

文章编号: 1006-9941(2016)06-0560-05

石蜡基凝胶燃料的制备及性能表征

龚静芝, 封锋, 邓寒玉, 曹琪

(南京理工大学机械工程学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以气相二氧化硅(A型)和改性蓖麻油(B型)为胶凝剂制备了两类石蜡凝胶,研究了胶凝剂类型对石蜡凝胶燃料体系稳定性、屈服应力、粘度和触变性的影响规律,采用HBE本构方程拟合了粘度曲线。结果表明,B型石蜡凝胶物理稳定性较好,受胶凝剂含量和离心力作用的影响较小;石蜡凝胶屈服应力和粘度随胶凝剂含量的增加而增大,B型石蜡凝胶的屈服应力受胶凝剂含量的影响比A型小。石蜡凝胶的粘度随剪切速率的增大而减小,具有剪切稀化性,A型石蜡凝胶的幂律指数(n)值随胶凝剂含量的增加从-0.029变化到-0.172,B型石蜡凝胶的 n 值从0.510变化到0.342;A型和B型石蜡凝胶都有一定触变性,但其复凝性很弱。

关键词: 凝胶推进剂; 石蜡基凝胶; 气相二氧化硅; HBE本构方程; 物理稳定性; 触变性

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.008

1 引言

凝胶推进剂兼顾液体推进剂和固体推进剂的特点,具有密度比冲高、敏感度低、易贮存、使用安全、维护性好和可调节性好等优点,是当前国内外竞相研究的热点^[1-3]。石蜡基凝胶燃料是一种新型的碳氢燃料,具有燃烧洁净、制造、存储及运输安全性高、价格低廉、加注便捷等优点,是未来高性能、高安全性化学推进剂的重点发展方向之一。但是,目前研究侧重于肼基凝胶燃料^[4-7](一甲基肼MMH、偏二甲肼UDMH)和烃类凝胶燃料^[8-12](喷气燃料JP-5、JP-8、JP-10、航空煤油RP-1),对石蜡基(Paraffin)凝胶燃料的研究和报道较少。

石蜡基燃料比冲与煤油相似,密度比煤油大20%^[13]。Madlener^[14-15]等制备了以氢化蓖麻油和二氧化硅为胶凝剂的石蜡凝胶,发现流动特性和雾化特性依赖于本构方程拟合参数和雷诺数。在内径不变的管道内流动时速度越快,“柱塞”区越小。雾化时射流出口雷诺数大于临界雷诺数才能得到较好的雾化效

果,同时给出了不同HBE雷诺数下的撞击雾化破碎模式。理论计算和实验对比结果表明,采用HBE模型能够更好描述非牛顿流体的破碎特征。Kampen^[16]等人在较低的剪切速率范围内发现石蜡凝胶的粘度比未成胶时高几个数量级。剪切率低于 0.01 s^{-1} 时的粘度对存储有重要的参考价值,而剪切率高于 10^3 s^{-1} 时的粘度则对其喷雾行为起着重要参考作用。他们的工作主要侧重于流动特性和雾化特性,没有对流变特性进行深入的研究。

本研究选用液体石蜡为燃料,以气相二氧化硅(A型)和改性蓖麻油(B型)为胶凝剂,制备了A型和B型石蜡凝胶,测量和比较了A型和B型凝胶的物理稳定性、屈服应力、粘度和触变性等,以期提高对石蜡基凝胶燃料的认知,对后续石蜡基凝胶燃料研究和应用提供参考。

2 实验组成与方法

2.1 试剂与仪器

试制燃料: 液体石蜡(Paraffin oil),分析纯;胶凝剂:A型胶凝剂(气相二氧化硅),亲水型;B型胶凝剂(改性蓖麻油),白色粉末;表面活性剂:助剂C(正丁醇),分析纯。

锥板型流变仪: 型号DV3THB,转子CPE-52和CPE-40,美国博勒飞公司;实验室分散均质机:型号AD 200L-H,上海昂尼仪器仪表有限公司;低速离心机:型号SC-02,安徽中科中佳科学仪器有限公司。

收稿日期: 2015-08-07; 修回日期: 2015-12-01

基金项目: 航天科技创新基金(CASC03-02);中央高校基本科研业务费专项基金(30920140112001)

作者简介: 龚静芝(1991-),女,硕士生,主要从事凝胶推进剂制备及性能研究。e-mail: 154368882@qq.com

通信联系人: 封锋(1982-),男,副教授,主要从事膏体(凝胶)推进技术研究。e-mail: nust203@aliyun.com

2.2 制备与表征方法

(1) 凝胶样品制备: 将一定量的 A 型胶凝剂或 B 型胶凝剂和助剂 C 加入到液体石蜡中, 经过充分分散后形成石蜡凝胶, 具体配置的质量分数如表 1 所示, 制备的石蜡凝胶如图 1 所示。

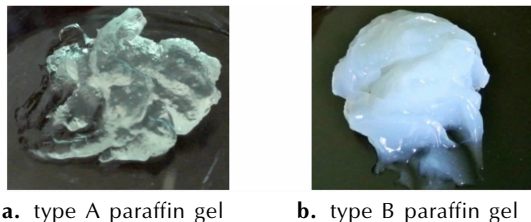


图 1 石蜡凝胶样品

Fig. 1 Samples of paraffin gels

表 1 石蜡凝胶的组成

Table 1 Composition of paraffin gel

sample	mass fraction/%			
	paraffin oil	gellant	type	additive C
A1	96	4	A	-
A2	95	5	A	-
A3	94	6	A	-
A4	93	7	A	-
B1	88	6	B	6
B2	86	7	B	7
B3	84	8	B	8
B4	82	9	B	9

(2) 物理稳定性测试: 凝胶贮存和使用时, 应注意凝胶的物理稳定性和高加速度条件下短期贮存的可能性, 因此可以用离心机对石蜡基凝胶进行离心实验。在进行离心研究时, 必须注意不要超出凝胶的屈服应力^[17], 以免在高离心力下, 凝胶克服屈服应力后流动, 对实验结果产生干扰。

取 6 g A 型和 6 g B 型石蜡凝胶分别放入 15 mL 的离心管中, 分别在 800 g, 1800 g 下离心 20 min。用剩余凝胶质量百分比 M 来描述凝胶的稳定性, 经处理得剩余凝胶质量百分比曲线。百分比 M 由 m_{gel} 和 m_{liq} 计算表达, 如式(1)^[18]。

$$M = \frac{m_{\text{gel}}}{m_{\text{liq}} + m_{\text{gel}}} \quad (1)$$

式中, m_{gel} 为离心后的凝胶质量, g; m_{liq} 为离心析出的液体质量, g。

(3) 屈服应力测试: 作为凝胶推进剂性能的一个重要流变学参数, 屈服应力关系到凝胶体系的静态储存或动态飞行过程中的稳定性、泄漏时的流动减缓性、输送管道的压力控制、喷射雾化的射流速度等^[19], 因

此需要进行屈服应力测试实验。

用定常剪切速率下 (0.4 s^{-1}) 对石蜡凝胶连续剪切, 记录剪切应力, 得到剪切应力-时间曲线, 经处理得到剪切应力-剪应变曲线, 取线性关系消失点处的剪切应力为屈服应力。

(4) 粘度测试: 粘度作为凝胶推进剂性能的另一个重要流变学参数, 粘度太低则凝胶易流动、泄露及分层, 不利于贮存和运输, 而粘度太高则会使得供给系统和雾化系统压力增大, 安全性减低, 因此有必要对不同剪切速率下的凝胶粘度进行研究。

在克服屈服应力以后, 用不同剪切速率 ($0.2 \sim 480 \text{ s}^{-1}$) 剪切石蜡凝胶, 记录粘度, 得到粘度-剪切速率曲线, 利用对数处理坐标, 得到粘度-剪切速率对数曲线。

(5) 本构模型: 采用 HBE 本构模型来表征石蜡凝胶, 利用 Origin 软件和 HBE 本构方程^[9] 拟合粘度曲线, 得到幂律指数和稠度系数:

$$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K \dot{\gamma}^{n-1} + \eta_{\infty} \quad (2)$$

式中, η 为表观粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; τ_0 为屈服应力, Pa; K 为流体的稠度系数, 为单位剪切速率下的表观粘度, 表征了凝胶的平均粘度水平, $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-n}$; n 为幂律指数, 表征幂律流体的稀化能力, n 值越小稀化能力越强; η_{∞} 为在无穷大剪切速率下的凝胶粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。在本研究中, η_{∞} 值取为液体石蜡的粘度 ($\eta_{\infty} \approx 0.026 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{[14]}$)。

(6) 触变性测试^[20]: 触变性是一个重要的依赖于时间的流变现象, 定义为在恒剪切应力或剪切速率下, 其表观粘度降低, 而去掉剪切应力或剪切速率时, 粘度又逐渐恢复的特性。

用恒剪切速率 (100 s^{-1}) 对石蜡凝胶持续作用 3 min 之后, 间隔 480 s 不施加剪切, 然后重新施加 100 s^{-1} 剪切速率, 记录粘度, 得到粘度-时间曲线。

3 实验结果和分析

3.1 物理稳定性

图 2 为 A 型和 B 型石蜡凝胶在加速环境中的 M 值变化曲线。

由图 2a 可以看出, A 型石蜡凝胶的 M 值随胶凝剂含量增大而增大, 说明 A 型石蜡凝胶物理稳定性随胶凝剂含量增大而增大。1800 g 离心力作用后的 M 值比 800 g 离心力作用后的 M 值小, 说明 A 型石蜡凝

胶物理稳定性随离心力的增大而减小。

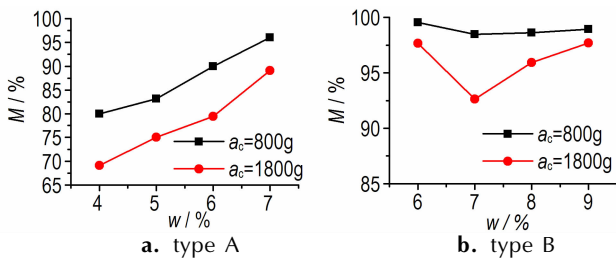


图2 剩余凝胶质量百分比(M)随胶凝剂含量的变化图

Fig.2 The curves of mass fraction of remaining gel (M) vs. gellant content

由图2b可以看出,在800 g离心力时,B型石蜡凝胶的 M 值相差不多,都在98%以上,说明有机凝胶在800 g离心力时物理稳定性基本不受胶凝剂含量的影响。在1800 g离心力时, M 值都在92%以上,随胶凝剂含量的增大先减小后增大。

这可能是因为在A型胶凝剂粒子表面具有较高的比表面积,表面孤立的亲水性羟基基团、已形成氢键的羟基基团以及硅氧基团可以促使粒子与粒子之间形成一维或者多维的小分子聚集体,之后这些小分子聚集体进一步团聚、堆积或者相互缠结形成具有三维网络结构的凝胶体系。

B型胶凝剂是一种有机胶凝剂,分子结构中含有合适比例的双亲性修饰基团,在非极性溶剂中能够溶胀凝胶化,构象由团聚状转变为伸展状,溶胀粒子间产生氢键结合形成长程无序但短程有序的网络结构。显然,B型石蜡凝胶的物理稳定性较A型的好,B型石蜡凝胶中的高分子链网络结构比A型短链网络结构稳定。

3.2 屈服应力、粘度和本构方程

图3为A型和B型石蜡凝胶的剪切应力随剪切应变变化曲线。从图3可以看出,A型和B型石蜡凝胶均有一定屈服应力,并且在未发生屈服之前,应力和应变的关系是线性递增的,在克服屈服应力之后,线性关系消失。在两种石蜡凝胶中,屈服应力受胶凝剂含量的影响显著,随胶凝剂含量的增加而增大。A型凝胶的屈服应力随胶凝剂含量增加从50.8 Pa变化到322.3 Pa,B型凝胶的屈服应力随胶凝剂含量增加从101.6 Pa变化到230.2 Pa。

B型石蜡凝胶的屈服应力受胶凝剂含量的影响比A型的小。这可能是因为在A型凝胶中的小分子聚集体随胶凝剂含量的增加而增多,形成的氢键增大,屈服应力随之增大。而B型凝胶中高分子链也随胶凝剂含量的增加而增多,增加的氢键不如A型的多,屈服

应力随之增大的程度也不如A型的。

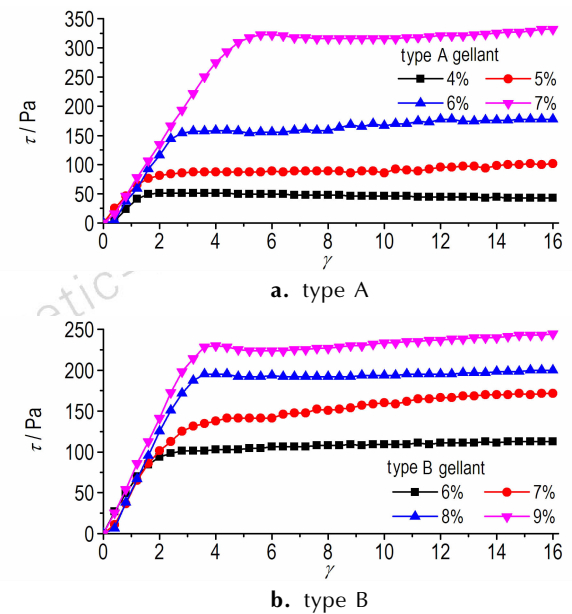


图3 石蜡凝胶的剪切应力-剪切应变曲线

Fig.3 The curves of shear stress vs. shear strain for paraffin gels

图4为A型和B型石蜡凝胶在不同剪切速率对应的粘度。从图4可以看出,粘度随A型和B型胶凝剂的含量增大而增大。这可能是因为在A型和B型胶凝剂的质量分数增加,使得凝胶体系中的氢键和分子间作用力增强,导致粘度增加。同时石蜡凝胶的粘度受剪切速率影响显著,随剪切速率的增大而减小,表现了石蜡凝胶剪切稀化的性质。

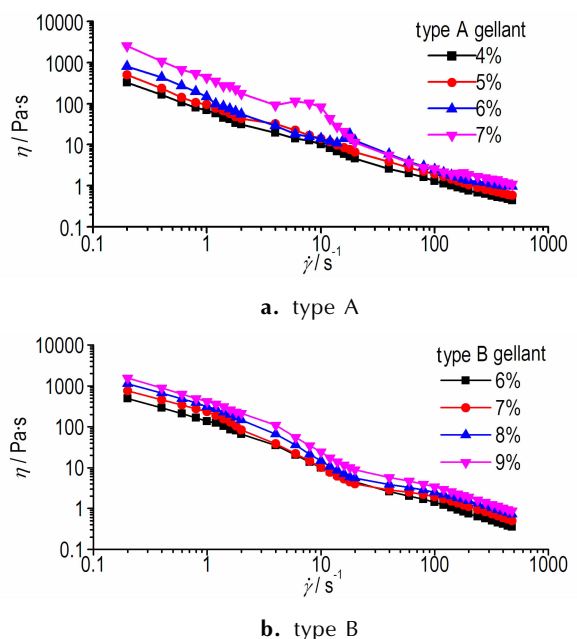


图4 石蜡凝胶的粘度-剪切速率曲线

Fig.4 The curves of shear viscosity vs. shear rate for paraffin gels

A型和B型石蜡凝胶拟合的HBE本构模型流变参数见表2。从表2可以看出,A型和B型石蜡凝胶的 n 值随胶凝剂含量的增加而减小,说明石蜡凝胶剪切稀化的能力随胶凝剂含量的增加而增强。A型凝胶的 n 值从-0.029变化到-0.172,这是由于小分子聚

集体易受剪切应力的影响,表现出部分触变性。B型凝胶的 n 值从0.510变化到0.342,从另一侧面表明高分子链形成的三维网络结构在不同剪切应力下更稳定。 R^2 大于0.98,表明拟合得到的曲线和参数可信度较高。

表2 石蜡凝胶的HBE本构方程参数

Table 2 Parameters of HBE constitutive equation for different paraffin gels

parameter	sample							
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
τ_0/Pa	50.8	84.2	158.8	322.3	101.6	138.1	195.3	230.2
$K/\text{Pa} \cdot \text{s}^{-n}$	20.001	46.107	4.218	150.437	49.265	12.806	86.627	158.018
n	-0.029	-0.054	-0.133	-0.172	0.510	0.486	0.442	0.342
$\eta_{\infty}/\text{Pa} \cdot \text{s}$	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026
R^2	0.998	0.997	0.993	0.998	0.991	0.988	0.991	0.996

Note: τ_0 is yield stress; K is consistency index; n is power-law index; η_{∞} is upper Newtonian plateau viscosity; R^2 is correlation coefficient.

3.3 触变性

图5为A型和B型石蜡凝胶在恒剪切速率(100 s⁻¹)下,石蜡凝胶粘度随时间变化趋势。从图5可以看出,在恒剪切速率下,石蜡凝胶的粘度随时间增加而逐渐减小,最后趋于平缓。石蜡凝胶在受到剪切力作用时,因氢键结合力很弱,网络结构破坏,凝胶作用消失,粘度下降。A型和B型石蜡凝胶停止剪切前的粘度和重新加载剪切后的粘度几乎相等,不同胶凝剂含量的石蜡凝胶也表现相同的现象。表明,A型和B型石蜡凝胶都具有一定的触变性,但是其复凝性很弱。

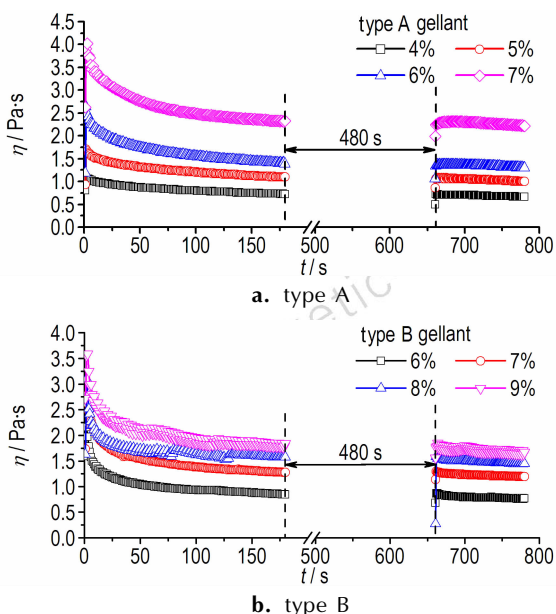


图5 石蜡凝胶的粘度-时间曲线(100 s⁻¹)

Fig.5 The curves of viscosity vs. time for paraffin gels

4 结论

(1) A型石蜡凝胶的物理稳定性受胶凝剂含量和离心力的影响显著,随胶凝剂含量的减小和离心力的增大而降低;B型石蜡凝胶的物理稳定性较好, M 值大于92%(1800 g离心力)和98%(800 g离心力),受胶凝剂含量和离心力的影响小。

(2) 石蜡凝胶的屈服应力随胶凝剂含量的增加而增大,B型石蜡凝胶的屈服应力受胶凝剂含量的影响比A型的小。石蜡凝胶的粘度随胶凝剂含量的增加而增大,随剪切速率的增大而减小,具有明显的剪切稀化性。由HBE本构方程参数可以看出, n 值都随胶凝剂含量的增加而减小,A型石蜡凝胶的 n 值从-0.029变化到-0.172,B型石蜡凝胶的 n 值从0.510变化到0.342。

(3) A型和B型石蜡凝胶有一定的触变性,但是其复凝性很弱。

石蜡凝胶作为凝胶燃料的一种,最主要的优势是能够在其中加入金属颗粒以提高比冲。同时燃烧洁净、存储及运输安全性高、价格低廉,其应用前景广阔。在后续研究中可以从时间依赖、温度依赖等因素出发,研究石蜡凝胶的流变性能。

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, 29(6): 40-44.
DAI Yu-dong, WEI Jing. Research on american gel propellants [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2003, 29(6): 40-44.

- [2] 王宝成, 李鑫, 赵风起, 等. 凝胶推进剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(1): 1-6.
WANG Bao-cheng, LI Xin, ZHAO Feng-qi, et al. Research on development of gel propellants[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 13(1): 1-6.
- [3] 王中, 梁勇, 刘素梅, 等. 美、俄、德凝胶推进剂的发展现状[J]. 飞航导弹, 2010(2): 76-79.
WANG Zhong, LIANG Yong, LIU Su-mei, et al. Present situation of gel propellants in America, Russia and Germany[J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 2010(2): 76-79.
- [4] Arnold R, Santos P H S, Ridder M, et al. Comparison of monomethylhydrazine/hydroxypropylcellulose and hydrocarbon/silica gels[R]. AIAA2010-442.
- [5] Mallory J A, Defini S J, Sojka P E. Formulation of Gelled Propellant Simulants[R]. AIAA2010-7142.
- [6] 符全军, 杜宗盟, 兰海平, 等. UDMH/NTO 双组元凝胶推进剂的制备及性能研究[J]. 火箭推进, 2006, 32(1): 48-53.
FU Quan-jun, DU Zong-gang, LAN Hai-ping, et al. Preparation and properties research of UDMH/NTOgel propellant[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2006, 32(1): 48-53.
- [7] Rahimi S, Hasan D, Peretz A. Development of laboratory-scale gel propulsion technology[J]. *Journal of Propulsion & Power*, 2012, 20(1): 93-100.
- [8] Santos P H S, Arnold R, Anderson W E, et al. Characterization of JP-8/SiO₂ and RP-1/SiO₂ gels[J]. *Engineering Letters*, 2010, 18(1): 41-48.
- [9] 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.
- [10] Arnold R, Anderson W E. Droplet burning of JP-8/silica gels[R]. AIAA2010-421.
- [11] Rahimi S, Peretz A, Natan B. Onshear rheology of gel propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(2): 165-174.
- [12] Mordosky J W, Zhang BQ, Kuo K K, et al. Spray combustion of gelled RP-1 propellants containing nano-sized aluminum particles in rocket engine conditions[R]. AIAA 2001-3274.
- [13] 李宇飞, 何国强, 刘佩进. 固液混合发动机的新宠—石蜡基燃料[J]. 火箭推进, 2005, 31(4): 36-40.
LI Yu-fei, HE Guo-qiang, LIU Pei-jin. Advances in hybrid rocket; paraffin based fuel[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2005, 31(4): 36-40.
- [14] Klaus M, Ciezki H. Some aspects of rheological and flow characteristics of gel fuels with regard to propulsion application[C]// Proceedings of Aiaa Joint Propulsion Conference, 2009.
- [15] Madlener K, Ciezki H, Kampen J V, et al. Characterization of various properties of gel fuels with regard to propulsion application[R]. AIAA 2008-4870.
- [16] Kampen J V, Madlener K, Ciezki H. Characteristic flow and spray properties of gelled fuels with regard to the impinging jet injector type[R]. AIAA 2006-4573
- [17] Shai Rahimi, Dov Hasan, Arie Peretz, et al. Preparation and characterization of gel propellants and simulants[R]. AIAA 2001-3264.
- [18] Santos P H S, Arnold R, Anderson W E, et al. Rheology of JP-8/SiO₂ and RP-1/SiO₂ gels[C]// American Institute of Physics Conference Series American Institute of Physics Conference Series, 2010: 288-300.
- [19] 吕少一, 邵自强, 赵明, 等. 基于硝基甲烷的两类凝胶推进剂流变性能研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(2): 181-188.
Lü Shao-yi, SHAO Zi-qiang, ZHAO Ming, et al. Research on rheological properties of two types of nitromethane gelled propellants[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(2): 181-188.
- [20] 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.

Preparation and Performance Characterization of Paraffin Based Gel Fuel

GONG Jing-zhi, FENG Feng, DENG Han-yu, CAO Qi

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

Abstract: Two types of paraffin gels were prepared by using the fumed silica (type A) and modified castor oil (type B) as gellants respectively. The influence of gel type on physical stability, yield stress, viscosity and thixotropy of different gel types were investigated. The viscosity curves were fitted by using the Herschel-Bulkley (HBE) constitutive equation. Results show that there is little effect of gellant content and centrifugal force on the physical stability of type B paraffin gel, indicating that the physical stability of type B paraffin gel is better than type A paraffin gel. The yield stress and the viscosity of paraffin gels increase with the increasing of the gellant content and the gellant content has less impact on the yield stress of type B than on type A. The viscosity of paraffin gels decreases with the increasing of the shear rate, and the paraffin gels are shear thinning. The power-law index (n) of type A paraffin gel is from -0.029 to -0.172 with the increase of the gellant content and n for type B is from 0.510 to 0.342. The type A and type B paraffin gels all have a certain degree of thixotropy and little resilience.

Key words: gel propellant; paraffin gel; fumed silica; Herschel-Bulkley (HBE) constitutive equation; physical stability; thixotropy

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.008