

固体火箭发动机衬层技术进展

冯 霆 戴耀松

(航空航天部31所)

摘 要: 文中对固体火箭发动机衬层技术的研究现状和进展作了综述。指出提高粘接性能是衬层技术研究的重点, 衬层的多功能化是今后的发展方向。

主题词: 固体火箭发动机, 推进剂包覆, 火箭发动机衬层, 发射药烧蚀性能

THE ADVANCE OF LINER TECHNIQUE IN SOLID ROCKET ENGINE

Feng Ting Tai Yawsong

(The 31st Research Institute)

Abstract: This paper summarizes the latest advance of liner techniques. In order to meet the needs of design and application in the engine, and to prevent from poor bonding, the liner compositions and techniques that can improve the adhesive performance must be investigated. Two methods are introduced in this paper. One is chemical. The adhesion strength of adhesive between propellant and case or insulator can be greatly increased by means of the liner containing dimer isocyanate or terminal blocking agent. Another is mechanical.

On the basis of high adhesive properties of the liner layer, the advance in research of liners with special functions for rocket engine will also be made. The ideal liner will have good adhesive properties, as well as insulating functions, no smocking, shielding etc. The multifunction liner in the solid rocket engine will be developed in the future.

Keywords: Solid rocket engine, Propellant warp, Rocket engine lining, Ablation property of propellant

1 引言

衬层是使药柱能牢固地粘接到绝热层或发动机壳体上的一层粘弹性物质。主要功能是粘接和缓冲应力,兼有隔热和限燃的作用。尽管在早期的火箭发动机研制生产中对衬层考虑得不多,但随着固体火箭发动机技术的进步,对衬层性能的要求愈来愈高,研究人员对衬层的研究也愈来愈重视。衬层技术向着提高粘接性能 and 多功能化的方向发展。为简化发动机的制造工艺,要求衬层具有绝热、耐烧蚀的性能,使绝热层-衬层一体化;为增加导弹的隐蔽性,在要求推进剂无烟的同时,需研究衬层的无烟化;为阻止推进剂中组份向外迁移而降低粘接性能,屏蔽衬层的研制也格外受到人们的重视。

为满足粘接性能的要求,衬层材料随推进剂粘合剂的发展而改变。对当前广泛使用的丁羟推进剂,大多采用丁羟粘合剂衬层。增塑剂、填料能影响衬层的粘接性能和降低成本,并可为衬层增加许多特殊功能。

国外在大型固体发动机和小型战术发动机研制中,均对衬层做了相应的一系列研究试验,并且做了许多基础工作,取得了一些进展。在今后的固体火箭发动机研制中,衬层技术仍将迅速发展。

2 推进剂/衬层/绝热层的粘接技术

2.1 衬层材料的选择

在选择衬层材料时,首先要考虑的是衬层与推进剂之间形成化学键,增加衬层/推进剂的粘接强度。因此一般选用与推进剂相同的粘合剂和固化系统。Byrd^[1]认为:选用相同的粘合剂还能使推进剂和衬层之间的浸润接触角最小,保证高粘稠、高固体含量的推进剂润湿衬层。除此之外,衬层同绝热层的粘接性能,也应做为选材的依据。

2.2 衬层/绝热层的粘接技术

对固体火箭发动机粘接系统来说,衬层/绝热层的良好粘接很重要。由于衬层与绝热层材料之间的相容问题和绝热层组份对衬层性能的影响,使这个界面非常容易出故障。为此需针对所选用的绝热层、推进剂材料,选择衬层的材料、组份和与绝热层的粘接工艺。

衬层/绝热层的粘接工艺技术本身比较简单。一般是绝热层表面处理后,涂衬层粘接剂。但是绝热层表面要经过打磨、清洗、化学处理等道工序,既费时,又费力,并且还会有再污染的可能。Skidmore等^[2]提出了一个办法:a.用多异氰酸酯化合物溶液处理绝热层表面;b.烘干表面除去溶剂;c.在干燥的表面上涂未固化的丁腈橡胶粘接剂;d.推进剂浇铸前固化衬层。适合这种方法的绝热层材料有:丁苯橡胶、聚丁二烯、聚(2,3-二甲基丁二烯)等。用这种方法粘接丁腈推进剂有比较好的效果。

随着固体火箭发动机技术的发展,除要求绝热材料具有良好的加工性外,还要求进一步提高耐烧蚀、抗老化性能,降低密度,以提高发动机的质量比和可靠性。当前绝热材料已由丁苯橡胶、丁腈橡胶过渡到三元乙丙橡胶。大型发动机发展了弹性树脂基体/凯夫拉49纤维缠绕的绝热层;战术导弹发动机对衬层的粘接性能指标已在进一步提高。因而,以推进剂粘合剂为基体的衬层,常常暴露出同绝热层粘接性能差的缺点,满足不了发动机设计技术发展

的需要。为解决这个问题，目前一般都采用涂底胶法。前面提到的绝热层上涂多异氰酸酯溶液也可叫做底胶。另外用有活泼基团的氮丙啶化合物做底胶，也可改进丁羧衬层与绝热层的粘接性能^[3]。美国 Lord 公司生产的 Chemlok 橡胶-橡胶粘接剂非常适用于绝热层的底胶，尤其是对丁羟衬层效果更好^[1]。此外，针对绝热层的材料性能，改性衬层基料，也是提高粘接性能的有效途径。

2.3 推进剂/衬层粘接技术

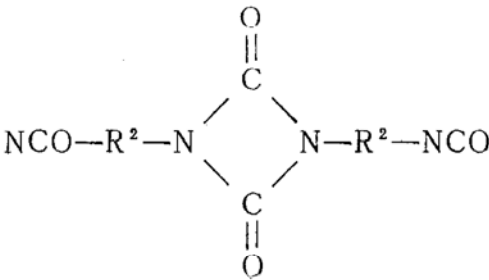
在推进剂/衬层粘接时，邻近界面的推进剂强度下降，形成一弱强度层。这是因为推进剂中含有大量的增塑剂，使聚合物结构松动，增加了推进剂固化过程中组份迁移的倾向。这些组份的迁移，尤其是固化剂的迁移打破了界面处粘接剂体系化学反应平衡，导致推进剂界面弱强度层的形成，有时界面材料变得相当软和粘，从而降低了推进剂/衬层的粘接强度。为此人们采取了一系列方法来解决这个问题：a. 衬层半固化状态，浇铸推进剂药浆。这是目前国内普遍使用的一种方法。这种方法受到推进剂浇铸时间的限制，环境条件的影响，不易控制。而且实验证明，这并未消除推进剂的弱强度层。b. 对丁羟衬层，在固化好的衬层表面涂刷一层 TDI 氯仿溶液^[4]；对丁羧衬层，在固化好的衬层表面涂刷一层端溴酚醛树脂己烷溶液^[6]。这种方法施工工艺差，环境条件恶劣，粘接质量也难以保障。c. 在丁羟衬层粘接剂配方中加入超过化学计量的固化剂^[1、4]。Wrightson^[4]比较了以上三种方法后，认为它们都有缺点，不能解决弱强度层的问题。同时指出了用异氰酸酯二聚体做为丁羟衬层配方中超化学计量部份的固化剂。衬层中丁羟羟基等当量地与 TDI 反应，衬层固化。二聚体反应速度很慢，在衬层固化完后仍有大量二聚体未参与反应，它将缓慢地与邻近推进剂中的粘接剂反应，在衬层与推进剂之间产生化学交联键，增加了粘接强度，如表 1。

表 1 不同衬层/推进剂的粘接强度

衬 层	推 进 剂	粘接强度 (MPa)	断裂方式	表 面 状 态
Ex6A	Ex8	0.12	CP1	粘
Ex6B	Ex7	1.0	CP	干
Ex6B	Ex8	0.92	CP	干
Ex6C	Ex7	0.39	CP1	粘
Ex6C	Ex8	0.6	ALM	软、粘

表 中 Ex6A——基础配方，Ex6B——基础配方+TDI二聚体，Ex6C——基础配方+超化学计量 TDI，
CP——推进剂内聚破坏，CP1——推进剂表面破坏，ALM——衬层/壳体粘接破坏。

异氰酸酯二聚体的结构如下：



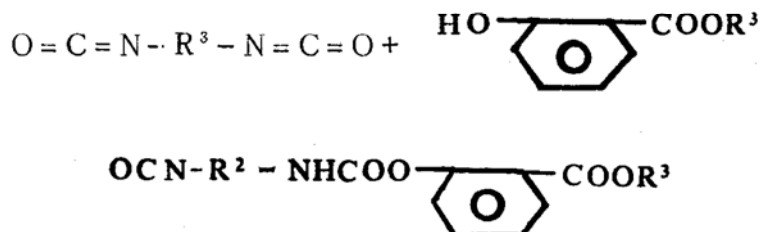
采用异氰酸酯二聚体, 可使衬层固化后再浇注推进剂, 从而不受“半固化”时间的限制。

用异氰酸酯封端办法也是改善衬层粘接性能和工艺性能的主要措施。Graham^[7]提出, 用具有下列结构的水杨酸酯

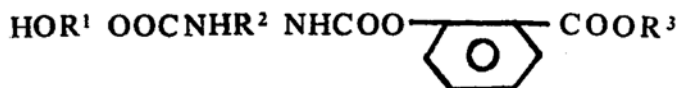


做为封端剂。封端剂与异氰酸酯的反

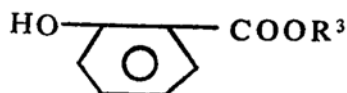
应为:



生成的化合物与端羟基化合物 $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$ 反应, 生成如下结构:



它在室温下聚合速度非常慢, 但在 60°C 时它很容易打开生成 $\text{HOR}^1\text{OCNHR}^2\text{N}=\text{C}=\text{O}$, 与端羟基化合物再发生聚合反应、固化。残留下的



可做为增塑

剂。

在衬层施工时, 加有水杨酸酯化合物的衬层粘合剂涂在发动机壳体的内表面, 在推进剂浇铸前, 预热壳体及衬层, 打开衬层中的封端, 预固化成粘状物, 浇铸推进剂, 共同固化推进剂和衬层。

Graham 认为这种方法的优点为: (1) 消除了衬层的预固化时间, 提高了效率。(2) 协调了衬层和推进剂的固化速度, 促进了推进剂与衬层界面的交联。(3) 阻止了衬层在预固化后和推进剂浇铸前的进一步固化。在封端打开之前, 室温下可保持衬层 480h, 再浇铸推进剂药浆。

在用化学方法解决推进剂/衬层粘接问题的同时, 一些研究工作者另辟蹊径, 采用机械方法取得了令人满意的结果。

Schaffling^[8]指出, 在衬层固化之前, 使固体填料颗粒以“半埋半露”的形式分布在与推进剂接触的衬层表面上, 再使衬层完全固化或半固化, 浇铸推进剂。这样不仅增加了推进剂与衬层的接触面积, 而且在推进剂/衬层界面形成“填料增强区”。

对双基推进剂, 适合做填料颗粒的材料有硝化纤维素等。颗粒大小在 $0.03\sim 0.5\text{mm}$ 之间。施工时可用手工抛撒、机械喷撒和其它办法。

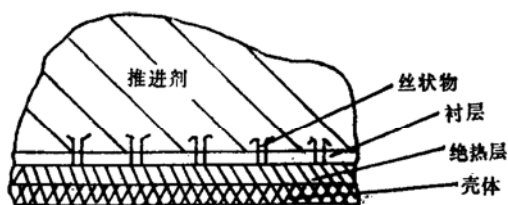


图1 丝状物衬层结构示意图

Byrd^[9]指出,衬层在固化前埋设丝状物,衬层固化后丝状物一端与衬层结合在一起,另一端露在衬层外面,与后来浇铸的推进剂药浆紧密地结合在一起,形成一整体,大大地提高了推进剂与衬层的粘接强度,如图1。

3 粘接-绝热一体化衬层

复合材料壳体在固体火箭发动机上应用日益广泛,使衬层-绝热层一体化成为可能,简化了发动机燃烧室的制造工艺。未固化的衬层粘接剂涂在推进剂药柱上,固化后再缠绕壳体材料。这样的衬层具有如下特性:能使壳体绝热;具有足够高的强度防止药柱裂纹;吸收壳体壁处的应力;衬层对推进剂和壳体有足够高的粘接强度;有比较高的硬度支撑壳体缠绕时的纤维张力。其中,衬层的绝热作用和与壳体的粘接强度是两个关键技术指标。

一般的耐烧蚀衬层,配方中加入对环境污染较大的石棉填料。Gerrish^[10]提出,在配方中加入短切 Novoloid 纤维。这种纤维阻燃,烧蚀后形成碳化纤维毡,进一步阻止高温燃气接触发动机壳体。

Yezzi 和 Moore^[11]研究了 Kevlar/EPDM 橡胶绝热层,它有良好的耐烧蚀性能,并且和 HTPB、CTPB 和 HTPB/HMX 等推进剂具有很好的粘接性能。在 25℃ 时,与 HTPB 推进剂粘接强度为 0.70MPa,剥离强度 0.35MPa。在 71℃ 下加速老化 2 个月粘接强度没有损失。

对衬层/壳体粘接问题,Byrd^[12]认为,在丁羟聚氨酯粘接剂中加入氮丙啶化合物,能提高衬层/壳体之间的粘接强度,如表 2。

表 2 衬层与不同物粘接时剥离强度

被 粘 物	剥离强度(25℃)(N/cm)	
	加 氮 丙 啶	无氮丙啶
钢	62.4	10.5~15.8
石棉填充聚异戊二烯	28.2	
丁羟推进剂	80.7	

4 特种衬层

4.1 屏蔽衬层

由于推进剂中燃速催化剂的迁移作用,使得推进剂的性能降低,推进剂/衬层的粘接强度下降。在高燃速推进剂中这种现象尤为严重,对衬层的影响更大。尽管人们在选择燃速催化剂时做了各种各样的努力,但并不能根本解决燃速催化剂的迁移现象。因此如何阻止燃速催化剂向衬层中迁移,是一个急待解决的问题。Sayles^[13]在衬层配方中加入铝箔片,当衬层涂覆到发动机壳体或绝热层的表面时,铝箔在固化过程中浮到衬层的表面,形成亚表面屏蔽层。它能明显降低衬层的渗透性,阻止增塑剂和碳硼烷超高燃速催化剂的迁移。

4.2 可检测衬层

由于推进剂/衬层/绝热层粘接的重要性,研究人员通过各种无损检验措施来检查它们

之间是否脱粘。X-射线检验是最常用的一种办法。其原理是：用 X-射线穿透发动机燃烧室，由于绝热层、衬层、推进剂的密度不同，对 X-射线有不同的吸收，通过对反射信号的分析，判断是否有脱粘。

计算机成像系统能使 X-射线更精确、真实地反映推进剂/衬层/绝热层的粘接情况。但是由于最新的绝热层不使用石棉填充，其密度与衬层和推进剂极为相近。因此，即使用 X-射线来检测推进剂/衬层绝热层界面，也遇到了很大困难。

为增强 X-射线的界面检测能力，Felix^[14] 在衬层配方中加入射线屏蔽材料，1~10% 的重金属钨粉，增大衬层与推进剂和绝热层的密度差，推进剂/衬层/绝热层之间的脱粘就容易用 X-射线检测。其它重金属如铅也可做为射线屏蔽材料。

4.3 无烟衬层

为了减少导弹武器的干扰，保证优先攻击和保持突防能力，近年来隐身技术发展迅速。为此，少烟、无烟固体推进剂的研究非常活跃，已成为固体推进剂发展的主要方向之一。与无烟推进剂相匹配，绝热层、衬层的低烟、少烟化也极为重要。

衬层无烟化的条件之一是选用无烟、少烟的基体材料。Edward^[15] 指出，衬层熔融过程中氧的不平衡是产生烟雾的主要原因，因而粘合剂中芳香族类化合物含量高或支链较多，产生的烟雾量就大。粘合剂对烟雾产生的影响如表 3 所示。结果表明，脂肪族化合物是理想的无烟衬层粘合剂。

表 3 粘合剂对烟雾的影响

冷却剂用量 W %	粘合剂用量 W %					芳香当量		烟雾
	PE	PU (A)	PU (B)	PU (C)	WM	DPA	DA	
60	40						11	15
45		53.5				1.5	11	13.5
45		55.0					11	10.5
60		40.0					11	7.0
60		28.0			12.0		7.8	6.0
60			40				4.3	6.0
60				40			0	4.3

表中烟雾栏下数据单位为 d_s ，是衬层燃烧时光强减弱的程度。

DPA——二苯胺，DA——4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺)，PU(A)、PU(B)——部分脂肪族聚氨酯粘合剂，PU(C)——纯脂肪族聚氨酯，PE——不饱和聚酯软泡沫。

少烟、无烟衬层配方研究的一个关键是选择适当的消烟添加剂。衬层中除加入高熔点，稳定的无机物做为无烟惰性填料外，尚需加入能消除烟雾的填料。这类填料有：氢氧化铝、金属硼酸盐、碳酸盐、磷酸盐、草酸铵、硝基胍、甲脒亚磺酸、四溴邻苯二甲酸酐等等。消烟填料的特点是在高温下吸热分解，从而降低了周围的温度，使衬层熔融过程减少，同时能产生水而中断熔融过程，达到消烟的目的。氢氧化铝是一种常见的消烟冷却剂，它在衬层熔融中能大量吸热并产生水；草酸铵、硝基胍热分解时大生吸热，从而抑制衬层的熔融、燃烧；甲脒亚磺酸热解产生水和氮气，可迅速终止衬层的熔融过程；四溴化物热解分离出溴自由基，可俘获自助于氧化过程的离子，从而中止燃烧过程。

5 总 结

衬层技术研究的重点在推进剂/衬层/绝热层的粘接。根据发动机设计技术的发展,研制不同的衬层配方和粘接工艺,提高衬层性能,发展具有特殊功能的衬层是衬层技术的发展方向。

此外,衬层在具有高性能、多功能的基础上,将向综合性方面发展。理想的衬层应该是粘接性能好,同时又具有绝热、无烟、屏蔽等功能。改善衬层的工艺性能也将是人们研究的热门课题。

在固体发动机研制中,衬层的研究工作还较肤浅,功能化衬层和提高衬层粘接性的研究均有待深入,尤其应重视发动机衬层弱粘接层问题的解决。随着衬层在发动机研制中的作用越来越突出,衬层的研究也应受到高度重视。

参 考 文 献

- [1] Byrd J D and Walters P B. Case Bonding Consideration for Large Rocket Motors. AIAA 76-638
- [2] Skidmore Paul H, et al. Case Bonding System for Cast Composite Propellants. U. S. P. 3813308
- [3] Henry C Dehm. Method for Bonding Solid Propellants to Rocket Motor Casing. U. S. P. 3716604
- [4] Wrightson J M. Dimer Isocyanate Liner Compositions. U. S. P. 4338281
- [5] George F Sieg, et al. Method for Bonding a Rocket Motor Liner to a Solid Rocket Propellant Grain. U. S. P. 3904715
- [6] Hara T V, et al. 84 in Propellant Cartridges and Griens. Vol.1—Technical Discussion. AD/A052774
- [7] Graham H. Process for Forming a Liner and Cast Propellant Charge in a Rocket Motor Casing. U. S. P. 4803019
- [8] Shaffling Otto G. Process for Preparing a Rocket Motor. U. S. P. 4131051
- [9] Byrd J D and Field L. Method of Case Bonding propellant. U. S. P. 4337218
- [10] Gerrish H W, et al. Ablative Liner. U. S. P. 4458595
- [11] Yezzi A and Moore B. Characterization of Kevlar/EPDM Rubbers for Use as Rocket Motor Case Insulators. AIAA-86-1489
- [12] Byrd J D and Hightower J O. Adhesive Liner for Case Bonding Solid Propellant. U. S. P. 4429634
- [13] Sayles D C. Liner-Barrier for Ultrahigh Burning Rate Propellants. U. S. P. 4304185
- [14] Felix B R and Slosarik S E. Liner for a Solid Propellant Rocket Motor. U. S. P. 4821511
- [15] Daume E. Method for the Production of an Inhibitor Coating for a Solid Rocket Propellant Charge. U. S. P. 4021514