

文章编号:1006-9941(2020)05-0382-09

含纳米铝颗粒的JP-10凝胶燃料理化及流变性能

曹锦文,潘伦,张香文,邹吉军

(天津大学化工学院,先进燃料与化学推进剂教育部重点实验室,天津 300072)

摘要: 为了提高液体燃料能量并解决纳米金属颗粒在燃料中沉降的问题,研究以有机小分子凝胶剂(LMWG)为凝胶因子,制备了含有纳米铝颗粒的JP-10凝胶燃料,测定了最低凝胶剂含量和凝胶相转变温度,探讨了凝胶剂含量和纳米铝颗粒含量对燃料密度、黏度、离心稳定性等物理化学性能的影响,通过剪切变稀测试、触变性测试、应变扫描、频率扫描等测试了凝胶燃料的流变性能。结果表明,纳米铝颗粒在LMWG/JP-10凝胶燃料中稳定分散,同时凝胶燃料可以在施加剪切力或加热的条件下实现凝胶态与液态的相互转变;铝颗粒的加入显著提高了燃料的密度、体积热值和黏度,当纳米铝颗粒含量为25%时,2% LMWG/JP-10的密度为 $1.156 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,剪切黏度为 $840 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,体积热值为 $45.8 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ 。铝颗粒含量少于25%时会影响凝胶体系的稳定性,但当铝颗粒含量达到25%时,体系的稳定性超过同等LMWG凝胶剂含量的纯燃料。铝颗粒的加入显著增强凝胶体系的机械强度和结构稳定性,但燃料依旧保持良好的剪切变稀特性,并且无法恢复至受剪切作用前的状态。

关键词: 小分子凝胶剂;纳米铝颗粒;高密度密度燃料;凝胶燃料

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019317

1 引言

高密度液体碳氢燃料与常规碳氢燃料相比具有高密度和高体积热值、高安全性等优点,可以在飞行器体积受限的情况下为发动机提供更多的能量,满足远航程和大载荷的要求。JP-10是典型的高密度碳氢燃料,密度为 $0.937 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,已经得到大规模应用^[1-4]。但是,化学合成新的碳氢燃料分子已很难再大幅提升液体燃料的能量密度。而向燃料中添加高能颗粒是提高燃料的能量和密度、改善液体燃料燃烧特性的有效方式。前期研究表明,表面改性的纳米颗粒(如纳米铝、纳米硼)可以稳定分散在燃料中形成固液悬浮体系。该体系能向液体燃料一样输送和雾化^[5-6],激波管点火试验表明纳米颗粒可以促进液体燃料的点火及燃烧^[7],液体火箭发动机试验表明含有纳米铝颗粒的燃

料燃烧效率较高、比冲较纯液体燃料显著提高^[6,8]。上述结果显示添加纳米金属颗粒的液体燃料具备良好的应用前景。但是,向燃料中添加纳米颗粒依然面临巨大挑战:金属颗粒无法在液体燃料中保持长期稳定的分散,存放时容易团聚沉降。当前的主要解决方法是对固体颗粒表面进行改性,提高其与液体碳氢燃料的相容性,改性后的金属颗粒短期内可以较好地分散在液体燃料中,但是长期放置仍会出现明显沉降^[9-10]。凝胶燃料是一种具有非牛顿流变特性的胶体燃料,静置时保持不流动的半固体状态,当施加剪切力时黏度迅速下降,可像液体燃料一样流动。其独特的性质不仅使得纳米颗粒能在凝胶燃料中稳定分散^[11-14],也使其兼具液体燃料高比冲、推力可调、多次启动和固体燃料易贮存运输、使用维护方便的优势^[15-16]。同时,在飞行器飞行过程中,凝胶燃料不会因为在贮箱中晃动而影响飞行稳定性;胶凝作用也可以降低燃料泄漏和低易挥发组分蒸汽压,安全性较液体燃料更高。将液体燃料转变为凝胶燃料需要添加凝胶剂,传统的凝胶剂包括以 SiO_2 为代表的无机凝胶剂和以纤维素及其衍生物为代表的有机大分子凝胶剂,但存在凝胶剂添加量较高、凝胶剪切流动性能差、燃烧残渣量多等缺

收稿日期:2019-12-16;修回日期:2020-01-09

网络出版日期:2020-03-04

作者简介:曹锦文(1995-),男,硕士,主要从事航天燃料化学与技术研究。e-mail:jwcao@tju.edu.cn

通信联系人:邹吉军(1978-),男,教授,主要从事航天燃料化学与技术研究。e-mail:jj_zou@tju.edu.cn

引用本文: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 Jin-wen, PAN Lun, ZHANG Xiang-wen, et al. Physicochemical and Rheological Properties of Al/JP-10 Gelled Fuel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(5):382-390.

点,在实际应用中受到限制^[17-18]。课题组^[19]曾报道了一种有机凝胶剂,在添加1%的情况下即可使纯液体燃料转变为凝胶,且其流变性和触变性明显优于SiO₂凝胶燃料,证明了有机凝胶剂相比于传统凝胶剂的优势。但是该有机凝胶剂的分子量较大,所形成凝胶的剪切黏度偏高,因此对于制备含有金属颗粒的凝胶燃料来说,小分子凝胶剂更合适。

为实现含纳米金属颗粒液体燃料的凝胶化并保持较好的流变性和触变性,本研究合成了一种具备优异性能的小分子凝胶剂(LMWG),并以成本相对较低、体积热值较高的纳米铝颗粒作为研究对象,以高密度燃料JP-10为基础液体燃料,制得了Al/JP-10凝胶燃料,测定了最低凝胶剂含量和相转变温度,测试了凝胶燃料的密度、黏度、离心稳定性等物理性能,并通过剪切变稀测试、触变性测试、应变扫描、频率扫描等考察了凝胶燃料的流变性能,以期为原料后续应用评估及系统设计提供参考。

2 实验部分

2.1 原料和仪器

主要原料:高密度燃料JP-10根据文献^[20-21]制备,挂式四氢双环戊二烯,含量99%,20℃密度为0.937 g·mL⁻¹,黏度为3.2 mPa·s;D-甘露醇(纯度98%)、2,2-二甲氧基丙烷(纯度99%)、乙二醇二甲醚(纯度99%)、正丁醚(纯度98%)、二氯甲烷(纯度99%)、钛酸异丙酯(纯度99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯化铝(纯度99%),环己烷(纯度99%),西格玛奥德里奇生化科技有限公司;氢化铝锂(纯度97%),油酸(纯度98%),上海麦克林生化科技有限公司,甲苯(纯度99%),乙醚(纯度99%),无水乙醇,天津市元立化工有限公司。试剂均为分析纯。

主要仪器:JA3003/0.001g精密电子天平,上海景迈仪器设备有限公司;冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;DZF-6050型真空干燥箱,北京莱凯博仪器设备有限公司;DHR型流变仪,美国TA仪器;NDJ-5S型数字式旋转黏度仪,上海昌吉地质仪器有限公司;ET-320电子比重计,北京仪特诺电子科技有限公司;TG-20型离心机,长沙英泰仪器有限公司;S-4800性场发射扫描电子显微镜(含能谱仪),日本日立公司。

2.2 含纳米铝颗粒凝胶燃料的制备

纳米铝颗粒根据文献^[22]制备,主要为:将摩尔

比为1:3的氯化铝和氢化铝锂分别溶解在乙醚和甲苯的混合物中,然后将氯化铝溶液滴加到氢化铝锂溶液中,持续搅拌并保持1 h,过滤并在滤液中添加0.02 mol·L⁻¹的油酸。在120℃及磁力搅拌下将混合物在加热至回流,然后加入钛酸异丙酯并持续搅拌1 h。离心并将得到的产物用无水环己烷和乙醇的混合物洗涤3次,在真空下干燥12 h,即得到纳米铝颗粒。制得的纳米铝颗粒平均粒径为16 nm,粒径分布为10~25 nm,有效铝含量为86%。

小分子凝胶剂制备方法:室温下将摩尔比为1:2的D-甘露醇和2,2-二甲氧基丙烷加入到装有乙二醇二甲醚溶剂的三口瓶中,75℃加热回流1 h直至获得澄清溶液。反应结束后,加入二氯甲烷并在40℃下保温10 min,滤去不溶杂质后减压蒸发溶剂。最后在正丁醚中重结晶得到LMWG。

凝胶燃料制备方法:在JP-10中分别加入质量含量为1%和2%的LMWG,80℃加热30 min直至获得澄清溶液,然后分别加入质量含量为10%,15%,20%和25%的纳米铝颗粒,并在500 r·min⁻¹的转速下机械搅拌5 min,使纳米铝颗粒分散在液体燃料中,静置1 h即得到含纳米铝颗粒的JP-10凝胶燃料。

3 结果与讨论

3.1 含铝颗粒JP-10凝胶燃料的基础物性

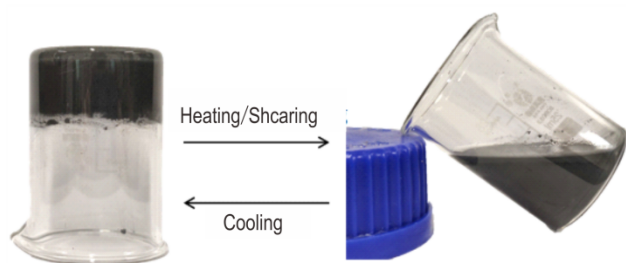
3.1.1 LMWG的成胶性能

凝胶燃料的最低凝胶剂含量和相转变温度是评价凝胶剂成胶能力的重要指标,凝胶剂添加量越少对燃料密度、黏度等性能影响越小,因此在保证成胶的前提下,凝胶剂的添加量应越低越好。本论文合成的小分子凝胶剂LMWG在JP-10的最小凝胶剂添加量为0.5%,低于传统的无机凝胶剂如SiO₂(>5%)和有机大分子凝胶剂如纤维素衍生物(>4%)^[15-16,19]。LMWG/JP-10凝胶燃料具备热可逆性,在加热条件下可发生凝胶-液体相转变。采用落球法^[14]测定了凝胶燃料的相转变温度,即将质量为0.17 g的玻璃小球置于试管(直径10 mm)中JP-10凝胶的表面中心处,然后将试管置于油浴中,以1℃·min⁻¹的升温速率加热,玻璃球落入试管底部的温度为凝胶燃料的相转变温度。实验发现,当LMWG含量从1%增加到2%时,LMWG/JP-10的相转变温度从58℃增加到66℃,低于之前报道的有机凝胶剂(~147℃)^[19]。图1a是添加1%LMWG的JP-10凝胶燃料样品照片,从图1a可以看出凝胶燃料

在静置时呈现类固体的状态,同时保持了液体燃料自身的无色透明状态。图1b是在1%LMWG/JP-10中添加20%纳米铝颗粒时的凝胶燃料照片,从图1b可以看出凝胶燃料在倒立的烧杯中不流动,而在搅拌或加热后可以像液体一样流动,说明含有纳米铝颗粒的凝胶燃料仍然具有触变特性。凝胶燃料不仅克服了颗粒在液态燃料中易沉积的问题,也克服了在固态燃料中不易分散的问题,保证了纳米铝在存储过程中均匀稳定分散,而在使用时恢复流动性。



a. 1% LMWG/JP-10



b. 1% LMWG/JP-10+20% Al

图1 未添加和添加铝颗粒的JP-10凝胶燃料

Fig.1 Photographs of LMWG/JP-10 gels without and with Al nanoparticles

3.1.2 凝胶燃料的状态和微观结构

为了研究纳米铝颗粒和凝胶剂添加量对燃料性能

的影响,制备了1%和2% LMWG/JP-10凝胶燃料,并分别添加了10%、15%、20%、25%的纳米铝颗粒,制得了8种凝胶燃料,如图2所示。从图2可以看出,在纯JP-10中添加10%纳米铝颗粒时,铝颗粒在液体燃料中无法稳定分散而形成分层。而在LMWG/JP-10胶凝体系中添加铝颗粒时,铝颗粒可以稳定分散而不发生沉降。同时,随着凝胶剂和铝颗粒含量的增大,凝胶燃料逐渐呈现膏状,但在施加剪切力后,这些凝胶燃料都可以流动,呈现流体的特征。图3a是1% LMWG/JP-10凝胶燃料的扫描电镜图,从图3a可以看出小分子凝胶剂LMWG在燃料中自组装成纤维结构,并通过纤维的堆积缠绕形成三维网络结构,网络通过对液态燃料的捕获而使其失去流动性,形成凝胶态,而机械搅拌或加热可以一定程度地破坏这种空间网状结构,使凝胶燃料恢复流动性。图3b是在1% LMWG/JP-10凝胶燃料中添加20%纳米铝颗粒的扫描电镜图,从图3b可以看出铝颗粒的加入使得凝胶燃料的微观结构从纤维网络结构变为了纳米球堆积的形式,从而具有更多缠结和联接区域,溶剂分子被固定在纳米球的间隙中,使得凝胶燃料具备更加致密的结构和更高的机械强度^[14]。

3.1.3 凝胶燃料的密度和体积热值

密度是评价高密度燃料能量水平的关键指标。采用比重计测试了燃料密度,取三次测试的平均值,如图4a所示。从图4a可以看出,随着铝颗粒含量的增加,燃料的密度都呈现增加的趋势,且凝胶燃料密度大于同等铝添加量的液体燃料。在未添加铝颗粒时,2% LMWG/JP-10的密度为 $0.969 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,大于纯JP-10的 $0.937 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;当添加10%铝颗粒时,液体燃料密度增加至 $0.989 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,1%和2%的LMWG/JP-10凝胶燃料则分别增加至 $1.005 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $1.016 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;当铝

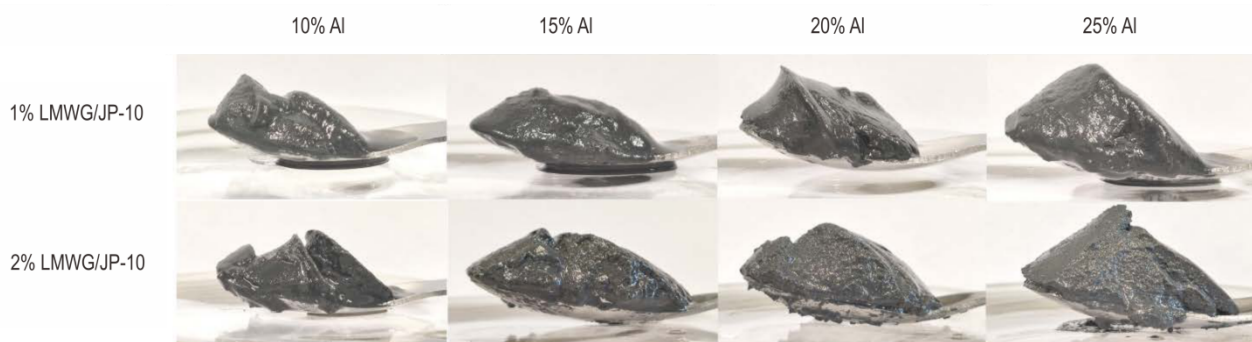
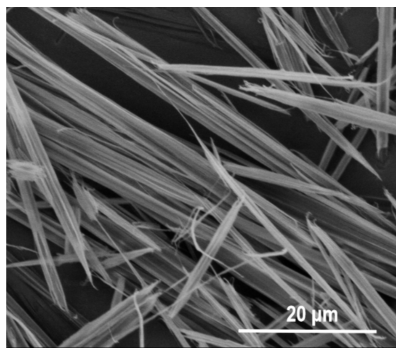
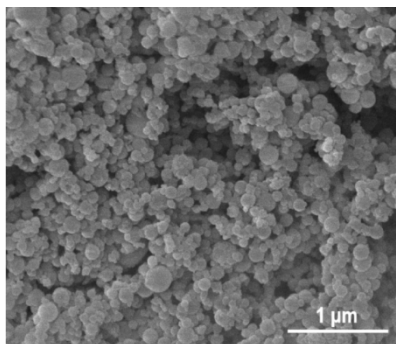


图2 不同凝胶剂和纳米铝颗粒添加量的JP-10凝胶燃料

Fig.2 Photographs of JP-10 gels with different amount of LMWG and Al nanoparticles



a. 1% LMWG/JP-10



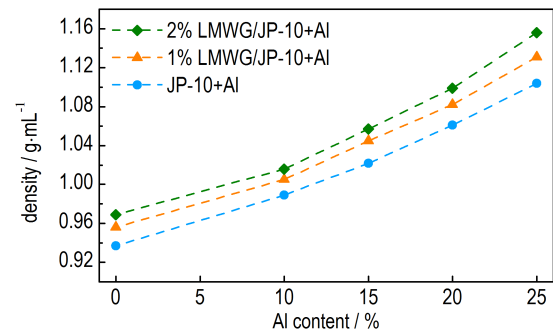
b. 1% LMWG/JP-10+20% Al

图3 1% LMWG/JP-10和1% LMWG/JP-10+20% Al凝胶燃料的扫描电镜图

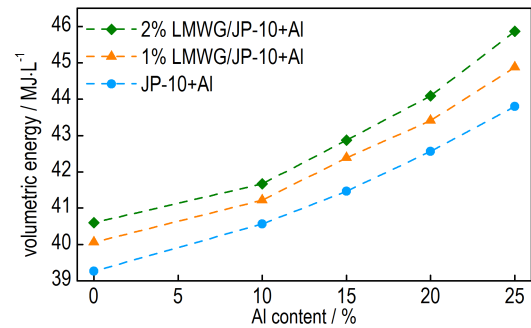
Fig.3 SEM image of 1%LMWG/JP-10 gels without and with 20%Al

颗粒含量为25%时,2% LMWG/JP-10的密度增加至 $1.156 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,相比于纯JP-10燃料密度提高了24%。一方面,凝胶化致密结构使凝胶燃料的体积减小,另一方面,添加高密度的纳米Al颗粒使得凝胶燃料密度进一步增加。如前所述,化学合成的高密度碳氢燃料的密度无法随着环结构的增加而无限制地增加^[2],而在凝胶燃料中添加纳米铝不仅能使颗粒在燃料中稳定分散,也能显著提高燃料的密度。

根据铝的体积热值($83.9 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$)^[23]和JP-10的体积热值($39.6 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$)计算凝胶燃料的体积热值,结果如图4b所示。从图4b可以看出在未添加凝胶剂时,添加25%铝颗粒的燃料体积热值为 $43.8 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$,而当添加1%和2%LMWG时,同等铝含量的凝胶燃料体积热值分别为 $44.9 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $45.8 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$,相比于未添加铝颗粒的JP-10凝胶燃料分别增加了14%和17%。尽管纳米铝颗粒的质量热值小于JP-10,但凝胶燃料密度的大幅增加使得燃料体积热值显著增加。在油箱体积不变的情况下,使用更高体积热值的燃料可以提供更多的推进动力,显著提高飞行距离或增加有效载荷。



a. density



b. volumetric heat

图4 不同凝胶剂和纳米铝颗粒添加量时凝胶燃料的密度及体积热值

Fig.4 Density and volumetric heat of JP-10 gels with different amount of LMWG and Al nanoparticles

3.1.4 凝胶燃料的黏度

黏度是评价燃料输送和雾化性能的一个重要参数,而对于凝胶燃料,其在液态时的黏度和流动性对实际使用和输送有较大影响。将不同凝胶剂含量和铝颗粒含量的凝胶燃料以 $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速搅拌3 min后,利用旋转黏度计测试了 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的动力黏度,测试时搅拌转速为 $60 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,结果如图5所示。从图5可以看出,燃料的动力黏度随着铝颗粒质量分数的增加而增加,纯JP-10的动力黏度为 $3.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,当添加10%和25%的铝颗粒时,燃料黏度分别增加到 $19 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 和 $82 \text{ mPa}\cdot\text{s}$;添加凝胶剂后,凝胶燃料的黏度显著增长,且黏度随凝胶剂含量的增大而不断增加,当添加25%的铝颗粒时,1%LMWG/JP-10的黏度为 $492 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,2%LMWG/JP-10的黏度为 $840 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,远大于未添加凝胶剂的含铝颗粒JP-10燃料,LMWG和铝颗粒形成的致密结构促使体系黏度的增大。随着凝胶剂和铝颗粒含量增大,燃料内部结构变得越稳定,抵御形变的能力越强,造成黏度的上升。

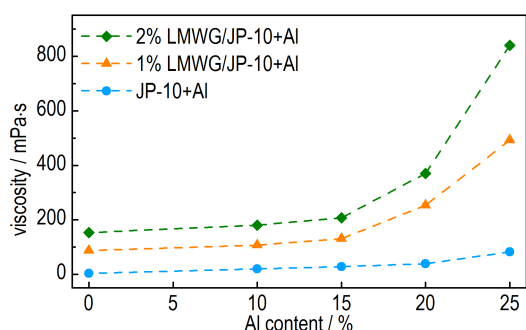


图5 不同凝胶剂和纳米铝颗粒添加量时JP-10凝胶燃料的黏度

Fig.5 Viscosity of JP-10 gels with different amount of LMWG and Al nanoparticles

3.1.5 凝胶燃料的离心稳定性

凝胶燃料在贮存和使用时,需要测试在高加速度条件下的短期贮存稳定性,因此通过高速离心实验对凝胶的离心稳定性进行了考察。高速离心可以模拟凝胶燃料在储存和运输过程中受到的干扰,由于胶凝作用,燃料不会向液体燃料一样在贮箱中晃动而影响飞行的平稳性,也不会因为管道破裂而出现流溢。如图6所示,将凝胶燃料在 $9000\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ 加速度下离心10 min,由离心分离出的液体质量占初始质量的百分比来描述凝胶的稳定性。从图6可以看出,在未添加铝颗粒时,当凝胶剂含量从1%增加至2%时,燃料渗出的液体质量分数从8.5%降至1.2%,凝胶稳定性提升;当添加10%铝颗粒时,1%和2% LMWG/JP-10凝胶体系的渗出液体质量分数分别为31.5%和10.3%,由于铝颗粒的存在影响了凝胶剂的成胶作用,造成体系稳定性有所下降;而当铝颗粒含量继续增加时,凝胶体系的稳定性逐渐回升,当铝颗粒添加量为25%时,1%和2% LMWG/JP-10凝胶体系的渗出液体质量分数分别为3.2%和0.9%,已低于同等凝胶剂添加量未

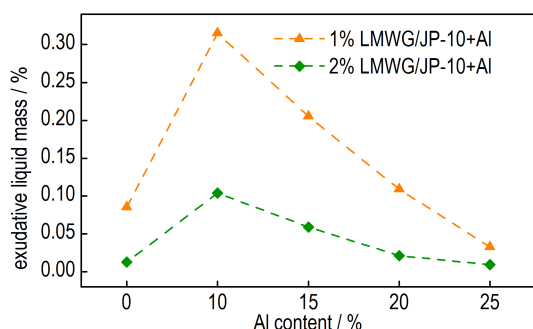


图6 不同凝胶剂和纳米铝颗粒添加量时JP-10凝胶燃料的液体渗出质量分数

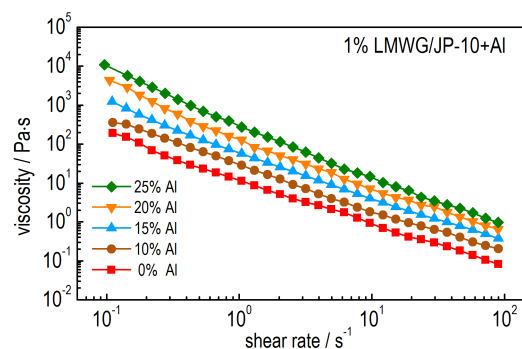
Fig.6 Exudative liquid mass percentage of JP-10 gels with different amount of LMWG and Al nanoparticles

添加铝颗粒的JP-10凝胶。

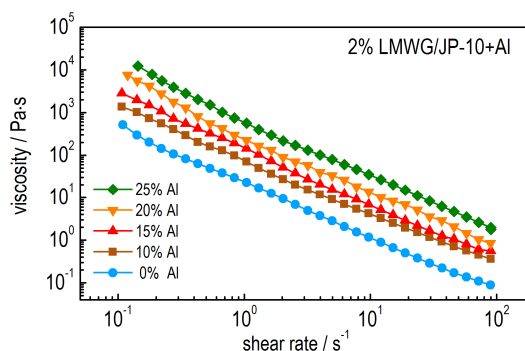
3.2 含铝颗粒JP-10凝胶燃料的流变性能

3.2.1 剪切变稀性能与本构方程的拟合

剪切变稀特性是使凝胶燃料转变为液体的关键,利用凝胶燃料剪切变稀的特性,通过改变压力或剪切力可使凝胶像液体燃料一样控制喷射流量,进而控制飞行速度和方向,克服固体燃料燃烧速率难以随机控制、发动机不易多次启动的缺点。图7为添加不同含量铝颗粒的凝胶体系在不同剪切速率下的黏度变化图。从图7中可以看出,随着凝胶剂和铝颗粒含量的增加,凝胶体系的黏度显著增加。同时,凝胶燃料的黏度随着剪切速率的增大而逐渐减小,纳米铝颗粒的加入并未改变凝胶燃料的剪切变稀特性。当剪切速率从 $0\sim 100\text{ s}^{-1}$ 时,添加20%铝颗粒的1% LMWG/JP-10凝胶燃料的黏度从 $4.398\times 10^3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 降至 $6.433\times 10^{-1}\text{ Pa}\cdot\text{s}$,添加20%铝颗粒的2% LMWG/JP-10凝胶燃料的黏度从 $7.588\times 10^3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 降至 $8.541\times 10^{-1}\text{ Pa}\cdot\text{s}$,均出现明显的剪切变稀现象。剪切力对凝胶结构的扰动或破坏,使得被捕获在网状结构中液体渗出,从而降低表观黏度。



a. 1% LMWG/JP-10+Al



b. 2% LMWG/JP-10+Al

图7 不同凝胶剂和纳米铝颗粒添加量时JP-10凝胶燃料的黏度随剪切速率的变化

Fig.7 Viscosity of gelled JP-10 gels with different amount of LMWG and Al nanoparticles as function of shear rates

进一步采用非牛顿流体幂律型本构方程近似表征凝胶燃料黏度与剪切速率间的关系^[24],如方程(1)所示:

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

式中, η 为黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; K 为流体稠度系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$; n 为流型参数。将方程(1)两边取对数,可通过线性拟合得到不同凝胶剂和纳米铝颗粒添加量凝胶体系的幂律模型拟合参数,如表1所示。 K 值反映了体系黏性的大小,它随着LMWG和铝颗粒含量的增加而显著增加。对于牛顿流体, n 值为1,表明黏度不

随剪切速率变化而变化。表1中凝胶体系的 n 值都为负值,说明小分子凝胶剂制备的凝胶燃料比典型剪切变稀流体($0 < n < 1$)的稀化能力更强^[17];而且,JP-10/LMWG凝胶燃料和添加纳米金属颗粒的凝胶燃料的 n 值都比与课题组前期通过有机凝胶剂(1%Gn/JP-10的 n 值为0.007)和 SiO_2 (8% SiO_2 /JP-10的 n 值为0.829)制备的JP-10凝胶燃料的 n 值更低^[19],说明以小分子凝胶剂LMWG制备的凝胶燃料具有更好的剪切变稀性能。

表1 凝胶燃料的幂律模型方程参数

Table 1 Coefficient values of gelled fuels fitted with power law mode equation

	1% LMWG/JP-10					2% LMWG/JP-10				
	0% Al	10% Al	15% Al	20% Al	25% Al	0% Al	10% Al	15% Al	20% Al	25% Al
$K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	12.588	29.819	64.983	153.306	330.468	22.647	75.271	140.634	297.701	676.581
n	-0.132	-0.154	-0.183	-0.279	-0.350	-0.276	-0.237	-0.299	-0.332	-0.314
R^2	0.998	0.998	0.998	0.994	0.997	0.999	0.998	0.999	0.995	0.998

3.2.2 触变性

本构方程如幂律模型仅仅描述了剪切速率对黏度的影响,而忽视了时间的因素。随着剪切速率的增大,剪切变稀非牛顿流体的黏度逐渐减小;当保持恒定的剪切速率时,触变性流体的黏度也会随时间而降低。为研究凝胶燃料对剪切时间的依赖性,即触变性测试,在 50 s^{-1} 的剪切速率持续作用100 s之后,间隔480 s不施加剪切,然后重新施加 50 s^{-1} 剪切速率,结果如图8所示。从图8可以看出,在恒剪切速率持续作用的100 s中,凝胶的黏度随时间增加而显著减小,当添加10%的铝颗粒时,1%和2%LMWG/JP-10凝胶体系的黏度降低至 $0.125\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 $0.215\text{ Pa}\cdot\text{s}$,分别减少了82.9%和72.9%。停止剪切480 s后再重新施加原剪切速率,铝颗粒含量10%的1%和2% LMWG/JP-10

凝胶体系的黏度回复至 $0.138\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 $0.267\text{ Pa}\cdot\text{s}$,分别有9.7%和24.4%的回升。由此可见,在间隔时间前后,被破坏的凝胶结构有一定程度的恢复,且随凝胶剂含量的增大而增大,但整体复凝性较弱,无法恢复至受剪切作用前的初始状态。凝胶结构的重新建立将会增加黏度和整个燃料系统的压力损失,因此较低的触变性更有利于凝胶燃料的剪切变稀及输送雾化。

3.2.3 动态黏弹性

通过考察体系结构对外界刺激(如应变)的响应程度,分析体系的黏弹特性。通过应变扫描试验分析了凝胶体系的机械强度和结构稳定性。图9描述了不同铝颗粒和凝胶剂含量的JP-10凝胶在298 K和1 Hz频率下储能模量 G' 与应变的关系。从图9可以看出,凝胶的强度可以通过在线性黏弹性区域的范围和储存模量大小来表征,储能模量不随应变变化的范围即为样品的线性黏弹区域(LVE)。可以看出,凝胶燃料的储能模量在低应变值时保持不变,当达到临界应变时凝胶的网络结构会被破坏,导致储存模量下降。凝胶剂含量对凝胶线性黏弹区范围没有明显的影响,1%和2% LMWG/JP-10凝胶体系的临界应变都在0.02%~0.04%之间。但凝胶剂添加量越大,体系的储能模量越大:在线性黏弹区内,2% LMWG/JP-10凝胶的储能模量为 $3.240\times 10^4\text{ Pa}$,远远大于1% LMWG/JP-10凝胶的 $1.551\times 10^4\text{ Pa}$ 。随着铝颗粒含量的增加,凝胶体系线性黏弹性区域的范围逐渐扩大,储能模量的大小不断提高。当添加25%的铝颗粒时,1% LMWG/

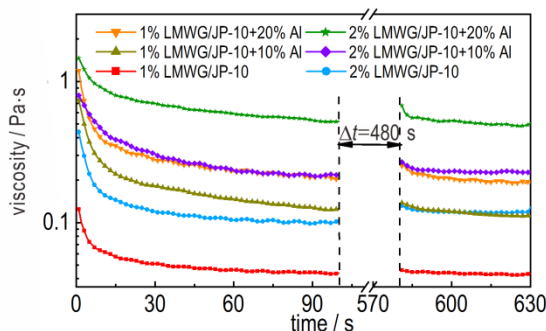
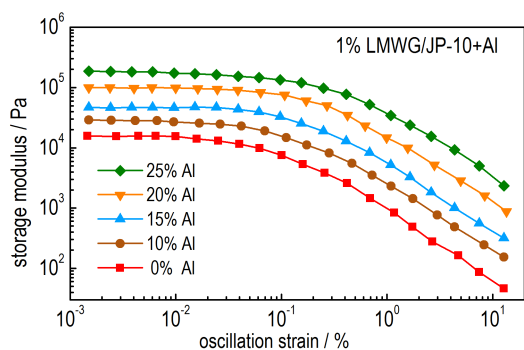


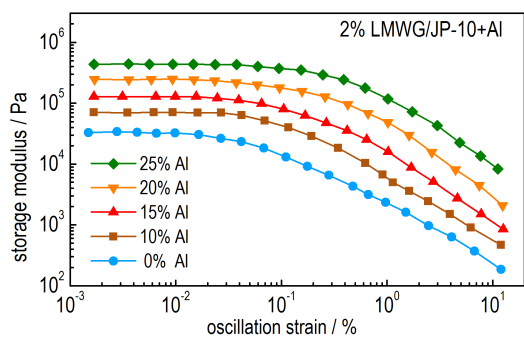
图8 不同凝胶剂和纳米铝颗粒添加量时JP-10凝胶燃料的黏度随时间的变化

Fig.8 Viscosity of gelled JP-10 gels with different amount of LMWG and Al nanoparticles as function of time

JP-10 和 2%LMWG/JP-10 凝胶体系的储能模量分别增加到 1.843×10^5 Pa 和 4.383×10^5 Pa, 线性黏弹区为 0.2%~0.3%。上述结果表明, 凝胶剂和铝颗粒的共同作用使得凝胶体系内部结构更加稳定、机械强度增大, 抗变形能力增强。



a. 1% LMWG/JP-10+Al



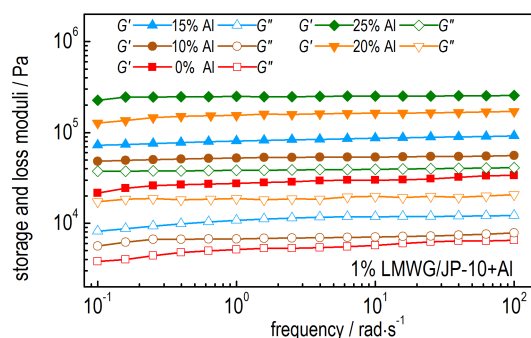
b. 2% LMWG/JP-10+Al

图9 不同凝胶剂和纳米铝颗粒添加量时 JP-10 凝胶燃料的储能模量随应变的变化

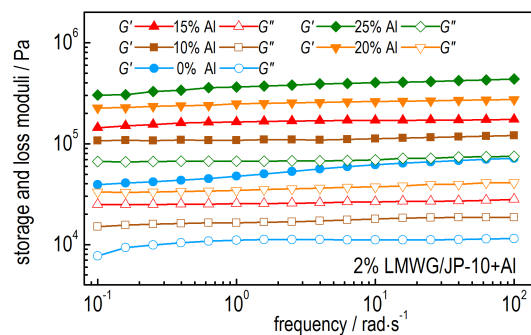
Fig. 9 Storage modulus of gelled JP-10 gels with different amount of LMWG and Al nanoparticles as function of oscillation strain

通过频率扫描试验研究了储能模量 G' 和耗能模量 G'' 的频率依赖性, 即凝胶结构的黏弹性和时间尺度之间的关系。低频测试模拟的是燃料在装载或存储期间的干扰, 高频测试模拟的是如注射或撞击等更短时间的操作。图 10 描述了不同铝颗粒和凝胶剂含量的凝胶在 298 K 和 0.05% 应变下模量与频率的关系。从图 10 可以看出, 在 $0.1 \sim 100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 的频率变化范围内, 所有样品的储能模量大小均高于耗能模量, 凝胶样品表现出类固态的特征。同时, 随着凝胶剂含量和铝颗粒含量的增大, 凝胶结构的强度增大, 使得储能模量和耗能模量也显著增加。整体来说, 凝胶体系的模量会随着频率的增大而呈现增大的趋势。当频率从 $0.1 \sim 100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 2% LMWG/JP-10 的储能模量从

3.901×10^4 Pa 增加到 7.193×10^4 Pa; 当添加 20% 的铝颗粒时, 2% LMWG/JP-10 的储能模量从 2.256×10^5 Pa 增加到 2.743×10^5 Pa。这种趋势表明, 在较高的频率(较小的时间尺度)下, 样品的弹性成分占主导地位, 这可能会导致凝胶燃料难以断键而影响雾化^[25-26]。



a. 1% LMWG/JP-10+Al



b. 2% LMWG/JP-10+Al

图10 不同凝胶剂和纳米铝颗粒添加量时 JP-10 凝胶燃料的储能模量和耗能模量随频率的变化

Fig. 10 Storage modulus (G') and loss modulus (G'') of gelled JP-10 gels with different amount of LMWG and Al nanoparticles as function of angular frequency

4 结论

本研究制备了含有纳米铝颗粒和小分子凝胶剂 LMWG 的 JP-10 凝胶燃料, 测量研究了铝颗粒含量和 LMWG 含量对燃料基础物性和流变性能的影响, 得出以下主要结论:

(1) Al/JP-10 凝胶燃料的结构稳定并保持热可逆性, 在施加剪切力或加热的条件下实现凝胶态与液态的转变;

(2) 凝胶燃料的密度和黏度都随着铝颗粒含量和凝胶剂含量的增加而增加, 当纳米铝含量为 25% 时, 2% LMWG/JP-10 的密度为 $1.156 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 体积热值为 $45.8 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$, $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速剪切 3 min 后的黏度

为 840 mPa·s;

(3) 纳米铝颗粒造成凝胶体系稳定性下降,但当铝含量逐渐增加时,凝胶体系的稳定性逐渐回升,当铝颗粒添加量为 25% 时,1% 和 2% LMWG/JP-10 凝胶体系在 $9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ 加速度下离心 10 min 的渗出液体质量分数分别为 3.2% 和 0.9%;

(4) 纳米铝颗粒使得凝胶体系的黏度显著增加,但依旧保持良好的剪切变稀特性,黏度随着剪切速率的增大而逐渐减小,当剪切速率从 $0\sim 100 \text{ s}^{-1}$ 时,添加 20% 铝颗粒的 2% LMWG/JP-10 凝胶燃料的黏度从 $7.588\times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 降至 $8.541\times 10^{-1} \text{ Pa}\cdot\text{s}$,凝胶燃料的触变性较弱,无法恢复至受剪切作用前的状态;

(5) 纳米铝颗粒增大了凝胶体系线性黏弹性区域的范围和储存模量大小,增强了凝胶体系的机械强度和内部结构稳定性,当添加 25% 的铝颗粒时,2% LMWG/JP-10 凝胶体系的储能模量为 $4.383\times 10^5 \text{ Pa}$,线性黏弹区为 0.2%~0.3%;凝胶体系的模量随着频率的增大而呈现增大的趋势。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 邹吉军,张香文,王莅,等. 高密度液体碳氢燃料合成及应用进展[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 411-415.
ZOU Ji-jun, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, et al. Progress on the synthesis and application of high-density liquid hydrocarbon fuels[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (HannengCailiao)*, 2007, 15(4): 411-415.
- [3] 邹吉军,郭成,张香文,等. 航天推进用高密度液体碳氢燃料:合成与应用[J]. 推进技术, 2014, 35(10): 1419-1425.
ZOU Ji-jun, GUO Cheng, ZHANG Xiang-wen, et al. High-density liquid hydrocarbon fuels for aerospace propulsion: synthesis and application[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2014, 35(10): 1419-1425.
- [4] ZHANG Xiang-wen, PAN Lun, WANG Li, et al. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: hydrocarbons, Nanofluids and Energetic Ionic Liquids [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 180(3): 95-125.
- [5] E Xiu-tian-feng, ZHI Xiao-min, ZHANG Ya-min, et al. Jet fuel containing ligand-protecting energetic nanoparticles: A case study of boron in JP-10 [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 129: 9-13.
- [6] E Xiu-tian-feng, PAN Lun, WANG Fang, et al. Al-nanoparticle-containing nanofluid fuel: synthesis, stability, properties, and propulsion performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(10): 2738-2745.
- [7] 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 Xiu-tian-feng, ZHANG Lei, XIE Jun-jian, et al. Ignition performance of high-density suspension fuel of adding Al NPs[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(4): 290-296.
- [8] 刘毅,鄂秀天凤,李智欣,等. 高能量密度液体燃料的火箭发动机燃烧性能研究[J]. 推进技术, 2019, 40(5): 1169-1176.
LIU Yi, E Xiu-tian-feng, LI Zhi-xin, et al. Study on Combustion Performance of High-Energy-Density Liquid Fuels in Rocket Engine[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2019, 40(5): 1169-1176.
- [9] 鄂秀天凤,彭浩,邹吉军,等. 含有纳米铝颗粒的高密度悬浮燃料研究[J]. 推进技术, 2016, 37(5): 974-978.
E Xiu-tian-feng, PENG Hao, ZOU Ji-jun, et al. Study on Al NPs-containing suspension as high-density liquid fuel[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2016, 37(5): 974-978.
- [10] 裴慧霞,鄂秀天凤,张磊,等. 添加高能纳米硼颗粒的高密度液体碳氢燃料研究[J]. 现代化工, 2017, 37(1): 111-114.
PEI Hui-xia, E Xiu-tian-feng, ZHANG Lei, et al. Study on high-density liquid fuel containing energetic nanoparticles[J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(1): 111-114.
- [11] Teipel U, Forter-Barth U. Rheological behavior of nitromethane gelled with nanoparticles [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2005, 21(1): 40-43.
- [12] Negri M, Ciezki H K. Combustion of gelled propellants containing micro-sized and nano-sized aluminum particles[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2015, 31(1): 400-407.
- [13] Balas S, Natan B. Boron oxide condensation in a hydrocarbon-boron gel fuel ramjet[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2016, 32(4): 967-974.
- [14] CHEN An-qi, GUAN Xi-dong, LI Xiao-meng, et al. Preparation and characterization of metalized JP-10 gel propellants with excellent thixotropic performance [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2017, 42(9): 1007-1013.
- [15] Natan B, Rahimi S. The status of gel propellants in year 2000 [C]//Kuo K Kand DeLuca L T. *Combustion of Energetic Materials*. New York: Begell House, 2002, 172-194.
- [16] Rahimi S, Hasan D, Peretz A. Development of laboratory-scale gel propulsion technology [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2004, 20(1): 93-100.
- [17] 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.
- [18] 张云华,王飞俊,聂中原,等. 含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 Yun-hua, WANG Fei-jun, NIE Zhong-yuan, et al. Combustion characteristics and stability of energetic cellulose based gel propellant system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (HannengCailiao)*, 2015, 23(7): 174-175.
- [19] 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(8): 501-508.
E Xiu-tian-feng, PAN Lun, ZHANG Xiang-wen, et al. Synthesis and performance of high-density and high-thixotropy gelled hydrocarbon fuels [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (HannengCailiao)*, 2019, 27(8): 501-508.
- [20] ZOU Ji-jun, ZHANG Xiang-wen, KONG Jing, et al. Hydrogenation of dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4 [J]. *Fuel*, 2008, 87(17-18): 3655-3659.
- [21] ZOU Ji-jun, XU Yang, ZHANG Xiang-wen, et al. Isomerization of endo-dicyclopentadiene using Al-grafted MCM-41 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 421: 79-85.
- [22] E Xiu-tian-feng, ZHANG Lei, WANG Fang, et al. Synthesis of

- aluminum nanoparticles as additive to enhance ignition and combustion of high energy density fuels[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2018, 12(3): 358–366.
- [23] Mandilas C, Karagiannakis G, Konstandopoulos A G, et al. Study of basic oxidation and combustion characteristics of aluminum nanoparticles under enginelike conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(5): 3430–3441.
- [24] 曹琪,封锋,武晓松. 时间与温度依赖的RP-1煤油凝胶本构方程建模[J]. *含能材料*, 2016, 24(6): 592–598.
CAO Qi, FENG Feng, WU Xiao-song. Time and temperature dependent constitutive equations modeling of RP-1 jet fuel gel [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 592–598.
- [25] Dennis J D, Kubal T D, Campanella O, et al. Rheological characterization of monomethylhydrazine gels [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2013, 29 (2): 313–320.
- [26] Padwal M B, Mishra D P. Interactions among synthesis, rheology, and atomization of a gelled propellant [J]. *Rheologica Acta*, 2016, 55(3): 177–186.

Physicochemical and Rheological Properties of Al/JP-10 Gelled Fuel

CAO Jin-wen, PAN Lun, ZHANG Xiang-wen, ZOU Ji-jun

(Key Laboratory for Advanced Fuel and Propellant of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: To increase the energy of liquid fuels and solve the problem that the nanoparticles cannot be stably dispersed, here a low-molecular weight gellant (LMWG) was used to synthesize JP-10 gel containing nano-sized aluminum particles (Al/JP-10). The critical gellant concentration and the transition temperature of JP-10 gels were determined, and the basic physical properties such as density, viscosity, volumetric heat and physical stability of metallized JP-10 gels were studied. Their rheological properties were also investigated by shear-thinning tests, thixotropic tests, strain sweep tests and frequency-sweep tests. Results show that aluminum nanoparticles can be stably dispersed in the LMWG/JP-10 gels, and the gels can be converted into liquid state under the condition of shearing or heating. The addition of LMWG and nano-sized aluminum nanoparticles significantly increases the density, volumetric heat value and viscosity of gels. When the content of aluminum is 25%, the density, viscosity and volumetric heat value of 2% LMWG/JP-10 is $1.156 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $840 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $45.8 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. When the aluminum particles content is less than 25%, the stability of the gel system is decreased. While when the aluminum particles content reaches 25%, the stability of gelled fuel is better than that of gelled fuel without nanoparticles. Although the presence of metal nanoparticles significantly enhances the mechanical strength and structural stability of the gel system, the gels still maintain good shear-thinning characteristics and have less gel recovery after shearing.

Key words: low-molecular weight gellant; aluminum nanoparticles; high-energy-density fuel; gelled fuel

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019317

(责编:姜梅)