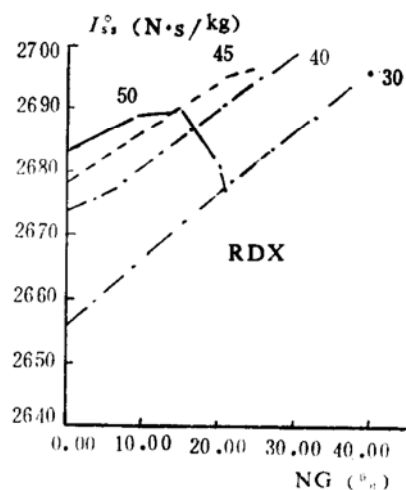
与HTPB相比, 在叠氮基含能预聚物中, 由于引入了极性较大的原子和基团 (O , $-\text{N}_3$), 使得粘合剂的密度普遍提高。通过上述计算, 清楚地看到, 以GAP, AMMO和BAMO为粘合剂的复合固体推进剂的理论密度与AP/RDX/Al/HTPB相比, 都有显著提高。其最大标准理论比冲所对应的密度比冲 ($I^{\circ}_{ss} \cdot d$) 的增量分别为:

粘合剂	HTPB	GAP	AMMO	BAMO
$\Delta I^{\circ}_{ss} \cdot d$ ($\text{N} \cdot \text{s}/\text{dm}^3$)	0	256.9	108.8	253.9

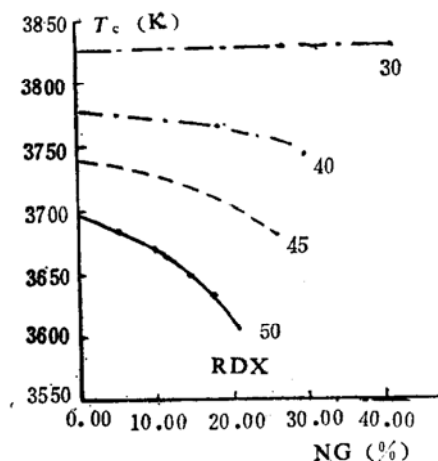
3.2 NG/AP含量变化对GAP推进剂能量的影响

叠氮基含能预聚物GAP与硝酸酯增塑剂 (NG, BTTN等) 有着良好的相溶性。在配方中加入部分的硝酸酯增塑剂, 对于改善氧平衡, 提高能量, 以及改进药浆的加工性能都是有利的。NEPE高能固体推进剂正是做到了这一点, 把传统的双基推进剂和复合固体推进剂结合

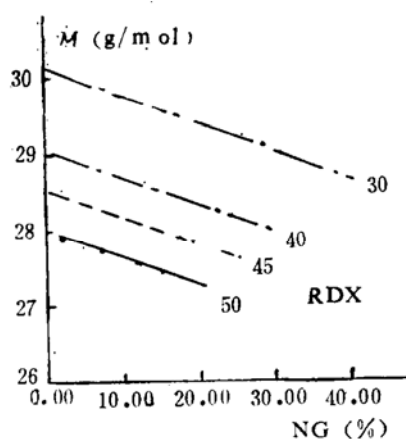
在一起,把当前固体推进剂的发展推向一个新的阶段。基于类似的考虑,我们设计并计算了AP/NG/RDX/Al/GAP配方中,当RDX含量分别为30%、40%、45%和50%时,AP/NG含量变化对推进剂能量特性的影响,其结果如图2所示。计算过程用1%的安定剂(C_2)代替表3配方中2%的DBP。



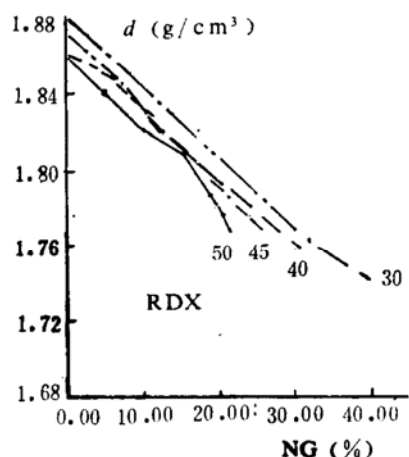
(a) 标准理论比冲



(b) 燃烧室温度



(c) 燃气平均分子量



(d) 理论密度

图2 AP/NG比例变化对能量特性的影响

从图2中可以看出,当配方中RDX含量较高(45%、50%)时,如果减少AP的用量,增加NG的用量,此时推进剂的燃温 T_c 降低较快;而在较低的RDX含量(30%、40%)时, T_c 基本上保持不变。在不同RDX含量的配方中,增加NG的用量,减少AP的用量,都普遍导致燃气平均分子量的降低。但与AP/RDX/Al/粘合剂配方相比,AP/NG/RDX/Al/GAP配方的燃气平均分子量在相同的AP变化范围内,降低的程度较小。在RDX含量为50%的配方中,增大NG含量, I_{sp} 出现极大值。而在RDX含量分别为30%、40%、45%的配方中,随着NG含量的增加, I_{sp} 不断增加。这是因为NG的氧平衡($OB = +3.5\%$)介于AP和RDX之间,随着配方中RDX的降低,氧平衡得到改善。当RDX的含量为30%~45%时,推进剂的氧含量仍足以使配方中的Al完全氧化生成凝聚相粒子 Al_2O_3 ,使得推进剂的燃温基本保持不

变。而在燃烧产物中以分子量较低的 N_2 、 CO 和 H_2O 的生成量增加为主，导致燃气平均分子量的降低。因此，随着NG含量的增加， I_{ss}° 出现不断增加的现象。与NEPE高能固体推进剂配方相比，GAP推进剂在相同的固体含量和粘合剂体积分数下，其 I_{ss}° 可提高24.5~34.3N·s/kg。而在相同的能量情况下，粘合剂的体积分数可提高50%~65%^[4]。

3.3 Al含量变化对推进剂能量特性的影响

为了研究Al含量变化对推进剂能量特性的影响，我们以表3中的配方为基础，根据图1所给出的最大 I_{ss}° 值时的固体组成，保持RDX及其它组份不变，计算了AP/Al比例改变时推进剂能量的变化规律，结果如图3所示。

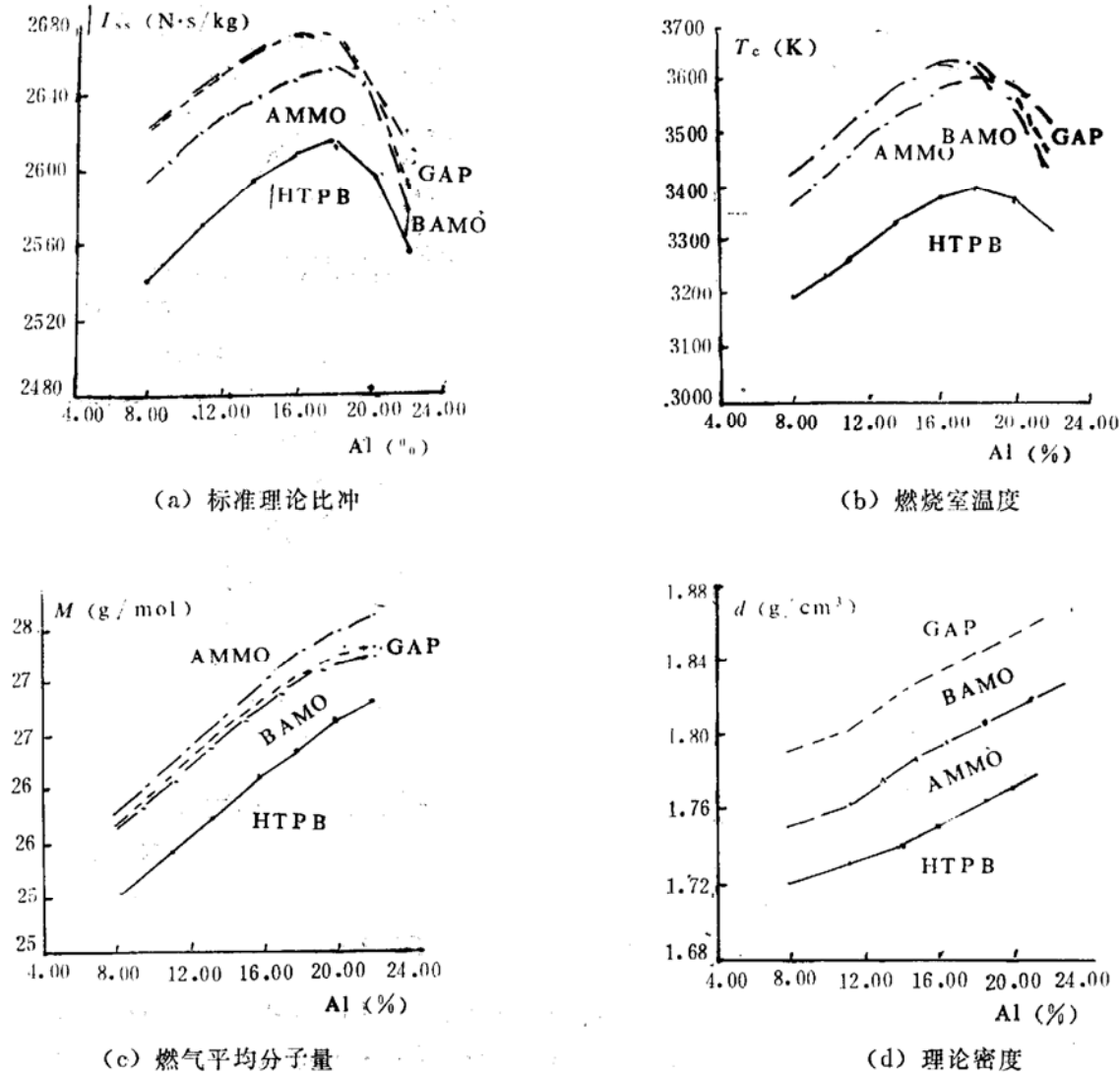


图3 AP/Al比例变化对能量特性的影响

从图3中看出，无论是HTPB，还是GAP，AMMO，BAMO，当Al<18%时，随着配方中铝粉含量的增加，标准理论比冲增加，当Al超过18%时， I_{ss}° 迅速下降。燃温在Al~18%时有一极大值出现，而燃气平均分子量随着铝粉含量的增加不断增加。因此， I_{ss}° 在Al~18%时出现极大值。这是因为随着Al含量的增加， Al_2O_3 的生成量增大，产物的生成热增大，燃温随之增大。当Al含量超过18%时，推进剂中的氧不足以将全部Al氧化成凝聚

相粒子 Al_2O_3 ，这部分Al主要以Al（气态）形式出现在燃烧产物中。与图1中AP/RDX比例变化规律不同的是，这里燃烧产物的平均分子量不是逐渐下降，而是不断增加。显然，随着Al含量的增加，推进剂的密度不断增加。

3.4 高能高密度氧化剂对能量特性的影响

为了研究高能高密度氧化剂对能量特性的影响，我们计算比较了表2中所列出的RDX，HMX，HHTD和ONC的 I_{ss} 、 T_c 、 M 和 d ，结果如图4所示。

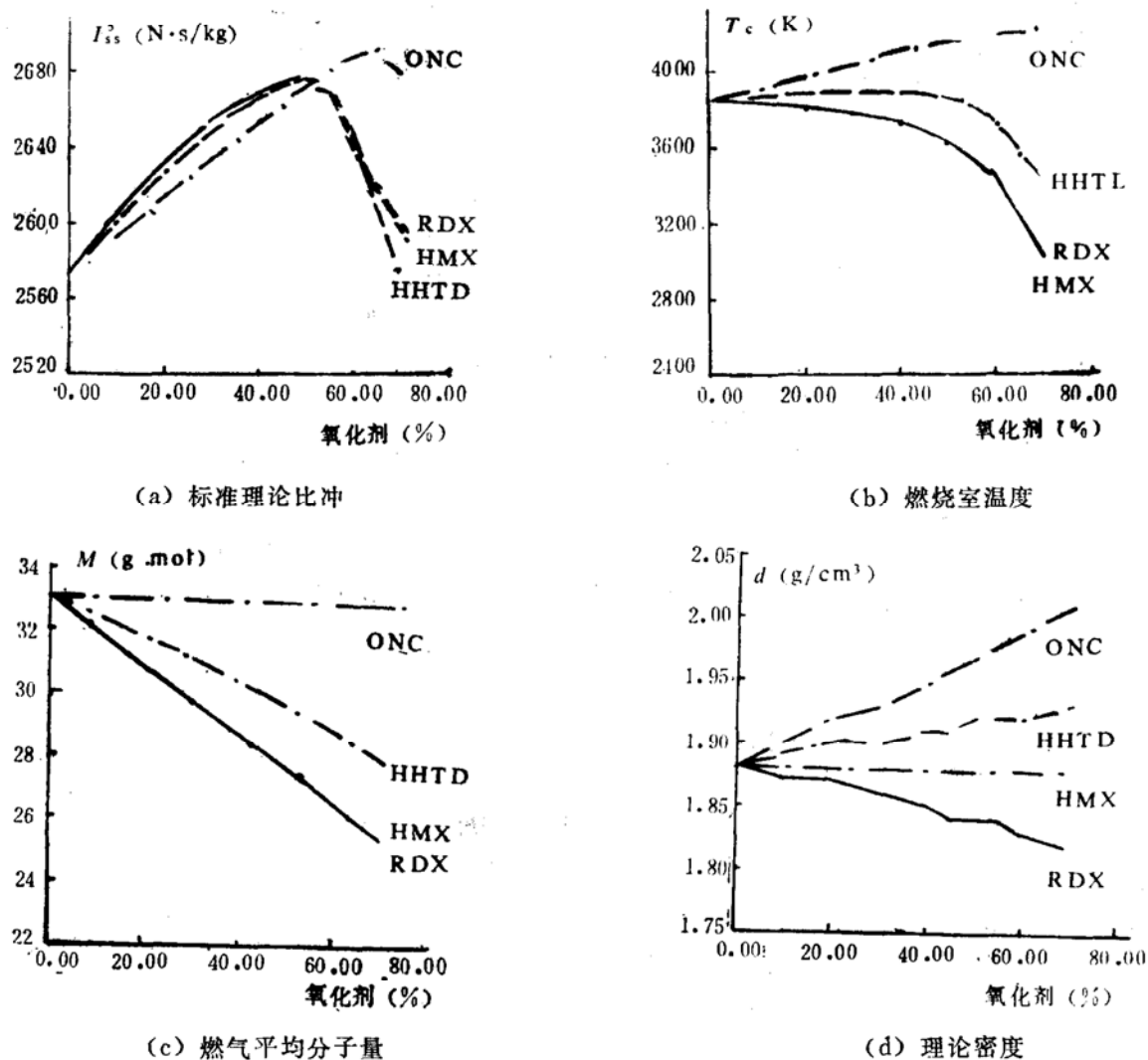


图4 高能高密度氧化剂对能量特性的影响

从中可以看出，硝胺类氧化剂RDX，HMX和HHTD对推进剂能量特性的影响是大致相同的。随着AP含量的减少，燃温在氧化剂含量为50%时出现极大值，而燃气平均分子量不断降低。因此， I_{ss} 在氧化剂含量为50%时出现极大值。这是由于它们具有相近的化学式组成和相近的氧平衡所致。无氢高能高密度氧化剂ONC对推进剂能量特性的影响不同于硝胺类氧化剂RDX、HMX和HHTD，随着配方中AP含量的减少，ONC含量的增加，热温在氧化剂含量为65%时出现极大值，而燃气平均分子量的降低相对较慢， I_{ss} 在ONC在65%时出现极大值。与RDX相比，采用高能高密度氧化剂HMX、HHTD和ONC的复合推进剂配方的最大优势是密度的提高，极大的改善了密度比冲。它们的最大标准理论比冲所对应的密

度比冲 ($I^{\circ}_{ss} \cdot d$) 的增量分别为:

粘合剂	RDX	HMX	HHTD	ONC
$\Delta I^{\circ}_{ss} \cdot d$ ($N \cdot s/dm^3$)	0	99.0	203.0	447.1

通过比较可见,在复合固体推进剂AP/RDX/Al/HTPB中,采用叠氮基含能预聚物和高能高密度氧化剂可以起到异曲同工之效。这进一步说明,叠氮基含能预聚物和高能高密度氧化剂的研究和应用,将代表下一代高能固体推进剂的发展方向。为此,除大力加强叠氮基含能预聚物和高能高密度氧化剂的合成与研究工作外,考虑到固体推进剂本身的特点,积极开展粘合剂与氧化剂界面现象的研究,只有作到了这一步,才能充分发挥叠氮基含能预聚物和高能高密度氧化剂在改善推进剂力学性能和能量特性方面的优势。

4 结 论

通过对所设计配方能量特性的计算分析,可见叠氮基含能预聚物和高能高密度氧化剂,既提高了推进剂的密度,也改善了其能量特性。当配方组成变化时,可以得出如下的结论:

(1) 在AP/RDX/Al/HTPB中,采用叠氮基含能预聚物,GAP和BAMO的标准理论比冲和燃温,在RDX含量为50%时,出现极大值;AMMO在40%时出现极大值。它们的燃气平均分子量随RDX含量增加不断下降;密度不断增加;密度比冲增量分别为GAP, 25~6.9; AMMO, 108.8; BAMO, 253.9 $N \cdot s/dm^3$ 。

(2) 在AP/NG/RDX/Al/GAP配方中,增加NG含量,标准理论比冲获得明显改善,但由于推进剂密度的降低,它们的最大标准理论比冲所对应的密度比冲的增量无明显变化。

(3) 无论是HTPB,还是GAP,AMMO和BAMO,当Al>18%时,随着配方中铝粉含量的增加,标准理论比冲和燃温增加, I°_{ss} 和 T_c 在Al~18%时有一极大值出现,而燃气平均分子量随着铝粉含量的增加而不断增加。

(4) 采用硝胺类氧化剂的AP/Al/GAP推进剂配方,随着AP含量的减少, I°_{ss} 和 T_c 在硝胺含量为50%时出现极大值,而燃气平均分子量不断降低。无氢高能高密度氧化剂ONC为65%时 I°_{ss} 和 T_c 出现极大值,而燃气平均分子量的降低相对较慢。与RDX相比,采用高能高密度氧化剂的复合推进剂配方的最大优势是密度的提高。它们的最大标准理论比冲对应的密度比冲增量分别为HMX, 99.0、HHTD, 203.0、ONC, 447.1 $N \cdot s/dm^3$ 。

参 考 文 献

- [1] Manser G E. (a) Cationic Polymerization. U S P, 4, 393, 199. 1983
(b) Energetic Copolymers and method of Making Same. U S P, 4, 483, 978. 1984
- [2] Guimont J M and Manser. G E Preparation and Ploymerization of Oxether-1. U S P, 4, 560, 779. 1985
- [3] Atacer R G and Husband D M. Molecular Structure of the Ideal Solid propellant Binder. Prop. Expl. Pyrotech, 1991, 16:167

(下转第31页)

α 、 C_{th} 、 ρ_p 三个参数的随机分布数,共进行了347次模拟运算,作出 p_c-t 、 $F-t$ 散布的上下极值曲线,分别见图1、图2。

5. 结 论

本文结合固体火箭发动机研制过程的特点,通过对发动机试验结果做适当处理来预示其内弹道性能和总体性能,适合于发动机工作平稳段。方法简单、可靠、具有通用性。最重要的是结合这一方法可以预示发动机内弹道性能及其它主要性能的散布,为导弹总体部门提供可靠的设计依据。

参 考 文 献

- [1] 张鸿涛. 固体火箭发动机内弹道计算程序. 固体火箭推进, 1983 (2)
- [2] 方国尧, 余利风等. 固体火箭发动机总体优化设计. 北京航空航天大学, 1988年
- [3] 韩慧君. 系统仿真. 国防工业出版社, 1985年

~~~~~  
(上接第74页)

- [4] (a) Bazaki H and Kubota N. *Energetics of AMMO. Prp. Expl. Pyrotech.*, 1991, 16;68  
(b) Nakashita G and Kudota. *N Energetics of Nitro/Azide propellants. ibid.*, 1991, 16;177
- [5] Eisele S Menke K and Schubert H. *Raketenfesttreibstoffe. EP*, 0, 365, 809, 1990
- [6] 御手洗善昭 等. AMMO聚合物的物化性能. *工业火药 (日)*, 1990, 51 (4) ;240
- [7] 板东和仁 等. BAMO系推进剂的研究. *工业火药 (日)*, 1990, 51 (4) ;228
- [8] Sollott G P and Gildert E E. *Research towards Novel Energetic Materials. J. Energetic Materials*, 1986, 4;5
- [9] Bourasseau S. *A Systemstic Procedures for Estimating the Standard Heats of Formation in the Condensed State of Non-aromatic Polynitro Compounds. J. Energetic Materials*, 1990, 8 ;378
- [10] Nielsen A T et al. *Polyazapolycyclics by condensation of Aldehydes with Amines. J. Org. Chem*, 1990, 55;1495