

凝胶推进剂及其流变特性研究进展

杨鸿辉¹, 赵程程², 王勇³, 王焰瑶², 石博方², 陈鹏飞³, 延卫²

(1. 西安交通大学化学学院应用化学系, 710049, 西安; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院
环境科学与工程系, 710049, 西安; 3. 液体火箭发动机技术重点实验室, 710100, 西安)

摘要: 凝胶推进剂的流变特性,是限制凝胶推进剂的加注、雾化、混合和燃烧效率的关键因素之一。综述了以含能粉末、高分子胶凝剂、无机 SiO₂ 颗粒以及新型小分子胶凝剂(LMWG)为胶凝剂对液体推进剂中燃料、氧化剂和添加剂组分的凝胶化进展。采用含能粉末能够制备凝胶推进剂,有利于获得可触变性能、点火和燃烧效率,但是粉末材料使用量较大,容易沉降,长期储存稳定性较差。聚合物类胶凝剂由于分子结构稳定,可制备稳定性高的凝胶推进剂,且自身可燃,但是黏度较大,不利于加注、点火和燃烧效率,与金属类胶凝剂联合使用流变特性可有所改善;SiO₂ 具有优异的凝胶能力,对于各类组分具有广泛适应能力,但是触变性和燃烧特性表现均不理想。新型 LMWG 以非共价键作用力驱动自组装构建凝胶网络,有利于以较低的添加量实现推进剂凝胶化提高弹性模量;网络的物理特性有利于降低推进剂的屈服点并加强触变特性;较小的分子结构有利于降低液化后推进剂黏度,有利于加注和雾化;此外 LMWG 多含能可燃,对推进剂的热值损耗较小。因此,LMWG 可对推进剂进行精细的流变特性调控,但是由于物理结构较弱,针对小分子凝胶推进剂的稳定性研究还需要进一步加强。基于优异的可触变特性、液化后黏度小、添加量少等优势,LMWG 基凝胶在推进剂凝胶化的应用中具有非常好的发展前景。

关键词: 凝胶推进剂;胶凝剂;新型小分子胶凝剂;触变性;黏度;流变;非牛顿流体

中图分类号: X132 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202205017 **文章编号:** 0253-987X(2022)05-0166-14



OSID 码

Progress in Study on Gel Propellants and Their Rheological Properties

YANG Honghui¹, ZHAO Chengcheng², WANG Yong³, WANG Yanyao²,
SHI Bofang², CHENG Pengfei³, YAN Wei²

(1. Department of Applied Chemistry, School of Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Department of Environmental Science & Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong
University, Xi'an 710049, China; 3. Key Laboratory of Liquid Rocket Engine Technology, Xi'an 710100, China)

Abstract: The rheological properties are one of crucial factors limiting the injection, atomization, mixing and combustion efficiencies of gel propellants. This paper reviews the gelation of the fuel, oxidant and additive in liquid propellants by using energetic powder, polymeric gelling agent, inorganic SiO₂ particles and novel low molecular weight gel (LMWG) as the gelling agent. The gel propellant prepared by energetic powder has good thixotropy and ignition and combustion efficiencies but high powder consumption, undesirable sedimentation effect and poor stability for long-term storage. The gel propellant prepared by polymeric gelling agents featuring stable molecular structures has high stability and combustibility but high viscosity and low injection,

收稿日期: 2021-09-20。 作者简介: 杨鸿辉(1981—),男,博士,副教授。 基金项目: 国防重点实验室开放基金资助项目(61427040103)。

网络出版时间: 2022-01-11

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20220110.1241.002.html>

ignition and combustion efficiencies, and its rheological properties can be improved by using the polymeric and metallic gelling agents together. The SiO_2 particles also show excellent gelation ability and wide adaptability to different components, but thixotropy and combustion characteristics are still not ideal. By contrast, novel LMWG brings gel propellant with excellent thixotropic characteristics by constructing a non-covalent interaction-driven self-assembly network. The physical network of the LMWG based gel propellant is beneficial to reduce the yield point, reduce the liquid propellant viscosity, and improve the thixotropic properties. In addition, LMWG is combustible and does not cause a serious energy loss. Therefore, LMWG can fine-regulate the rheological properties of gel propellant with excellent thixotropic properties, low viscosity, and small additive amount, and could be considered a potential candidate for future gel propellant optimization.

Keywords: gel propellant; gelator; LMWG; thixotropy; viscosity; rheology; non-Newtonian fluids

推进剂是航空航天领域重要的研究内容之一,为国防力量的发展提供了重要动力源保障。目前,我国已具备了世界一流的运载火箭设计和清洁推进剂开发与使用的发展水准^[1-2]。推进剂的发展方向需以燃烧性能为主要要求,如高能量密度、高比冲等,同时需要兼顾安全性及其他特殊要求,如低特征信号^[3]等。常规推进剂常分为固体推进剂和液体推进剂,固体推进剂的优点是安全系数高,但是其含能较低,燃料加注难度大,其预编程式燃烧模式导致推力调节相对困难^[4]。与之相比,液体推进剂整体比冲优异、易加注且推力可调,但是液体推进剂极易在储存和加注过程中泄露,引发腐蚀、中毒、燃爆等重大安全事故^[5-6]。因此,研究者们尝试了诸多方法以提高推进剂的使用安全性,其中将液体推进剂进行凝胶化处理是目前重要的发展方向之一,有助于建立安全、有效且可调节的推进系统(图 1)^[13]。

凝胶燃料是通过胶凝剂、含能颗粒、表面活性剂及助剂等使液体燃料凝胶化^[7],储藏时为表面“钝感”稳定的固体形态,在加压或剪切时转变成液体性质,实现快速雾化和燃烧^[8]。凝胶推进剂的主要优点包括两个方面:首先是安全性较好,能够避免加注时的泄露,减少蒸发,具有冲击和摩擦钝感特性,可大大降低意外点火和燃烧失控风险;另一方面是较优的能量表现,含能颗粒沉降被有效改善,能量管理相对简单,有助于获得更高的比冲和能量密度,具有性能优异且安全可靠的发展前景^[9-11]。凝胶推进剂复杂的非牛顿流体特性给它们在火箭发动机中的加注、雾化和燃烧等过程带来了极大的挑战^[12],是凝胶推进剂研究的关键问题之一。因此,本文结合本课题组近几年对凝胶推进剂相关项目的研究,以及对新型小分子胶凝剂及其流变特性的关注,对液体推进剂中各组分的凝胶化进展进行总结。

1 凝胶推进剂的流变特性

1.1 推进剂的基本流变特性需求

早在 20 世纪 60 年代,美国 NASA 已经开始了推进剂凝胶化的研究,以屈服特性和黏度作为衡量物理稳定性和液化能力的关键参数^[14]。例如在 1988 年采用金属 Al 可将 RP-1 凝胶固化,使其具有一定的黏弹性,提高抗冲击能力并获得触变特性^[14],剪切速率为 117 s^{-1} 即可屈服液化。1996 年,采用 BTMSE 醇盐成功将液氢凝胶化^[15],黏度由 $0.03\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 提升至 $0.048\sim0.116\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。根据目前凝胶推进剂的发展及对应的流变特性可知,当屈服点过大,则液化难度大,注射、流动等过程需要更大的压降以得到预期的质量流速;当屈服点过小,

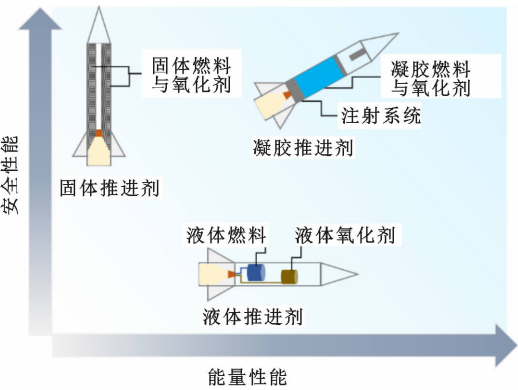


图 1 凝胶推进剂与固体推进剂和液体推进剂相比的优势
Fig. 1 The advantages of gel propellant compared to typical solid and liquid propellants^[13]

则稳定性较差,易受干扰至变形甚至流动。黏度的调节是决定凝胶推进剂最终使用特性的重点和难点,液体推进剂黏度的增大可避免大量蒸发和泄漏,但同时液化后的黏度也是推进剂供应系统主要的流动阻力来源^[16];因此液化后黏度不宜过大,以降低对加注和雾化过程中的压力、温度等配套技术需求^[17]。因此,本综述中主要以屈服点、黏度为主要关注的流变参数,对比各类凝胶推进剂的特点。

1.2 胶凝剂的主要类别及特点

液体推进剂的凝胶化实际为推进剂组分在胶凝剂作用下建立一个网络结构,因此推进剂的流变特性与胶凝剂的选择直接相关^[18]。目前用于推进剂的胶凝剂类型包括含能粉末、 SiO_2 颗粒、高分子聚合物和新型小分子胶凝剂(LMWG),如图2所示。 Al 、 B 、 Mg 、 C 等高能粉末最早用于制备凝胶推进剂^[19-20],能够有效提高比冲、实现整体固化,但含能粉末尤其是金属粉末添加量较大,易发生穿孔、沉降、聚结、分层等不稳定现象^[21]。例如采用 Al 凝胶 RP-1 时,当 Al 的质量分数含量少于 50%,将发生分相,不再凝胶^[14]。为了改善金属凝胶稳定性差的缺点,研究者们发展了纳米颗粒 SiO_2 。由于其具有与周围液体形成氢键的倾向性,质量分数为 4%~7%时,即可表现出稳定的凝胶能力^[22];但是,由于 SiO_2 无法参与燃烧,会造成推进剂较大的热值损耗^[23]。进一步,研究人员采用了高分子类胶凝剂,除凝胶表现良好之外,能参与燃烧,避免较大的热值损耗^[24]。但是高分子凝胶往往触变灵敏性差,导致液化难度大且液化后黏性大,使得注射和雾化难度增大,容易在管道产生残留并导致腐蚀,在发动机产生燃烧碳沉积^[25]。因此,尽管上述胶凝剂能较好地解决推进剂的固化问题,但其流变特性依然存在较大的限制。近年来,小分子胶凝剂(LMWG)作为一种新型胶凝剂,对有机液体表现出优异的凝胶特性,能以较少剂量(质量分数小于 2%)实现有效凝胶

化,其物理网络具有重要的易触变特征,且凝胶液化后的黏度较小,结构恢复能力强,因此具有优化凝胶推进剂流变特性的重要潜力^[26],已被研究者关注且用于推进剂组分的凝胶化研究。本文以提高流变特性为出发点,总结了目前公开研究报道中各类凝胶推进剂对液体推进剂主要组分进行凝胶化的研究结果,并介绍了 LMWG 作为新型胶凝剂,对于凝胶推进剂流变特性改善的应用前景。

2 推进剂主要组分的凝胶化进展

液体推进剂主要组分为氧化剂、燃料以及添加剂组分,本文列举了各类胶凝剂在各组分中的凝胶化进展,代表性研究结果列于表1。

2.1 燃料的凝胶化进展

燃料组分是液体推进剂的核心成分,但是在储存和使用过程中容易出现爆炸、泄露、高毒等安全隐患,因此对其进行凝胶化处理具有重要的研究意义。本部分综述了普适航空煤油、毒性极强的肼类燃料以及绿色燃料的凝胶化研究进展。

2.1.1 航空煤油

航空煤油是目前使用最广泛的航空燃料,具有密度适宜、热值高、热安定性好、抗氧化安定性好、燃烧性能好等特点,能满足低温寒冷地区和高空飞行等特殊环境对油品流动性的要求。目前已经发展了多个系列,我国国产煤油为 RP 系列(RP-1 、 RP-2 、 RP-3 、 RP-4 、 RP-5),美国的标准类型为 Jet 系列,通行于世界各军队的为 JP 系列。为了便于实验室研究,常以十二烷作为航空煤油的模拟试剂^[52]。但是航空煤油在进行大量加注过程中,由于黏度较大,容易摩擦而产生大量静电,可达数千伏甚至上万伏,引发燃爆风险。因此综合安全和性能考虑,煤油凝胶化是重要的发展方向之一。

十八烷酰胺(Thixatrol ST)是凝胶推进剂中常用的胶凝剂之一。质量分数为 5%的 Thixatrol ST 能够将煤油凝胶化^[24],并表现出触变性能,在 $1\,300\text{ s}^{-1}$ 的剪切速率下,黏度稳定在 $34\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。Ciezi^[53]采用 Thixatrol ST 将 Jet A-1 成功凝胶化,但是雾化难度非常大,只能通过金属 Al 颗粒的加入来改善流变性能,且当 Al 的质量分数大于 40%时才能被雾化。Rahimi 等^[54]采用 SiO_2 颗粒作为胶凝剂,虽然能够取得良好的航空煤油凝胶化效果,但是不利于燃料的燃烧。Arnold 等^[23]制备了 JP-8/Silica 凝胶,凝胶化效果良好。剪切加载下氢键的断裂赋予推进剂触变性,剪切速率为 100 s^{-1} 时即可液

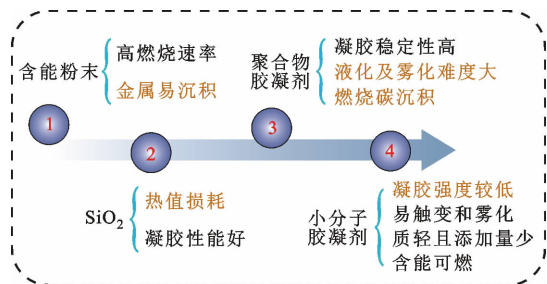


图2 用于制备凝胶推进剂的胶凝剂发展历程

Fig. 2 The developing progress of gelators utilized in gel propellant

化,液化后黏度 $<10\text{ Pa}\cdot\text{s}$,停止剪切加载后可以恢复,但同样由于 SiO_2 不能直接参与燃烧,也出现了燃烧效率差的问题。

研究者们尝试了新型 LMWG 类胶凝剂,使其流变性能得到了明显改善。含有长烷基链的 LM-

WG 对于烷烃类溶剂具有显著的凝胶作用。Zhang 等研究表明葡萄糖缩醛类 LMWG(D-gluconic acetal,Gn)可有效凝胶化 JP-10^[10],烷基链长度(n)为 8~18,且烷基链长度对 JP-10 凝胶的机械强度有显著影响,最佳烷基链长度为 8 个 CH_2/CH_3 单元,其

表 1 凝胶推进剂及流变特性总结

Table 1 Summary of gel propellants and their rheological performances

推进剂或模拟组分	胶凝剂(质量分数)	剪切速率/ s^{-1}	表观黏度	屈服点	参考文献
RP-1	气相二氧化硅(4%~8%)		$1.96\times10^{-6}\sim$ $2.24\times10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$		[27]
JP-10	HDIT-18(0.0638%)	0.3~30	1.19 $\text{Pa}\cdot\text{s}$	$<1\%$	[28]
JP-10	G8(2%)	0~1 000	1 200 $\text{Pa}\cdot\text{s}$	77%	[10]
JP-10/Al	G8(2%)	0~1 000	911 000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$	41.3%	[10]
JP-10	4,4'-(丙烷-1,2-二基)双(2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷)($<1\%$)	1~100	0.088 6 $\text{Pa}\cdot\text{s}$		[29]
55%Al/RP-1	聚丙烯酸			25.9 Pa	[30]
Jet A-1	十八烷酰胺 5%	1~1 300	0.034 $\text{Pa}\cdot\text{s}$		[24]
十二烷	SiO_2				[31]
十二烷	赖氨酸衍生物($<0.1\%$)			94%	[32]
肼	Carbopol941(0.5%)		0.085 7 $\text{Pa}\cdot\text{s}$		[33]
肼	羟乙基纤维素(2%~4%)	0.1~1 000	$<10\text{ Pa}\cdot\text{s}$		[27]
偏二甲肼	羟丙基纤维素($<3\%$)				[34]
偏二甲肼	纤维素(4.48%)/Al/Mg				[35]
甲基肼	羟丙基纤维素(2%~4%)	0.1~1 000	$<1\text{ Pa}\cdot\text{s}$	$<20\text{ Pa}$	[27]
甲基肼		0~70 000	0.009 $\text{Pa}\cdot\text{s}$		[36]
乙醇	纤维素衍生物(8%)	0~20	25 $\text{Pa}\cdot\text{s}$	27 Pa	[37]
乙醇	纤维素衍生物(4%~6%)/Al(20%)				[38]
乙醇/水	二亚苄基山梨醇($<5\%$)				[39]
乙醇	胆固醇($\text{A}(\text{LS})_2$ ($<1\%$))				[40]
硝酸羟胺	聚乙烯醇(20%)				[41]
硝酸羟胺	Al(5%)/PVA(20%)			$5\times10^6\text{ Pa}$	[42]
硝酸羟胺/甲醇	聚丙烯酰胺(1%)			$(0.4\sim3)\times10^6\text{ Pa}$	[43]
过氧化氢	SiO_2 颗粒	1~100	107 $\text{Pa}\cdot\text{s}$		[44]
ADN/MMAN/urea	10% 琼脂或羟丙基纤维素				[45]
ADN/ H_2O	5% Aerosil/2% TM200T				[46]
乙醇胺	6%PVP/6% SiO_2	1~20		19.6 Pa	[47]
乙醇胺	SiO_2 /聚乙烯吡咯烷酮	1~1 000		30~60 Pa	[48]
Cyclohexane carboxamido-2C8/oleyl	HPMDA-R 0.1%	1~500	0.004 $\text{Pa}\cdot\text{s}$	5 Pa	[49]
正己醇	trans-1,2-bis(3-dodecylureido)cyclohexane (9 mM)		0.005 $\text{Pa}\cdot\text{s}$		[50]
DMSO/ H_2O	Fmoc-FF (0.5%)	1~100	0.200 $\text{Pa}\cdot\text{s}$		[51]

临界凝胶温度为 166 ℃, 临界凝胶浓度小于质量分数 0.1%, 强度为 60 kPa, 可以承受自身重量的 141 倍, 临界应变为 77%, 可以稳定存在数月。进一步加入 Al 粉体(直径 50 nm), 机械强度最高可被提高到 1 200 kPa, 临界应变降至 41.3%。由此得到的 JP-10 凝胶具有较好的机械稳定性, 同时具有触变性和瞬时的恢复能力, 这也是首次报道能够在室温下将推进剂能有效凝胶化的超分子胶凝剂。

含氧二戊环类 LMMG^[29] 能够将 JP10、HD-FT1、QC 和 RP3 等多种基础液体燃料凝胶化, 最低凝胶浓度都低于质量分数 1%。随着胶凝剂浓度的增大, 凝胶体系的相转变温度、密度和物理稳定性也逐渐增大, 如 QC 凝胶的机械强度最高可达 2×10^5 Pa。4 种凝胶燃料均表现出剪切变稀特性, JP-10 具有最灵敏的剪切变稀特性, 随着剪切速率从 0.1 s^{-1} 升至 100 s^{-1} , 黏度从 $511 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 下降至 $0.0886 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。通过对燃烧进行比较发现, LMWG 的加入对推进剂的燃烧性能干扰非常小, 质量分数 2% 的 LMWG/JP-10 的总燃烧热比纯 JP-10 只下降了大约 2.3%, 极大的避免了上述 SiO_2 等造成的热值损耗问题。

尿素基 LMWG 对于 JP-10 具有明显的凝胶结果。Qiu 等^[28] 合成了尿素基衍生物 HDIT-18, 对 JP-10 具有有效的凝胶效果, 可稳定储存超过一年, 临界凝胶浓度仅为质量分数 0.063 8%; 在胶凝剂浓度质量分数为 1% 时, 弹性模量可达 13 kPa, 具有触变和剪切变稀的特性; 在屈服应变为 1% 时, 网络即快速破坏, 黏度迅速降低, 保证了推进剂能有效通过发动机的注射器部分。

胆甾基 LMWG 是经典的小分子胶凝剂, 对多种有机溶剂均具有凝胶效果。美国乔治敦大学 Weiss 团队^[55], 陕西师范大学房喻团队等制备了系列含有胆甾基和萘基的化合物 CNC, 结果显示, CNC 能够将正辛烷和正十二烷凝胶, 且具有明显的温度敏感性, 在温度 $\geq 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时溶解后形成的纤维状凝胶在震动后溶解, 不再凝胶, 而在较低温度 $\leq 28 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 凝胶具有触变能力, 振动后凝胶溶解, 静置重新形成凝胶。

二亚苄基山梨醇(DBS)基 LMWG 对油类溶剂也表现出了良好的凝胶特性。2016 年韩国的 Seung Wook Baek 团队采用质量分数为 1% 的 DBS 成功将煤油凝胶化^[56], 且在 $0.1 \sim 1\,000 \text{ s}^{-1}$ 的剪切速率范围内出现剪切变稀特性, 也证明了 DBS 对于煤油具有良好的凝胶能力。2021 年 Wen 等^[57] 采用新

型 DBS 衍生物成功将 JP-10 凝胶化, 在 $0 \sim 1\,000 \text{ s}^{-1}$ 范围内出现了明显的触变回滞环, 在 3ITT 测试中, 弹性模量几乎可以恢复到 100%。对乙醇、二氯苯、乙腈等溶剂均表示出了触变特性。此外一些其他类型的小分子胶凝剂, 如含有对羧基苄胺的二肽小分子胶凝剂^[58] 可将煤油、柴油和汽油凝胶化, 临界胶凝剂仅为质量分数 0.2%~0.4%。由此证明了小分子胶凝剂对于煤油的良好凝胶化前景。

综上所述: 在航空煤油的凝胶化处理中, 高分子化合物、 SiO_2 以及 LMWG 均取得了良好的凝胶效果, 但是高分子凝胶黏度大, 使用难度大; SiO_2 凝胶效果降低了推进剂的燃烧效率。相比之下, LMWG 的分子结构可提供丰富的非共价键作用力, 具有机械敏感特性, 赋予 LMWG 凝胶更加优异的触变特性, 屈服点较小, 容易液化; 同时, 由于非共价键作用力优异的可恢复特性使得 LMWG 普遍具有优异的恢复能力, 具有良好的发展前景。

2.1.2 肼类燃料的凝胶化

肼类燃料泛指肼(Hz)、甲基肼(MMH)和偏二甲肼(UDMH), 由于其良好的能量性能而被广泛地用作航天和导弹燃料^[59], 以及姿控阶段推力控制推进剂, 比如我国长征系列火箭就使用的肼类燃料。肼类燃料/ H_2O_2 氧化剂组合是良好的可自燃推进剂, 可以弥补非自燃推进剂的燃烧延迟、燃烧速率低的问题。但是肼是一种强还原剂, 能与推进剂配方中的许多氧化性物质, 如高锰酸钾、次氯酸钙等发生剧烈反应, 毒性较大, 因此其安全预防是一项困难的任务, 而对肼类燃料进行凝胶化处理逐渐开始被关注。

高分子聚合物胶凝剂对肼类燃料具有良好的凝胶特性。例如壳聚糖^[60]、聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)^[61]等可以将水合肼凝胶化, 羟丙基纤维素(HPC)^[34]可将 UDMH 凝胶化, 其使用量 $< 3\%$, 且在加压条件下均具有触变性。但是, 高分子类胶凝剂制得的凝胶推进剂的黏度较大, 因此研究者们尝试将肼类燃料的化学凝胶转变为物理性凝胶, 降低胶凝剂和推进剂液体之间的作用力强度, 以改善凝胶推进剂的流变特点。夏益志等^[36] 采用不同的凝胶方法制备了 MMH 大分子凝胶(化学凝胶)和 NTO 超分子凝胶(物理凝胶), 结果表明在 $7.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 的剪切速率(近似极限剪切速率)下, MMH 的黏度约为 $9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 而 NTO 的黏度仅为 $1.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 由此可看出采用小分子胶凝剂制备的物理性凝胶推进剂具有剪切黏度小的显著优势。

由于肼类推进剂具有极强的化学敏感性,凝胶化应用的难度较大^[62-63],公开的报道有限,但是也可以看出,对于其固化、提高安全性方面进展良好,因此对于肼类推进剂的凝胶化具有进一步的研究意义。

2.1.3 醇类燃料

醇类燃料是发展较早的液体推进剂之一,燃烧产物无毒,是重要的绿色推进剂燃料,因此尽管乙醇燃烧热量值较低,比冲值小,依然得到长期的关注和发展。但是醇类燃料极易蒸发,带来较大的储存难度,近年来,研究者们通过对其进行凝胶化处理,提高了乙醇的储存稳定性。

纤维素类胶凝剂醇类推进剂具有良好的凝胶效果。甲基纤维素(MC)^[38,64]可将乙醇凝胶化,临界凝胶浓度为质量分数8%,进一步结合质量分数为20%的Al和B金属粉末,临界凝胶浓度可降低至质量分数4%~6%,其最终触变特性和黏度与MC、Al、B的浓度、以及使用温度等都有关。丙基纤维素(PC)^[37]也可将乙醇凝胶化,和液体H₂O₂共同使用作为双基推进剂,在较低的剪切速率0~20 s⁻¹下,屈服应力为27 Pa,对应的表观黏度为25 Pa·s,在较高的剪切速率0~1 000 s⁻¹下,凝胶剪切变稀,没有明显屈服点。采用Al和B颗粒,可制备纯金属化乙醇凝胶^[65],在12~1 000 s⁻¹的剪切速率范围内表现出明显的触变性。将金属化醇凝胶和MC醇凝胶进行对比,结果表明金属化的Al/B凝胶的触变性更加灵敏,而高分子基的MC凝胶的触变灵敏性较差。

新型LMWG对于醇类燃料具有良好的凝胶效果,流变特性得到了较好的突破。John等研究发现用质量分数小于5%的二亚苄基山梨醇(DBS)能够将乙醇有效凝胶化^[39]。DBS先被均匀溶解在DM-SO中,然后加入乙醇成胶,自组装的驱动力来自于DBS和DMSO/乙醇混合溶剂之间的分子间和分子内氢键,最终凝胶效果良好,且具有显著的剪切变稀特性,在加注阶段具有较强的液化能力,能够有效降低液化阶段的加注压力,并具有更好的雾化效果。文献^[40,66]研究了大量胆固醇基(cholesterol)LMWG对包括醇类溶剂在内的各类有机溶剂的凝胶性能。胆固醇的结构特点对凝胶效果影响较大,比如在A(LS)₂型胆固醇片断在苯环上的取代位置对称性越高,如对位取代时,由于两端基团的相互影响较小,易与更多的溶剂分子产生非共价键结合,凝胶及触变效果较好。

此外,研究者们合成了大量新型小分子胶凝剂,对醇类溶剂表现出了良好的凝胶能力。新型苯丙氨酸基二肽衍生物小分子胶凝剂^[67],对乙醇表现出了良好的凝胶效果,临界凝胶浓度为10 mg/mL,可在几分钟的时间内完成凝胶化,5 min内强度可恢复74.1%。尿素衍生物U-Cn^[68]对各类溶剂的凝胶特性表现除了良好的调控特性,其中含有长烷基链的衍生物对乙醇等极性溶剂表现出了良好的凝胶特性。

综上可知,醇类燃料由于自身具有较强的极性和氢键亲和力,从而具有较强的凝胶化能力,其中采用高分子制得的凝胶稳定性良好,而LMWG胶凝剂近年来发展比较快,胶凝剂的使用量低,具有优异的触变性和可恢复性,具有对醇类燃料凝胶化处理的优异前景。

2.1.4 硝酸羟胺(HAN)

硝酸羟胺(HAN)是可替代肼类液体推进剂的绿色高能燃料,由还原性NH₃OH⁺和氧化性NO₃⁻组成,具有能量大、密度高、安全钝感、低特征信号以及燃烧产物绿色无毒等优势,可以溶于水中以离子态存在,并且能够通过改变水的含量调节推进剂的能量和燃速,成为新型推进剂的研究热点;但是HAN具有一定吸湿性,导致其稳定性差^[69-70]。为了提高HAN稳定性,研究者们尝试将HAN凝胶化,降低与空气的接触面积和几率,减少因吸湿引发的不稳定因素。

利用HAN的水溶性,研究者们采用了含有大量羟基的高分子进行凝胶化。2004年,曲艳斌等采用了质量分数20%的聚乙烯醇(PVA),可将含水量为质量分数为34.92%的硝酸羟胺凝胶化^[41]。Shafirovich等^[43]采用1%的聚丙烯酰胺,将含有质量分数70.1%的HAN和质量分数为14.9%甲醇的混合推进剂完成凝胶化,在4~30 MPa的气压下可进行燃烧。2011年,何利明等^[71]采用质量分数7%的PVA,将含水量(质量分数)20%~30%的HAN凝胶化,燃烧性变化不大,但是存在一定的HAN析出。2020年,Bao等^[42]采用质量分数为5%的Al粉末与20%的PVA结合,将质量分数为75%的HAN凝胶化,推进剂的导电性有所下降,在0.5 MPa加压下,可进行燃烧,且烧燃速率提高了214.7%。

目前对于HAN凝胶化的研究报道较少,以PVA为主,逐渐出现了一些其他聚合物胶凝剂。由于HAN基推进剂含水量大,因此存在较大的凝胶

难度和能量损失,流变特性的关注较少,还处于针对点火和燃烧特性的研究阶段中。进一步需要发展可用于 HAN 的胶凝剂种类,优化凝胶特性,进而优化燃烧特性,确保 HAN 能被安全有效地使用。

2.2 绿色氧化剂凝胶化的研究进展

氧化剂是推进剂的主要成分之一,传统的氧化剂如发烟硝酸或者四氧化二氮,毒性高、稳定性差,操作难度极大。近年来绿色氧化剂由于燃烧特性良好、毒性低、污染少,得到了快速发展,进一步对其进行凝胶化处理,提高了长期储存安全性,具有重要的研究意义。

2.2.1 过氧化氢(HP)

H_2O_2 (纯度 $>90\%$, HP) 因为蒸汽压低几乎不挥发、稳定性高、燃烧产物无毒等优点,是公认的绿色氧化剂之一^[72]。HP 的物理特性与水接近,在室温和一个大气压下,密度为 1.45 g/cm^3 ,蒸汽压为 666 Pa , 100% 纯度的 HP 冰点为 $-0.43\text{ }^\circ\text{C}$, 因此容易通过控制储存环境来保存和使用。HP 可作为多种燃料的氧化剂,如醇类、酮类、碳氢化合物、煤油、离子液体等^[73],但 HP 性质活泼且容易分解,易造成较大损耗,而对其进行凝胶化处理可以避免储藏过程中变质和损失。

SiO_2 颗粒对于 HP 的凝胶化处理具有显著作用,根据 Jyoti 等的研究^[74],室温下 SiO_2 (质量分数为 6% , $0.2\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末) 可充分溶解在 HP 中,通过相邻硅单元上硅醇(Si-OH) 之间的氢键形成凝胶网络。在 $1\sim 20\text{ s}^{-1}$ 和 $1\sim 1\,000\text{ s}^{-1}$ 的剪切速率下,均能表现出明显的触变环,且剪切速率越大,网络被破坏的程度越大,迟滞环的面积越大,证明了所制备的 HP 凝胶具有良好的恢复能力。HP 凝胶在温度为 283.15 、 293.15 和 303.15 K 下的黏度分别为 $3\,614$ 、 $1\,246$ 和 $735\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 屈服之后的黏度分别为 53.89 、 22.29 和 $12.78\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。此外,所制备的 HP/ SiO_2 凝胶与燃料凝胶 JP-8 具有良好的流变匹配^[75],为后续雾化、混合和燃烧提供了重要保障。刘凯强等^[44]研究了 SiO_2 的颗粒尺寸造成的凝胶效果差异,结果证明纳米级比微米级的颗粒对 HP 具有更好的凝胶能力。在剪切速率为 $0\sim 100\text{ s}^{-1}$ 间具有触变特性,HP 的浓度越高,剪切敏感性越高,触变恢复能力越强。 SiO_2 对于 HP 的复合推进剂也具有一定的凝胶效果^[31],例如十二烷与 HP 的混合物可被 SiO_2 凝胶化,采用 NaBH_4 为点火引发剂进行点火实验,结果证明所制混合凝胶具有明显的延迟效应,随着 H_2O_2 的浓度以及 NaBH_4 的颗粒大小

变化,其点火延迟时间在 $78\sim 26\text{ ms}$ 间。另外,聚合物类胶凝剂对于 HP 有较好的凝胶效果^[76],如纤维素类、瓜尔胶、琼脂糖、聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 等或者它们的混合物。然而,在上述 HP 的凝胶化中,依然存在一定的问题,比如 HP/ SiO_2 凝胶在低温和光照条件下的储存稳定性较差,HP/聚合物凝胶点火性能较差,需要进一步改善。

近年来,出现了大量以 H_2O_2 作为触发条件制备 LMWG 基功能凝胶材料的研究报道。如 Xu 等^[77]研究表明 $3,3'$ -二硫代丙二肼和醛改性的透明质酸水凝胶具有氧化还原刺激响应能力,在 H_2O_2 刺激条件下,凝胶可以完成多次的溶胶-凝胶转换行为,且恢复能力优异几乎可以完成恢复至破坏前的初始模量。Chimala 等^[78]采用超支化聚合物 hb-poly($\text{HPMA}_{84}\text{-stat-MEMA}_{24}$) 可将 $1:1$ 的硫醇与烯的混合溶剂凝胶化,采用 H_2O_2 处理,可将表面的硫醇基团快速氧化,实现溶胶、凝胶的转化,凝胶可以获得优异的自愈能力。而在上述文献中, H_2O_2 的氧化性是控制凝胶-溶胶状态转化的因素,或可作为突破点促进 HP 凝胶的性能优化。

2.2.2 二硝酰胺铵(ADN)

二硝酰胺铵(ADN)是最早用于高性能固体推进剂的氧化剂,具有比冲较大、清洁燃烧、低特征信号等优点^[79]。自 1997 年以来,瑞典航天公司(SC) 和瑞典国防研究所(FOI) 开始研究将 ADN 用于单元液体推进剂,2010 年“棱镜”卫星即采用了以 ADN、水和甲醇为主要成分的 LMP-103S 推进剂。2014 年,中国航天科技集团公司五院 502 所成功研制出 ADN 推进器组件,标志着我国成为继瑞典之后,世界上第二个成功应用 ADN 无毒推进剂的国家。ADN 氧化剂无毒可操作性强,有利于提升载人飞船的安全性;可在厂房内完成加注无需发射场加注,有利于装配速度提升;相对于肼具有更高的热量值和能量密度, 1 kg 肼可以帮助卫星调整姿态 10 次,而 1 kg ADN 可以帮助卫星调整姿态至少 20 次,有利于降低航天器负重,便于中低轨道敏捷小卫星、应急卫星的安装和对应系统可靠性的提高。因此,目前来看,ADN 的使用比较成熟,但是 ADN 的使用还存在化学安定性比较差,感度比较高的问题^[46],而对 ADN 的凝胶化处理可进一步促进 ADN 使用性能的提高。

采用 SiO_2 类胶凝剂、聚合物胶凝剂和胶凝剂混合物等对于 ADN 类推进剂均具有良好的凝胶效果。Guan 等^[9]采用纳米 SiO_2 作为胶凝剂,与

ADN/水基推进剂混合后完成凝胶化,在 0.2~1 MPa 的注射压力下可良好地完成雾化。周晓杨等^[46]则采用了质量分数 5% 的气相 SiO₂ (Aerosil) 和质量分数 2% 的 TM200T 混合物为混合胶凝剂,能够将 ADN/水基推进剂(质量比为 3.5:1)有效凝胶,燃烧速率稳定,氧平衡高达(18%~19%),且在储藏期间的分解速率大大降低,即使在 30 ℃ 的环境下,该推进剂的使用寿命也可达 15 年以上。Shiota 等^[45]先将 ADN、MMAN 和尿素粉体混合制得 AMU 混合物,在 50 ℃ 加热 24 h 溶解后,分别采用质量分数 10% 琼脂和羟丙基纤维素(HPC)为胶凝剂,可以使 AMU 推进剂混合液体凝胶化,且琼脂的凝胶效果优于 HPC 的凝胶效果。Li 等^[80]采用质量分数 5% (未说明具体胶水的混合物凝胶化,采用 0.2~0.8 MPa 的注射压力即可完成雾化。目前来看,对 ADN 的凝胶化有效的提高了 ADN 的稳定性,可完成雾化达到基本的使用目的;但是还需要通过对各类胶凝剂作用下的流变特性等进行关注和发展,促进 ADN 的凝胶化应用。

2.2.3 乙醇胺(MEA)

乙醇胺(MEA)推进剂具有低成本、无毒、低致癌性等的优势,而将其凝胶化有利于提高 MEA 的密度,进一步提高推进剂的能量密度。

Jyoti 等^[48]采用琼脂、琼脂糖/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、琼脂糖/SiO₂、SiO₂/PVP 等单组分胶凝剂或者胶凝剂混合物对 MEA 进行了凝胶化处理,结果表明在剪切速率为 1~1 000 s⁻¹ 范围内,凝胶表现出了明显的屈服应力和触变行为,屈服应力在 30~60 Pa 之间。其中 SiO₂/PVP/MEA 凝胶具有较小的黏度和活化能,且具有明显的温度、频率依赖性。作者进一步对 SiO₂/PVP 的凝胶特性进行研究^[47],采用质量分数 6% PVP 和质量分数 6% SiO₂ 作为混合胶凝剂,在 298 K 的温度下,以 3 000 r/min 的搅拌速度,在 99.5% 的乙醇胺中搅拌溶解,静置 24 h 后制得稳定凝胶,在 1~20 s⁻¹ 范围内出现了明显的剪切变稀现象,触变性能表现优异,屈服应力为 19.6 Pa,且能够恢复良好,在凝胶的恢复过程中,胶凝剂分子之间的结构出现了重排。该课题组在 PVP/SiO₂ 基础上添加质量分数 2% 的纳米含能颗粒(AI 50~100 nm, B 200~250 nm, C 50 nm)^[81],所制备的凝胶推进剂具有良好触变性以及较低的屈服应力,与液态的 HP 共同使用作为双基推进剂,具有明显的自燃特性和点火延迟(1~5 ms),可以作为具有前景的推进剂组合。

由此可知,MEA 的凝胶化研究处于良好的发展中,基于 MEA 自身具有较强的参与氢键类非共价键网络的能力^[82],采用 LMWG 对于促进 MEA 凝胶望促进 MEA 流变特性的进一步优化,降低胶凝剂的使用量,提高 MEA 凝胶推进剂的使用潜力。

2.3 添加剂

除燃料和氧化剂之外,推进剂配方中还存在各种添加剂,如燃速调节剂、安定剂等,小分子含能物质由于其自身质轻、含能、多功能化等特点,在推进剂的添加剂中具有明显的优势。

二茂铁小分子化合物是优异的燃烧催化剂,也是目前商用催化剂的主要种类。胡松启等^[83]以二茂铁类衍生物为催化剂,在 HAN/PVA 凝胶推进剂的热分解过程中起到了优异的催化效果,叔丁基二茂铁、辛基二茂铁、卡托辛及乙基二茂铁等可将热分解温度从 457~485.2 K 降至 42.9、27.5、17.5 和 12.3 K。与贵金属类点火催化剂相比,不需要提前预热催化床,点火延迟时间缩短,点火成功率提高,且避免了贵金属容易积存的缺点,但二茂铁配合物容易在储存过程中发生迁移,在推进剂表面或其他位置出现不均匀富集,导致了燃烧不稳定^[84]。近年来,二茂铁化合物作为小分子胶凝剂,促进推进剂凝胶化的同时,改善了自身的迁移状况。Liu 等^[85]以二茂铁化合物为燃速催化剂 Cat/Fc,研究了 AP 推进剂的流变,研究表明由于 Fc-1 和 Fc-6 之间建立了氢键作用力,有效地促进了推进剂的热解,减少了催化剂的迁移。

MOFs 材料近年来成为新型高效推进剂燃烧催化剂,含能 MOFs 可通过调节比表面积、晶体结构、孔道结构和金属活性位点的分散,实现对密度、能量性能和安全性能等的调控。以高氮含量的胍作为配体^[86],制备了两种一维链状含能 MOFs,胍合高氯酸镍(Ni(N₂H₄)₅(ClO₄)₂, NHP)和胍合高氯酸钴(Co(N₂H₄)₅(ClO₄)₂, CHP),具有良好的能量性能。含有活化 Al 粉体的含能 MOF 材料 n-Al@EMOFs^[87],能够进行多层次的可持续燃烧,且放热量高于传统的 Al/CuO 体系,同时降低了 Al 对表面氧化的敏感度,有效降低了点火温度。目前,MOFs 由于极大的比表面积优势,在油水分离方向取得了优异进展,如煤油^[88]等。因此,可预见以 MOFs 类材料作为添加剂,不仅能改善推进剂的燃料性能,同时有望抓取液体推进剂的组分,形成凝胶网络,促进凝胶推进剂安全性的提高。

石墨烯类添加剂由于本身含能可燃,以及其优

异的片层结构,在促进推进剂燃烧催化、降低感度、提高力学性能等方面表现出了良好的应用前景^[89-91]。添加质量分数为2%的GO即可提高HMX的热稳定性,GO片层易滑动,可以起到缓冲作用,降低HMX的撞击感度和摩擦感度^[92]。采用质量分数1%的氧化石墨烯为添加剂^[93],氧化石墨烯表面的活性基团会和GAP的表面基团进行反应,改变了GAP/BPS的固化机理,GAP的抗拉强度增加了104%。Agarwal等^[94]采用质量分数为2%,比表面积为750 m²/g的GO,可将煤油流体的黏度提高8%。此外,近年来以石墨烯或氧化石墨烯可制得结构性能优异的气凝胶,对于油类泄露的处理,或者污染水中油类物质的吸附分离表现出了良好的应用进展^[95];因此采用石墨烯基材料促进推进剂的凝胶化具有一定的发展前景。

除以上常见的添加剂类型外,还有一些其他类型的添加剂,对于推进剂的流变特性起到了显著的调节作用。文献^[96]研究表明,在HTPE/AP/Al推进剂中加入油酸改性超支化聚酯(MHBPE)后,会导致分子链的缠结和互穿,极大的增强了推进剂的静态拉伸强度。在含有硝化甘油(NG)/甘油(GTA)混合增塑剂的推进剂中^[97],小分子粘结剂可调节硝胺推进剂的力学性能。在低温下由于NC分子链的冻结,限制了其他分子的移动,发生脆性断裂。在高温下,由于NC粘结剂的软化,减弱了分子链之间的缠绕特性,增强了分子的延展性,导致了最终推进剂的抗拉强度下降。叠氮硝铵DATH增加了RDX-CMDB的压力敏感特性^[3],提高了燃烧速率,降低了热解难度,促进了低特征信号推进剂的发展。以氯化锂(LiCl)及二甲基亚砜(DMSO)为添加剂^[98],可调节含有纤维素的离子液体AMIMCl的流变性能。LiCl在AMIMCl中产生了新的结构,使纤维素/AMIMCl的黏度上升,弹性模量和黏性模量升高,溶液的剪切变稀明显,平台区变窄,屈服点降低。DMSO则增大了黏度,降低了弹性模量。

总的来说,小分子类物质因其灵活的结构和性能在推进剂的各个组分中均可发挥良好的效果,具有良好的发展前景。

3 结论与展望

推进剂各组分的凝胶化近年来得到了较多的关注,所制备凝胶的性能也在逐渐优化,主要涉及的胶凝剂种类包括含能粉末、SiO₂、聚合物胶凝剂(PG)和小分子胶凝剂(LMWG),这几类胶凝剂对于凝胶

流变特性具有不同程度的影响,具体如下。

(1)采用含能粉末能够制备凝胶推进剂,有利于获得可触变性能,有利于点火和燃烧效率,但是粉末材料使用量较大,容易沉降,长期储存稳定性较差。

(2)聚合物类胶凝剂由于分子结构稳定,可制备稳定性高的凝胶推进剂,且自身可燃,但是黏度较大,不利于加注、点火和燃烧效率。将聚合物类和金属类胶凝剂联合使用,可以对流变特性有所改善,促进触变性能的提高和使用效率的提升。

(3)SiO₂胶凝剂具有优异的凝胶能力,对于各类组分具有广泛适应能力,但是触变性和燃烧特性表现均不理想,需要进一步优化。

(4)新型LMWG以非共价键作用力驱动自组装在推进剂内部构建网络,有利于以较低的添加量实现推进剂凝胶化提高弹性模量,网络的物理特性有利于降低推进剂的屈服点并加强触变特性,较小的分子结构有利于降低液化后推进剂黏度,有利于加注和雾化,此外LMWG多含能可燃,推进剂的热值影响较小;因此LMWG可对推进剂进行精细的流变特性调控,对于推进剂凝胶化的应用前景非常看好。但是由于物理结构较弱,针对小分子凝胶推进剂的稳定性研究还需要进一步加强。

进一步的凝胶推进剂的优化和使用或可从以下方向入手。

(1)胶凝剂的多组分化有利于提高推进剂的凝胶效果,集合各类胶凝剂的优势,比如聚合物有利于凝胶稳定性、SiO₂有利于拓展胶凝剂的使用范围、金属类有利于整体的能量提升、小分子物质有利于流变特性的进一步优化。

(2)单组份凝胶的流变特性已经具有了一定程度的可使用特性,后续需要考虑燃料、氧化剂及其它组分之间的流变匹配。这将是决定后期雾化、混合和燃烧可行性和效率的重要考察指标,否则会造成点火延迟时间过长、燃烧效率差、甚至点火失败等问题。

(3)推进剂的触变性(强调网络可恢复)和剪切变稀(强调液化能力)研究需要进一步明确,并区别发展,比如加注剩余的推进剂需要良好触变性,迅速恢复凝胶态继续储存,但在管道中残留部分会因快速回复固态导致大量残留,引发结块堵塞、腐蚀、毒性等问题,需要发展其他辅助措施便于清除。

(4)优化推进剂的凝胶过程具有重要的意义,实验室制备过程中常使用到加热或酸碱等处理方法,对于推进剂的实际使用来讲,存在安全隐患,需要研

究推进剂的室温凝胶化、避免较大范围的加热-冷却处理,或者其他不安全使用条件。

目前来看,凝胶推进剂已经取得了一定程度的进展,尽管受到公开报道资料滞后性的限制,新型凝胶推进剂的当前实际水平及详细情况不得而知,但可预知的是能量水平将始终是推进剂追求的基本需求,以安全性、低特征信号、低成本、低污染、灵活的能量管理和高可靠性为重要的发展目标。

参考文献:

- [1] 张涛,秦瞳,秦旭东,等. 创新运载火箭研制体系加速推进航天强国建设 [J]. 国防科技工业, 2019(6): 39-41.
ZHANG Tao, QIN Tong, QIN Xudong, et al. Innovating the launch vehicle development system and accelerating the construction of a powerful aerospace nation [J]. Defence Science & Technology Industry, 2019(6): 39-41.
- [2] SUNIL R, VIRKAR A, VIGNESH K M, et al. Combustion and propulsive characteristics of potential hybrid rocket propellant [J]. Materials Science and Engineering, 2020, 912(4): 042023.
- [3] 党智敏,赵凤起,李上文,等. 含叠氮硝胺的低特征信号推进剂的热分解研究 [J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(1): 88-92.
DANG Zhimin, ZHAO Fengqi, LI Shangwen, et al. Thermal decomposition characteristics of low signature propellant containing 1, 7-diazido-2, 4, 6-trinitrazap-tane (DATH) [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2000, 34(1): 88-92.
- [4] GONG Lunkun, CHEN Xiong, MUSA O, et al. Combustion characteristics of the solid-fuel ramjet with star solid fuel [J]. Journal of Aerospace Engineering, 2018, 31(4): 04018030.
- [5] CIEZKI H K, NAUMANN K W. Some aspects on safety and environmental impact of the German green gel propulsion technology [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2016, 41(3): 539-547.
- [6] 邵翔宇,蒲亮,雷刚,等. 液氢泄漏事故中氢气可燃云团的扩散规律研究 [J]. 西安交通大学学报, 2018, 52(9): 102-108.
SHAO Xiangyu, PU Liang, LEI Gang, et al. Investigation on the hydrogen flammable cloud dispersion in liquid hydrogen leakage accident [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2018, 52(9): 102-108.
- [7] PADWAL M B, MISHRA D P. Interactions among synthesis, rheology, and atomization of a gelled propellant [J]. Rheologica Acta, 2016, 55(3): 177-186.
- [8] KIRCHBERGER C U, STIEFEL A D, KURILOV M, et al. Overview of recent gel propellant activities at DLR lampoldshausen: AIAA-2018-4855 [R]. Reston, VA, USA: AIAA, 2018.
- [9] GUAN Haosen, LI Guoxiu, ZHANG Naiyuan. Experimental investigation of atomization characteristics of swirling spray by ADN gelled propellant [J]. Acta Astronautica, 2018, 144: 119-125.
- [10] CHEN Anqi, GUAN Xidong, LI Xiaomeng, et al. Preparation and characterization of metalized JP-10 gel propellants with excellent thixotropic performance [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2017, 42(9): 1007-1013.
- [11] GLUSHKOV D O, KUZNETSOV G V, NIGAY A G, et al. Heat and mass transfer induced by the ignition of single gel propellant droplets [J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(6): 1944-1955.
- [12] HODGE K F, CROFOOT T A, NELSON S. Gelled propellants for tactical missile applications: AIAA-99-2976 [R]. Reston, VA, USA: AIAA, 1999.
- [13] PINTO P C, HOPFE N, RAMSEL J, et al. Scalability of gelled propellant rocket motors [C]//7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences. Aschau am Inn, Germany: [s. n.], 2017: 158.
- [14] RAPP D C, ZURAWSKI R L. Characterization of aluminum/RP-1 gel propellant properties: AIAA-88-2821 [R]. Reston, VA, USA: AIAA, 1988.
- [15] STARKOVICH J, ADAMS S, PALASZEWSKI B. Nanoparticulate gellants for metallized gelled liquid hydrogen with aluminum: AIAA-96-3234 [R]. Reston, VA, USA: AIAA, 1966.
- [16] 刘阳, 窦双庆, 王宏亮, 等. 凝胶推进剂粘度振动法测量技术研究 [J]. 火箭推进, 2017, 43(5): 80-86.
LIU Yang, DOU Shuangqing, WANG Hongliang, et al. Research on vibration method measuring technology for gelled propellant viscosity measurement [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2017, 43(5): 80-86.
- [17] 程向华, 厉彦忠, 陈二锋, 等. 新型运载火箭射前预冷液氧贮箱热分层的数值研究 [J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(9): 1132-1136.
CHENG Xianghua, LI Yanzhong, CHEN Erfeng, et al. Numerical investigation of thermal stratification in liquid oxygen tank for new-style launch vehicle during ground precooling [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2008, 42(9): 1132-1136.
- [18] ARNOLD R, SANTOS P H S, KUBAL T, et al. Investigation of gelled JP-8 and RP-1 fuels [C]//Pro-

- ceedings of The World Congress on Engineering and Computer Science 2009. Hong Kong, China: International Association of Engineers, 2009: 63-68.
- [19] 陈志刚, 杨荣杰. 金属化凝胶推进剂的性能评估 [J]. 推进技术, 1998, 19(1): 102-106.
- CHEN Zhigang, YANG Rongjie. Evaluation on performance of metallized gelled propellant [J]. Journal of Propulsion Technology, 1998, 19(1): 102-106.
- [20] 王亚军, 李智鹏, 方涛, 等. 金属化凝胶推进剂沉降稳定性预测方法研究 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(6): 51-56.
- WANG Yajun, LI Zhipeng, FANG Tao, et al. Study on prediction method for sedimentation stability of metallized gelled propellant [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2016, 14(6): 51-56.
- [21] 黄浩洲, 姜红, 林俊芝, 等. 非均相液体制剂沉降稳定性的预测方法研究进展 [J]. 中国药理学杂志, 2017, 52(16): 1381-1386.
- HUANG Haozhou, JIANG Hong, LIN Junzhi, et al. Research progress on the prediction methods for settling stability of heterogeneous liquid preparations [J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2017, 52(16): 1381-1386.
- [22] ARNOLD R, SANTOS P H S, CAMPANELLA O H, et al. Rheological and thermal behavior of gelled hydrocarbon fuels [J]. Journal of Propulsion and Power, 2011, 27(1): 151-161.
- [23] ARNOLD R, ANDERSON W E. Droplet burning of JP-8/silica gels: AIAA-2010-421 [R]. Reston, VA, USA: AIAA, 2010.
- [24] SONG W, HWANG J, KOO J. Atomization of gelled kerosene by multi-hole pintle injector for rocket engines [J]. Fuel, 2021, 285: 119212.
- [25] 张云华, 王飞俊, 聂中原, 等. 含能纤维素凝胶推进剂体系燃烧特征与稳定性 [J]. 含能材料, 2015, 23(7): 613-618.
- ZHANG Yunhua, WANG Feijun, NIE Zhongyuan, et al. Combustion characteristics and stability of energetic cellulose based gel propellant system [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(7): 613-618.
- [26] GEORGE M, WEISS R G. Low molecular-mass organic gelators [M]. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2006: 449-551.
- [27] RAHIMI S, HASAN D, PERETZ A. Development of laboratory-scale gel propulsion technology [J]. Journal of Propulsion and Power, 2004, 20(1): 93-100.
- [28] QIU Xianping, PANG Aimin, JIN Feng, et al. Preparation and characterization of JP-10 gel propellants with tris-urea low-molecular mass gelators [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2016, 41(2): 212-216.
- [29] CAO Jinwen, ZHANG Yongchao, PAN Lun, et al. Synthesis and characterization of gelled high-density fuels with low-molecular mass gellant [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(7): 1018-1026.
- [30] GREEN J M, RAPP D C, RONCACE J. Flow visualization of a rocket injector spray using gelled propellant simulants: AIAA-91-2198 [R]. Reston, VA, USA: AIAA, 1991.
- [31] CONNELL T L JR, RISHA G, YETTER R, et al. Investigation of gel hydrocarbon fuels and hydrogen peroxide as a hypergolic bipropellant [J]. International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2018, 17(1): 57-73.
- [32] SUZUKI M, YUMOTO M, KIMURA M, et al. Hydrogel formation using new l-lysine-based low-molecular-weight compounds with positively charged pendant chains [J]. Helvetica Chimica Acta, 2003, 86(6): 2228-2238.
- [33] SUZUKI M, YUMOTO M, KIMURA M, et al. New low-molecular-mass gelators based on l-lysine: amphiphilic gelators and water-soluble organogelators [J]. Helvetica Chimica Acta, 2004, 87(1): 1-10.
- [34] LIU Zejun, HU Xiaoping, HE Zhen, et al. Experimental study on the combustion and microexplosion of freely falling gelled unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) fuel droplets [J]. Energies, 2012, 5(8): 3126-3136.
- [35] GUPTA B L, VARMA M. Ignition and combustion studies on metallized UDMH-RFNA bipropellant system [J]. Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 1999, 6(1): 13-21.
- [36] 夏益志, 杨伟东, 洪流, 等. 凝胶-一甲基肼/四氧化二氮雾化特性试验研究 [J]. 推进技术, 2019, 40(12): 2755-2761.
- XIA Yizhi, YANG Weidong, HONG Liu, et al. Experimental study on spray characteristic of gelled methylhydrazine/nitrogen tetroxide [J]. Journal of Propulsion Technology, 2019, 40(12): 2755-2761.
- [37] SHOAIB M N, JYOTI B V S, BAEK S W, et al. Effect of alcohol carbon chain on enthalpy of combustion and ignition delay time for gelled hypergolic propellant system [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2018, 43(5): 453-460.

- [38] CARER C, DRIEVER L X, KÖBBEN S, et al. Effect of parameter variation on the viscosity of ethanol gel propellants [J]. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2021, 13: e1121.
- [39] JOHN J, NANDAGOPALAN P, BAEK S W. Self-assembly mechanism of 1, 3: 2, 4-dibenzylidene-D-sorbitol in ethanol fuel [C]//13th IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2018; 2.
- [40] LIN Y C, WEISS R G. A novel gelator of organic liquids and the properties of its gels [J]. *Macromolecules*, 1987, 20(2): 414-417.
- [41] 曲艳斌, 肖忠良. 硝酸羟胺(HAN)水凝胶性能研究 [J]. *含能材料*, 2004, 12(3): 168-170.
QU Yanbin, XIAO Zhongliang. Study on property of HAN hydrogel [J]. *Energetic Materials*, 2004, 12(3): 168-170.
- [42] BAO Lirong, ZHANG Wei, ZHANG Xiaojun, et al. Impact of MWCNT/Al on the combustion behavior of hydroxyl ammonium nitrate (HAN)-based electrically controlled solid propellant [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 218: 218-228.
- [43] FERGUSON R E, SHAFIROVICH E. Combustion of gelled HAN/methanol/water propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(11): 1672-1678.
- [44] 刘凯强, 陈钊, 张颖, 等. 刺激响应型过氧化氢凝胶的制备与性能 [J]. *火炸药学报*, 2006, 29(3): 1-4.
LIU Kaiqiang, CHEN Tian, ZHANG Ying, et al. Preparation and properties of responsive Hydrogen peroxide gel with Silicon dioxide as gelator [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(3): 1-4.
- [45] SHIOTA K, IZATO Y I, MATSUNAGA H, et al. Thermal properties of ammonium dinitramide, monomethylamine nitrate and urea based ionic liquid gel propellants [J]. *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences: Aerospace Technology Japan*, 2018, 16(1): 93-97.
- [46] 周晓杨, 唐根, 庞爱民. ADN推进剂国外研究进展 [J]. *飞航导弹*, 2017(2): 87-92.
ZHOU Xiaoyang, TANG Gen, PANG Aimin. Research progress of ADN propellant [J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 2017(2): 87-92.
- [47] JYOTI B V S, BAEK S W. Flow and dynamic rheological characterization of ethanolamine gel propellant with hybrid gelling agent [J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2015, 76(3/4): 62-67.
- [48] JYOTI B V S, BAEK S W. Rheological characterization of ethanolamine gel propellants [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(3): 260-278.
- [49] KAIDE A, SAEKI T, SAKANISHI Y, et al. Rheological properties and self-assembled structures of a newly synthesized organogelator: cyclohexane carbox-amido-2C8/oleyl in different solvent oils [J]. *Rheologica Acta*, 2018, 57(10): 681-690.
- [50] BRINKSMA J, FERGINGA B L, KELLOGG R M, et al. Rheology and thermotropic properties of bis-urea-based organogels in various primary alcohols [J]. *Langmuir*, 2000, 16(24): 9249-9255.
- [51] BRINKSMA J, FERGINGA B L, KELLOGG R M, et al. Rheology and thermotropic properties of bis-urea-based organogels in various primary alcohols [J]. *Langmuir*, 2000, 16(24): 9249-9255.
- [52] 姬亚军, 刘云鹏, 杨鸿辉, 等. 纳米片型 MFI 分子筛超临界催化裂解正十二烷和煤油对比研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2017, 51(11): 51-56, 62.
JI Yajun, LIU Yunpeng, YANG Honghui, et al. Comparative research on the supercritical catalytic cracking of n-dodecane and kerosene using nanosheet MFI zeolite [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2017, 51(11): 51-56, 62.
- [53] VON KAMPEN J, ALBERIO F, CIEZKI H K. Spray and combustion characteristics of aluminized gelled fuels with an impinging jet injector [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2007, 11(1): 77-83.
- [54] RAHIMI S, PERETZ A, NATAN B. On shear rheology of gel propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(2): 165-174.
- [55] HUANG Xiao, TERECH P, RAGHAVAN S R, et al. Kinetics of 5 α -cholestan-3 β -yl N-(2-naphthyl) carbamate/n-alkane organogel formation and its influence on the fibrillar networks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(12): 4336-4344.
- [56] ARDHianto K, JOHN J, NANDAGOPALAN P, et al. Rheological behavior of DBS-induced kerosene gel propellants [C]//12th International Conference on Recent Trends in Engineering and Technology. Bali, Indonesia: [s. n.], 2018: 14-19.
- [57] WEN Fuqiang, LI Jingjing, WANG Lei, et al. Novel self-healing and multi-stimuli-responsive supramolecular gel based on D-sorbitol diacetal for multifunctional applications [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(51): 32459-32463.
- [58] CHETIA M, DEBNATH S, CHOWDHURY S, et al. Self-assembly and multifunctionality of peptide or-

- ganogels: oil spill recovery, dye absorption and synthesis of conducting biomaterials [J]. RSC Advances, 2020, 10(9): 5220-5233.
- [59] SACKHEIM R L, MASSE R K. Green propulsion advancement: challenging the maturity of monopropellant hydrazine [J]. Journal of Propulsion and Power, 2014, 30(2): 265-276.
- [60] SU Xiaobo, KIMURA S, WADA M, et al. Complexation of hydrazine with native cellulose in water and toluene [J]. Cellulose, 2013, 20(3): 1023-1029.
- [61] OCHIAI B, SHIMADA Y. Thermo-reversible gelation of aqueous hydrazine for safe storage of hydrazine [J]. Technologies, 2020, 8(4): 53.
- [62] OCHIAI B, SHIMADA Y. Reversible gelation system for hydrazine based on polymer absorbent [J]. Technologies, 2018, 6(3): 80.
- [63] 李进华, 金韶华, 史彦山. 硝酸肼-水合肼双元体系凝胶化研究 [J]. 含能材料, 2005, 13(4): 235-237.
- LI Jinhua, JIN Shaohua, SHI Yanshan. Gelation of hydrazine nitrate-hydrazine hydrate double components [J]. Energetic Materials, 2005, 13(4): 235-237.
- [64] JYOTI B V S, BAEK S W. Formulation and comparative study of rheological properties of loaded and unloaded Ethanol-based gel propellants [J]. Journal of Energetic Materials, 2015, 33(2): 125-139.
- [65] JYOTI B V S, BAEK S W. Rheological characterization of ethanolamine gel propellants [J]. Journal of Energetic Materials, 2016, 34(3): 260-278.
- [66] 薛敏, 苗青, 房喻. 基于胆固醇的新型小分子凝胶剂的合成与凝胶行为 [J]. 物理化学学报, 2013, 29(9): 2005-2012.
- XUE Min, MIAO Qing, FANG Yu. Synthesis and gelation properties of cholesterol-based new low-molecular-mass gelators [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(9): 2005-2012.
- [67] XU Long, LIANG Yan, SUN Changzheng, et al. Substitution of percutaneous ethanol injection with a low molecular weight peptide gel mimicking chemoembolization for cancer therapy [J]. Nanotheranostics, 2017, 1(3): 313-325.
- [68] KOMIYAMA T, HARADA Y, HASE T, et al. Effect of alkyl chain length of N-alkyl-N'-(2-benzyl-phenyl) ureas on gelation [J]. Chemistry, 2021, 16(13): 1750-1755.
- [69] 贺芳, 方涛, 李亚裕, 等. 新型绿色液体推进剂研究进展 [J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 54-57.
- HE Fang, FANG Tao, LI Yayu, et al. Development of green liquid propellants [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(4): 54-57.
- [70] 鲍立荣, 汪辉, 陈永义, 等. 硝酸羟胺基绿色推进剂研究进展 [J]. 含能材料, 2020, 28(12): 1200-1210.
- BAO Lirong, WANG Hui, CHEN Yongyi, et al. Review on hydroxylammonium nitrate based green propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(12): 1200-1210.
- [71] 何利明, 萧忠良, 刘幼平, 等. 硝酸羟胺水凝胶的贮存性能 [J]. 含能材料, 2011, 19(2): 226-228.
- HE Liming, XIAO Zhongliang, LIU Youping, et al. Storage performance of HAN hydrogel [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011, 19(2): 226-228.
- [72] MARKANDAN K, CHIN J K, CHEAH K H, et al. Recent developments in ceramic microthrusters and the potential applications with green propellants: a review [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2018, 20(9): 1941-1950.
- [73] LI Gang, NIU Liangliang, XUE Xianggui, et al. Atomic perspective about the reaction mechanism and H₂ production during the combustion of Al nanoparticles/H₂O₂ bipropellants [J]. The Journal of Physical Chemistry: A, 2020, 124(37): 7399-7410.
- [74] JYOTI B V S, BAEK S W. Rheological characterization of hydrogen peroxide gel propellant [J]. International Journal of Aeronautical and Space Sciences, 2014, 15(2): 199-204.
- [75] JYOTI B V S, LEE D G, BAEK S W, et al. Preparation and characterization of eco-friendly hydrogen peroxide based gel oxidizer [C]//Proceedings of 7th Asian-Pacific Conference on Aerospace Technology and Science. Taiwan, China: [s.n.], 2013: 1-8.
- [76] HUH J, JYOTI B V S, YUN Y, et al. Preliminary assessment of hydrogen peroxide gel as an oxidizer in a catalyst ignited hybrid thruster [J]. International Journal of Aerospace Engineering, 2018, 2018: 5630587.
- [77] XU Yang, LU Gonggong, CHEN Manyu, et al. Redox and pH dual-responsive injectable hyaluronan hydrogels with shape-recovery and self-healing properties for protein and cell delivery [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 250: 116979.
- [78] CHIMALA P, PERERA M M, WADE A, et al. Hyperbranched polymer hydrogels with large stimuli-responsive changes in storage moduli and peroxide-induced healing [J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(30): 4384-4393.
- [79] BERTHE J E, SCHNELL F, BOEHRER Y, et al.

- Nanocrystallisation of ammonium dinitramide (ADN) by spray flash evaporation (SFE) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(6): 609-615.
- [80] WANG Fengshan, CHEN Jun, ZHANG Tao, et al. Experimental study on spray characteristics of ADN/water based gel propellant with impinging jet injectors [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(9): 1357-1365.
- [81] JYOTI B V S, NASEEM M S, BAEK S W, et al. Hypergolicity and ignition delay study of gelled ethanolamine fuel [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 183: 102-112.
- [82] ALAM N, SARMA D. A thixotropic supramolecular metallogel with a 2D sheet morphology: iodine sequestration and column based dye separation [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(47): 10620-10627.
- [83] 胡松启, 康博, 张研, 等. 二茂铁类衍生物对 HAN/PVA 热分解影响研究 [J]. *火炸药学报*, 2020, 43(2): 149-154, 160.
- HU Songqi, KANG Bo, ZHANG Yan, et al. Effect of ferrocene derivatives on the thermal decomposition of HAN/PVA [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 149-154, 160.
- [84] DILSIZ N, ÜNVER A. Characterization studies on aging properties of acetyl ferrocene containing HTPB-based elastomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(4): 2538-2545.
- [85] LIU Jinyi, YU Haojie, WANG Li, et al. Preparation of ferrocene-based phenylethylamino compounds and their properties as burning rate catalysts [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1251: 132066.
- [86] BUSHUYEV O S, BROWN P, MAITI A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1422-1425.
- [87] HE Wei, AO Wen, YANG Guangcheng, et al. Metastable energetic nanocomposites of MOF-activated aluminum featured with multi-level energy releases [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122623.
- [88] WANG Cheng, GUO Huidong, YU Jiale, et al. Micro/nanostructural silica/alkali-treated natural zeolite coated fabrics for oil-water separation and heavy metal ions removal [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 327: 111430.
- [89] MOSADEGH S, GHAFARKHAH A, VAN DER KUUR C, et al. Graphene oxide doped ethanol droplet combustion: ignition delay and contribution of atomization to burning rate [J/OL]. *Combustion and Flame*, 2021: 111748 [2021-09-20]. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111748>.
- [90] 兰元飞, 李霄羽, 罗运军. 石墨烯在含能材料中的应用研究进展 [J]. *火炸药学报*, 2015, 38(1): 1-7.
- LAN Yuanfei, LI Xiaoyu, LUO Yunjun. Research progress on application of graphene in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1): 1-7.
- [91] 赵凤起, 张建侃, 杨燕京. 石墨烯负载型燃烧催化剂的合成及在推进剂中的应用 [C]//中国化学会第二届全国燃烧化学学术会议论文集. 大连: 中国化学学会, 2017: 2.
- [92] LI Rui, WANG Jun, SHEN Jinpeng, et al. Preparation and characterization of insensitive HMX/graphene oxide composites [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2013, 38(6): 798-804.
- [93] LIANG Taixin, LI Chunzhi, PAN Duo, et al. Rheological non-isothermal mechanistic investigation on the curing of glycidyl azide polymer with solid nanofillers [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 158: 104796.
- [94] AGARWAL D K, VAIDYANATHAN A, SUNIL KUMAR S. Experimental investigation on thermal performance of kerosene-graphene nanofluid [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2016, 71: 126-137.
- [95] HAMZE S, CABALEIRO D, ESTELLÉ P. Graphene-based nanofluids; a comprehensive review about rheological behavior and dynamic viscosity [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 325: 115207.
- [96] WEN Xiaomu, ZHANG Ximing, CHEN Keke, et al. A novel route to improve the mechanical and rheological properties of HTPB/AP/Al propellant by adding a modified hyperbranched polyester [J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(6): 665-674.
- [97] YANG Lilong, WU Xionggang, LI Junqiang, et al. Structure and property of propellant based on nitroglycerine/glycerol triacetate mixed plasticizers: molecular dynamics simulation and experimental study [J]. *Royal Society Open Science*, 2021, 8(10): 211033.
- [98] 曹海涛, 宋俊, 方小林, 等. 添加剂对纤维素/1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 (AMIMCl) 体系流变性能的影响 [C]//2014 年“中国化学纤维工业协会·恒逸基金”优秀学术论文研讨会. 北京: 中国纺织工程学会化纤专业委员会, 2014: 120-124.

(编辑 荆树蓉 杜秀杰)