

模型火箭用聚氯乙烯推进剂 配方设计的几个问题

向 四 才

摘 要

本文从原理上论述了模型火箭用聚氯乙烯(PVC)推进剂配方设计中的有关问题,给出了估算化合当量、氧平衡、热化学和热力学特性参数的经验方法。指出PVC推进剂可以取代黑火药推进剂用作模型火箭装药的材料。文中为探讨推进剂基本组份配比上下极限值所提出的定性与定量相结合的分析方法对推进剂配方设计工作有一定的参考价值。

一、引言

模型火箭系指直径在2.5厘米以下的信号火箭和烟花火箭,通常采用传统的黑火药推进剂作为发动机装药的材料。

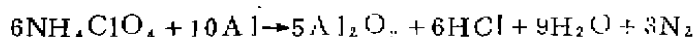
作者在将军用技术移植到民用烟花产品的可行性研究中,曾作过以PVC推进剂取代黑火药推进剂充填烟花火箭发动机的尝试,经某厂初步验证试验表明,这一思路是可行的。为了对这一军转民项目作进一步的技术研究和应用开发,现将作者对这种火箭推进剂配方设计有关问题的初步研究材料整理发表,以供读者,并愿与同行共同切磋。

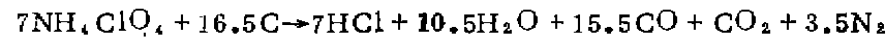
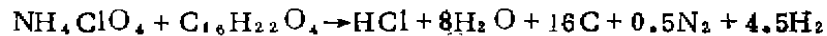
二、PVC推进剂基本组份间的化合当量与氧平衡

推进剂配方设计的任务是确定能满足模型火箭对推进剂基本要求的组份配伍和组份间的合理配比,而完成这一任务首先必须计算化合当量和氧平衡。

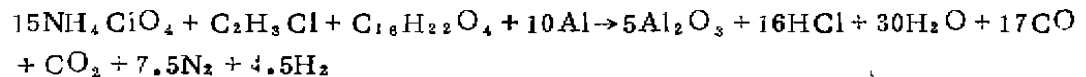
1. 化合当量

PVC推进剂的基本组份包括过氯酸钾(AFC)、聚氯乙烯(PVC)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和铝粉(Al)等四种原材料,若不计反应产物间的相互反应和产物本身的解离反应,并以不出现游离碳为原则,则组份间的化学反应可认为包括以下四个基本反应式:





综合以上四式，得总反应式：



组份间的化合当量（以克分子数表示）为：

$$\text{APC} : \text{PVC} : \text{DBP} : \text{Al} = 15 : 1 : 1 : 10$$

换算成百分含量：

APC	74.26 %
PVC	2.63 %
DBP	11.73 %
Al	11.38 %

化合当量的计算结果提供了组份配比的基础，从这个基础出发，便可根据能量、强度、工艺、成本等方面的要求进行综合平衡，最后将配比调整到实用的程度。

2. 氧平衡：

火箭推进剂应按照能释放最大能量的原则来设计，即在给定发动机的条件下能获得最高燃气温度和最大比容值，按此要求，其氧平衡应稍负一些，但不能缺氧太多，否则，能量不能充分释放，影响火箭的弹道性能，且产生较多的有毒气体。有无游离碳出现是缺氧和负氧的界线，若无游离碳为负氧，否则为缺氧。

上述按化合当量计算之配比，其氧平衡计算如下：

APC	$74.26\% \times (+34\%) = +0.2525$
PVC	$2.63\% \times (-128\%) = -0.0337$
DBP	$11.73\% \times (-224\%) = -0.2629$
Al	$11.38\% \times (-89\%) = -0.1013$
推进剂	-0.1454

注：括弧中之数据为各组份之氧平衡值。

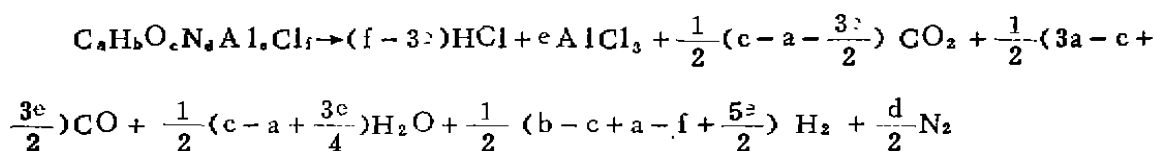
计算结果符合氧平衡稍负的要求，但还不能认为是可以实用的配比，因其能量水平如何？粘合剂（PVC+DBP）在使用温度范围内（-40~+50℃）是否处于弹塑态？塑胶比（粘合剂与固体份之比，即 $\frac{\text{PVC} + \text{DBP}}{\text{APC} + \text{Al}}$ ）能否保证推进剂有足够的机械强度，工艺性能如何？推进剂与发动机壳体能否有足够的粘结强度？单位能量（比冲值）成本如何？所有这些问题都需要进行理论计算和实验验证相结合的论证工作，才能得出结论。

三、PVC推进剂的爆发反应方程式

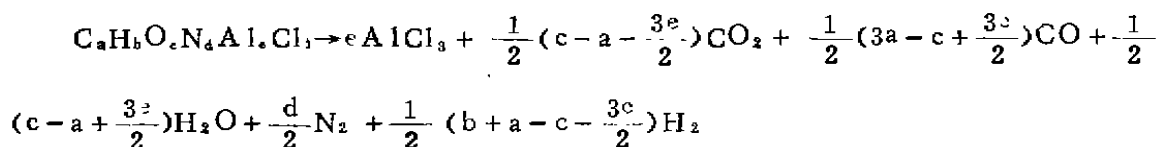
在配方设计时，作为相对地评价一组相同配方不同配比的能量水平，采用经验法近似地写出爆发反应方程式，以此进行热化学和热力学计算，已足够精确，经验法所遵循的规则除有关文献指出的C、H、O、N系统之通则外，还有一条即：氧元素按氧化性元素对待，若体系中只含C、H、O、N、Cl，则氯首先与氢化合成氯化氢，剩余的氢再与氧

化合成水；若体系中含C、H、O、N、M、Cl，则氯与氢化合成氯化氢，金属（M）与氧生成金属氧化物，所得氯化氢与金属氧化物进一步反应生成金属氯化物和水。按以上规则处理，则PVC推进剂爆发反应的一次产物主要是： CO_2 、 CO 、 H_2O 、 H_2 、 N_2 、 HCl 、 Al_2O_3 和 AlCl_3 。爆发反应方程式可近似地按下列三种不同情况写出：

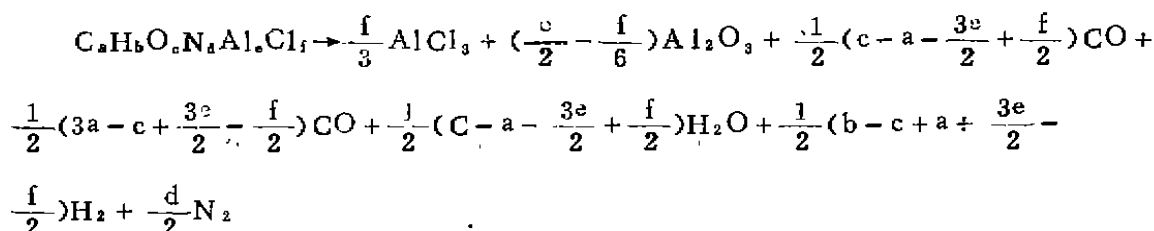
（1）当金属元素的克原子数小于三分之一氯元素的克原子数时：



（2）当金属元素的克原子数等于三分之一氯元素的克原子数时：



（3）当金属元素的克原子数大于三分之一氯元素的克原子数时：



气相产物中 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 H_2 四者的物料平衡随反应温度而变，不同温度下的平衡常数可从文献中查出。

四、PVC推进剂的热化学和热力学特性

在配方设计中评价配方配比的能量水平，必须进行热化学与热力学特性参数的计算，下面推荐主要特性参数计算的经验方法：

1. 爆热：

利用推进剂的爆发反应方程式，按照盖斯定律，将产物生成热之和减去反应物生成热之和即得爆热。但按热化学系数（或称分部爆热）法计算则较为简单。所谓热化学系数是指推进剂中加入某组份1%（一公斤加十克）后，推进剂爆热的变化量，以 β 表示。

设 β_1 、 β_2 …… β_k 为推进剂中各组份的热化学系数；

n_1 、 n_2 …… n_k 为推进剂中各组份的重量百分含量；

则推进剂的爆热为：

$$Q_0 = \sum_{i=1}^k n_i \beta_i = n_1 \beta_1 + n_2 \beta_2 + \dots + n_k \beta_k$$

Q_0 称为净爆热，即将反应生成的水蒸气冷凝成液态水所放出之热量计入爆热值内。推进剂常用组份的 β 实测值在有关文献中可以查到。无实测值者，可按下列经验公

式计算:

对于零氧及负氧平衡的原材料:

$$\beta = \frac{Q_{e,i}}{100}$$

式中: $Q_{e,i}$ 为该 i 种材料燃烧及应 (非完全燃烧) 时的热效应 (放热取正号, 吸热取负号)

$Q_{e,i} = \text{燃烧产物的总焓} - \text{反应物的总焓}$

对于正氧平衡或无氧的原材料:

(1) 含 Al 及 NH_4ClO_4 系统:

$$\beta = -0.0092(\Delta H_{298}^\circ) - 0.292(c) + 0.016(H) + 0.568(O) + 0.0165(N) + 0.236(\text{HCl}) + 0.980(\text{Al});$$

式中: ΔH_{298}° — 待计算物质的标准生成热 (千卡/公斤);

(C)、(H)、(O)、(N)、(Al) 分别为每公斤该物质所含这种元素的克原子数, (HCl) 为一公斤该物质所含该化合物的克分子数。

(2) 有机化合物系统:

$$\beta = 67.392(O) - 40.702(C) - \Delta H$$

式中: (O)、(C) — 每 10 克该物质中含 O、C 的克原子数。

ΔH — 在标准状态下, 10 克该物质的生成热, (以千卡计)

按定义, 爆热是热量定容下的热效应, 而火箭推进剂是在定压下燃烧的, 故应将定容爆热 (Q_v) 换算成定压爆热 (Q_p), 方法如下:

$$Q_p = Q_v + nRT$$

式中: n 为气体产物的克分子总数;

R 为气体常数 (0.002 千卡/度·克分子)

T 为气体冷却后的基准温度。

2. 爆温:

爆温, 更精确地说是爆发反应生成物的最高温度, 其计算方法和步骤是: 根据爆热值 (Q_p), 先假设一组与爆热值相对应的爆温, 用近似法所得反应产物的克分子数分别乘以该产物在此爆温下的克分子内焓值, 所得乘积相加, 得到一组与假定爆温相对应的总焓, 然后与爆热值 (Q_p) 相比较, 取最接近的一对高于和低于该爆热值的总焓值, 用内插法求出爆温。

此法系假设反应在绝热条件下进行, 根据能量守恒定律, 处于化学平衡时的反应产物的总焓 (H') 应等于最初推进剂的总焓 (H_0), 而在定压下, $H_0 = Q_p$, 故在 $H' = H_0 = Q_p$ 时的温度即为推进剂定压爆温。

3. 比容:

根据计算所得爆温, 从文献中查出相应的水煤气平衡常数 (K_1), 用一公斤推进剂的实验式中的 C、H、N、O 的克原子数, 按下列公式计算出气相产物的克分子数:

$$n_{\text{CO}_2} = -A + \sqrt{A^2 + \frac{a(c-a)}{k_1-1}}$$

$$\text{式中: } A = \frac{k_1(a + \frac{1}{2}b - c) + c}{2(k_1 - 1)}$$

$$n_{CO} = a - n_{CO_2}$$

$$n_{H_2O} = c - a - n_{CO_2}$$

$$n_{H_2} = \frac{1}{2}b - n_{H_2O}$$

$$n_{N_2} = \frac{1}{2}d$$

推进剂的比容为:

$$W'_I = (n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{N_2}) \times 22.41 \text{ (升/公斤)}$$

若推进剂组份中含有氯元素, 则产物中HCl气体的克分子量也应计入。

比容的经验算法与焓热计算的方法相似, 称比容系数法, 公式如下:

$$W'_I = \sum_{i=1}^k n_i w_i = n_1 w_1 + n_2 w_2 + \dots + n_k w_k$$

式中: $n_1, n_2, \dots, n_k$ 为推进剂各组份的重量百分含量;

$w_1, w_2, \dots, w_k$ 为推进剂各组份的比容系数;

比容系数的实测值可从有关文献中查出, 无实测值者可按下式计算:

$$w_i = \frac{22.41(a + \frac{b}{2} + \frac{d}{2})}{M} \times 10$$

式中: a, b, d 分别为一公斤某组份中C、H、N等元素的原子数, M 为组份的分子量。

推进剂中各组份所含之水, 在火箭发动机工作条件下, 都变成水蒸汽并作膨胀功, 故应计入比容内:

$$w_I = w'_I(1 - 0.01x) + 12.45x$$

式中: w'_I — 干燥推进剂的比容;

x — 推进剂中水份含量 (%)

12.45 — 标准状况下, 10克水蒸汽所占有的体积 (升)

4. 比冲与火药力:

比冲 (I_{sp}) 与火药力 (f) 是推进剂作功能力的不同表达方式, 前者用于火箭, 后者用火炮。

当火箭发动机的基本结构参数尚未确定时, 比冲可近似地按下列经验公式计算:

$$I_{sp} = 27.4 \times Q_0^{0.81} \text{ (秒)}$$

Q_0 变化不大时, 在相同的发动机工作条件下, Q_0 每变化10千卡/公斤, I_{sp} 约变化1~1.2秒。

火药力又称比能量, 计算公式是:

$$f = nRT, \text{ 公斤} \cdot \text{米/公斤 (定容下)}$$

$$f_0 = nRT_p = \frac{f}{k} \text{ 公斤} \cdot \text{米} / \text{公斤 (定压下)}$$

$$\bar{k} = \frac{T_r}{T_p} \text{ (燃烧温度比)}$$

五、PVC推进剂基本组份间比例极限值的探讨

1. 关于溶剂比: 从表面现象可知, 聚合物与增塑剂组成的凝聚系统的玻璃化转变温度随增塑剂浓度 (或含量) 的减少而上升, 即玻璃化转变温度 (T_g) 是增塑剂含量的函数, 增塑剂含量低时, 通常出现的被称之为“抗增塑性”的硬化现象即是玻璃化转变温度升高的表现。所以, 如果要求凝聚系统处于粘弹区 (亦称弹塑态), 则增塑剂的含量不能太低。但是, 随着增塑剂含量的增加, 增塑剂的化学位也增加, 只要增塑的聚合物所接触的固体或液体材料与增塑剂能够相容, 这种化学位的变化, 就会导致增塑剂的迁移 (从增塑的聚合物内部向表面移动或向周围的固体材料移动) 和抽取 (向周围的液体材料移动)。这就是在复合材料和食品包装上常见的所谓“渗析”现象的原因。渗析现象的机理, 可以理解为增塑剂克分子吸引参数 (F) 的“过剩”。克分子吸引参数定义为聚合物和增塑剂的内聚能 (E_{00}) 和克分子体积 (v) 乘积的平方根, 单位是 $\text{J}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{cm}^{-\frac{3}{2}} /$

mol 。所谓“过剩”就是增塑剂的 F 大于聚合物的 F , 即 $F_p > F_r$ 。因凝聚系统的克分子吸引参数 (ΔF_{sp}) 与增塑剂含量 (以克分子数 N 表示) 有近似线性关系, 即 $\Delta F_{sp} = N_p F_p - N_r F_r$, 故当 $\Delta F_{sp} < 0$ 时 (F_r 过剩), 增塑剂即有渗析的可能性; 而 $\Delta F_{sp} > 0$ 时 (F_p 不足), 增塑剂无渗析的可能性, 若 $\Delta F_{sp} = 0$, 则说明增塑剂含量恰到好处, 此时的 N_p/N_r (溶剂比) 正是我们所要寻求的极限值。

通过以上分析, 我们找到了估计抗增塑性和抗迁移性的两个参量——玻璃化转变温度 (T_g) 和克分子吸引参数 (ΔF_{sp})。PVC推进剂中DBP与PVC的合理配比应以 T_g 和 ΔF_{sp} 两个参量的协调为条件。下面列出两组计算数据可以看出DBP含量的变化对推进剂的 T_g 和 ΔF_{sp} 的影响:

(1) 改变溶剂比对 T_g 的影响:

$\frac{\text{DBP}}{\text{PVC}}$	$\frac{16}{9}$	$\frac{15}{10}$	$\frac{14}{11}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{12.5}{12.5}$	$\frac{12}{13}$	$\frac{11}{14}$	$\frac{10}{15}$	$\frac{9.8}{15.2}$	$\frac{9}{16}$
$T_{gsP}^{\circ} \text{K}$	222	231	238	247	251	255	262	275	273	280
$t^{\circ} \text{C}$	-51	-42	-35	-26	-22	-18	-11	-2	0	+7

(2) 改变溶剂比对 ΔF_{sp} 的影响:

$\frac{\text{DBP}}{\text{PVC}}$	$\frac{16}{9}$	$\frac{15}{10}$	$\frac{14}{11}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{12.5}{12.5}$	$\frac{12}{13}$	$\frac{11}{14}$	$\frac{10.65}{14.35}$	$\frac{10}{15}$	$\frac{9}{16}$
ΔF_{sp}	-844	-673	-481	-331	-253	-173	-52	0	+117	+193

注: (1) DBP + PVC = 25 % (重量计)

(2) $T_{g,p}$ 按下列公式计算:

$$T_{g,p} = \frac{T_{g,p} + (kT_{g,p} - T_{g,p})\phi_S}{1 + (k-1)\phi_P} \cdot 0K,$$

式中: $T_{g,p}$ 、 $T_{g,p}$ —PVC、DBP的 T_g ; ϕ_P 、 ϕ_S —PVC、DBP的体积分数; 当 $K=1$ 时, 公式简化为:

$$T_{g,p} = \phi_P T_{g,p} + \phi_S T_{g,p}.$$

(3) $\Delta F_{g,p}$ 的计算公式为:

$$\Delta F_{g,p} = N_P F_P - N_S F_S \left(J^{\frac{1}{2}} \cdot cm^{-\frac{3}{2}} / mol \right)$$

式中: N_P 、 N_S 分别为PVC与DBP的克分子数; F_P 、 F_S 分别为PVC与DBP的克分子吸引参数。

综合分析两表数据可以看出: PVC—DBP凝聚系统的抗增塑性和抗迁移性是互相矛盾的。要使凝聚系统保持弹塑态, $T_{g,p}$ 应该越低越好, 但 $T_{g,p}$ 越低的凝聚系统的 $\Delta F_{g,p}$ 越负, 即抗迁移性越差, 如何协调好这一矛盾呢? 从两表中得到一个启示: $\Delta F_{g,p}=0$ 时凝聚系统的组成与 $T_{g,p}=0$ 时的组成很接近, 调整配比使两点重合, 此时, DBP/PVC = 10.2/14.8, 其 $T_{g,p}=270^\circ K (-3^\circ C)$, $\Delta F_{g,p}=+55$, 此点可认为是上限极限值, 超过这一点以上各点, 玻璃化转变温度都在 $0^\circ C$ 以上, 凝聚系统的机械强度都是不好的。在这一点以下的各点, 虽然机械强度是好的, 但有DBP渗析的可能性。DBP含量越大,

渗析的可能性越大, 当DBP/PVC=16/9时, $\Delta F_{g,p}$ 达到 $-844 J^{\frac{1}{2}} \cdot cm^{-\frac{3}{2}} / mol$, 接近

PVC本身的 F 值($881 J^{\frac{1}{2}} \cdot cm^{-\frac{3}{2}} / mol$), 这一点可以为下限极限值。以上分析是对PVC—DBP塑溶胶的独立系统而言, 如果系统中加入固体组份, 情况会有所变化。但其基本规律是不变的。

从宏观结构来看, 推进剂的机械强度不仅受溶剂的影响, 而且还与塑胶比及固体组份的微观结构有关, 为了使推进剂在使用温度范围内保持弹塑态, 溶剂比和塑胶比都不能太小, 实用的配比, 溶剂比一般取1或略大于1, 塑胶比取0.2~0.3。

2. 关于燃料比: PVC推进剂的燃料由有机燃料(PVC+DBP)和无机燃料(Al粉)构成。氧化剂与有机燃料的反应产物决定比容的大小, 氧化剂与无机燃料的反应热决定爆温的高低, 两个反应的热力学效应与发动机结构参数的结合决定推进剂能量的大小。下面从氧化剂与两种燃料的不同组合的热力学特性参数计算中, 寻求燃料比的极限值。

(1) 粘合剂(BDA)中PVC与DBP取等量, 无机燃料(Al粉)含量不变(10%), 调整粘合剂与氧化剂的比例, 计算推进剂的热力学特性参数:

BDA A.P.C	10 80	13 77	16 71	19 71	22 68	25 65	28 62
Q_P	904	842	742	645	548	451	365
T_P	2700	2497	2341	1955	1649	1589	1263
W_I	557	590	592	665	702	741	776
I_{sP}	326	221.2	212.6	193.3	193.3	182	168.8
f_u	56917	55772	52460	49172	43797	44571	37099

(2) 粘合剂中PVC与DBP取等量, 粘合剂含量不变(20%), 调整Al粉与氧化剂的比例, 计算推进剂的热力学特性参数:

Al A.P.C	0 80	3 77	6 74	9 71	12 68	15 65	18 62
Q_P	907	847	590	587	578	743	821
T_P	2634	2540	1660	1771	2112	2569	3010
W_I	819	798	710	682	668	653	639
I_{sP}	226.2	221.5	198.1	197.7	196.7	206.2	214.7
f_u	81658	76687	44599	45695	53346	63503	72776

从两组数据可以看出: 当无机燃料含量不变时, 有机燃料的增加, 对能量的影响是负效应, 只对比容的增加有利; 而当有机燃料的含量不变时, 无机燃料的增加, 对能量的影响, 开始是负效应, 当达到10%以上后, 转化为正效应, 但对比容的增加不利, 两组数据的逼近点的燃料比是 $29/71=0.41$, 这一点可认为是燃料比的上限极值, 此时的塑胶比是 $20/80=0.25$, 液剂比是 $10/10=1$, 正好在保证推进剂机械强度的要求范围内。大于此点的配比是不可取的。

六、改善PVC推进剂机械强度的途径

PVC推进剂是含高固体组份的塑态混合物, 其机械强度较之纯粉体混合物的黑火药推进剂要好, 但比均质推进剂差, 为了改善PVC推进剂的机械强度, 应从配方和工艺两方面采取必要的措施, 如:

1. 适当减少固体组份的总含量, 适当增加粘合剂的含量, 即寻求一个能够兼顾能量和强度的塑胶比;

2. 适当提高粘合剂中树脂材料PVC的聚合度, 必要时可添加交联剂, 使树脂的线性大分子单体之间产生一定的交联作用, 从而使粘合剂部份形成网状结构;

3. 适当增加增塑剂的含量, 适当减少树脂的含量, 即寻求一个能够兼顾强度和工艺的溶剂比(因为随着溶剂比的增加, 虽然强度有所改善, 但固化时间要延长);

4. 尽量减小固体组份的粒径, 并选择适宜的固体粒子的几何形状 (如Al粉等片状结构比球形结构对强度有利);

5. 改善PVC推进剂物理结构的一致性和致密性, 达到宏观上均一和微观上均匀 (使固体组份高度分散在粘合剂之中)。

等等……

七、小结

一个合理可行的推进剂配方, 必须是强度可靠, 能量恰当, 成本低廉, 工艺可行的配方, 寻找一个能够兼顾能量、强度、成本和工艺的方案是配方设计必须解决的问题。到目前为止, 作者还没有找到能够综合四项指标的配方设计方法的参考文献, 故只能用单项分析法作一些粗浅的分析, 其可靠度如何, 有待通过实验工作来验证。

最后, 需要说明一点PVC-DBP凝聚系统克分子吸引参数的计算公式系作者根据克分子吸引参数的定义和可加性原理, 并假定凝聚系统的克分子吸引参数与增塑剂含量之间有近似线性关系的基础上推导出来的, 其正确性如何, 亦有待实验来检验。

参考文献

1. 《国外固体推进剂的发展概况》(内部资料) 原五机部二一〇研究所编。
2. 《国外固体火箭推进剂的发展简况》(国外科技资料(化工类47)原中国人民解放军后字四二〇部队编。
3. 《聚丁二烯推进剂译文集》(国外科技资料化工类59) 原五机部二一〇研究所编。
4. 《火药学》A. F. 高斯特著 钟以文译 高等教育出版社1955年第一版。
5. 《火箭推进剂》[美] F. A. 华伦著 郑吕纬译 国防工业出版社1963年版。
6. 《双基发射药》(火炸药丛书) 吴兴安等编 国防工业出版社1974年版。
7. 《火药装药设计》[苏] N. B 吉素宁 B. Ф. 西洛金斯基 Л. С. 斯达洛杜勃采夫合著 吴德俊译 华东工程学院1972年版。
8. 《聚合物的性质》[荷] D. W. 范克雷维伦著 科学出版社1987年版
9. 《化学用表》顾庆超等编 江苏科学技术出版社 1979年南京版
10. 《爆破器材》1982年第2~3期