

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.02.003

含铝凝胶燃料的流变特性研究*

叶纬东^① 乔治军^{②③} 李嘉颢^① 李雅茹^① 马 含^① 王伯良^①

①南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)

②南京理工大学机械学院(江苏南京,210094)

③93184 部队(北京,100000)

[摘 要] 在庚烷/硝酸异丙酯混合体系中加入不同粒径的无机纳米凝胶剂,实现燃料凝胶化;并在部分样品中添加纳米铝粉,制得一系列凝胶燃料;以此来研究凝胶剂粒径和铝粉含量对凝胶燃料流变性能的影响规律。采用激光共聚焦显微镜、比重杯和氧弹量热仪测试凝胶燃料的微观形貌、密度与燃烧热;利用流变仪测试凝胶燃料的剪切变稀性、蠕变性以及非线性黏弹性等流变性能。结果表明:凝胶化的燃料具有更高的密度和体积燃烧热;大粒径凝胶剂体系的假塑性更明显,网络强度更大,但内部结构易碎;铝粉的加入破坏了絮凝体网络的连续性,增强了凝胶燃料的塑性,降低了蠕变恢复能力,但会提升凝胶燃料的整体强度。添加质量分数 20% 的铝粉后,凝胶燃料的零切黏度 η_0 提高了 6 倍,储能模量 G'_0 提高了 3 倍,蠕变恢复能力 r_c 下降了 33%。

[关键词] 纳米凝胶剂;凝胶燃料;剪切变稀性;蠕变性;非线性黏弹性

[分类号] TQ560.7; O373

Rheological Properties of Aluminium-Containing Gel Fuel

YE Weidong^①, QIAO Zhijun^{②③}, LI Jiahao^①, LI Yaru^①, MA Han^①, WANG Boliang^①

① School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

③ Unit 93184 (Beijing, 100000)

[ABSTRACT] In the mixed system of heptane/isopropyl nitrate, different sizes of inorganic nano gel were added to fuel gelation, and a series of gel fuels were prepared by adding nano aluminum powder in some samples. Effects of gel size and aluminum content on rheological properties of gel fuel were investigated. A confocal microscope, a specific gravity cup and an oxygen bomb calorimeter were used to test the micro morphology, density and combustion heat of fuel. Rheological properties of fuel, such as shear thinning, creep and nonlinear viscoelasticity, were measured by a rheometer. Results show that the gelation fuel has higher density and volumetric combustion heat. Pseudoplasticity of the large-size gel system is more obvious, the network strength is bigger, but the internal structure is fragile. The addition of aluminum powder destroys the continuity of the agglomerate network, enhances the plasticity of the gel fuel, reduces the creep recovery ability, but enhances the overall strength of the gel fuel. After adding 20% (mass fraction) aluminum powder, η_0 of gel fuel increases by six times, G'_0 increases by three times, and r_c decreases by 33%.

[KEYWORDS] nano gellant; gel fuel; shear thinning; creep; nonlinear viscoelasticity

引言

随着科学技术的进步,人们对燃料的性能提出了更高的要求。凝胶燃料由于兼具液体燃料(易雾化、可控性好)和固体燃料(能量密度高、稳定性强、

不易泄露、便于运输和储存)等诸多优点,符合新时代安全、高效的主题,近些年来备受关注。添加高能粉末能够进一步提高凝胶燃料的能量密度^[1],因而在火箭推进剂、航空飞行器和爆轰发动机等领域有着良好的应用前景^[2-3]。曹锦文等^[4]向 JP-10 凝胶燃料中添加金属颗粒,发现金属颗粒的加入,不仅使

* 收稿日期:2021-11-08

第一作者:叶纬东(1995-),男,硕士研究生,主要从事 FAE 燃料性能研究。E-mail:Ye_weii@163.com

通信作者:马含(1988-),男,博士,讲师,主要从事 FAE 燃料设计及应用研究。E-mail:hawkinsma1218@gmail.com

得燃料的体积热大幅提高,还可以改善燃料的燃烧特性。Justin 等^[5]通过硝基甲烷凝胶燃料的爆轰实验发现,添加铝粉的凝胶燃料,燃速指数明显上升。填充物的加入会使燃料的流变性能发生复杂的变化,显著影响凝胶燃料的流变行为,包括剪切变稀、剪切增稠以及在高剪切速率下出现佩雷效应等^[6],这会严重影响凝胶燃料的制备、运输和使用^[7]。为提高凝胶燃料的应用性能,研究凝胶燃料流变特性的影响因素势在必行。凝胶剂的类型决定了凝胶成胶时的形态学特征,凝胶燃料的内部结构可以是片状层叠、纤维状缠绕和链状团聚等^[8],这使得相同凝胶剂含量下燃料的流变指纹特性差别显著。即便是同种凝胶剂,表面改性也会使粒子的聚集状态发生改变,从而影响燃料的流动行为^[9]。凝胶燃料的剪切黏度变化还与连续相的极性和氢键强弱有关。Raghavan 等^[10]发现,二氧化硅在强极性有机溶剂中表现出与在其他液体中完全相反的剪切增稠行为。此外,提高凝胶燃料制备时的温度可以加速凝胶化的过程,并且能够提高凝胶体系的储能模量^[11]。

目前,对凝胶燃料的研究主要集中于凝胶剂的合成^[12]、环境适应性^[13-14]和应用性能(燃烧、爆轰、雾化等)^[15-16]方面,而对流变性能的分析还不够深入,尤其是在填充高能金属粉末的情况下,对燃料的线性和非线性黏弹性特征缺乏足够的认识。

利用庚烷、硝酸异丙酯、纳米铝粉和实验室自制的 SL 纳米凝胶剂制备含铝凝胶燃料。采用形态学的研究手段观察凝胶结构^[17],初步分析 SL 凝胶剂的成胶机理以及铝粉颗粒与凝胶剂间的连接情况。通过流变学相关测试,对样品的模量、黏度、蠕变恢复、非线性黏弹性等特性进行研究,讨论纳米凝胶剂粒径与含量、铝粉含量对凝胶燃料性能的影响,以期作为燃料后续的配方优化和应用评估提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料:SL 无机纳米凝胶剂,实验室自制;庚烷,阿拉丁试剂有限公司;硝酸异丙酯,默科催化材料科技有限公司;铝粉,鞍钢实业微细铝粉有限公司;尼罗蓝,上海源叶生物科技有限公司;无水乙醇,天津天力化学试剂有限公司。

仪器:Mars 60 流变仪,德国 Haake 公司;Parr 6200 氧弹量热仪,美国 Parr 公司;JEM-1400plus 透射电子显微镜,日本电子公司;Quanta FEG 250 场发射扫描电子显微镜,飞雅贸易(上海)有限公司;QBB 比重杯,台州艾测仪器有限公司;TriStar II 3020 全自动比表面积仪,美国 Micromeritics 公司;FV 1200 激光共聚焦显微镜,日本 Olympus 公司。

1.2 制备方法

实验中用到 SLA、SLB 两种不同粒径的 SL 纳米凝胶剂,通过 TriStar II 3020 全自动比表面积仪测定比表面积 S ,计算得到两者的粒径,见表 1。

表 1 SL 凝胶剂比表面积测试结果

Tab. 1 Test results of specific surface area of SL nano gellant

样品	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	粒径/nm
SLA	188	14
SLB	355	7

采用透射电镜(TEM)观察两种 SL 凝胶剂的微观形貌;采用扫描电镜(SEM)观察铝粉颗粒的微观形貌。铝粉粒径为 200 nm。两种纳米凝胶剂与铝粉的微观形貌见图 1。

将质量比为 9 : 1 的庚烷(HP)与硝酸异丙酯

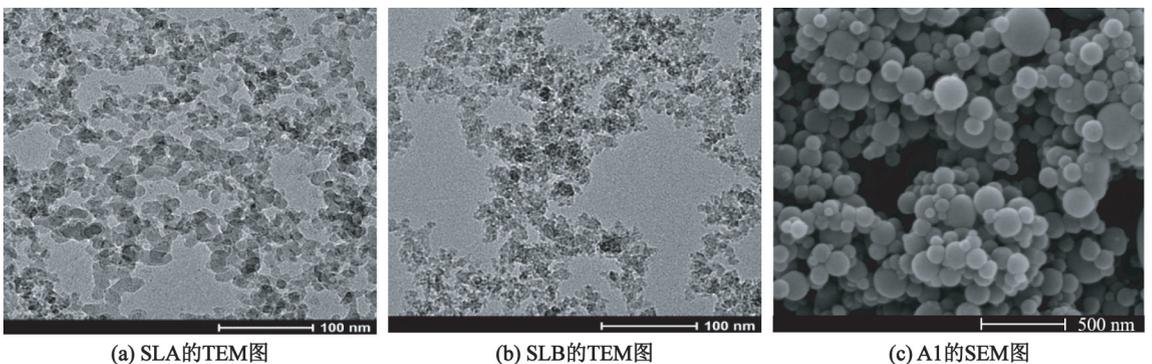


图 1 SL 凝胶剂与 Al 原料的微观形貌图

Fig. 1 Micrograph of SL nano gellants and Al raw material

(IPN)在烧杯中混合,再加入2%~7%(质量分数)的SLA或SLB凝胶剂,制成凝胶基质,部分含SLA的样品外加10%~20%(质量分数)的铝粉。混合完成后,使用高速匀浆机搅拌3 min,装入样品瓶中,在室温下超声30 min。制备完成后,室温保存30 d,待样品稳定后进行测试。不同配方的组分见表2。

表2 不同样品中组分的质量分数

Tab. 2 Mass fraction of components in different

样品	SLA	SLB	HP/IPN	Al(外加)	%
SL-0	0	0	100	0	
SLA-5	5		95		
SLA-7	7		93		
SLB-5		5	95		
SLB-7		7	93		
SLA-5-Al-10	5		95	10	
SLA-5-Al-20	5		95	20	

1.3 燃烧热与密度测试

采用Parr 6200氧弹量热仪测定凝胶燃料的燃烧热,平行测试3次后取平均值。采用QBB比重杯,以阿基米德原理测定凝胶燃料的密度,测试温度为30℃。平行测试3次后取平均值。

1.4 流变性能测试

采用Mars 60流变仪进行流变性能测试,转子选择25 mm同心圆筒。实验前,对样品进行预剪切,预剪切速率为 0.1 s^{-1} ,处理时间为30 s;停止剪切,并静置180 s后进行后续测试。实验温度25℃。

稳态剪切测试:剪切速率的范围为 $10^{-3} \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$,记录样品的黏度数据。

蠕变剪切测试:施加的应力分别为10、100 Pa(小于样品的屈服应力),时间为1 000 s;撤去应力并静置,等待样品蠕变恢复,时间为1 000 s,记录样品应变数据。

大振幅振荡剪切测试:振荡频率恒定为1 Hz,控制应变范围为0.1%~500.0%,记录样品的储能模量和损耗模量。

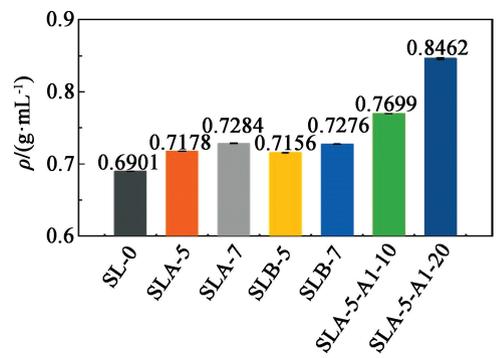
1.5 微观表征

使用50 mg/L的尼罗蓝-乙醇溶液对凝胶燃料进行染色,并采用FV 1200激光共聚焦显微镜观察凝胶样品的微观形貌。

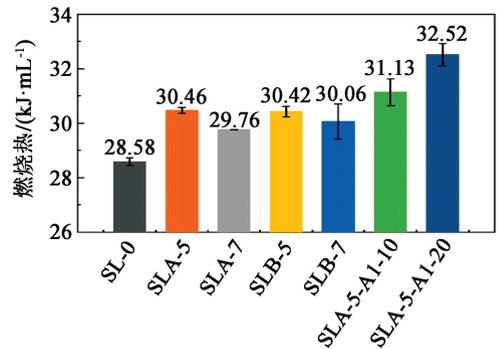
2 结果与讨论

2.1 凝胶燃料的基础理化性能

样品的密度和燃烧热,测试结果见图2。



(a) 密度



(b) 燃烧热

图2 各样品的密度与燃烧热测试结果

Fig. 2 Test results of density and combustion heat of samples

对照组SL-0为纯液体混合燃料,密度 0.6901 g/mL ,体积燃烧热为 28.58 kJ/mL 。由图2(a)可知,SLA凝胶剂质量分数为5%时,燃料的密度为 0.7178 g/mL ,较SL-0提高了4%;SLA凝胶剂质量分数为7%时,燃料密度为 0.7284 g/mL ,比SL-0提高了5%。添加SLB凝胶剂的结果与添加SLA的样品相似。由于SLA-5的密度大于相应的纯液体燃料,所以体积燃烧热有所提高。但SL凝胶剂本身不具备燃烧性,当SLA质量分数为7%时,SLA-7的燃烧热反而有所下降。

SLA-5-Al-10与SLA-5-Al-20的测试结果说明,添加铝粉可以显著提升凝胶燃料的密度,并增加燃料的体积燃烧热。

2.2 凝胶燃料的形态学特征

当纳米凝胶剂分散到液体燃料中时,作为基本单元的初级聚集体^[9],在表面硅羟基之间的氢键作用下构成更大的团聚物,即絮凝体。絮凝体与溶剂分子通过氢键与静电力的作用,最终形成具有弹性三维网络结构的凝胶,如图3所示。此网络结构可以在机械力(剪切)的作用下分解,并在静置后部分恢复,从而实现液态与固态的相互转变。

SLA-5与SLA-5-Al-10凝胶燃料的微观结构如图4所示。

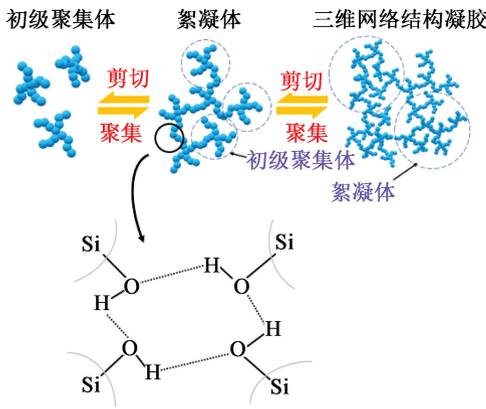


图 3 凝胶网络的结构示意图

Fig. 3 Network structure of fuel gel

在暗场中,光线从侧面照在样品上,通过样品的衍射光线在物镜上成像;在明场中,光束直接透过样品进入物镜成像。图 4(a)中的红色致密网络即絮凝体团,在絮凝体与絮凝体之间存在明显的缺口。对比图 4(a)与图 4(b)可以发现,图 4(a)中的黑点为絮凝体之间的孔隙。对比图 4(d)与图 4(e)可以发现,图 4(d)中的黑点既包括絮凝体之间的孔隙,也包括铝粉颗粒。由上述比较可知,在图 4(f)中的黑点即为铝粉颗粒,此时铝粉颗粒的直径达到几个微米,这说明铝粉由于团聚作用,形成了更大的铝粉

颗粒团聚体,并且这些铝粉颗粒镶嵌在絮凝体网络中。比较图 4(c)与图 4(f)可以发现,铝粉颗粒使原本致密的网络结构出现了缺口,在一定程度上破坏了絮凝体网状结构的连续性。根据文献[18],在絮凝体系(或凝胶体系)中引入硬质颗粒填充物会使基体的塑性增强,同时伴随着弱应变过冲增强、线性区缩短、黏弹性减弱等特征。

2.3 剪切变稀性

对凝胶燃料样品进行稳态剪切测试,黏度随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的变化结果见图 5。

随着剪切速率的增加,各凝胶燃料的黏度下降,出现剪切稀化的流动行为;当 $\dot{\gamma}$ 足够高时,黏度趋向稳定,出现第二牛顿平台。黏度曲线的变化验证了凝胶燃料由于内部絮凝体网络在受剪切时分解而出现的剪切稀化行为^[19]。

根据黏度曲线的特征,选用 Carreau 流体模型^[20]对其进行拟合,其本构方程为

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + k\dot{\gamma}^2)^{\frac{1-n}{2}}} \quad (1)$$

式中: η_0 为零切黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; η_{∞} 为无穷剪切黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; k 为稠度指数, $\text{Pa} \cdot \text{s}^2$; n 为幂律指数。

拟合曲线见图 5;拟合参数见表 3。

零切黏度 η_0 是指剪切速率趋向于 0 时的黏度,

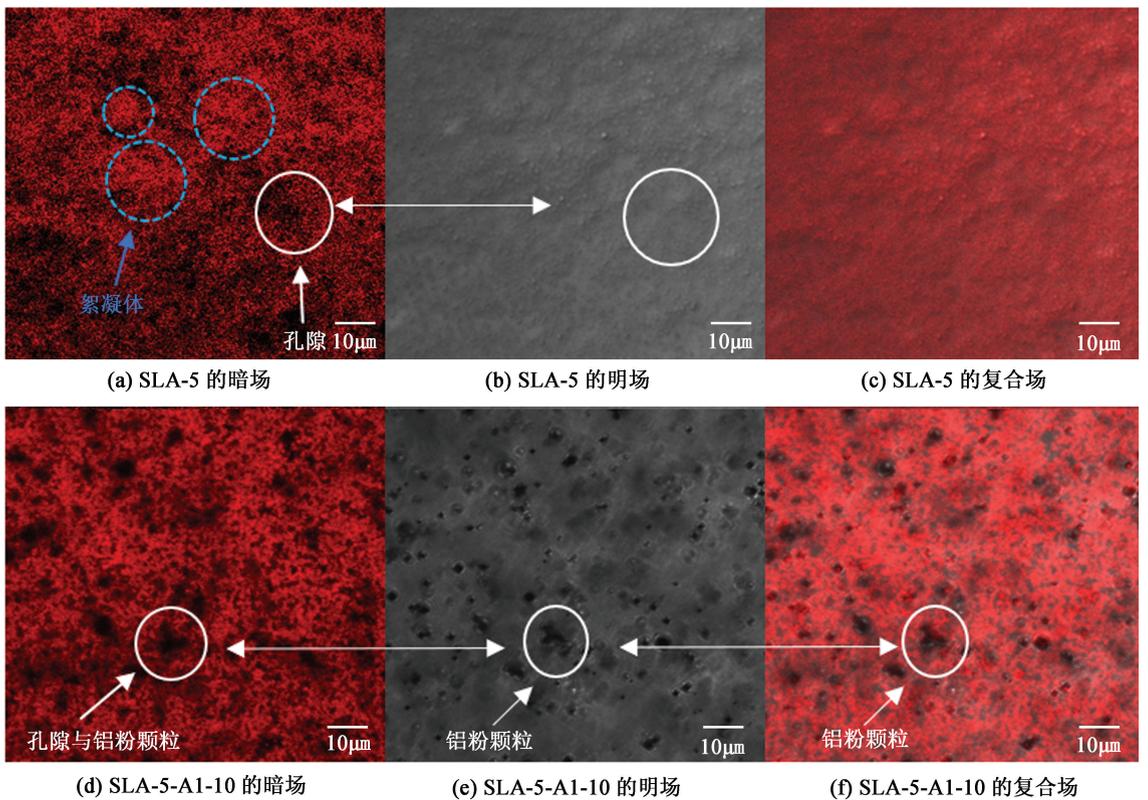


图 4 SLA-5 与 SLA-5-AI-10 的激光共聚焦显微镜测试图

Fig. 4 Laser confocal microscope images of SLA-5 and SLA-5-AI-10

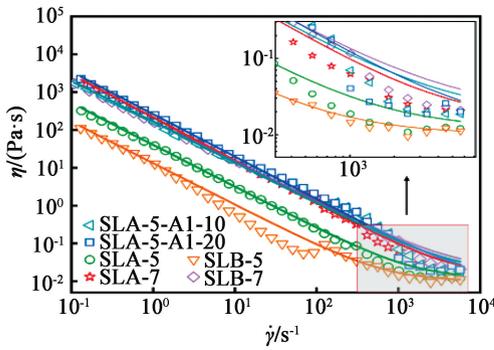


图5 样品在不同剪切速率下的黏度变化和 Carreau 模型拟合结果

Fig. 5 Viscosity curves of gel fuels at different shear rates and fitting curves of Carreau model

能够在一定程度上表明物体从静止到流动的难易程度, η_0 越大的物体在外力作用初始时刻的抗扰动能力越强。对比表3中各凝胶燃料的 η_0 可知, SLA 凝胶体系的抗扰动能力优于 SLB 凝胶体系, 且加入铝粉能显著提高凝胶燃料的 η_0 。 n 值与1相差越大, 代表样品与牛顿流体的偏离程度越大。 $n < 1$, 表示凝胶燃料受剪切作用时黏度降低, 为假塑性流体。表3中的结果显示, SLA 凝胶体系的 n 小于 SLB 凝胶体系, 说明 SLA 凝胶体系的假塑性更为明显。

2.4 蠕变性

以恒定应力剪切凝胶燃料 1 000 s (蠕变阶段); 撤去应力后, 等待 1 000 s (恢复阶段), 观察其应变随时间的变化来研究凝胶燃料的黏弹性。各样品的剪切应力应小于其屈服应力, 以保证受剪切样品处于线性黏弹区。

根据蠕变特征^[21], 选用 Burgers 模型^[22] 进行拟合。 Burgers 模型由 Maxwell 体与 Kelvin 体串联而成, Maxwell 体模拟瞬间弹性阶段与稳定蠕变阶段; Kelvin 体模拟延迟蠕变阶段。蠕变柔量的定义为

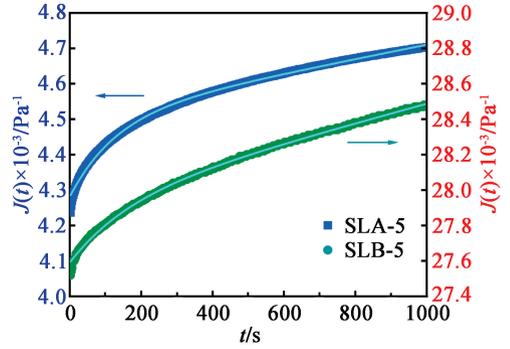
$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \quad (2)$$

Burgers 模型的蠕变柔量模型为

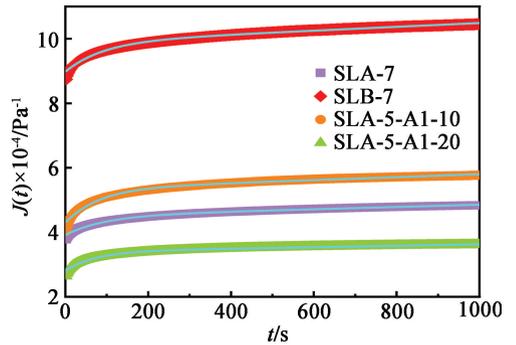
$$J(t) = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{\eta_1}t + \frac{1}{E_2}(1 - e^{-\frac{E_2 t}{\eta_2}}) \quad (3)$$

式中: J 为柔量, Pa^{-1} ; γ 为应变; σ 为应力, Pa ; E_1 为 Maxwell 体弹性系数, Pa ; η_1 为 Maxwell 体黏度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; E_2 为 Kelvin 体弹性系数, Pa ; η_2 为 Kelvin 体黏度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; t 为蠕变时间, s 。

拟合结果见图6; 拟合参数见表4。



(a) SLA-5 与 SLB-5



(b) SLA-7、SLB-7、SLA-5-A1-10 与 SLA-5-A1-20

图6 蠕变剪切测试结果与拟合曲线

Fig. 6 Test results of creep shear and fitting curves

撤去应力后, 样品的应变变化见图7, 主要分为3部分应变: 一部分应变瞬间恢复; 一部分应变随时间缓慢恢复; 还有一部分应变由塑性所造成, 不再恢复。定义蠕变恢复能力

$$r_c = \frac{\gamma_{\max} - \gamma_n}{\gamma_{\max}} \quad (4)$$

表3 Carreau 模型的拟合结果

Tab. 3 Fitting results of Carreau model

样品	$k/(\text{Pa} \cdot \text{s}^2)$	n	$\eta_0 \times 10^6/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\eta_\infty/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	R^2
SLA-5	3 770	0.897	0.356	0.012	0.99
SLA-7	2 915	0.864	1.850	0.015	0.99
SLB-5	3 640	0.956	0.069	0.011	0.99
SLB-7	4 504	0.945	1.211	0.021	0.99
SLA-5-A1-10	4 964	0.921	1.607	0.019	0.99
SLA-5-A1-20	3 136	0.877	2.212	0.020	0.99

表 4 Burgers 模型拟合结果
Tab. 4 Fitting results of Burgers model

样品	E_1/kPa	E_2/kPa	$\eta_1/(\text{MPa} \cdot \text{s})$	$\eta_2/(\text{MPa} \cdot \text{s})$	R^2	$r_c/\%$
SLA-5	0.23	0.44	4.90	0.57	0.99	75.45
SLA-7	2.55	1.70	28.60	1.62	0.99	44.54
SLB-5	0.04	0.29	1.80	0.49	0.99	85.43
SLB-7	1.11	1.09	16.90	0.99	0.99	45.96
SLA-5-Al-10	2.32	0.95	22.10	0.77	0.99	45.65
SLA-5-Al-20	3.57	1.68	44.20	1.21	0.98	42.33

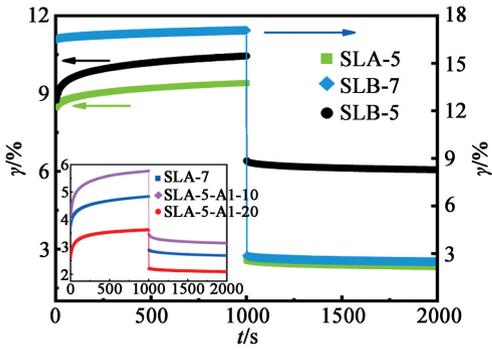


图 7 蠕变剪切与蠕变恢复测试结果

Fig. 7 Test results of creep shear and creep recovery

式中： γ_{\max} 为最大蠕变应变； γ_n 为蠕变恢复段的不可恢复应变。

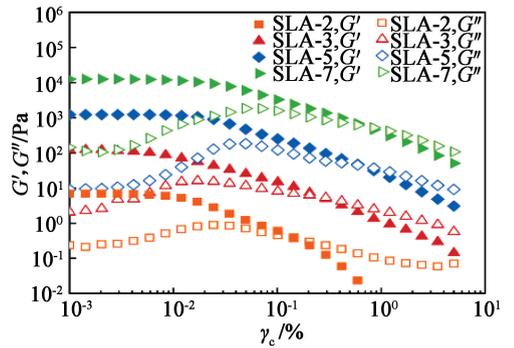
由表 4 可知，SLA-5 的 r_c 为 75.45%，SLA-7 的 r_c 则为 44.54%，较前者下降了 30.91%，说明凝胶燃料的蠕变恢复性会随着凝胶剂含量的增加而降低。这是由于凝胶网络越强，絮凝体结构越稳定，内部搭接越充分，而在外力作用下产生的非弹性（塑性）形变越大，凝胶燃料的可恢复形变越小。加入铝粉同样会提高燃料的塑性，表现为燃料整体的恢复性变差。例如：加入质量分数 10% 的铝粉后，样品 SLA-5-AL-10 的 r_c 为 45.65%，相比不加铝粉的样品下降了 29.80%；加入质量分数 20% 铝粉后，样品蠕变恢复性进一步变差。

2.5 应变扫描

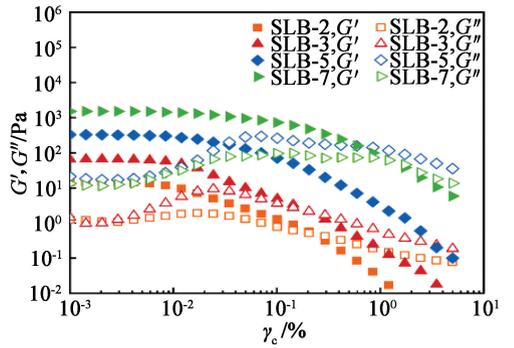
应变扫描是测试物质流变特性常用的手段。故采用大振幅振荡剪切 (LAOS) 方法研究凝胶燃料的性能。

测试时，对基体施加一个正弦的应变，则基体产生一个瞬态的应力响应，其中， G 为剪切模量。LAOS 时，应力信号偏离正弦响应并产生相位角，通过对信号的傅里叶变换，可以得到可用的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 。

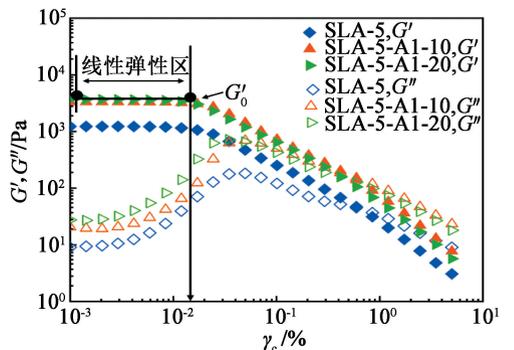
图 8 是不同 SL 浓度、粒径时凝胶燃料的应变扫描测试图。一般认为， G' 代表物质的弹性， G'' 代表物



(a) SLA 凝胶体系



(b) SLB 凝胶体系



(c) SLA 与 Al 混合体系

图 8 凝胶燃料应变扫描测试结果

Fig. 8 Test results of strain scanning of gel fuels

质的黏性^[8-11]。线性弹性区的 G 为定值，记作 G_0 ，线性弹性区的最大应变 γ 称为临界应变，记作 γ_c 。

图 8(a) 是 SLA 质量分数分别为 2%、3%、5%

和7%时凝胶燃料的应变扫描结果。可以看出,随凝胶剂含量的增加,凝胶燃料线性区的储能模量 G'_0 明显增大,且线性弹性区的范围也在变大。蠕变测试结果显示,燃料基体填充的凝胶剂和铝粉含量越高,可恢复应变越小。结合 LAOS 流场下 γ_c 随着 SL 含量的增加而增加的测试结果,可认为基体的塑性增强了,这与 Yasin 等^[18] 在 MC 凝胶剂体系中的观察结果一致。

对比图 8(a)与图 8(b),在相同凝胶剂含量下,SLA 凝胶体系的强度大于 SLB 凝胶体系。凝胶剂质量分数均为 7% 时,SLA 凝胶体系的 G'_0 为 12 581 Pa,SLB 为 1 508 Pa,SLA 的 G'_0 约是 SLB 的 10 倍。此外,SLA-7 的线性区临界应变 γ_c 为 4.5%,而 SLB-7 的 γ_c 为 7.2%,说明 SLA 凝胶体系的内部结构更易破裂而产生变形,这可能是由于粒径大的凝胶剂所形成的絮凝体网络结构骨架更坚硬^[23]。

图 8(c) 是含有铝粉的凝胶燃料样品应变扫描结果。在凝胶燃料中添加铝粉,会使凝胶体系的 G'_0 增大,添加质量分数 10% 铝粉凝胶的 G'_0 约为不含铝粉的 3 倍,添加更多的铝粉则会使凝胶的 G'_0 进一步增大。但添加质量分数 5% 凝胶剂与 10% 铝粉的 SLA-5-Al-10 样品的 G'_0 小于 SLA-7 凝胶样品,这表明相较于铝粉,SLA 凝胶剂含量的改变对凝胶网络强度的影响更大,即燃料线性区的流变行为主要受凝胶基质控制。这是由于铝粉与絮凝体之间的连接弱于絮凝体与絮凝体之间的连接,John 等^[24] 在纤维素衍生物凝胶化的乙醇/铝燃料中也观察到了类似的结果。

为了更好地了解絮凝体网络结构,引入分形维数 D 来描述 G'_0 、 γ_c 和凝胶剂浓度之间存在的关系。Wu 等^[25] 优化了前人的分形维数模型,引入了参数 α ,从而将凝胶体系分为强连接($\alpha=0$)、弱连接($\alpha=1$)以及过渡态连接($0 < \alpha < 1$)3 种连接模式。根据此分形维数模型, G'_0 、 γ_c 和凝胶剂质量分数 ω 存在如下关系:

$$G'_0 = K\omega^A; \gamma_c \propto \omega^B. \quad (5)$$

A 和 B 的定义为:

$$A = \frac{\beta}{3-D}; B = \frac{2-\beta}{3-D}. \quad (6)$$

式中:参数 $\beta = 1 + (2 + \chi)(1 - \alpha)$; χ 是凝胶剂骨架的分形维数,与凝胶剂种类有关,通常取 $\chi = 1$ ^[13]; $D > \chi$ 。

图 9 为两种凝胶剂体系储能模量 G'_0 与临界应变 γ_c 和凝胶剂质量分数 ω 关系的双对数坐标图。

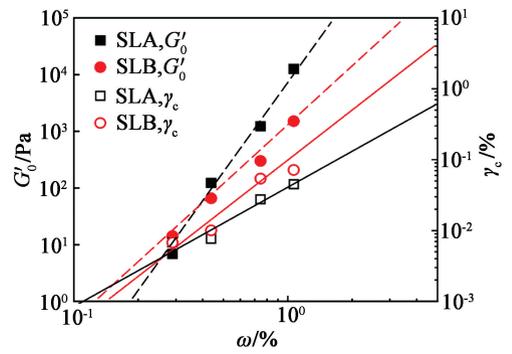


图 9 凝胶剂浓度对燃料 G'_0 与 γ_c 的影响

Fig. 9 Effect of concentration of gellant on G'_0 and γ_c of fuel

随着凝胶剂浓度的增加,两种凝胶剂体系的 G'_0 和 γ_c 均增大,用最小二乘法对数据进行拟合,由拟合曲线得到指数 A 和 B ,并列在表 5 中。

表 5 SLA 与 SLB 体系的分形维数模型参数

Tab. 5 Fractal dimension model parameters of SLA and SLB gel systems

体系	A	B	D	α	β
SLA	5.56	1.58	2.72	0.81	1.56
SLB	3.47	2.01	2.42	0.91	1.27

参数 A 反映的是 G'_0 与 ω 之间存在的关系,SLA 凝胶体系的 A 为 5.56,SLB 凝胶体系为 3.47,说明相比于 SLB,SLA 凝胶剂对整个凝胶强度的影响更大。随着 SLA 凝胶剂含量的增加,凝胶体系的强度上升更明显。参数 B 反映了 γ_c 与 ω 之间的关系, B 的绝对值越小,说明凝胶剂浓度对临界应变的影响越小。Marunaka 等^[23] 在实验中发现, B 的值由凝胶剂决定,与分散液的类型无关。而 SLA 与 SLB 凝胶体系的 B 分别为 1.58 和 2.00,表明 SLB 对临界应变 γ_c 的影响更大,其凝胶体系抗应变能力强于 SLA。

根据 A 和 B 的值推导出参数 α 与分形维数 D 。参考 α 与 D 的值可以更好地理解絮凝体网络之间的连接情况,SLA 与 SLB 凝胶体系的 α 分别为 0.81 与 0.91,属于过渡态凝胶。更高的分形维数表明凝胶燃料内部具有更加致密的堆叠结构,而 SLA 的分形维数大于 SLB,所以 SLA 内部的絮凝体交联点更密集,含有大粒径的 SLA 凝胶体系强度大于 SLB 凝胶体系。粒径更大的凝胶剂颗粒表面具有更高的硅羟基密度,它们更倾向于絮凝并紧密结合^[13];而面积更大的凝胶剂颗粒易团聚,在同等分散强度下难以分散均匀,产生较多的致密团聚体^[17],它们都无法有效地参与凝胶网络的构建,使得 SLB 凝胶体系强度较弱。

3 结 论

对 SL 凝胶剂/铝粉/庚烷/硝酸异丙酯混合体系凝胶燃料进行了研究。通过剪切测试、蠕变测试和应变扫描等实验,系统分析了凝胶的流变行为和线性与非线性黏弹性特征,为后续凝胶燃料及相关软物质材料的性能评价提供了参考方案。结论如下:

1) 添加 SL 凝胶剂和铝粉能提高凝胶燃料的密度、增大凝胶燃料的体积燃烧热。添加质量分数 5% 的 SLA 与 20% 的铝粉后,燃料的体积燃烧热提高了 14%。表明采用 SL 凝胶剂将燃料凝胶化以提高燃料的能量密度是可行的。

2) 凝胶剂的粒径对凝胶燃料的流变性能有显著影响,且大粒径凝胶剂体系的零切黏度 η_0 更高,假塑性更明显。通过应变扫描结合相关计算发现,粒径较大的凝胶体系拥有更高的分形维数, G'_0 更大;SLA 与 SLB 凝胶体系的 α 分别为 0.81 与 0.91,均属于过渡态连接。这些实验结果表明,大粒径凝胶剂体系的基体强度更大,而非以往认为的表面积更大的小粒径凝胶剂成胶强度更大。且大粒径凝胶体系在高剪切速率下更易发生相态转变,更适于燃料推进剂、云爆燃料的实际应用,研究结果为凝胶剂的选用提供了参考。

3) 铝粉的加入在一定程度上会破坏致密的絮凝体网络,但可以提高凝胶燃料的整体强度,使凝胶体系的 η_0 升高。添加质量分数 20% 的铝粉后,凝胶燃料的可恢复弹性形变 r_e 下降了 33%, η_0 提高了 6 倍,在低应变条件下表现出更大的 G'_0 。

根据燃料推进剂的一般要求,采用的铝粉质量分数分别为 10% 与 20%。在此添加量下,凝胶燃料的流变性能未发生明显改变,凝胶稳定性良好,在下一阶段可研究更高铝粉添加量下凝胶燃料的理化性能。此外,添加铝粉使凝胶燃料整体强度增大,这可能是由于铝粉表面附带羟基,对成胶过程提供了正向作用。但该猜想需要对含铝凝胶的微观结构进行进一步观察,研究铝粉的表面性质及粒径形貌对凝胶燃料网络强度的影响。

参 考 文 献

[1] 张奇, 闫华, 白春华. 固液混合燃料物理稳定性分析[J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 47-50.
ZHANG Q, YAN H, BAI C H. Analysis on the physical stability of the solid-liquid mixed fuel[J]. Chinese Jour-

nal of Explosives & Propellants, 2003, 26(4): 47-50.
[2] CHUNG H S, CHEN C S H, KREMER R A, et al. Recent developments in high-energy density liquid hydrocarbon fuels[J]. Energy Fuels, 1999, 13(3): 641-649.
[3] GUAN H S, LI G X, ZHANG N Y. Experimental investigation of atomization characteristics of swirling spray by ADN gelled propellant [J]. Acta Astronautica, 2018, 144: 119-125.
[4] 曹锦文, 潘伦, 张香文, 等. 含纳米铝颗粒的 JP-10 凝胶燃料理化及流变性能[J]. 含能材料, 2020, 28(5): 382-390.
CAO J W, PAN L, ZHANG X W, et al. Physicochemical and rheological properties of Al/JP-10 gelled fuel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(5): 382-390.
[5] JUSTIN L S, RICHARD A Y, BLAINE W A, et al. Effect of nano-aluminum and fumed silica particles on deflagration and detonation of nitromethane[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2009, 34(5): 385-393.
[6] 郑强. 高分子流变学[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
ZHENG Q. Polymer rheology [M]. Beijing: Science Press, 2020.
[7] 蔡锋娟, 张蒙正. 凝胶推进剂雾化研究现状及问题[J]. 火箭推进, 2010, 36(4): 24-30.
CAI F J, ZHANG M Z. Status and problems of gelled propellants atomization research [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2010, 36(4): 24-30.
[8] RICHARD A, PAULO H S, OSVALDO C. Rheological and thermal behavior of gelled hydrocarbon fuels [J]. Journal of Propulsion and Power, 2011, 27(1): 151-161.
[9] 郑重. 气相二氧化硅/极性低聚物纳米复合材料的界面调控与流变行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
ZHENG Z. Interfacial regulation and rheological behavior of fumed silica/polar oligomer nanocomposites [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
[10] RAGHAVAN S R, KHAN S A, WALLS H J. Rheology of silica dispersions in organic liquids: new evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding[J]. Langmuir, 2000, 16(21): 7920-7930.
[11] WU X J, WANG Y, YANG W, et al. A rheological study on temperature dependent microstructural changes of fumed silica gels in dodecane[J]. Soft Matter, 2012, 8(40): 10457-10463.
[12] 鄂秀天凤, 潘伦, 张香文, 等. 高触变性高密度凝胶碳氢燃料的制备及性能[J]. 含能材料, 2019, 27(6): 501-508.
E X T F, PAN L, ZHANG X W, et al. Synthesis and

- performance of high-density and high-thixotropy gelled hydrocarbon fuels[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(6): 501-508.
- [13] WU X J, WANG Y, WANG M, et al. Structure of fumed silica gels in dodecane: enhanced network by oscillatory shear[J]. Colloid & Polymer Science, 2012, 290(2): 151-161.
- [14] 姜茜雨, 姚二岗, 张建侃, 等. 铝基亚稳态复合物与典型黏合剂混合物的流变性能[J]. 含能材料, 2021, 29(10): 914-919.
- JIANG H Y, YAO E G, ZHANG J K, et al. Rheological behavior of the compound mixed with metastable aluminum-based composites and typical binders [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2021, 29(10): 914-919.
- [15] 刘虎, 强洪夫, 王广. 凝胶推进剂射流撞击雾化研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(7): 697-708.
- LIU H, QIANG H F, WANG G. Review on jet impingement atomization of gelled propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(7): 697-708.
- [16] 张蒙正, 陈炜, 杨伟东, 等. 撞击式喷嘴凝胶推进剂雾化及表征[J]. 推进技术, 2009, 30(1): 46-51.
- ZHANG M Z, CHEN W, YANG W D, et al. Atomization and characteristics of gelled propellant with impinging injector [J]. Journal of Propulsion Technology, 2009, 30(1): 46-51.
- [17] WHITBY C P, KREBSZ M, BOOTY S J. Understanding the role of hydrogen bonding in the aggregation of fumed silica particles in triglyceride solvents[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 527: 1-9.
- [18] YASIN S, HUSSAIN M, ZHENG Q, et al. Large amplitude oscillatory rheology of silica and cellulose nanocrystals filled natural rubber compounds[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2021, 588: 602-610.
- [19] LIN S F, BRODKEY R S. Rheological properties of slurry fuels[J]. Journal of Rheology, 1985, 29(2): 147-175.
- [20] MOHSAN H, ALIBEK I, SALAH U D K, et al. The effects of zero and high shear rates viscosities on the transportation of heat and mass in boundary layer regions: a non-newtonian fluid with carreau model[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 317: 113991.
- [21] 华幼卿, 金日光. 高分子物理[M]. 5版. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- HUA Y Q, JIN R G. Polymer physics[M]. 5th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2019.
- [22] 刘继展, 白欣欣, 李萍萍. 番茄果实蠕变特性表征的Burger's修正模型[J]. 农业工程学报, 2013, 29(9): 249-255.
- LIU J Z, BAI X X, LI P P. Burger's modified model for characterization of creep characteristics of tomato fruit [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2013, 29(9): 249-255.
- [23] MARUNAKA R, KAWAGUCHI M. Rheological behavior of hydrophobic fumed silica suspensions in different alkanes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 456(1): 75-82.
- [24] JOHN J, NANDAGOPALAN P, BAEK S W, et al. Rheology of solid-like ethanol fuel for hybrid rockets: effect of type and concentration of gellants[J]. Fuel, 2017, 209: 96-108.
- [25] WU H, MORBIDELLI M. A model relating structure of colloidal gels to their elastic properties[J]. Langmuir, 2001, 17(4): 1030-1036.

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部