

UDMH/NTO 双组元凝胶推进剂的制备及性能研究

符全军, 杜宗罡, 兰海平, 鱼升堂, 杨超
(西安航天动力试验技术研究所, 陕西 西安 710100)

摘要: 对 UDMH/NTO (偏二甲肼/四氧化二氮) 双组元推进剂凝胶剂进行筛选的基础上, 分别制备了 UDMH 与 NTO 凝胶推进剂, 利用 Brookfield 流变仪研究了其流变性能; 在进行了初步发动机试验后发现, 氧化剂凝胶的无机凝胶剂颗粒会堵塞管路而使试验不能正常进行。通过对氧化剂凝胶的改进, 重新建立了氧化剂凝胶体系并研究了其流变性能。发动机试验表明: 新的 UDMH/NTO 双组元凝胶体系能够满足发动机设计对凝胶推进剂的要求。

关键词: UDMH/NTO; 凝胶推进剂; 流变性能

中图分类号: V513

文献标识码: A

文章编号: (2006)01-0048-06

Preparation and properties research of UDMH/NTO gel propellant

Fu Qianjun, Du Zonggang, Lan Haiping, Yu Shengtang, Yang Chao
(Xi'an Aerospace Propulsion Test Technique Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The gellant of UDMH/NTO bipropellant was selected. UDMH and NTO gel was prepared and its rheologic property was studied with Brookfield rheometer. At the time of primary rocket motor test, we found that rocket motor test could not normally go on because of inorganic granule of oxidant gel. By ameliorating oxidant gel, we rebuild oxidant gel system and further studied its rheologic property. Rocket motor test shows that the new UDMH/NTO bipropellant can satisfy the requirement of gel propellant of rocket motor design.

Key words: unsymmetrical dimethyl hydrazine(UDMH)/nitrogen tetroxide(NTO); gel propellant; rheologic property

收稿日期: 2005-08-10; 修回日期: 2005-09-02。

作者简介: 符全军 (1965—), 男, 博士生导师, 研究领域为液体推进剂。

1 引言

凝胶推进剂始于上世纪 40 年代美国开展的“添加固相颗粒的液体燃料”概念研究，一般指在液体推进剂中添加胶凝剂而形成的稳定胶状物。凝胶推进剂具有诸多优点：既可以像固体推进剂一样不易泄漏、易贮存和运输，实现预包装；又具有压力触变/剪切变稀性能，可以像液体推进剂一样，燃烧速率可以随机控制、发动机可以实现多次启动。凝胶推进剂显现出来的高安全性、可长期贮存等优点，提供了改善运载火箭、导弹使用性能的良好途径，其研制工作受到各航天大国的重视。

本文选用常用的双组元液体推进剂 UDMH/NTO，对其凝胶的制备以及凝胶后流变性能进行了有益的探索。

2 实验部分

2.1 实验试剂

实验中使用化学药品均为市售试剂（胶凝剂均用代号标示）。推进剂 UDMH，99.3%；推进剂 NTO，99.5%。

2.2 仪器及系统

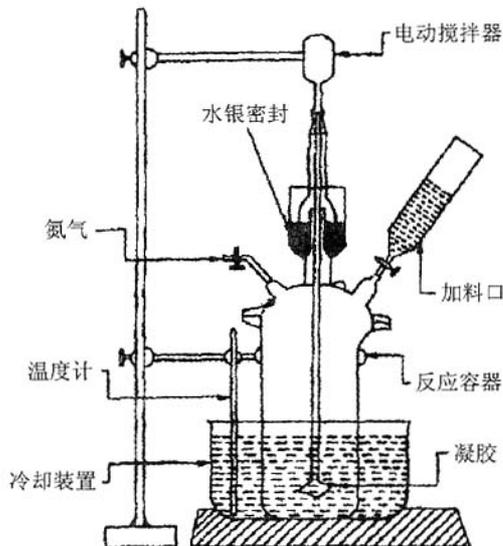


图 1 凝胶的制备实验装置图

Fig.1 Experiment device of the gel preparation

流变性能的测试：Brookfield R/S2000 流变仪，测试温度 20℃。

凝胶推进剂的制备装置见图 1。

2.3 凝胶制备实验

凝胶制备是一种物理过程，伴随有三维网络结构形成，还涉及到胶凝剂粒子在液体燃料或氧化剂中的分散和（或）溶胀。UDMH 和 NTO 是一种易挥发的毒性物质，因此凝胶制备实验必须在一个密封的具有高速搅拌和冷却装置的反应容器中进行，实验时保持在较低的温度。

UDMH 加入至容器中然后冷却至 10~20℃，其后 10min 内边剧烈搅拌边缓慢添加胶凝剂，之后再持续搅拌回流 30~90min，得到 UDMH 凝胶推进剂。

NTO 加入至容器中然后冷却至 0℃ 以下，其后 10min 内边剧烈搅拌边缓慢添加胶凝剂，再持续回流搅拌 30~90min，得到 NTO 凝胶推进剂。

3 结果与分析

3.1 UDMH 凝胶

3.1.1 UDMH 胶凝剂的筛选

胶凝剂选择遵循以下原则：有较大的热值，凝胶能力强；不与燃料发生反应，在燃料中有良好的分散性；为保证比冲，胶凝剂的用量将控制在 0~8%；有较明显的剪切应力屈服点；凝胶后流变学特征符合发动机试验要求。

实验中选用 XH、H1、H2、H3、HE1、HE2、B 等数种有机胶凝剂及配比，初步开展了一系列实验。从实验情况看，目前选定的几种胶凝剂在某一浓度均可形成稳定的凝胶。

偏二甲胍凝胶流变性能的测试数据见表 1。

通过对以上几种凝胶流变性能测试以及数据分析可以看出：

(1) 在较低含量时 B、H1~H10 等凝胶模拟液的粘度较低：剪切速率 $[s^{-1}]$ 为 10、温度为 20℃ 时，粘度在 50~1500mPa·s。

(2) A、H1 和 HE1~3 在含量（1.5%~4%）时，剪切速率 $[s^{-1}]$ 为 10、温度 20℃ 时，粘度在 3000~12000mPa·s 之间，且有较好的触变性。

(3) H1 凝胶时比较缓慢、凝胶后体系成深褐色，且触变性不显著；XH 凝胶效果好，体系均一

稳定,颜色清亮;放置6个月后,UDMH的含量、凝胶粘度及稳定性均不变。

因此选用XH作为UDMH的胶凝剂。

表1 部分胶凝剂及配比测试数据

Tab.1 Portion gellant and inverse proportion testing data

胶凝剂	剪切速率 $[s^{-1}]$	粘度 $[mPa \cdot s]$	胶凝剂	剪切速率 $[s^{-1}]$	粘度 $[mPa \cdot s]$
HPC	10	338.2	H8	10	758.1
H1	10	5.189	H9	10	1661
B	10	73.21	H10	10	1514
H2	10	51.90	H11	10	3081
H3	10	102.0	XH	10	3073
H4	10	778.5	HE1	10	7531
H5	10	2677	HE2	2.5	12200
H6	10	164.6	HE3	10	9955
H7	10	1614	HI	10	9357

注:测试温度为20,不同样品中胶凝剂为1~3种,胶凝剂含量为0.2%~5%

3.1.2 UDMH 凝胶的流变性能研究

UDMH 凝胶数据见图2。从图上可以发现,随剪切速率增大,剪切力也变大,而粘度却变小;剪切速率由大变小时,剪切力也变小,而粘度却变大;相同剪切速率时,(剪切速率)从大到小过

程中的(比由小到大过程中)剪切力和粘度较大。从粘度变化看,剪切速率 $5 \sim 30 s^{-1}$ 变化极大,触变点在这个区间某一处,以后随剪切速率增大变化越来越小。

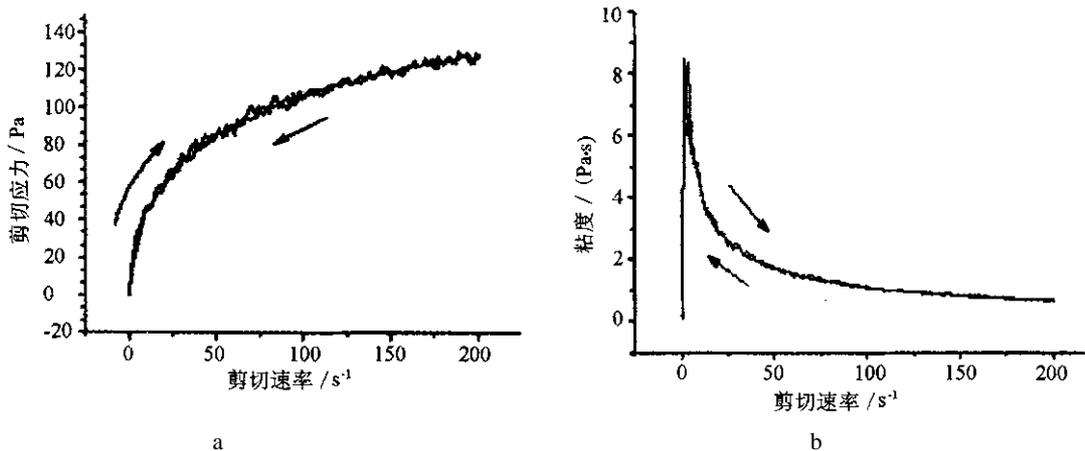


图2 UDMH 凝胶的流变曲线

Fig.2 The rheologic curve of UDMH gel

UDMH 凝胶表现出来的上述性能,可以这样理解:XH是线性高分子类胶凝剂,其形成凝胶时,

首先是胶凝剂分子在液体UDMH中溶胀和伸展成线性(图3a)形成溶胶;然后线性分子链之间由

于氢键和范德华力等相互作用力搭成骨架（图 3b），形成三维网络结构；这种三维网络结构能够包覆 UDMH 液体，从而形成了具有一定弹性的物理凝胶。但是这种弱的相互作用力形成的物理凝胶受到剪切应力或压力时很容易被破坏而还原成溶胶。而一旦剪切应力或压力消失，一定时间后能够重新建立三维网络结构的凝胶体系，即表现出可逆性。所以粘度随剪切速率增大而减小是由于三维网络结构被破坏；而当剪切速率由大变小时，粘度的增大的滞后是由于其剪切历史比较长。剪切速率由 $0-200-0\text{ s}^{-1}$ 的变化过程中，粘度和应力变化的不重复性，正说明了凝胶具有触变性。触变性的大小可以用图 2a 中曲线围成的面积来衡量

$$A = \tau \cdot \dot{\gamma} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$$

式中， t 为剪切应力； $\dot{\gamma}$ 为剪切速率。

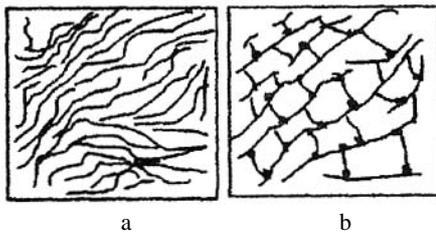


图 3 UDMH 凝胶网络形成模拟图

Fig.3 The UDMH meshwork formation simulation graph

这个面积(A)表示破坏触变结构所需要的能量。从流变图可看出实验制备的凝胶体系的触变性并不是十分明显。胶凝剂 XH 含量为某一值的 UDMH 凝胶，剪切速率 10 s^{-1} 时粘度约 $3100\text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，虽还不能实现预包装，但其流变性能已基本满足对推进剂的要求。

3.2 NTO 凝胶

3.2.1 胶凝剂的筛选

NTO 不同于 UDMH，氧化性极强，胶凝剂选择应遵循以下原则：凝胶能力强，不与 NTO 发生反应；在氧化剂中有良好的分散性；为保证比冲，胶凝剂的用量将控制在 $0\sim 8\%$ ；凝胶后挥发性和饱和蒸气压均有明显的降低；凝胶后流变学特征符合发动机试验要求。

可用作氧化剂胶凝剂的材料十分有限，一些无机盐颗粒和部分高分子材料可选作胶凝剂。在

制备了 NTO 凝胶模拟液的基础上，对 NTO 胶凝剂进行了筛选研究。

对无机硅盐系列颗粒胶凝剂和有机硅高分子材料等胶凝剂进行了一系列氧化剂凝胶实验，选定无机盐 SD 作为氧化剂胶凝剂。NTO 凝胶模拟液的实验表明粒度在微米级 ($5\sim 20\mu\text{ m}$) 的超细 SD 比我们选用的其它高分子胶凝剂的凝胶效果更好，用量少，体系稳定，拟选用超细 SD 粉体作为胶凝剂。

3.2.2 NTO 凝胶的流变性能研究

由于 NTO 氧化性极强，其凝胶不能直接测试流变性能。其 SD 粉体含量 2.0% 的水模拟液流变性能如图 4。

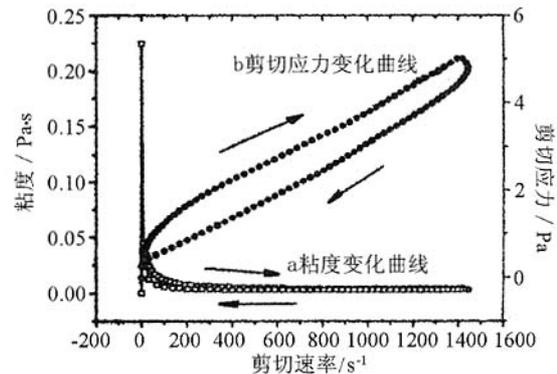


图 4 NTO 凝胶流变曲线

Fig.4 The NTO gel rheologic curve

可以看出，粘度和剪切应力随剪切速率的增大而增大，随其减小而减小；由图 4 中曲线 b 围成的闭合区域的面积比较大，说明 NTO 凝胶模拟液具有较明显的触变性；剪切速率 10 s^{-1} 时粘度约 $700\text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，比较小。

增大胶凝剂的含量到某一值，其粘度可以增大到约 $3500\text{ mPa} \cdot \text{s}$ (10 s^{-1})。由 SD 超细粉制备的是刚性凝胶体系，凝胶形成的可能过程如图 5 所示。首先是刚性无机粒子分散在液体中（图 5a），逐渐的粒子间由于相互吸引形成链状聚集体，链状聚集体可以进一步构建成三维网络结构（图 5b），最终形成凝胶体系。

与高分子凝胶网络（图 2）相比，相同剪切速率的剪切应力更小，表明这个凝胶更易被破坏，

所以表现出更明显的触变性。一旦剪切速率逐渐减小直至零时,剪切应力和粘度先逐渐增大,最后重新建立起凝胶网络。剪切速率从小到大,再从大到小的变化过程中,剪切应力与粘度变化表现出和分子网络(图2)相同的规律。

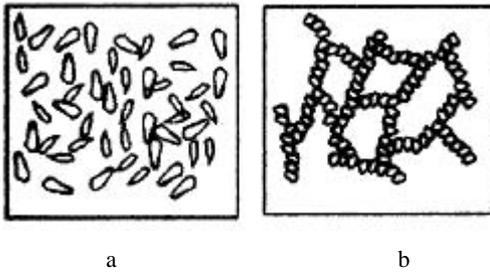


图5 NTO凝胶网络形成模拟图

Fig.5 The NTO meshwork formation simulation graph

4 UDMH/NTO 凝胶推进剂发动机试验

为验证所制备的 NTO 凝胶和 UDMH 凝胶的流动性和推进剂组合的合理性,进行了 200N 推力室点火试验验证。试验过程中进行到第三个 10 秒时,凝胶 NTO 流动不畅。在氧化剂及燃料系统分别进行吹除后,将产品内部电磁阀后氧化剂、燃料路 300 目滤网拆除,产品分解吹除后重新组装。并进行第四次点火,由于凝胶 NTO 和凝胶 UDMH 不流动,进行到 7.8 秒实施停车。表 2 为部分试验数据。

从数据分析可以知道,随着贮箱压力的增大燃料流量在增大,而氧化剂流量却是在减小直到为零。管路的解剖证明是由于氧化剂的滤网被胶凝剂完全堵死造成的。

表 2 压力、推力和流量数据表

Tab.2 Test data of pressure, thrust and mass flow rate

试车程序	脉冲工作时间/s	推力/N	氧化剂贮箱压力/MPa	燃料贮箱压力/MPa	氧化剂流量/(g/s)	燃料流量/(g/s)
a	10	46.10	2.949	2.48	44.0	10.0
		19.11	2.945	2.478		
b	10	3.514	2.957	2.481	9.2	20.0
		3.678	2.956	2.478		
c	10	2.970	3.158	3.077	0.6	22.0
		3.627	3.157	3.072		
d	7.8	1.008	2.951	2.486	0	0
		1.158	2.947	2.482		

推进剂形成凝胶时,氧化剂使用的胶凝剂是无机硅颗粒 SD, 粒径 $10\mu\text{m}$ 左右,在通过很细的滤网时无机颗粒簇拥、堆积在一起,堵塞滤网;间歇开关机时,还可能由于氧化剂的快速挥发而使无机颗粒簇拥、堆积在一起,堵塞滤网。燃料使用的胶凝剂是 XH, 燃料凝胶随燃料贮箱压力增大,但流量的增大幅度并不像纯液体那么显著。这可能与由于滤网很细,而由高分子网络伸展在燃料中形成的凝胶通过滤网时流阻特别大有关。

5 凝胶的改进及进一步点火研究

5.1 凝胶推进剂的改进研究

根据 UDMH/NTO 凝胶的试验验证分析结果,对凝胶体系进行了改性研究。把重点放在重新寻找氧化剂胶凝剂,解决氧化剂凝胶的堵塞问题上。

由于 NTO 的强氧化性,其可选用的胶凝剂少之又少,重新寻求难度很大。用较小粒径的纳米 SD 制备的 NTO 凝胶,虽然触变性等流变性能比较好,但通过 400 目过滤器时发现压降仍较大,可能是纳米 SD 颗粒在凝胶体系中因团聚而结成

大颗粒, 所以仍然存在堵塞滤网的可能性。实验还发现, 由于纳米无机颗粒形成的凝胶体系表面张力比较小, 无机颗粒凝胶体系对挥发度的降低并不理想, 所以也排除使用纳米 SD 做凝胶剂的可能性。

借鉴国内外制备凝胶药物方面的某些有用的经验, 选用 CA、FH、CB 等一系列凝胶剂, 展开氧化剂凝胶制备研究。在实验的基础上, 筛选出了较为理想的氧化剂复合凝胶剂 FH, 并制备出了氧化剂凝胶。由凝胶剂 FH 制备的 NTO 凝胶模拟液, 粘度可以达到 $4800 \text{ mPa} \cdot \text{s} (10\text{s}^{-1})$ 。该凝胶剂在 NTO 能够以稳定的分子状态存在而形成凝胶, 而非以易堵塞滤网的颗粒存在, 能克服以前研制中存在的不足。该凝胶剂虽然也属于高分子材料, 但有一个突出的优点就是对能量有一定的贡献, 而且燃烧温度只有 300°C 左右, 比较容易燃烧。

5.2 凝胶推进剂的点火试验

为验证改进后的双组元凝胶的综合性能, 对其进行了点火试验。在试验过程中, 第三个程序进行到 5.8 秒时, 产品喉部烧穿, 在 8.36 秒实施紧急停车, 试车结束。

从试验数据分析可以看出, 推力室压力、推力、贮箱压力、电磁阀入口压力都比较稳定; 前两个 10 秒氧化剂和燃料的流量也很稳定, 第三个 10 秒的流量后期有所变大, 是因为推力室烧穿; 其点火延迟时间小于 30ms, 与液体推进剂基本相当。还可以看出, 三次点火推力也比较稳定, 第三次试验推力室喉部烧穿后, 推力下降。

6 结论

从流变性能测试来看, 以凝胶剂 XH 和 SD 制备的双组元凝胶的流变性能都比较理想, 但初步发动机试验却发现 SD 颗粒流动中会阻塞发动机的毛细管而无法完成发动机试验的要求。改进后的复合凝胶剂 FH 制备的氧化剂凝胶有较为理想的流变性能, 而且对能量有一定的贡献。

改进后的凝胶的点火性能和燃烧性能都比较理想, 试验过程中燃料和氧化剂凝胶都未出现断流和堵塞现象, 所以虽然试验未能按预定程序完成, 试验数据分析认为研制的燃料和氧化剂凝胶基本达到产品设计对推进剂的要求。

参考文献:

- [1] Gupta B L, Mohan Varma, Munjal N L. Rheological studies on virgin and metallized unsymmetrical dimethyl hydrazine gelled systems. Propellants, Explosives[J]. Pyrotechnics, 1986,(11).
- [2] Gebhand Schramm. 实用流变测量学[M]. 李晓晖译. 北京: 石油工业出版社, 1998.
- [3] Nagy S M, Zubkov E A, Shubin. Nitration of anisole with dinitrogen tetroxide on alumina or silica gel[J]. Inst. Org. Chem, 1992, (5).
- [4] Dove M F A, Logan N, Mauger J P. Corrosion of aluminum alloys by IRFNA[R]. Final Technical Report to I US Army, Contract no. DAJA 45-89-C-0022, 1991.

(编辑: 陈红霞)