

# 偏二甲胍胶体流变学研究

禹天福

中国航天科技集团公司第一研究院一〇一所

**摘 要:** 介绍了印度 Birla 理工大学空间工程与火箭系研究偏二甲胍胶体流变学性质的情况。通过剪切速率的变化, 确定胶体体系的流动特性, 发现这种胶体属于假塑性触变胶体。在制备胶体的过程中, 粘度逐渐增大, 直至形成稳定的胶体。在制备胶体的开始阶段, 粘度随时间迅速增大, 此后粘度的变化就很小。随着温度的增加, 偏二甲胍胶体的表观粘度和触变特性都降低。提高剪切速率, 表观粘度也显著降低。实验结果表明: 假塑性系数随温度的升高而增大, 随金属含量的增加而降低; 而粘度系数的变化规律正好相反。胶体体系的屈服应力随温度升高而降低, 随金属含量的增大而增大。

**关键词:** 偏二甲胍; 胶体; 流变学

**中图分类号:** V513

**文献标识码:** A

**文章编号:** (2004) 03-0036-06

## 1 引言

长期以来, 推进剂化学家都在企图研制更多的高能推进剂, 用于先进的推进系统, 以适应日益增多的航天任务的要求。在化学火箭中, 液体火箭发动机的研究历史已经很久了。液体火箭发动机具有高性能和操作灵活的优点。基于传统的液体推进剂中添加轻金属粉末及其氢化物可以进一步提高性能的想法, 促使产生了非均质燃料。在高能推进剂领域, 将非均质燃料作为先进燃料来研究。

非均质燃料包含传统的液体火箭燃料、轻金属或其氢化物粉末、胶凝剂或乳化剂。胶凝剂或乳化剂可以使比较重的金属组分均匀地分布在胶体体系中而不会沉降。金属化燃料很具吸引力。因为金属化燃料与典型的火箭氧化剂配对具有较高的燃烧热, 而且密度比较高, 可以降低运载火箭的结构重量。

制备金属化胶体燃料必须先用胶凝剂使火箭燃料胶凝。但是, 从能量观点考虑, 胶凝剂含量应该比较低。同时, 胶体应该能够长期保持稳定性。胶体推进剂必须具有触变特性, 在搅拌或增压时能够自由流动; 停止搅拌或者卸压时又能恢复半固体状态。胶体推进剂还必须具备一个特性, 能够均匀分布不同含量的金属粉末。当然, 金属化胶体推进剂具有比较高的屈服应力。金属粉末相当于嵌入胶体之中, 在重力作用下, 胶体受到剪切作用。在贮存期间, 这种作用会破坏燃料的均匀性。屈服应力比较高, 可以防止这个问题的产生。可以用很小的加速度作用检验是否会发生脱水收缩现象, 检验胶体是否仍保持均匀性。非均质燃料的流变特性决定胶体推进剂的流动性质。对于胶体推进系统的设计来说, 这是一个最重要的问题。胶体推进剂的流变特性应该对环境温度的微小变化不敏感。有关影响胶体推进剂流动性质的各种因素, 已经有了比较充分的了解。现有的推进剂技术已经能够提供高度均匀的胶体

收稿日期: 2003-09-19; 修回日期: 2004-04-05。

作者简介: 禹天福 (1946—), 男, 研究员, 研究领域为液体推进剂。

燃料,完全能够用于火箭推进系统。

非均质推进剂具有复杂的流变学性质。因为非均质推进剂的流变学性质与胶体的形成时间、胶体组分、环境温度和剪切应力等因素都有关系。因此,必须在很宽的剪切应力范围和温度范围研究触变胶体的流变学性质,以精确预测胶体的流动特性。

## 2 实验

### 2.1 均质燃料的制备

采用甲基纤维素(平均粒度  $200\mu\text{m}$ )作为胶凝剂,用量为  $4.48\%(\text{m/m})$ 。配制容器是一根具塞玻璃试管( $\phi 50\text{mm}\times 120\text{mm}$ )。玻璃试管置于超级恒温槽中,温度保持在  $25^\circ\text{C}\pm 0.01^\circ\text{C}$ 。将偏二甲胍和甲基纤维素置入玻璃试管中,以固定的搅拌速度充分搅拌  $5\text{min}$ 。将偏二甲胍事先达到的温度保持足够长的时间,在同样的温度下搅拌近  $2\text{h}$ ,使其成为均匀胶体。

用  $5\%\sim 30\%(\text{m/m})$ 铝粉(平均粒度  $20\mu\text{m}$ )和  $5\%\sim 20\%(\text{m/m})$ 镁粉(平均粒度  $200\mu\text{m}$ )制备金属化偏二甲胍/甲基纤维素胶体。胶凝剂先与偏二甲胍充分混合,过一段时间再与金属粉末混合。

### 2.2 流变学特性测量

采用布鲁克费尔德粘度计测量粘度。叶片由 T 形轴带动。叶片轴很容易在试样中螺旋式运动,转动速率可以很缓慢。如果采用静态粘度计,胶体中会产生空穴,无法对系统进行校准。

#### 2.2.1 粘度与时间的关系

如前所述,在  $25^\circ\text{C}$ 下制备胶体样品。在停止搅拌后( $0\text{h}$ ),立即用 LV3 号轴以不同的剪切速率测量粘度。然后,在  $4\text{h}$ 、 $8\text{h}$ 、 $12\text{h}$ 、 $24\text{h}$ 用 T-C 轴测量不同剪切速率下的粘度。

#### 2.2.2 粘度与温度的关系

如前所述,在  $25^\circ\text{C}$ 下制备胶体样品。在  $0\sim 30^\circ\text{C}$ 范围内,每  $5^\circ\text{C}$ 为一个温度间隔,在每一个温度间隔保持  $2\text{h}$ ,以保证胶体温度达到设定温度。在搅拌以后  $4\text{h}$ 进行流变学研究。T-C 轴改为具有固定翼展的轴,以不同的剪切速率在相同的时间间隔测量粘度。剪切速率由低到高变化,绘出曲线。然后,剪切速率由高到低变化(轴不停止转

动),也绘出曲线。

### 2.2.3 金属化胶体的流变学

在  $(25\pm 0.01)^\circ\text{C}$ 下研究金属化偏二甲胍/甲基纤维素胶体的流变学。添加铝粉  $3\text{h}$ 以后(时间间隔与不添加铝粉相同)测量粘度。添加镁粉  $6\text{h}$ 以后(时间间隔与不添加镁粉相同)测量粘度。测量含铝粉胶体的粘度采用 T-C 形轴。对于镁粉含量为  $5\%\sim 20\%(\text{m/m})$ 的胶体,用同一根轴无法覆盖全部粘度范围。镁粉含量为  $5\%\sim 10\%(\text{m/m})$ 时,采用 T-C 轴;镁粉含量为  $15\%(\text{m/m})$ 时,采用 T-D 轴;镁粉含量为  $20\%(\text{m/m})$ 时,用 T-E 轴。

## 3 结果与讨论

### 3.1 粘度与时间的关系

在  $25^\circ\text{C}$ 情况下,尽管剪切速率不同,但是粘度都随时间的延续而增大,如图 1 所示。

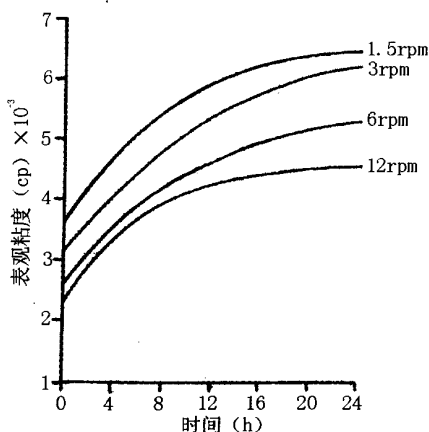


图1 偏二甲胍/甲基纤维素胶体粘度随时间的变化 ( $25^\circ\text{C}$ )

实验结果表明:胶体的表观粘度随时间的延续而增大。在开始阶段,增长速度更快一些。这是由于甲基纤维素颗粒吸附偏二甲胍而膨胀,甲基纤维素的苷链凝聚或者纠缠在一起,形成连续的胶体结构。在开始阶段,干燥的甲基纤维素中的孔隙比较多,被偏二甲胍逐渐填满,膨胀速度比较快。后来,孔隙越来越少,趋于饱和,表观粘度的增加越来越缓慢。

从图 1 还可以看出,剪切速率越小,粘度随

时间的变化越大。这是由于非牛顿流体的表观粘度主要取决于剪切速率，表观粘度与剪切速率成反比。由于胶凝剂网络捕获苷链与纤维之间空隙中的流体，剪切速率比较低；如果胶体结构大于纤维组分，则粘度增大。因此，低剪切速率下粘度的增长速度要大于高剪切速率下粘度的增长速度。假设胶凝过程遵循一阶方程，粘度增长速度可以用公式（1）表示

$$\frac{d\eta_{ap}}{dt} = k(1-u) \tag{1}$$

其中  $k$  —— 速率常数；

$u$  —— 胶凝剂在时间  $t$  吸附的分散介质（偏二甲胂）的浓度。

公式（1）还可以写成

$$\Delta\eta_{ap} = k(1-u)\Delta t \tag{2}$$

其中， $\Delta\eta_{ap}$  是对应时间间隔  $\Delta t$  的增量。由于  $u$  值非常小，括弧中的值近似于 1。因此， $\Delta\eta_{ap}$  与  $\Delta t$  的关系曲线是一条直线。这条直线的斜率就是速率常数。根据实验结果，所有剪切速率与公式（2）都能很好吻合。粘度增长速率常数为  $160.05 \pm 6.42 \text{cp/h}$ 。需要指出的是，12h 以后粘度的增长呈非线性。这是由于随着时间的延续，偏二甲胂被吸附的比较多， $(1-u)$  不再等于 1。

3.2 温度和剪切速率的影响

在不同的温度（0~30℃）下，表观粘度与剪切速率（与每分钟转数成正比）的关系见图 2。

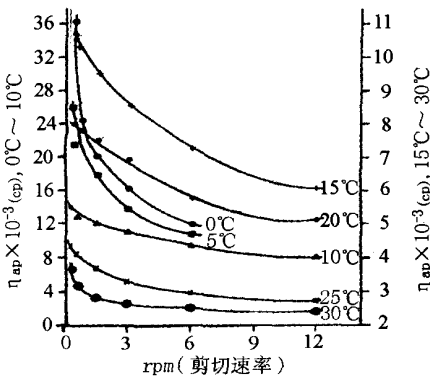


图 2 在不同温度下剪切速率对偏二甲胂/甲基纤维素胶体表观粘度的影响

从图 2 可以看出，在 0~30℃ 的温度范围，表观粘度都随剪切速率的增大而减小。这说明偏二甲胂/甲基纤维素胶体属于假塑性材料。假塑性胶体的粘度之所以随剪切速率的增大而减小，是因为在分散体系中存在絮凝和散凝反应。在偏二甲胂/甲基纤维素体系中，甲基纤维素无序分布，甲基纤维素的苷链之间形成网络，吸附液相形成胶状分子团。许多学者都认为，这种结构的胶体含有纤维素衍生物。在剪切作用下，胶体结构被破坏，释放分散介质，甲基纤维素苷链之间由紧密而疏远，促使体系进入流动状态。因此，提高剪切速率，破坏胶体结构，可以导致粘度降低。

从图 2 还可以看出，温度从 0℃ 上升到 30℃，表观粘度急剧下降（曲线向下移动）。在所有剪切速率下都是如此。这说明温度升高起到破坏胶态分子团的作用。而且，温度升高增加了分子的热能，必然也增加了分子的动能，进一步支持破坏胶体的过程，导致粘度很低。剪切速率和温度对粘度降低所作的贡献分别用  $\eta_{6\text{rpm}}/\eta_{0.3\text{rpm}}$  和  $\eta_{30^\circ\text{C}}/\eta_{0^\circ\text{C}}$  表示，这两个参数的作用是等效的。

以表观粘度的自然对数与绝对温度的倒数重新作粘度—温度关系曲线，见图 3。

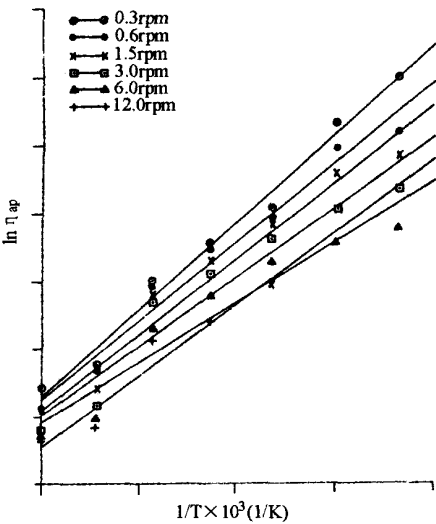


图 3 用阿累尼乌斯曲线表示粘度与温度的关系

表观粘度可以用公式（3）表示（每分钟转数 0.3~12）：

$$\Delta\eta_{ap} = A_{exp}(E_{vis}/RT)\Delta t \tag{3}$$

其中  $A$  — 常数;  
 $E_{vis}$  — 粘稠液体流动活化能;

$R$  — 气体常数;  
 $T$  — 绝对温度。  
表 1 给出不同转数下的  $A$  值和  $E_{vis}$  值。

表 1 公式(3)和公式(5)中的参数值

转数 rpm	常数, $A$ CP	活化能, $E_{vis}$ kcal/mol	$\alpha$	$D$
0.3	$1.68\times10^{-6}$	12.91	$3.186\times10^{-3}$	1614.81
0.6	$1.48\times10^{-5}$	11.59	$3.186\times10^{-3}$	1614.81
1.5	$2.87\times10^{-5}$	11.15	$3.186\times10^{-3}$	1614.81
3.0	$1.42\times10^{-4}$	10.16	$3.186\times10^{-3}$	1614.81
6.0	$1.14\times10^{-3}$	8.87	$3.186\times10^{-3}$	1614.81
12.0	$4.77\times10^{-5}$	10.67	$3.186\times10^{-3}$	1614.81

从表 1 可以看出, 一般来说, 随着剪切速率的增大, 粘稠流动的活化能降低, 而常数  $A$  的变化趋势正相反。活化能随剪切速率的增大逐步降低, 最后只需要很小的能量就能使体系流动。这与前面讨论的剪切速率与粘度的关系非常吻合。

随着剪切速率的增大, 常数  $A$  也增大。这一现象说明, 气相胶体的粘度, 也就是温度无限升高时的粘度, 在每个实验条件下是相同的。或者说, 至少在数量级上是相同的。所有液体在其沸点下的粘度大约是  $10^{-6}$ cp。

根据表 1 数据作  $m(=E_{vis}/R)$  与  $\ln A$  的关系曲线, 见图 4。

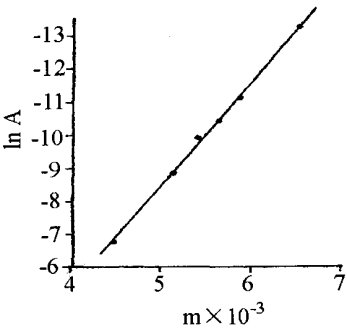


图 4 常数  $A$  的自然对数与  $m(E_{vis}/R)$  的关系

根据图 4 中的曲线, 拟合成公式 (4):

$$\ln A = \alpha m + \ln D \tag{4}$$

其中  $\alpha$  — 直线斜率;

$D$  — 直线在  $\ln A$  轴上的截距。

公式 (3) 的对数形式与公式 (4) 合并, 得到公式 (5)

$$\eta_{ap} = D_{exp}[m(\alpha + T^{-1})] \tag{5}$$

可以用公式 (5) 计算剪切速率和温度对偏二甲胍/甲基纤维素胶体表现粘度的影响。从表 1 可以查到参数  $\alpha$  和  $D$  的数值。

3.3 胶体的流变特性

增大然后减小剪切速率, 不影响偏二甲胍/甲基纤维素胶体的表现粘度时, 胶体的表现粘度是温度的函数, 见图 5。实验数据表明: 向上(剪切速率增大用向上的箭头表示)和向下(剪切速率用向下的箭头表示)的两条曲线并不重合。两条曲线之间有一个闭合面, 形成滞后回路。这个面积的大小取决于胶体样品中键的破坏速率以及重新键合的速率。这是触变材料的典型特征。对于这一点还有争议。有报道说, 如果粘稠液体和热使体系温度升高, 或者实验过程太快, 惰性力比较大, 牛顿液体也可以产生滞后回路。当滞后曲线表明粘度随时间减小, 就显示体系的触变性。本研究的体系就属于这种情况(未列出数据)。

从图 5 可以很直观地看出, 回路面积随温度的上升而减小。假如用回路面积表征触变性, 可以推断, 触变性随温度上升而减弱。很明显, 在能量的作用下, 胶体结构倾向于被破坏的过程。可以计算出触变崩溃系数或者触变系数。计算结

果表明：触变系数  $T_1$  随温度的上升而减小。这证实偏二甲肼/甲基纤维素胶体的触变特性随温度的升高而减弱。

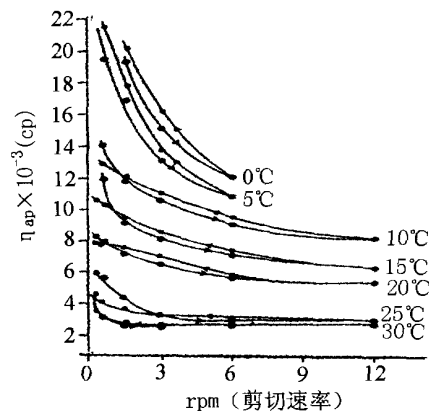


图 5 不同温度下偏二甲肼/甲基纤维素胶体的触变特性

胶体推进剂金属化程度对胶体触变性的影响研究表明，胶体的触变性随金属含量的增加（回路面积增大）而增强。由于加入超细金属粉末，增加了化合价力，胶体的触变性得以增强。下面的事实支持这一判断。即胶凝剂对胶凝过程的影响程度由于加入不溶性金属粉末而大为降低。在胶凝剂浓度一定的情况下，一旦加入金属粉末，胶凝速度显著加快。也就是说，胶凝时间大大缩短。

金属粉末含量的增加，增大了回路面积。也就是说，降低剪切速率粘度增大的曲线小于增大剪切速率时粘度减小的曲线。剪切速率逐渐增大，表观粘度迅速下降；剪切速率由高变低，胶体结构部分恢复。这个过程所需要的时间比较少。触变系数的计算结果也表明，粘度随计算含量的增大而增大。

该课题使用的镁粉，粒度比铝粉将近大 10 倍。在金属粉末含量相同的情况下，含镁胶体中的次级力远远小于含铝胶体中的次级力。在给定的剪切速率下，这些力的破坏作用几乎相等，而与凝聚力无关。但是，粒度越小，这种力越大。含铝胶体的触变性要小于含镁胶体。

3.4 假塑性和稠度系数

在 25℃，可以采用著名的幂律方程研究假塑性和稠度系数与温度和胶体中金属含量的关系。

$$\tau = K\gamma^n$$
 (6)

- 其中  $\tau$  — 剪切应力；  
 $K$  — 稠度/粘度系数；  
 $\gamma$  — 剪切速率；  
 $n$  — 假塑性系数。

以剪切应力的自然对数与剪切速率的自然对数作一直线，在剪切速率自然对数轴上所得截距即稠度系数，直线斜率即等于假塑性系数。不同温度下，获得斜率不同的直线。假塑性系数和稠度系数的测定数值见表 2。所有直线都采用最小二乘法进行了处理。

表 2 假塑性系数和稠度系数随温度的变化

温度, °C	假塑性系数, $n$	稠度系数, $K$
0	0.655	22.682
5	0.710	18.819
10	0.854	12.231
15	0.848	9.481
20	0.878	7.365
25	0.869	3.799
30	0.897	3.072

表 2 表明，随着胶体温度上升，假塑性系数增大，而稠度系数减小。看来，在比较低的温度（0℃）下，胶体具有高度假塑性；在比较高的温度下，胶体倾向于接近牛顿特性。从表 2 还可以看出，假塑性系数对温度的变化不太敏感；而稠度系数对温度的变化比较敏感。随着温度的上升，稠度系数下降几倍。

关于在 25℃时偏二甲肼/甲基纤维素胶体中金属含量对假塑性系数和稠度系数的影响，实验结果见表 3。实验结果表明，随着金属含量的增大，假塑性系数的变化比较小，稠度系数的变化比较大。当铝含量从 0 增至 30%（m/m）时，假塑性系数逐渐减小，但变化很小；而稠度系数却增大近 6 倍。当镁含量从 0 增至 20%（m/m）时，假塑性系数和稠度系数变化度不大。这些实验结果可以

用金属粉末之间的凝聚力来解释。含铝胶体中的凝聚力大于含镁胶体中的凝聚力。因为铝粉的粒度比较小。含铝胶体表现粘度的减小甚于含镁胶体，因为粗颗粒镁粉对流动施加更大的阻力。因此可以认为，含铝胶体的假塑性较高。也就是说，假塑性系数随金属含量的增大而减小，稠度系数随金属含量的增大而增大，这归结为粘着力增大。

表3 金属化程度对假塑性系数和稠度系数的影响（25℃）

金属种类	金属含量，% (m/m)	假塑性系数 <i>n</i>	稠度系数 <i>K</i>
铝	0	0.869	3.799
	5	0.765	10.329
	10	0.576	19.601
	20	0.560	23.474
	30	0.659	23.733
镁	5	0.708	19.880
	10	0.744	19.595
	15	0.692	21.224
	20	0.716	22.841

3.5 测定屈服应力

用卡森（Casson）公式研究温度和金属含量对偏二甲胍/甲基纤维素胶体屈服应力的影响。

按照卡森公式（粘度分布关系式）：  
$$\eta_{ap}^{1/2} = \tau_y + \eta_{\infty}^{1/2}(\text{rpm})^{1/2} \tag{7}$$

其中  $\eta_{\infty}$  — 高剪切速率下的粘度极限；  
 $\tau_y$  — 屈服应力。

公式（7）可以写成  
$$(DR)^{1/2} = \tau_y + \eta_{\infty}^{1/2}(\text{rpm})^{1/2} \tag{8}$$

公式（7）除以  $\gamma^{1/2}$ ，得到 *DR* 和转数表示的剪切应力与剪切速率的比例关系。

极限粘度、屈服应力与温度的关系见表4。  
从表4可以看出，极限粘度和屈服应力随温度上升而减小。第3列屈服应力无量纲只表示与实际应力值的比例关系。屈服应力与温度的关系可以用公式（9）表示：

$$\tau_y = B_{\text{exp}}(ST^1) \tag{9}$$

其中 *B* — 常数；

*S* — 常数；  
*T* — 绝对温度。

从公式（9）获得的屈服应力，列于表4第4列，与从公式（8）得到的数据非常吻合。

表4 公式（8）中作为温度函数的参数

温度 ℃	$\eta_{\infty}$ cp	$\tau_y$ 公式（8）	$\tau_y$ 公式（9）
0	7.832	3.424	4.068
5	7.566	2.272	1.977
10	7.078	0.719	0.968
15	5.290	0.634	0.408
20	4.595	0.346	0.251
25	2.440	0.139	0.110
30	2.272	0.048	0.071

金属含量对胶体屈服应力的影响实验表明，屈服应力随铝含量的增大而增大。但是，镁含量增大以后，屈服应力的变化却显得缺乏规律性。屈服应力随铝含量的增大而增大，可以这样解释：粒度很小的金属粉末（体积分数比较大）之间凝聚力比较大，增大了胶体体系的稠度，对流动形成较大的阻力，即比较高的屈服应力。

屈服应力随镁含量的增大而呈现无序变化，可以这样解释：镁粉粒度较大，产生的流动阻力无规律是因为金属粉末之间的摩擦和测量偏差。测量粘度采用的是不同的轴，而使用同一根轴无法覆盖含镁胶体所有的粘度值。

4 结束语

对偏二甲胍胶体流变学的试验研究初步得出以下结论：

- (1) 偏二甲胍胶体属于假塑性触变胶体；
- (2) 偏二甲胍胶体表现粘度和触变特性随温度升高而降低；
- (3) 偏二甲胍胶体粘度随剪切速率提高而降低；
- (4) 偏二甲胍屈服应力随温度升高而减小；
- (5) 偏二甲胍胶体屈服应力随金属含量增大而增大。