

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2023.03.001

基于流变特性的含铝凝胶燃料制备工艺研究*

杨泽宇^① 李 建^① 何桂标^① 张雪松^② 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山西江阳化工有限公司(山西太原,030041)

[摘要] 为提升液固燃料的结构稳定性,以无机纳米颗粒为凝胶剂制备了环氧丙烷基凝胶基质,在基质中引入微米铝粉,得到含铝凝胶燃料。通过测定凝胶基质的弹性模量 G_0' 和线性区范围 γ_c ,分析了超声和热处理对纳米颗粒成胶的影响。针对不同含铝量的凝胶燃料,在不同剪切速率($0.1 \sim 2\,000.0\text{ s}^{-1}$)下,进行了旋转剪切测试,并研究了剪切历史对燃料流动曲线的影响。结果表明,超声和加热对纳米颗粒的成胶效果皆有促进作用。低剪切速率($\dot{\gamma} < 100\text{ s}^{-1}$)下,剪切历史会使得凝胶体系黏度增高;超过 100 s^{-1} 后,黏度较无剪切历史的样品低。流动曲线显示,含铝凝胶燃料在 100 s^{-1} 附近出现增稠现象,而更高的剪切速率直接导致凝胶结构在短时间内出现不可逆破坏,致使黏度迅速降低。

[关键词] 凝胶燃料;制备工艺;应变扫描;剪切历史

[分类号] TQ560.7;O373

Preparation Process of Aluminium-Containing Gel Fuel Based on Rheological Properties

YANG Zeyu^①, LI Jian^①, HE Guibiao^①, ZHANG Xuesong^②, MA Han^①, WANG Boliang^①

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

^②Shanxi Jiangyang Chemical Co., Ltd. (Shanxi Taiyuan, 030041)

[ABSTRACT] In order to improve the structural stability of liquid-solid fuel, tetrahydrofuran-based gel matrix was prepared using inorganic nanoparticles as gel agent, and aluminum-containing gel fuel was obtained by filling micron aluminum powder into the matrix. The effects of ultrasound and heat treatment on the gelation of nanoparticles were analyzed by measuring the elastic modulus G_0' and the linear region γ_c of the gel matrix. Rotating shear tests at different shear rates ($0.1 \sim 2\,000.0\text{ s}^{-1}$) were carried out for gel fuels with different aluminum contents, and the influence of shear history on the fuel flow curve was studied. The results show that ultrasound and heating can promote the gelling outcome of nanoparticles. Under low shear conditions ($\dot{\gamma} < 100\text{ s}^{-1}$), the shear history will increase the viscosity of the gel system, and after 100 s^{-1} , the viscosity will be lower than that of the sample without shear history. It shows that the aluminum-containing gel fuel thickens around 100 s^{-1} in the flow curves, and the higher shear conditions directly lead to the irreversible destruction of the gel structure in a short time, resulting in a rapid decrease in viscosity.

[KEYWORDS] gel fuel; preparation process; strain sweep; shear history

0 引言

凝胶燃料指在液体燃料中加入胶凝剂和高能粉质形成的胶状体。随着航空航天推进系统的发展,对燃料性能和安全性要求越来越严格^[1]。传统的固体和液体燃料无法满足发动机控制简单、负载比大、推力可控、储存安全等发展要求^[2-4]。凝胶燃

料兼具液体燃料和固体燃料的诸多优点,符合安全、高效的主题,近年来备受关注^[5-7]。

凝胶剂在凝胶燃料的制备中起着至关重要的作用。常用的凝胶剂有大分子凝胶剂、小分子凝胶剂(low-molecular weight gelator, LMWG)以及无机凝胶剂。在凝胶中添加硼、镁或铝等颗粒,可以有效提高能量密度,并使颗粒保持稳定悬浮。由于高能颗粒有助于提高基体热导率和减少点火延迟时间,凝胶

* 收稿日期:2022-10-12

第一作者:杨泽宇(1998-),男,硕士研究生,主要从事FAE燃料制备工艺研究。E-mail:zyz@njust.edu.cn

通信作者:王伯良(1964-),男,教授,博导,主要从事混合炸药配方设计及其应用技术研究。E-mail:boliangwang@njust.edu.cn

燃料的燃烧比冲明显提高^[8]。流变学在理解复杂功能流体(如推进剂、涂料和聚合物溶液)的力学行为方面发挥着关键作用,通过流变学参数可以获得材料的微观结构信息^[9-11],有助于调控凝胶燃料的加工性能、储存寿命和铸造过程。Arnold 等^[12]发现,含铝凝胶燃料表现出显著的屈服性流体的性质,且固相颗粒的高导热率使得燃料的表观蒸发焓显著降低,有利于凝胶燃料的汽化和蒸发燃烧。学者们利用 LMWG 制备了一系列高密度烷基的凝胶燃料,着重研究了凝胶燃料的流变特性和点火性能^[13-14]。John 等^[10]利用甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素制备了乙醇的凝胶基质,通过研究流动曲线、蠕变性、触变性和不同应力下的振荡响应发现,凝胶剂和铝粉含量的增加会显著地提高凝胶燃料的强度。然而,填充物的增加使得燃料的流变性能发生复杂的改变,显著影响凝胶燃料的流变行为,并影响凝胶燃料的制备、运输与使用。

Wu 等^[15]发现,颗粒基凝胶燃料在热刺激下会导致模量出现不可逆的提高。Guo 等^[16]制备了不含凝胶剂的环氧乙烷四氢呋喃共聚醚/二醋酸甘油酯基含铝燃料,研究了短剪切和长剪切对基体的表观流动非线性响应。当前对于含铝凝胶燃料的分散工艺、环境的影响以及在不同剪切历史下流动特性的研究还存在不足,不同剪切速率下的流动恢复能力未知。

环氧丙烷(PO)是非常重要的有机化合物原料,是仅次于聚丙烯和丙烯腈的第三大丙烯类衍生物,在工业和军事上有着广泛的应用。本文中,以 PO 为基础液体燃料,通过添加实验室自制的纳米无机凝胶剂,实现基础燃料的凝胶化;采用形态学的研究手段对凝胶结构进行观察,即通过激光共聚焦显微镜观察铝粉在二维凝胶结构内的分布。运用流变仪测试并观察分散体系(凝胶基质)的最小成胶量以及在机械搅拌、超声和热处理下弹性模量的变化。此外,在凝胶基质中加入微米铝粉制备出含铝凝胶燃料。通过三阶段触变性测试方法对凝胶燃料进行剪切,观察剪切后燃料随剪切速率变化的流动曲线。讨论不同处理方式和剪切历史对凝胶燃料性能的影响,以期后续凝胶燃料的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 原材料与设备

原材料:型号为 SLA 的纳米无机凝胶剂,实验室自制;环氧丙烷(分析纯,纯度 99.5%),国药集团

化学试剂有限公司;铝粉(中位径为 2 μm),鞍钢实业微细铝粉有限公司。SLA 纳米无机凝胶剂以及铝粉的 SEM 形貌见图 1。

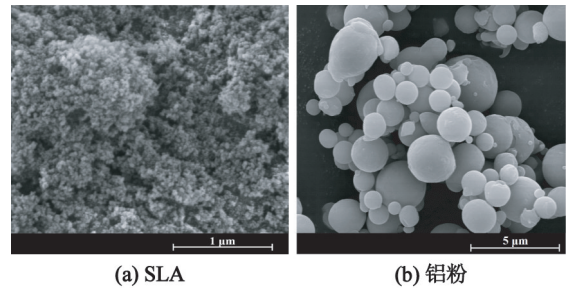


图 1 SLA 凝胶剂和铝粉的 SEM 图

Fig. 1 SEM diagram of SLA gel agent and aluminum powder

设备:Testo 925 单通道温度计,德国仪器国际贸易(上海)有限公司;Quanta FEG 250 场发射扫描电子显微镜,飞雅贸易(上海)有限公司;FV1200 荧光共聚焦显微镜,日本奥林巴斯公司;LC-SFJ-10 手持式高速匀浆机,湖南力辰仪器科技有限公司;UN70-1500 超声波解聚分散器(最大功率 1 500 W),宁波唯诚超声波设备科技有限公司;JSLA-550ST 高速变频分散机,上海力辰仪器科技有限公司;HAAKE Mars 60 流变仪,美国赛默飞公司。

1.2 含铝凝胶燃料的制备

基质:准确称取特定质量的 SLA 凝胶剂和 PO,置于 1 000 mL 烧杯中,用玻璃棒搅拌,进行初步混合;然后,用手持式高速匀浆机预混合 5 min。根据凝胶剂质量分数的不同,将制备好的凝胶基质分别编号为 SLA-4.0、SLA-4.5、SLA-5.0、SLA-5.5、SLA-6.0、SLA-6.5 和 SLA-7.0。后处理:将凝胶基质装入样品瓶内,超声 5 min(功率 P 为 300、600、900、1 200 W)或水浴加热 3 h(温度 t 为 50、70 $^{\circ}\text{C}$)。

含铝凝胶燃料:在已制备的 SLA-6.0 凝胶基质的基础上填充铝粉。首先,将凝胶基质转移至通低温循环液的不锈钢桶中,启动分散机(1 000 r/min)后,缓慢地加入铝粉,分散时间为 3 min。根据含铝量的不同,将样品分别编号为 SLA-6.0-Al-10、SLA-6.0-Al-20 和 SLA-6.0-Al-30。

1.3 微观形貌观测

含铝凝胶燃料的微观形貌如图 2 所示。使用荧光剂对样品进行染色处理,通过荧光共聚焦显微镜拍摄得到样品的暗场、明场及复合场。明场和复合场中,绿色荧光部分为被染色的铝粉;暗场和复合场中,深黑色区域为 SLA 纳米凝胶剂形成的絮凝体网络结构,而泛白区域则为结构间隙。可以看到,随着

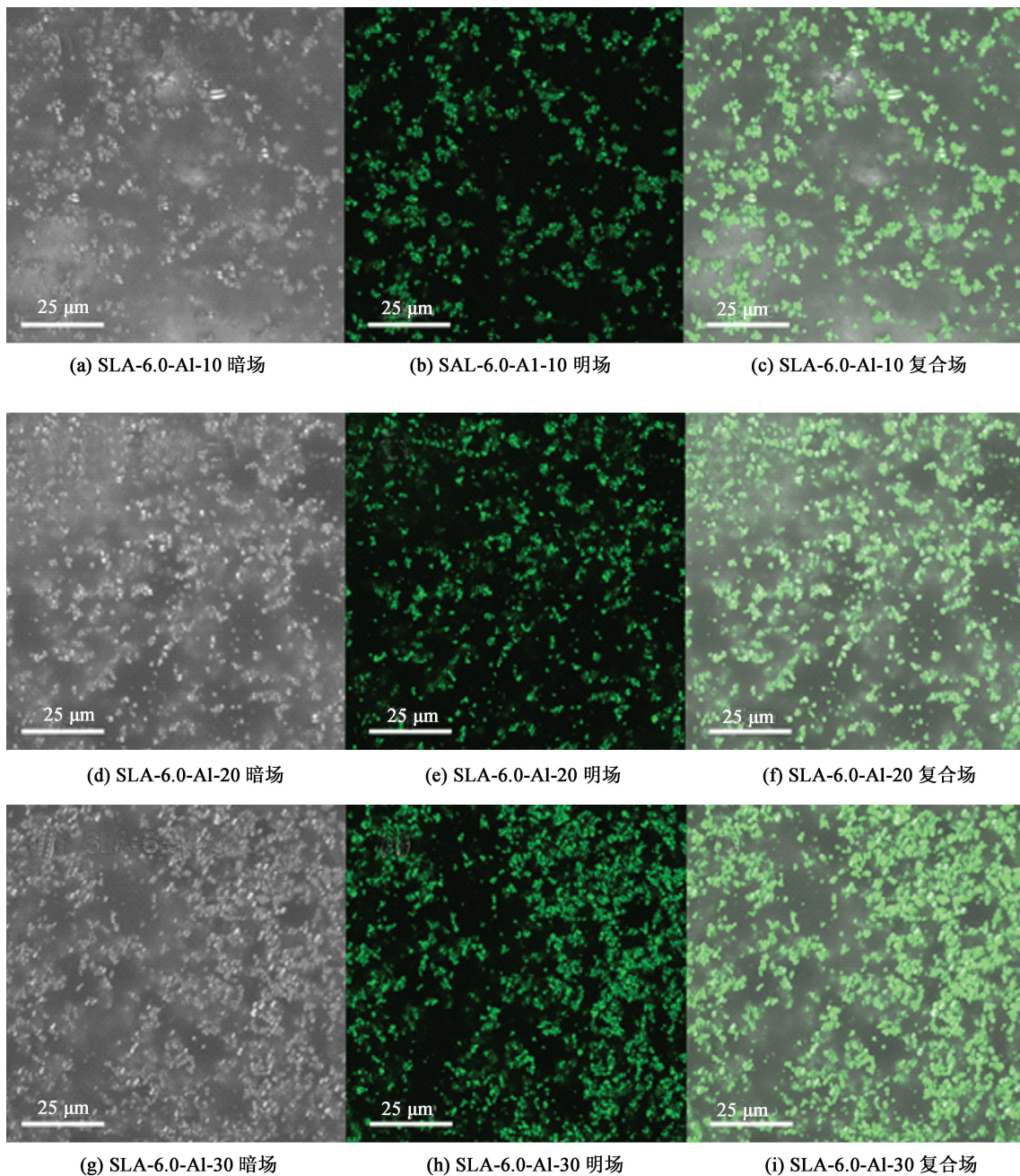


图2 含铝凝胶燃料在荧光共聚焦显微镜下的形貌

Fig. 2 Morphology of aluminum-containing gel fuel under fluorescence confocal microscope

含铝量的增加,绿色荧光部分逐渐增多,结构间隙逐渐消失,絮凝体网络愈加致密。

1.4 流变学测试

采用流变仪对样品进行测试。测量系统选择 25 mm 同心圆筒,转子型号为 CC25 DIN/Ti-02220250。每次测试前均进行惯量校正,且所有测试均在 10 °C 下进行。频率扫描测试:频率区间为 0.1~10.0 Hz,应力为 1 Pa。应变扫描测试:振幅区间为 0.1%~100.0%,频率为 1 Hz。剪切历史测试:剪切速率 $\dot{\gamma}$ 为 0.001 s^{-1} ,持续时间 120 s;接着,将样品分别在 7 个不同剪切速率(0.1、1.0、10.0、100.0、

200.0、1 000.0 s^{-1} 和 2 000.0 s^{-1})下进行匀速剪切,持续 120 s;随后,再次对样品以 0.001 s^{-1} 的速率进行剪切,持续 120 s;最后,进行旋转步阶扫描,剪切速率区间为 0.1~1 000.0 s^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 凝胶燃料的成胶机理

SLA 凝胶剂的粒径极小(13 nm),比表面积巨大($188 \text{ m}^2/\text{g}$),且颗粒表面携带有羟基与硅醇基;因此,极易在空气中发生团聚,而团聚体的基本单位

被称为初级聚集体^[17]。当凝胶剂分散到液相中时,位于表面的硅醇基通过氢键作用形成了更大的团聚物——絮凝体。絮凝体与溶剂分子在氢键和静电力的作用下,最终搭建成具有弹性三维网络结构的凝胶,如图 3 所示。该网络结构可以在外力(剪切、挤压)作用下瓦解,也可以在静置后恢复部分结构,从而实现液、固转变的特性。

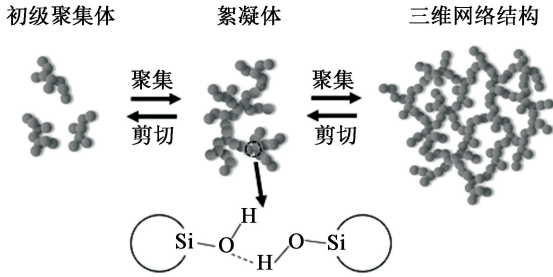


图 3 燃料成胶机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of fuel gelation mechanism

2.2 最小成胶量的确定及性能表征

为满足后续制备工艺研究的需要,应先确定 PO 与 SLA 体系的最小成胶量。在流变学中,可以通过频率扫描得到模量关于频率的函数图像来判断体系是否成胶。在处理数据时,将复数模量 G^* 通过相位角进行矢量分解。 G^* 投射在 X 轴上的部分为储能模量 G' ; 投射在 Y 轴上的部分为损耗模量 G'' 。其中, G' 用来表征物质的弹性,而 G'' 用以表征物质的黏性;当 G' 大于 G'' 时,体系的弹性特征大于黏性特征,此时认为内部具备一定的三维网络结构,即为成胶状态。

分别对 SLA 质量分数为 4.0%、4.5%、5.0% 和 5.5% 的基质进行频率扫描,结果如图 4 所示。SLA-4.0 的 $G'' > G'$, 呈现出黏性特征,体系仍然具有较强的流动性,因此不具备成胶的特性。当 SLA 质量分数提高至 4.5% 时, $G' > G''$, 并且随着凝胶含量的增加,二者差值逐渐扩大,说明体系的弹性特征逐渐明

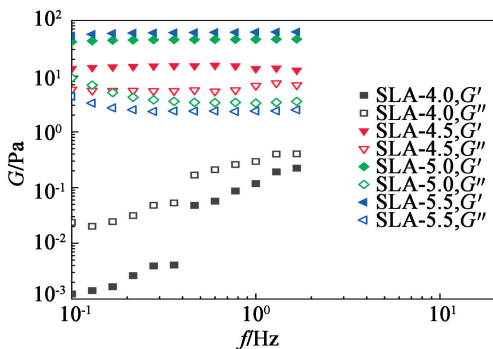


图 4 频率扫描测试结果

Fig. 4 Test results of frequency scan

显。综上所述,PO 与 SLA 体系最小成胶量时的 w (SLA) = 4.5%。

采用应变扫描的方法,对最小成胶量的基质 (SLA-4.5) 进行表征。通过应变扫描可以得到物质的线性黏弹区 (linear viscoelastic region, LVR), 以表征在固定频率下不破坏样品结构可承受的最大应变,即临界应变 γ_c ; 同时,获取模量信息,凝胶的结构强度主要由线性黏弹区的 G' 决定,记为 G'_0 。

SLA-4.5 的应变扫描测试结果如图 5 所示。SLA-4.5 的 G'_0 为 11.95 Pa, γ_c 为 6.145%, 表明:此时的体系结构强度较弱,无法承受较大的外界扰动。但 SLA-4.5 具有较长的线性黏弹区,即当外力小于 11.95 Pa 时,可以抵抗住 6% 左右的形变。此外,图 5 中 ① 区域表示体系内部出现小部分氢键断裂,但此时黏弹行为的弹性部分仍然占据主导地位;因此,结构瓦解的过程具有一定的延迟。随着应变增大,宏观裂缝最终使整个基质破裂,此时,黏性占据主导地位,即图 5 中的 ② 区域。

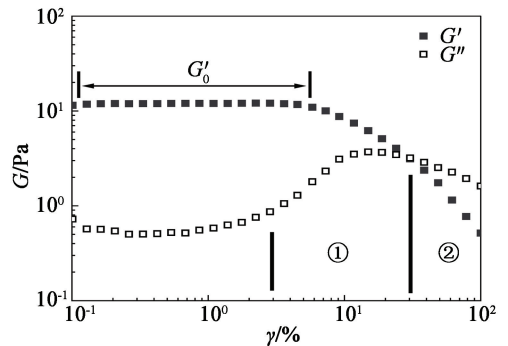


图 5 样品 SLA-4.5 的应变扫描测试结果

Fig. 5 Strain scanning test results of sample SLA-4.5

2.3 超声功率和温度对凝胶基质的影响

作为两个重要的制备工艺条件,超声功率和热处理如何影响凝胶基质的结构性能是首先需要研究的问题。通过应变扫描测试,对不同凝胶剂含量的基质在不同分散条件下的结构性能进行表征,结果如图 6 所示。图 6 中, JX 表示机械混合,即未进行后处理的样品; 50、70 °C 表示热处理温度 t ; 300、600、900、1 200 W 表示超声功率 P 。图 6(a) 是 SLA 质量分数为 5.0% 时基质的应变扫描结果。可以看到,机械混合的 G'_0 约为 20 Pa, 对比机械混合的基质,经过超声后的基质拥有更高的 G'_0 。不同的超声功率对 G'_0 的大小有显著的影响,功率越高,基质的 G'_0 也越高。类似地,热处理后基质的 G'_0 也有较大的提升。Wu 等^[15] 在研究温度对十二烷基凝胶的影响时也得到了相同的结论,指出热处理在一定程度上

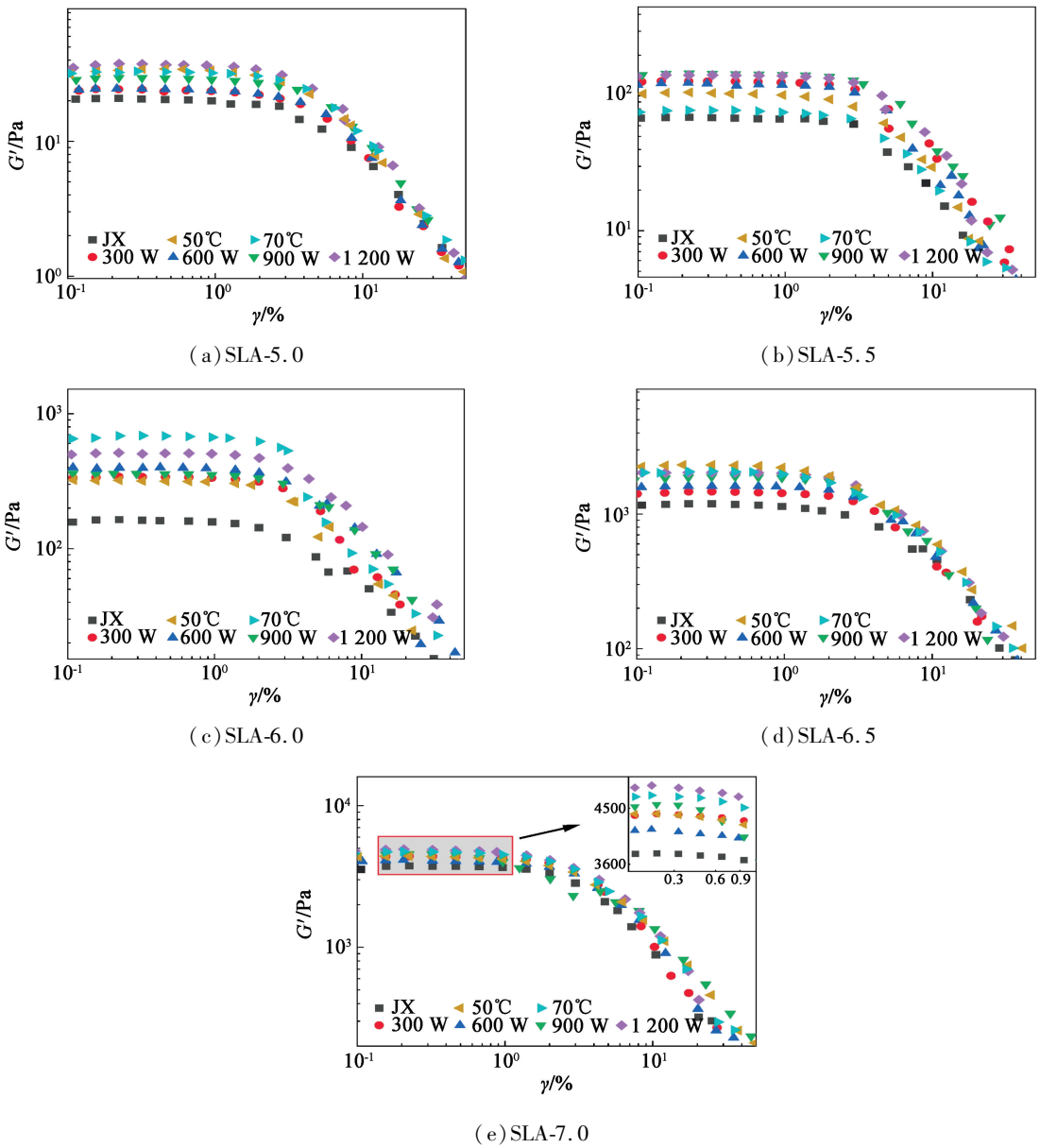


图6 凝胶燃料的应变扫描测试结果

Fig. 6 Test results of strain scanning of gel fuels

上导致了絮凝体结构的收缩和重组,使凝胶体系更加紧密。此外,临界应变 γ_c 的改变较小,随着功率的提升以及在热处理后出现小幅度的下降。

如图6(b)~图6(e)所示,其余4种SLA质量分数的基质在经过后处理后, G'_0 均大于机械混合的基质;但随着 G'_0 的增大, γ_c 变化幅度较小。超声方面,整体上也基本呈现出 G'_0 随功率升高而增大的趋势。热处理方面,SLA质量分数为6.0%时,不同温度对 G'_0 的影响最大,经过70℃热处理的 G'_0 达到673 Pa,而50℃时的 G'_0 只有350 Pa;但两者较机械混合($G'_0 = 160$ Pa)都有大幅度的提升。结果表明,超声可以使絮凝体在溶剂中分散得更加充分,从而使絮凝体表面可以暴露出更多的基团,用以彼此之

间相互搭接,进而形成更加完整和有序的三维网络结构;热处理则是通过絮凝体收缩,形成紧密的堆积结构,从而使三维网络结构更加紧密。因此,超声和热处理均可提升基质的结构强度。

为将问题量化,引入分形维数的概念来描述 G'_0 、 γ_c 与凝胶剂浓度之间存在的关系。Wu等^[15]优化了前人的分形维数模型,提出 G'_0 和 γ_c 遵循以下两个值的幂律依赖性:

$$G'_0 \propto \Phi^A; \quad (1)$$

$$\gamma_c \propto \Phi^B. \quad (2)$$

式中: Φ 为填充量。

指数 A 和 B 分别定义为

$$A = \frac{\beta}{3-D}; \quad (3)$$

$$B = \frac{2 - \beta}{3 - D} \quad (4)$$

式中： $\beta = 1 + (2 + \chi)(1 - \alpha)$ ； χ 表示絮凝体骨架分形维数，数值范围在 1.0~1.3 之间，取值为 1.0； D 为絮凝体分形维数， $D > \chi$ ； α 表示凝胶内部连接强度，即弱连接($\alpha = 1$)、过渡态连接($0 < \alpha < 1$)、强连接($\alpha = 0$)。

将实验数据进行归整，分别对曲线进行最小二乘法拟合，确定了指数 A 和 B ，结果汇总在表 1。并对 G'_0 、 γ_c 及 Φ 取对数坐标作图(图 7)。从图 7 中可以看到， G'_0 随着填充量的增加呈幂律增大趋势，而 γ_c 随着填充量的增加而减少。

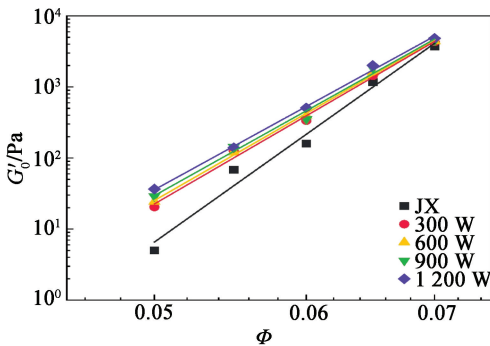
表 1 分形维数拟合

Tab. 1 Fitting results of fractal dimension

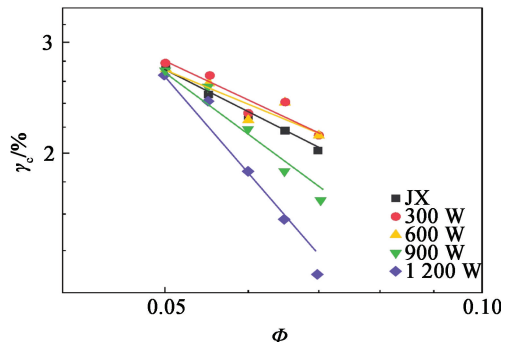
后处理方式	A	B	D	α
JX	13.94	-0.92	2.85	0.464 8
$P = 300 \text{ W}$	13.43	-0.89	2.84	0.464 5
$P = 600 \text{ W}$	12.52	-0.76	2.83	0.467 8
$P = 900 \text{ W}$	12.58	-1.35	2.82	0.440 0
$P = 1\ 200 \text{ W}$	12.21	-1.95	2.81	0.405 0
$t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$	11.73	-0.53	2.82	0.476 3
$t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$	12.08	-0.93	2.82	0.458 3

参数 A 反映了 G'_0 与 Φ 之间的关系。随着超声功率的增加， A 逐渐减小。说明在 SLA 和 PO 组成的体系中，后处理时超声功率越大，填充量对 G'_0 的影响越小。热处理后，参数 A 也同样小于机械混合时。结果表明，超声和热处理后凝胶强度对填充量的依赖性都有一定幅度的减弱，且填充量在不同温度下对 G'_0 的影响很小。

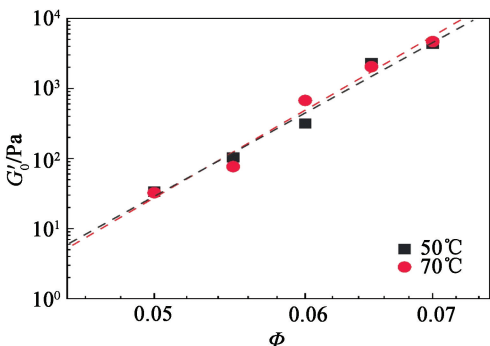
参数 B 反映了 γ_c 与 Φ 之间的关系(B 的绝对值越小，表示填充量对 γ_c 的影响越小)。随着超声功率的增加， B 的绝对值呈现先减小、后增大的趋势， $P = 600 \text{ W}$ 时，填充量对 γ_c 的影响最小。从图 7 (b) 中可以看到，当功率达到 900 W 和 1 200 W 时，拟合曲线的斜率显著增大，表明 γ_c 在此功率下受填充量的影响较大，因此在制备高填充量的凝胶燃料时应尽量避免超声功率过高。在热处理后，50 $^\circ\text{C}$ 时 B 的绝对值小于 70 $^\circ\text{C}$ 的，表明 50 $^\circ\text{C}$ 时填充量对 γ_c 影响更小。此外，从图 7 (d) 可以看出：填充量小于 0.065 时，70 $^\circ\text{C}$ 下的 γ_c 均大于 50 $^\circ\text{C}$ 的；而填充量超过 0.065 以后，50 $^\circ\text{C}$ 下的 γ_c 大于 70 $^\circ\text{C}$ 的，且有进一步增大的趋势。结果表明，600 W 及以下的超声功率有助于临界应变的提升，即提升了基质抵抗外界扰动(变形)的能力。在选择热处理温度时，应参照



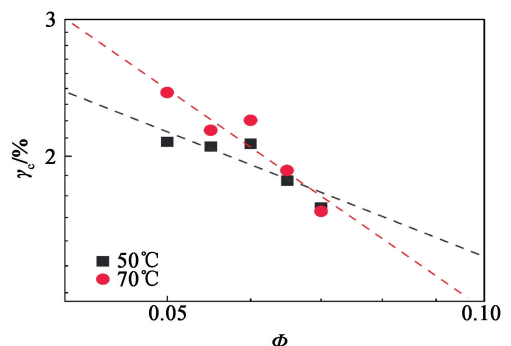
(a) 功率对 Φ 和 G'_0 之间关系的影响



(b) 功率对 Φ 和 γ_c 之间关系的影响



(c) 温度对 Φ 和 G'_0 之间关系的影响



(d) 温度对 Φ 和 γ_c 之间关系的影响

图 7 凝胶剂含量及后处理对 G'_0 和 γ_c 的影响

Fig. 7 Effect of gel content and post-treatment on G'_0 and γ_c .

类似图7(d)的拟合曲线,选择给定填充量下对应 γ_c 更高的温度。

此外,表1中所有后处理方式的 D 均在2.8左右,表明分形维数的大小只跟连续相和凝胶剂的种类有关,与工艺条件无关。 α 的均值在0.45左右,表明不同后处理下凝胶的连接状态均处在过渡态。

2.4 剪切历史对流变参数的影响

为得到剪切历史对燃料流动性的影响,首先对包括SLA-6.0在内的4种样品进行三阶段触变性测试,再对剪切后的样品进行剪切测试,实验结果如图8所示。在对样品正式剪切前,进行 0.001 s^{-1} 的旋转时间扫描,一方面消除内部应力或剪切历史,另一方面使得转子和样品之间贴合得更紧密。从图8中可以看到,4幅图中第1阶段的黏度随铝粉填充量的增加而升高,即铝粉的加入增强了体系在初始时刻抗外界扰动的能力。

在第2阶段(模拟剪切历史阶段),横向对比4幅图可以发现,剪切速率越高,体系的黏度越低,表明凝胶燃料具有剪切变稀的特性。同时还发现,所有体系在剪切速率达到 $1\,000\text{ s}^{-1}$ 后黏度趋于稳定,黏度下降程度减弱。实际上,由于铝粉和凝胶粒子网络之间形成了很多絮凝结构,两者之间通过弱作用力进行连接,极易在剪切诱导下发生断裂、解离。

第3阶段(模拟静置结构恢复阶段)可以看到,含铝凝胶燃料在经历不同的剪切历史后黏度都很快恢复到了初始水平,而不含铝的基质在经过高速剪切($\dot{\gamma} \geq 1\,000\text{ s}^{-1}$)后,较含铝体系恢复到原有水平所需时间变长。结果表明,含铝凝胶比基质凝胶具有更好的可塑性,且在受到破坏后具有更强的恢复能力。

为表征剪切历史对含铝凝胶燃料内部结构的影响,在结束旋转时间扫描后继续进行旋转步阶扫描。如图9所示,样品呈现出典型的剪切变稀特性;随着剪切速率的增加,黏度呈指数式下降趋势。从4个样品的流动曲线上可以很直观地观察到,在低剪切速率($\dot{\gamma} < 100\text{ s}^{-1}$)下,一定的预剪切可以使得黏度增高,表明基体强度增加,这可能与剪切作用下产生剪切带有关。即无定形的絮凝体结构在弱剪切作用下产生了剪切带,定向的排列结构使得基体强度增加;而在经历较强的剪切后絮凝体间出现断裂,再次组合后体系强度减弱,黏度降低。随着预剪切速率的增加,再次进行流动曲线测试时,黏度明显降低,尤其是含铝样品,在 100 s^{-1} 附近的增稠效果十分明显,并且在高剪切作用下产生了大量离散的絮凝体碎片,在更高的剪切作用下出现了重排和堵塞,造成黏度上升的现象。

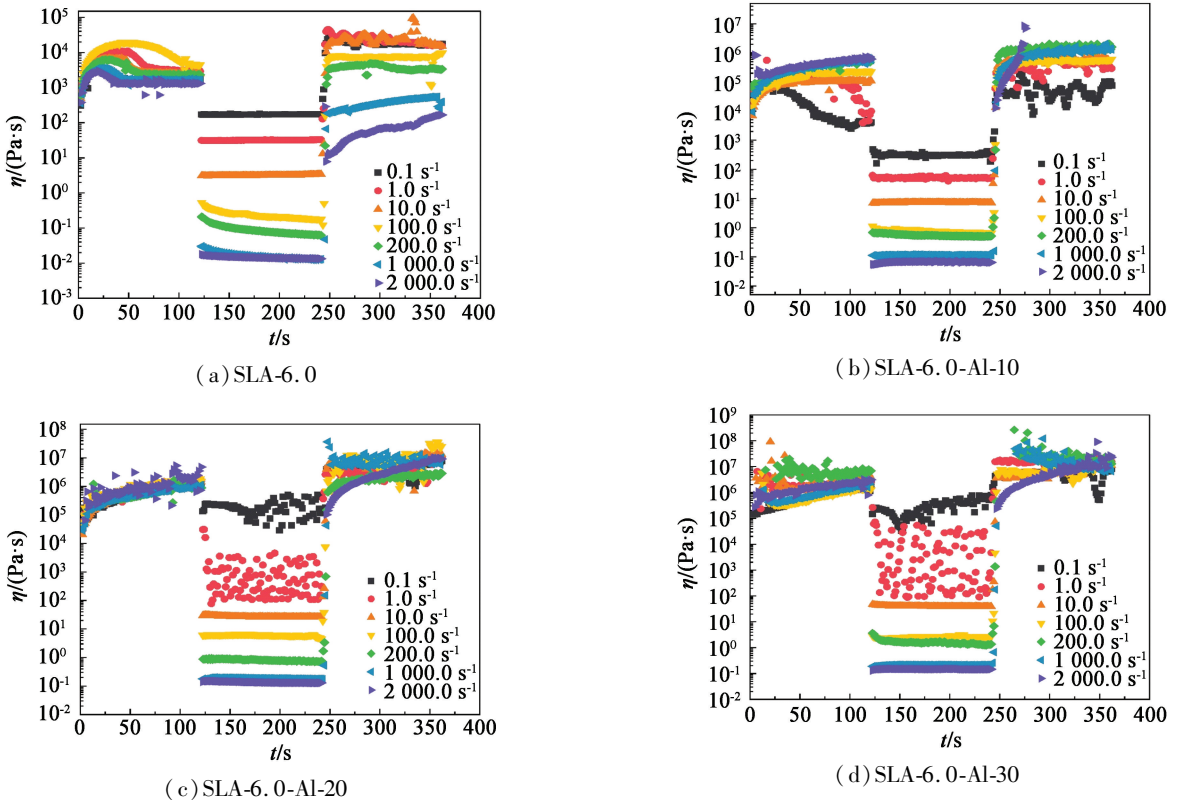


图8 样品在不同剪切历史中的黏度

Fig. 8 Viscosity of samples in different shear histories

为了表征凝胶燃料在不同阶段所表现出的非牛顿流体偏离程度,对增稠前($\dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$)和增稠后($\dot{\gamma} \geq 100 \text{ s}^{-1}$)的流动曲线进行拟合。根据黏度曲线特征,选择 Power's Law 模型^[18]对曲线进行拟合,拟合结果见图 9 及表 2。本构方程为

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

等式两边取对数,可得线性拟合方程:

$$\log \eta = \log K + (n - 1) \log \dot{\gamma} \quad (6)$$

式中: η 为黏度; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率; K 为稠度系数; n 为幂律指数,用以表征流体特性。

从整体上看,凝胶燃料的 K 随铝粉含量的增加而增大。当铝粉质量分数为 20% 时, K 出现突跃式

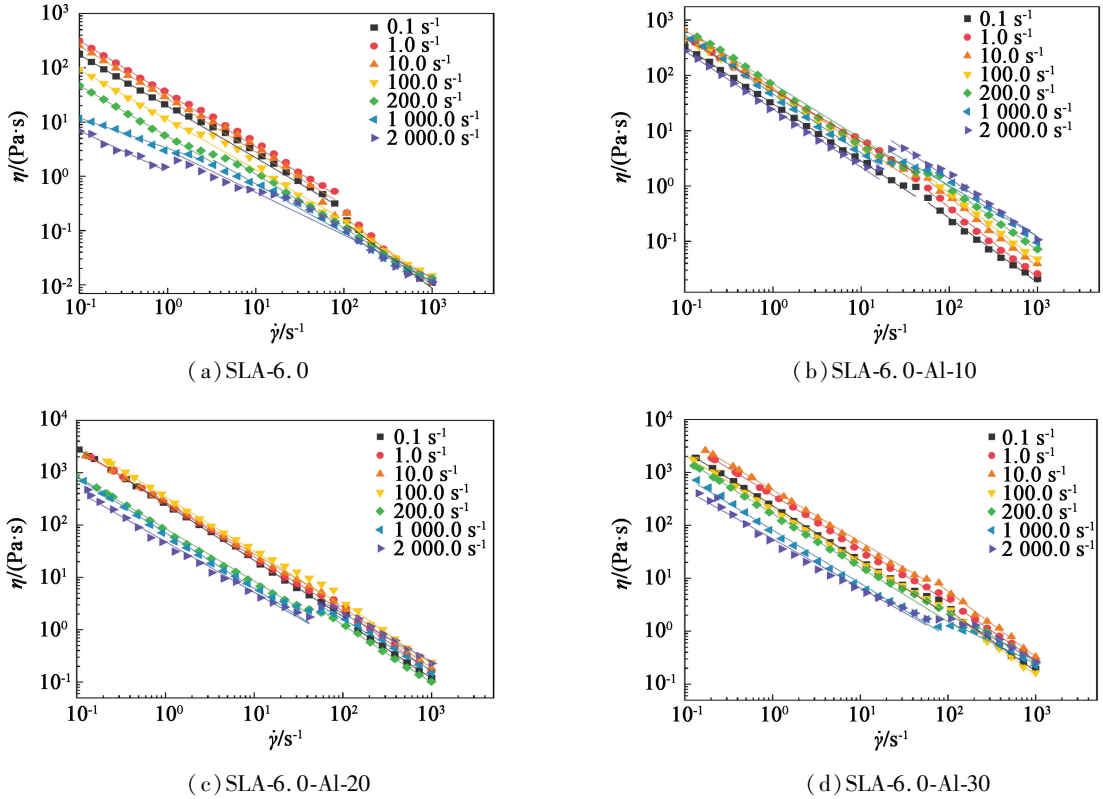


图 9 在剪切速率为 0.1~2 000 s^{-1} 下样品的黏度曲线和 Power's Law 模型拟合结果
Fig. 9 Viscosity curves and Power's Law model fits of samples at shear rates of 0.1-2 000 s^{-1}

表 2 Power's Law 模型的拟合结果

Tab. 2 Fitting results of Power's Law model

样品	$\dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$		$\dot{\gamma} \geq 100 \text{ s}^{-1}$		样品	$\dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$		$\dot{\gamma} \geq 100 \text{ s}^{-1}$	
	K	n	K	n		K	n	K	n
SLA-6.0-0.1	19.49	0.051	39.31	-0.194	SLA-6.0-Al-20-0.1	248.67	-0.071	247.85	-0.055
SLA-6.0-1.0	33.05	0.025	168.21	-0.431	SLA-6.0-Al-20-1.0	267.29	-0.036	324.34	-0.088
SLA-6.0-10.0	26.68	0.024	66.81	-0.255	SLA-6.0-Al-20-10.0	276.35	-0.008	433.00	-0.110
SLA-6.0-100.0	11.06	0.080	16.94	-0.036	SLA-6.0-Al-20-100.0	346.42	-0.042	963.24	-0.223
SLA-6.0-200.0	5.41	0.061	8.36	0.116	SLA-6.0-Al-20-200.0	85.66	-0.004	122.67	-0.017
SLA-6.0-1 000.0	3.29	0.441	3.89	0.262	SLA-6.0-Al-20-1 000.0	71.23	-0.061	93.36	0.193
SLA-6.0-2 000.0	1.22	0.248	2.23	0.363	SLA-6.0-Al-20-2 000.0	37.46	-0.210	74.98	0.213
SLA-6.0-Al-10-0.1	30.68	-0.035	39.09	-0.094	SLA-6.0-Al-30-0.1	234.88	-0.032	234.89	-0.020
SLA-6.0-Al-10-1.0	51.06	-0.002	137.94	-0.239	SLA-6.0-Al-30-1.0	374.65	-0.006	642.83	-0.121
SLA-6.0-Al-10-10.0	59.06	-0.052	158.45	-0.199	SLA-6.0-Al-30-10.0	465.47	-0.022	1 158.73	-0.161
SLA-6.0-Al-10-100.0	54.53	-0.071	140.70	-0.145	SLA-6.0-Al-30-100.0	203.95	-0.043	1 718.88	-0.395
SLA-6.0-Al-10-200.0	70.79	-0.005	161.41	-0.110	SLA-6.0-Al-30-200.0	167.08	-0.019	163.05	0.083
SLA-6.0-Al-10-1 000.0	48.51	-0.033	95.62	0.054	SLA-6.0-Al-30-1 000.0	78.33	-0.063	32.26	0.318
SLA-6.0-Al-10-2 000.0	24.68	-0.050	62.32	0.200	SLA-6.0-Al-30-2 000.0	55.50	-0.042	27.57	0.387

增长,即此时体系的黏稠度出现明显提升;同时,随着剪切速率的增加, K 总是呈现先增大、后减小的趋势,并且增稠后样品的 K 明显高于增稠前。这一结果印证了前文所观察到的现象。

此外,从表2中可以看到,含铝凝胶在增稠前 n 均为负数,表明含铝凝胶燃料比典型假塑性流体的稀化能力更强,拥有更好的剪切变稀特性,这与曹锦文等^[14]在研究含铝颗粒JP-10凝胶燃料的剪切变稀性时得到的结果类似。在增稠前,同一体系的 n 未出现明显的变化规律;而增稠后,则呈现出先减小、后增大的趋势,表明:在增稠后,随着剪切速率的提升,体系逐渐恢复成假塑性流体。总体而言,不论是基质还是含铝凝胶均大幅度偏离牛顿流体,呈现出非常明显的剪切变稀特性,即受到外界强烈的冲击后凝胶燃料的抛撒和雾化效果将十分可观。

3 结论

以SLA纳米无机凝胶剂、PO以及微米铝粉作为原料,通过流变学测试研究了基质的最小成胶量、分散方式对凝胶基质结构的影响,以及不同的剪切历史对流动曲线的影响,为后续凝胶燃料以及类似软物质的制备提供了一定的参考。研究结论如下:

1)通过频率扫描,确定了SLA/PO体系的最小成胶量时的 $w(\text{SLA})=4.5\%$,该凝胶剂含量下的 G'_0 为11.95 Pa, γ_c 为6.145%。

2)将凝胶基质进行超声分散和热处理后,内部的絮凝体发生重组,形成更加牢固的三维网络结构,因此具备了比机械分散更高的 G'_0 。此外,通过分形维数的研究发现, G'_0 对凝胶剂填充量的依赖性会随着超声功率的增大而减弱,而 γ_c 对填充量的依赖性则呈现先减少、后增大的趋势。由此可见,燃料的制备需要结合实际需求,进行定制化的设计。

3)三阶段触变性测试证实了含铝凝胶比基质凝胶具有更好的可塑性,在受到破坏后具有更强的恢复能力。通过黏度曲线可知,一定的预剪切可以提高体系黏度;并且对黏度曲线进行拟合后发现,含铝凝胶燃料具有极强的剪切变稀特性,这对于燃料的输送和应用是十分有利的。

参考文献

[1] SANTOS P H S, CARIGNANO M A, CAMPANELLA O H. Qualitative study of thixotropy in gelled hydrocarbon fuels [J]. *Engineering Letters*, 2011, 19(1): 13-19.

- [2] CHEN A Q, GUAN X D, LI X M, et al. Preparation and characterization of metalized JP-10 gel propellants with excellent thixotropic performance [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42 (9): 1007-1013.
- [3] XIU T F, ZHI X M, ZHANG X W, et al. Ignition and combustion performances of high-energy-density jet fuels catalyzed by Pt and Pd nanoparticles [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32 (2): 2163-2169.
- [4] XUE K, CAO J W, PAN L, et al. Review on design, preparation and performance characterization of gelled fuels for advanced propulsion [J]. *Frontiers of Chemical Science Engineering*, 2021, 16(6): 819-837.
- [5] 叶纬东, 乔治军, 李嘉颖, 等. 含铝凝胶燃料的流变特性研究 [J]. *爆破器材*, 2022, 51 (2): 17-25.
- YE W D, QIAO Z J, LI J H, et al. Rheological properties of aluminium-containing gel fuel [J]. *Explosive Materials*, 2022, 51 (2): 17-25.
- [6] LIU Y, ZHANG H Z, PAN L, et al. High-energy-density gelled fuels with high stability and shear thinning performance [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 43(3): 99-109.
- [7] ZHANG X W, PAN L, WANG L, et al. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 180: 95-125.
- [8] CAO Q L, LIAO W H, WU W T, et al. Combustion characteristics of inorganic kerosene gel droplet with fumed silica as gellant [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2019, 103: 377-384.
- [9] 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.
- [10] JOHN J, ARDHANTO K, NANDAGOPALAN P, et al. Thermoreversible gelation and self-assembly behavior of dibenzylidene sorbitol in ternary solvent mixtures [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2019, 297(4): 493-502.
- [11] WANG Y, WU X J, YANG W, et al. Aggregate of nanoparticles: rheological and mechanical properties [J]. *Nanoscale research letters*, 2011, 6(1): 3-6.
- [12] ARNOLD R, SANTOS P H S, CAMPANELLA O H, et al. Rheological and thermal behavior of gelled hydrocarbon fuels [J]. *Journal of Propulsion & Power*, 2011, 27 (1): 151-161.
- [13] 鄂秀天凤, 张磊, 谢君健, 等. 添加纳米铝的高密度悬浮燃料点火性能 [J]. *含能材料*, 2018, 26(4): 290-296.
- E X T F, ZHANG L, XIE J J, et al. Ignition per-

- 2019.
- [9] 谭柳. 添加剂对硝酸铵安全性能的影响及其规律研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- TAN L. The effect of additives on the safety performances of ammonium nitrate and its regularity [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [10] 王春丽. 硝酸铵水溶液热安全性研究 [D]. 太原: 中北大学, 2010.
- WANG C L. Research on the thermal safety of ammonium nitrate solution [D]. Taiyuan: North University of China, 2010.
- [11] 孙彬峰. 硝酸铵热危险性综合研究 [D]. 太原: 中北大学, 2017.
- SUN B F. Comprehensive research on ammonium nitrate thermal hazard [D]. Taiyuan: North University of China, 2017.
- [12] 张金锋, 张晴, 任红威, 等. 过氧化苯甲酸叔丁酯热危险性实验研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2019, 15(9): 39-43.
- ZHANG J F, ZHANG J, REN H W, et al. Experimental study on thermal hazard of tert-butyl peroxybenzoate [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2019, 15(9): 39-43.
- [13] 黄飞, 金满平, 孙峰, 等. BIPB 的热分解动力学和失控反应模拟 [J]. 安全与环境学报, 2012, 12(2): 217-223.
- HUANG F, JIN M P, SUN F, et al. On the thermal decomposition kinetics of BIPB and its runaway reaction simulation [J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(2): 217-223.
- [14] 何志伟, 葛玉强, 孟涛, 等. 氟橡胶包覆 TANPyO 的热安全性研究 [J]. 爆破器材, 2022, 51(1): 19-24.
- HE Z W, GE Y Q, MENG T, et al. Thermal safety of fluoroelastomer coated TANPyO [J]. Explosive Materials, 2022, 51(1): 19-24.
- [15] 谭迎新, 赵玉鑫, 张硕, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的热安全特性分析 [J]. 爆破器材, 2021, 50(3): 13-18.
- TAN Y X, ZHAO Y X, ZHANG S, et al. Thermal safety analysis of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. Explosive Materials, 2021, 50(3): 13-18.
- [16] 华佐豪, 郭宁, 吴立志, 等. 几种光敏推进剂的热分解动力学及气相产物研究 [J]. 爆破器材, 2019, 48(1): 15-22.
- HUA Z H, GUO N, WU L Z, et al. Study on thermal degradation kinetics and gaseous products of laser sensitive propellants [J]. Explosive Materials, 2019, 48(1): 15-22.
- [17] 中国化工学会. 化工工艺反应热风险特征数据计算方法: T/CIESC 0003—2020 [S]. 2020.
- The Chemical Industry and Engineering Society of China. Standard practice for calculation of thermal risk figures for reaction of chemical process: T/CIESC 0003—2020 [S]. 2020.
- [16] GUO Y, YU W, XU Y Z, et al. Liquid-to-solid transition of concentrated suspensions under complex transient shear histories [J]. Physical Review E, 2009, 80(6): 061404.
- [17] 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. Adjustable interfacial structure rheology of fumed silica/polar oligomer nanocomposites [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [18] HASSAN M, ISSAKHOV A, UD 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.

(上接第9页)

formance of high-density suspension fuel of adding Al NPs [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(4): 290-296.

- [14] 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.

- [15] 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.