

甲基肼凝胶推进剂粘弹性能分析

徐红, 李丽, 胡立荣

北京航天试验技术研究所, 北京

收稿日期: 2023年8月31日; 录用日期: 2023年10月31日; 发布日期: 2023年11月8日

摘要

用流变仪对某配方甲基肼凝胶推进剂的粘弹性进行了研究, 表明甲基肼凝胶推进剂的粘弹性随温度、频率、预剪切应力等发生变化。在固定振荡频率改变剪切应力的情况下, 胶体体系弹性成份均占主导地位, 增加剪切应力能使弹性模量增加, 但对粘性模量影响不明显。增加振荡频率, 粘弹性模量均随着增加, 但是弹性模量增加速率超过粘性模量增加速率; 与此同时, 体系的贮能粘度与动态粘度均随着下降并趋于相等。温度升高使粘弹性模量同时下降, 但相位角随温度变化不大。

关键词

甲基肼, 粘弹性, 凝胶推进剂, 弹性模量, 粘性模量

Study on Viscoelastic Characterization of Monmethyl Hydrazine Gel Propellant

Hong Xu, Li Li, Lirong Hu

Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing

Received: Aug. 31st, 2023; accepted: Oct. 31st, 2023; published: Nov. 8th, 2023

Abstract

The viscoelastic characterization of monmethyl hydrazine gel propellant was tested by using rheometer. The results showed that the viscoelastic characterization of monmethyl hydrazine gel propellant was affected by temperature, shear stress and frequency. On a certain frequency, elastic factors were dominant; with the increasing of shear stress, the elastic module became stronger but the viscosity changed unobvious. Increasing frequency, both of viscosity module and elastic module grown, but the growing of elastic module was more fleetly; on the other hand, the storage viscosity and dynamic viscosity fell to be close. High temperature fell viscoelastic module, but af-

fected phase angle inapparently.

Keywords

Monomethyl Hydrazine, Viscoelastic Characterization, Gel Propellant, Elastic Modulus, Viscous Modulus

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

甲基肼是一种可贮存液体推进剂，在航天领域得到广泛使用。凝胶推进剂是通过在液体推进剂中加入适当地胶凝剂及添加剂从而使性能得到改善的一种新型推进剂，凝胶推进剂性能介于液体推进剂和固体推进剂之间，通常情况下可以像固体推进剂一样贮存、运输，经过增压以后又可以使其像液体推进剂一样流动。对于液体推进剂的胶体化研究，近年来均国内外开展了大量工作[1] [2]。施浙杭对凝胶推进剂的雾化研究成果进行了研究[3]，Dennis 对不同凝胶推进剂用于单级入轨时性能进行了比较[4]，甄江涛对凝胶推进剂的制备方法进行了研究[5]，符全军对偏二甲肼凝胶推进剂的流变性能进行了研究[6]；Rahimi 对甲基肼凝胶推进剂的比冲进行了理论计算[7]。

对于凝胶推进剂来说，其流变性能对配方设计、发动机的工艺参数的优化等均具重要导意义。前期凝胶推进剂流变性能的研究大都停留在采用粘度计进行测量，根据流动曲线对凝胶推进剂的流变性能进行描述，一般借助于“粘度 - 剪切应力 - 剪切速度”等参数相互之间的关系来解释体系结构，得到的是凝胶推进剂的静态流变性质。由于凝胶推进剂在实际使用过程中体系中胶凝剂大分子链存在破裂或者缠绕及解缠，采用测量静态流变性质并不能完全反映其在使用中实际状态，因此有必要对其动态流变性质进行研究。

2. 试验部分

2.1. 材料与试剂

甲基肼凝胶推进剂。

2.2. 仪器及试验

CS50 流变仪(CP 4/40)进行测量，锥板间距 0.15 mm。测量时将甲基肼凝胶推进剂均匀置于锥板间，锥板周围均匀涂覆一定粘度的甲基硅油液体以防止甲基肼蒸汽的挥发，试验温度控制精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

3. 动态测试原理

动态剪切测试是指对材料施加一个连续变化(通常是正弦波)的应力，记录材料的响应，见图 1。通过动态流变学测得复数模量 G^* 、储能模量 G' 、损耗模量 G'' 、应力 τ_0 、应力 γ_0 、 δ 为相位角等与体系结构相关的力学信息和重要流变参数[8]。其中 $G^* = G' + iG''$ ， $\text{tg}\delta = G''/G'$ 。 G' 是与变形同步的组元，表征材料存储变形能量的能力，是材料变形后回弹的指标；损耗模量 G'' 是与变形异步的组元，表征材料耗散变形能量的能力，流动能量事实上是不可逆损耗； δ 为相位角，表示施加应力和应力反应的位相滞后情况，反应材料的微观结构。

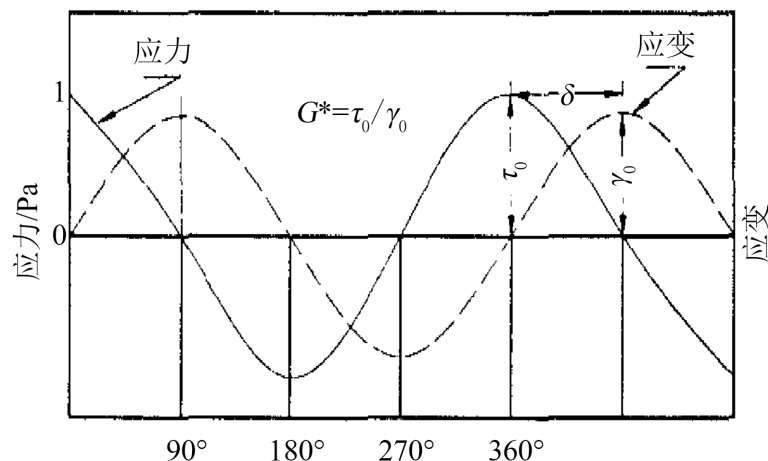


Figure 1. Oscillatory shear test principle

图 1. 动态剪切测试原理

4. 结果与讨论

4.1. 振荡应力扫描试验

在一定线性的粘弹性应力区间，通过对甲基胍凝胶推进剂作振荡应力扫描测试，得出其线性粘弹性应力范围。图 2 为甲基胍凝胶推进剂在振荡频率 1 Hz，温度 20℃，应力 0~20 Pa 下储能模量 G' 与损耗模量 G'' 随应力变化的扫描图。由图 2 可以看出，在此试验条件下，甲基胍胶体体系表现出较明显的线形粘弹特性； $G' > G''$ ，表明体系的弹性成份占主导地位，随着剪切应力的增加，体系的弹性逐渐增大，而粘性则变化不明显，体系的粘弹性差值越来越大。

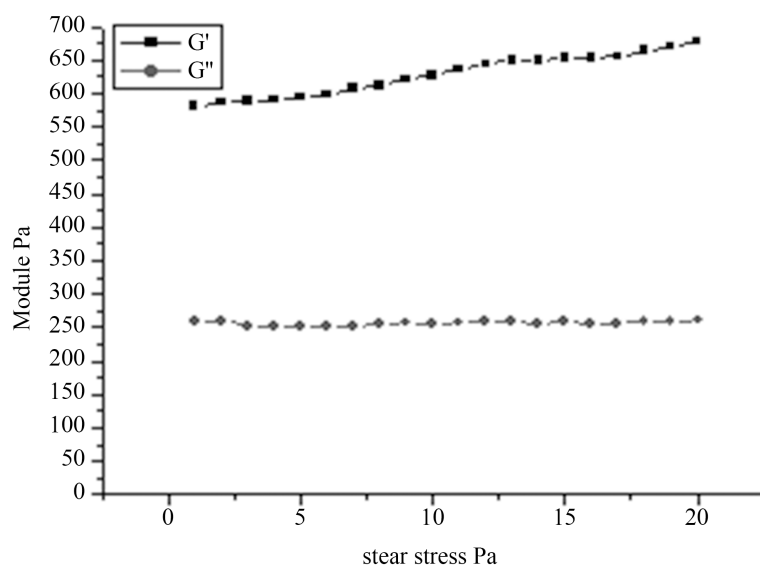


Figure 2. The relationship between viscoelastic module and shear stress

图 2. 粘弹性模量与剪切应力之间关系

甲基胍胶体复数粘度与剪切应力之间的关系见图 3。由图 3 可见，随着剪切应力的增加，甲基胍凝胶推进剂复数粘度有变大的趋势，复数粘度表示物质对动态剪切的总阻抗，说明在一定的剪切速率和频率下，体系的结构强度有增加的趋势。

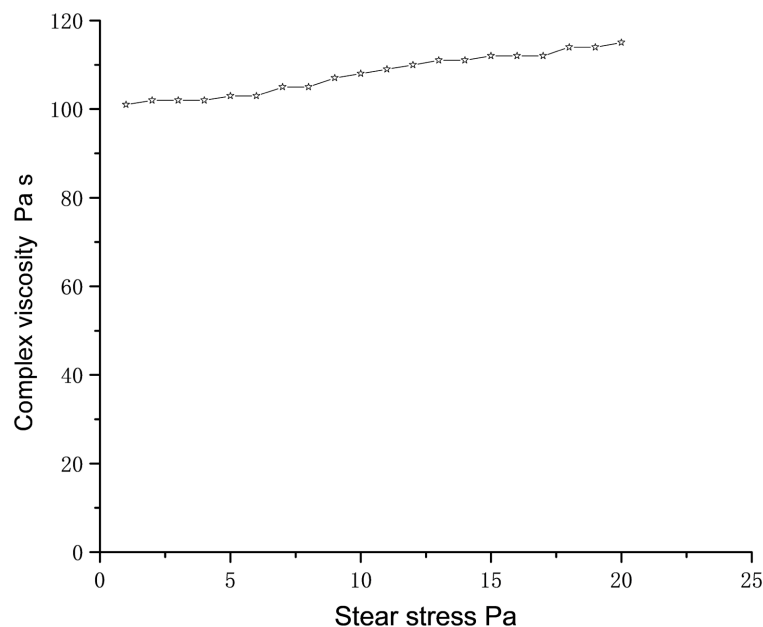


Figure 3. The relationship between complex viscosity and shear stress

图 3. 复数粘度与剪切应力之间关系

4.2. 振荡频率对粘弹性的影响

凝胶推进剂粘弹性能参数随时间变化的频率谱可用于描述其动力学特征。低频相当于长时间行为，高频相当于短时间行为。对于甲基胍凝胶推进剂来说，较高的弹性赋予其较好的稳定性能，但是过高的弹性对凝胶推进剂的管道输送、雾化等实际使用来说则并不适宜。甲基胍凝胶推进剂粘弹性模量、相位角与剪切速率关系曲线见图 4。可以看出甲基胍凝胶推进剂粘弹性能与频率关系非常密切，在较小的频率下，甲基胍胶体的粘性与弹性基本相等。随着振荡频率的增加，粘弹性模量均增大，但弹性模量的增加速率更明显，原因是体系中胶凝剂和甲基胍分子间之间存在较强的氢键作用力及分子间作用力，网状弹性结构恢复比破坏速度更快，弹性强度增大。甲基胍凝胶推进剂在较小频率下相位角大于 45° ，表现出

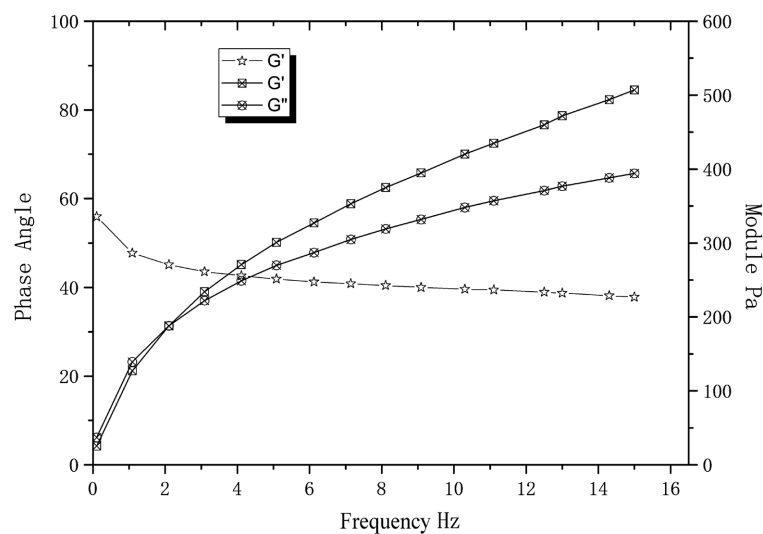


Figure 4. The relationship among viscoelastic module, phase angle and frequency

图 4. 粘弹模量、相位角与频率之间的关系

较明显的溶胶特性,随着频率的增加,相位角逐渐变小,体系开始向凝胶态转化,体系更趋近于固体。

甲基胍凝胶推进剂复数粘度,粘性粘度及动态粘度与频率之间的关系见图5。由图可见,随着振荡频率的增加,三个粘度均下降很明显。在较小的频率范围(1~2 Hz)内,代表粘性成份的动态粘度大于代表弹性成份的粘性粘度。继续增大频率,粘性粘度与动态粘度值基本一致。

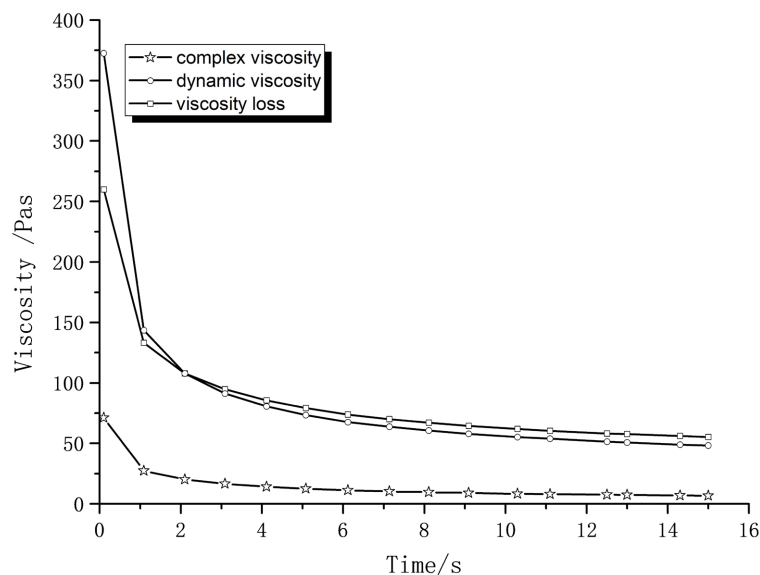


Figure 5. The relationship among complex, dynamic, viscosity loss and frequency

图5. 复数粘度、动态粘度、粘度损耗与频率之间的关系

4.3. 温度对粘弹性的影响

温度对甲基胍凝胶推进剂的粘弹性见图6。有图可见,随着温度升高,粘性模量与弹性模量均随着下降。原因是随着温度的升高,分子的布朗运动加快,导致体系网状结构的破坏,因此弹性模量减小。与此同时,温度升高还会破坏胶凝剂与甲基胍分子之间形成的分子间作用力,样品流动变得更容易,粘

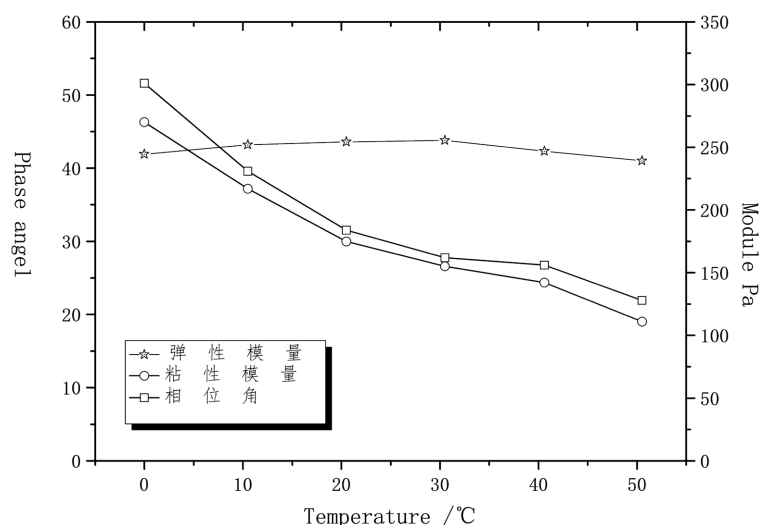


Figure 6. The effect of temperature on viscoelastic module and phase angle (5 Hz)

图6. 温度对粘弹性和相位角的影响(5 Hz)

性损坏变得更低,因此粘性模量变得更小。温度对体系的相位角影响不是很大,在 $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围,相位角均保持在 $40^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 之间,体系的弹性强于粘性,呈现一定程度的凝胶特性。在整个温度范围内甲基胍胶体相位角变化不大,原因可能是随着温度的升高,分子间网状结构弹性作用力减弱,同时胶凝剂大分子链活性增大,解缠倾向增强,微观上分相趋势减小,流动性能好转,两个作用结果相当,使粘弹性降低幅度基本一致,因此相位角变化不大,表现同较低温度下相似的相位角特征。

5. 结论

甲基胍凝胶推进剂的粘弹性随温度、频率、预剪切应力等因素而发生变化;在振荡频率 1 Hz ,温度 20°C ,应力 $0\sim 20\text{ Pa}$ 这个条件下,甲基胍胶体体系表现出较明显的线形粘弹特性,且弹性成份占主导地位,随着剪切应力的增加,体系的弹性逐渐增大,而粘性则变化不明显;随着振荡频率的增加,粘弹性模量均随着增大,但弹性模量的增加速率更明显,体系更趋近于固体;随着振荡频率的增加,复数粘度、粘性粘度及动态粘度均随着下降。在较小的频率范围内,代表粘性成份的动态粘度大于代表弹性成份的粘性粘度。继续增大频率,粘性粘度与动态粘度值基本相等;温度对甲基胍凝胶推进剂的粘弹性大小均有较大影响,随着温度升高,粘性模量与弹性模量均随着下降;温度对甲基胍凝胶推进剂的相位角影响不明显,高温和低温条件下体系的粘弹性能相似。

参考文献

- [1] 代玉东,魏敬. 美国凝胶推进剂研究[J]. 火箭推进, 2003(6): 40-44.
- [2] 王宝成,李鑫,赵凤起. 凝胶推进剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015(1): 1-7.
- [3] 施浙杭,邬二龙,姚锋,等. 凝胶推进剂雾化特性研究进展[J]. 推进技术, 2021(14): 2652-2664.
- [4] Pelaccio, D.G., Palaszewski, B. and O'Leary, R. (1997) Preliminary Assessment of Using Gel and Hybrid Propellant Propulsion for VTOL/SSTO Launch Systems. 33rd Joint Propulsion Conference and Exhibit, Seattle, 6-9 July 1997. <https://doi.org/10.2514/6.1997-3216>
- [5] 甄江涛,刘江强,徐超,等. 胍-70胶体推进剂的特性及制备方法[J]. 火箭推进, 2008(2): 59-62.
- [6] 符全军,杜宗罡,兰海平. UDMH/NTO双组元凝胶推进剂的制备及性能研究[J]. 火箭推进, 2006(1): 48-53.
- [7] Rahimi, S., Hasan, D. and Peretz, A. (2001) Development of Laboratory-Scale Gel Propulsion Technology. *Journal of Propulsion and Power*, 20, 93-100. <https://doi.org/10.2514/6.2001-3265>
- [8] 杨仁党,陈克复. 甘蔗渣碱法制浆废液多聚物的动态粘弹特性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2003(4): 93-96.