

凝胶推进剂的发展及应用

王宁飞 莫红军 樊学忠

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘要 综述了凝胶推进剂的发展历史与现状,提出了它的研究方向,展望了它的应用前景。

关键词 单元凝胶推进剂 凝胶推进剂 双元凝胶推进剂

中国法分类号 V51

1 引言

所谓凝胶推进剂就是用少量胶凝剂将约为其用量3~1000倍(重量)的液体组分(燃料、氧化剂或二者的混合物)凝胶化,使大量的固体燃料均匀地悬浮于体系中,形成具有一定结构和特定性能并能长期保持稳定的凝胶体系。这种凝胶体系可用作各种火箭发动机动力源^[1]。它不仅在能量性能、燃烧性能、安全性能等方面能满足各种推进系统的要求,而且具有凝胶体系的特殊流变性能和存在状态,因而其在安全性能、能量性能和配方组分的选择范围方面较其它推进剂有不可比拟的优越性^[1,2]。它是为满足各种新型武器推进系统对推进剂性能更高的要求而发展起来的,其前景广阔。

自本世纪初以来,液体火箭技术在理论和实践两方面的发展,使人类宇航事业从幻想变为现实,并促进了洲际导弹、人造卫星和宇宙飞船的飞速发展;然而,在发展液体推进剂的过程中,人们遇到了剧毒、强腐蚀、易燃易爆、环境污染等方面的困难。而与此同时,一度发展缓慢的固体推进剂因为几乎没有以上诸方面的缺点而取得了较大的进展,尤其在军用方面,大有取代液体推进剂之势。但液体推进剂比冲较高,推力可调节,能重复启动和关机等方面的优点却是固体推进剂难以达到的。因此,推进剂专家们一直在寻求并找到了新的解决办法:即向双元液体推进剂中分别加入一定量的胶凝剂和轻金属粉末以形成触变双元凝胶推进剂——当其不受外力作用时保持不流动的半固体状态,加压时象液体一样易流动。将其应用于火箭发动机中,不仅保持了液体推进剂的优点,而且胶凝作用还可降低体系的蒸气压,在一定程度上具有固体推进剂一样较高的维护和使用安全性:在能量密度上,因加入大量的轻金属粉末而比双元液体推进剂有较大的提高。这种凝胶推进剂自本世纪40年代以来已取得了很大的进展^[3~8]。但其在使用过程中存在如下一些缺点,如氧化剂凝胶和燃料凝胶需分别贮存,工作时需使用两套输送系统使之在燃烧室混合燃烧,由此造成发动机结构复杂,零部件多,故障率大,不易在燃烧时达到最佳氧燃比等^[9]。为克服这些缺点,工程师们还研究了触变单元凝胶推进剂^[2,10,11],即利用胶凝剂使

单元液体推进剂凝胶化。将其应用于结构简单的单元液体火箭发动机或新型发动机中,更能满足军用多功能灵巧导弹对推进系统的要求。

2 凝胶推进剂的发展历史及现状

2.1 双元凝胶推进剂

这种推进剂的雏形可以追溯到 1933 年 Engene-Saenger 金属化内燃机液体燃料的实践^[12]。凝胶化液体火箭推进剂的大规模研究始于 1958 年美国海军对烃类燃料的含硼和含镁浆料的研究^[13]。随着研究的深入,常用的双元液体推进剂液体组分如肼及其含碳衍生物、烃类、液氢、IRFNA(添加抑制剂的红色发烟硝酸)、四氧化二氮、卤间化合物(如三氟化氯、五氟化氯)等的凝胶配方、性能测试以及在火箭发动机中的试验研究都已有文献报道,其发展历史大致可分为如下两个阶段。

2.1.1 早期研究

本世纪 70 年代以前,主要以配方研究为主,美国陆海空三军及一些政府研究机构中申请了大量的液体氧化剂和燃料凝胶化、金属化的配方专利。如表 1 所示,与双元液体推进剂相比,这些配方在安全性能和能量密度方面均有较大提高。

表 1 双元凝胶推进剂配方组成及性质

Table 1 Composition and properties of some gelled bipropellants

主要液体组分	固体燃料	胶凝剂	凝胶性质	备注
肼及其含碳衍生物	铝粉、铍粉、硼粉、镁粉及其氢化物	聚丙烯酰胺类、纤维素衍生物类、多糖类聚合物、聚胺基脲、精细 SiO ₂ 各种树胶 一些长链脂肪酸的	多为粘性易流动的触变胶,对铝粉悬浮效果好,可长期贮存,高温稳定	精细 SiO ₂ 和羟乙基纤维素作胶凝剂较实用。参考文献 [14~23]
烃类(石油燃料)	铝粉	铝盐、铅盐、精细 SiO ₂ 纤维素改性物、丙烯酸胺类聚合物	能加入大量的固体燃料,凝胶密度大	参考文献 [20,24~26]
H ₂ (液)	铝粉	精细 SiO ₂ , 各种低分子量烷烃固体粒子	能量密度大大提高,具有剪切变稀的假塑性特点	参考文献 [27~29]
液体红色发烟硝酸	-	精细 SiO ₂ 或 Na ₂ SiO ₃	具有触变性,蒸气压降低,挥发性减小	参考文献 [30~33]
N ₂ O ₄ (液)	-	三氟氯丙烯和偏二氟乙烯的共聚物	挥发性,蒸气压均降低,但较红烟硝酸大	参考文献 [34]
卤间化合物	-	Ba(SbF ₆) ₂ 或 Ba(BrF ₆) ₂ 络合物	稳定的触变胶	参考文献 [35]
OF ₂ (液)	-	精细 SiO ₂ , TiO ₂ 等	热稳定性和化学稳定性好	参考文献 [36]

由此可看出,为了提高凝胶推进剂的性能,国外的研究工作主要从以下几个方面进行:(1)制备出合适的胶凝剂并降低其用量;(2)使金属等固体燃料均匀地悬浮而不产生沉降现象;(3)各种因素对体系化学安定性和物理稳定性的影响;(4)凝胶形成的工艺。

2.1.2 近期研究

70年代以来,研究工作主要集中在对几种应用前景很好的凝胶体系的性能测试、表征以及其应用论证两方面。美国 NASA 路易斯研究中心和印度太空工程部对 RP-1(一种高密度液态烃,主要用作火箭燃料)/铝粉^[3,4]、液氢/铝粉^[5,30]、IRFNA/SiO₂^[4,6-8]、肼系燃料/铝粉^[37]等体系的点火、燃烧性能^[4]、流变性能^[30,37]及安全性能^[6-8]等进行了大量研究后发现这些体系虽然存在燃烧不完全,Al₂O₃在燃烧室熔融粘结,流变性能受环境温度影响较大等缺点,但可以经过改进配方和发动机设计等来消除。美国 NASA 路易斯研究中心还对液氢/铝粉/液氧体系、单甲基肼/铝粉/四氧化二氮体系应用于航天运载进行了论证^[5]。由于推进剂密度和能量增大,所以可以缩小贮箱体积,减少消极质量,可以增加发射载重量达 19%,并能节约大量发射费用。印度 Munjal^[12]等人研究了不对称二甲基肼/甲基纤维素、红烟硝酸/Na₂SiO₃等凝胶体系的形成机理,初步揭示了液体组分与胶凝剂的相互作用。总之,性能测试和应用论证方面的研究是这种凝胶推进剂走向实用化的必经之路。

2.2 单元凝胶推进剂

与前者不同,这是一类氧化剂与燃料结合于同一体系(以分子间和分子内两种方式结合)的凝胶推进剂,它是为了克服二元凝胶推进剂和单元液体推进剂的缺点而发展起来的。已经实用化的以 H₂O₂ 为代表的单元液体推进剂因能量较低,只能用作导弹辅助动力和空间飞行器姿态控制以及贮箱增压和飞机垂直起飞助推器等方面,不能作为主推进剂使用。而以肼和硝酸肼混合物、硝基甲烷以及各种季胺盐(例如 1,4-重氮-1,4-二甲基-二环-2,2,2-辛烷二硝酸盐(又名 Cavea))为代表的高能单元液体推进剂则因安全方面的问题使其应用受到限制^[38]。所以将常规高能液体燃料、氧化剂和固体燃料混合形成触变单元凝胶推进剂是解决这一矛盾的新途径。最早报道这种推进剂配方的是美国大西洋公司申请的阿科凝胶专利,主要组分为粉状过氯酸铵、铝粉、挥发性较小的液体燃料以及胶凝剂。混合物有一定的稠度,类似牙膏,小发动机试车燃烧很好^[38]。随后美、法国也相继研究过其它配方^[39-48],其应用范围包括各种水下推进系统^[39]、太空飞船动力^[11]以及近年来发展迅速的军用灵巧导弹推进系统^[2]。从乌克兰固体火箭总设计师 Kukushkin 在 1992 年和 1993 年发表的论文^[10,11]可以看出,前苏联的研究可能已走在美国前面,不仅已经有了成熟的膏状凝胶推进剂,其粘度(200Pa·s)及流动性能已接近于聚合物熔体,而且研制了具有可变推力的膏状推进剂及发动机。

综上所述,这类推进剂的研制在两个方面很关键。一方面就是氧化剂和燃料之间的相容性,有望通过制备高性能的胶凝剂和对固体燃料及氧化剂进行表面改性来解决;另一方面就是结合推进剂的流动性能设计新型发动机,其中喷注器系统的设计最为关键,它决定推进剂能否稳定、有效地燃烧。

上述两类凝胶推进剂,能以凝胶状态稳定存在,这离不开配方中胶凝剂的作用。胶凝

剂总的来说可以分为两大类^[12]：一类是各种亲液性的合成聚合物或经改性的天然有机高聚物,如纤维素衍生物、各种树胶、聚丙烯酰胺等；另一类是各种精分散的固体颗粒,如精细二氧化硅、炭黑等。

3 凝胶推进剂的发展方向及应用前景

随着各种新技术和新材料的发展,凝胶推进剂的性能将更加完善,更适用于实际。就配方中所用胶凝剂来说,发展各种高效能的胶凝剂将使推进剂更加稳定和高能。对于有机高聚物类的胶凝剂,可以采用各种高分子合成及改性方面的新技术在其分子中引入大量含能基团,使其成为富能组分。对于微粒型的胶凝剂,可以采用先进的制备工艺和技术,制备颗粒更小,且含有可燃有机基团的物质,从而减少其在推进剂中的用量和增高能量；若将配方中常用的固体燃料铝、铍、硼等制备成纳米级的颗粒,则可以用作胶凝剂,从而实现固体燃料的多功能化。

由于凝胶推进剂的研究涉及许多学科和各种新技术,因此这方面的研究成果不仅在军用上,而且在民用方面也有广阔的前景。军用方面,随着各种关键技术的突破,凝胶推进剂将用于各种战术、战略导弹和反导武器系统；民用方面,使用凝胶石油燃料可以大大降低飞机失事的破坏性^[49,50],使用凝胶气体发生器的灭火系统将具有二次灭火功能,油井驱水气体发生器将可以实现智能化。

4 结束语

对于凝胶推进剂的研究应集中在三个方面：(1) 配方研究,包括胶凝剂的制备、各组分的相容性、凝胶体系的形成工艺和形成机理等；(2) 各种性能测试和表征研究；(3) 应用研究,包括改进发动机结构和开发新型发动机。

可以预料凝胶推进剂将作为一种新型火箭动力源而被广泛应用。

参 考 文 献

- 1 陈世武. 凝胶推进剂的由来与发展. 火炸药, 1996(1): 47 ~ 52
- 2 Stephens W D. Army Research Development & Acquisition Bulletin, Sep.-Oct. 1992.
- 3 AIAA 88-2821.
- 4 Palaszewski B, et al. AIAA 95-2435.
- 5 Palaszewski B, et al. AIAA 93-1878.
- 6 Roth C L. AIAA 88-2881.
- 7 Chojnacki K T, et al. AIAA 95-2423.
- 8 Yasuhara W K, et al. AIAA 93-2636.
- 9 休泽耳 D K 著. 液体火箭发动机设计. 赵元修等译. 北京: 国防工业出版社, 1973.
- 10 Kukushkin V H. AIAA 92-3872.
- 11 Kukushkin V H, et al. AIAA 93-1754.
- 12 Munjal N L, et al. Propellant, Explosive, Pyrotechnics, 1985, 10: 111 ~ 117

- 13 Pinns M L, et al. NACA TR-Report 1388, 1958
- 14 U. S. P. 3 301 721.
- 15 U. S. P. 3 359 144.
- 16 U. S. P. 3 551 226.
- 17 U. S. P. 3 650 857.
- 18 U. S. P. 3 676 232.
- 19 U. S. P. 3 736 195.
- 20 U. S. P. 3 821 043.
- 21 U. S. P. 3 470 042.
- 22 U. S. P. 3 471 344.
- 23 U. S. P. 3 607 470.
- 24 U. S. P. 4 146 368.
- 25 U. S. P. 4 166 723.
- 26 U. S. P. 4 202 668.
- 27 Wing Wong, et al. AIAA 94-3175.
- 28 NASA K-11-67-1. Vol. I, 1968.
- 29 NASA K-11-67-1. Vol. II, 1968.
- 30 Allan B D, et al. AIAA 94-3257.
- 31 Allan B D, et al. AIAA 95-2533.
- 32 U. S. P. 3 449 178.
- 33 FR. 1 535 802.
- 34 U. S. P. 3 582 412.
- 35 U. S. P. 3 702 793.
- 36 N-66-15 280.
- 37 Gupta B L, et al. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1986, 11: 45 ~ 52
- 38 克拉克 J D 著. 液体火箭推进剂史话. 蔡铭汤等译. 《低温工程》编辑部, 1986.
- 39 U. S. P. 3 730 789.
- 40 U. S. P. 3 811 970.
- 41 U. S. P. 3 861 138.
- 42 U. S. P. 3 921 394.
- 43 U. S. P. 3 925 124.
- 44 Fr. 1 535 802.
- 45 U. S. P. 3 055 948.
- 46 U. S. P. 3 113 894.
- 47 U. S. P. 3 196 059.
- 48 U. S. P. 3 197 348.
- 49 Beckbower A, et al. J. Aircraft, 1968, 5(4): 367 ~ 372
- 50 Brown W E. Safty Fuels——From Theory to Practice. Cornell University Aircraft Fluids Fire Hazard Symposium, June 7 ~ 8, 1966.

A REVIEW ON DEVELOPMENT AND APPLICATION OF GELLED PROPELLANTS

Wang Ningfei Mo Hongjun Fan Xuezhong

(*Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065*)

ABSTRACT The development history and present status of gelled propellants is mainly reviewed. The research direction is suggested and the application is prospected. The application of new techniques to the preparation of gelling agent is important to the development of gelled propellants.

KEYWORDS gelled bipropellant, gelled monopropellant, gelled propellant.



作者简介 王宁飞 (Wang Ningfei), 1986 年获得北京理工大学硕士学位, 曾留学德国。在国内外杂志发表论文 15 篇, 撰写专著一部, 获省部级一等奖一项。