

超分子甲基胍凝胶燃料流变性能研究

孙晓涵, 宋隆, 左向春, 孙海云, 刘江强, 童坤
(北京航天试验技术研究所, 北京 100074)

摘要: 流变性能研究是凝胶推进剂研究的一项重要内容, 其结果可为推进剂的雾化、燃烧等性能研究提供基础。超分子甲基胍凝胶燃料内部以氢键等非共价相互作用力作为支点, 形成网状结构, 其流变性能与胶凝剂含量和温度条件密切相关。实验结果表明, 胶凝剂含量越高, 体系越稳定。胶凝剂质量分数为 1.2% 时, 超分子甲基胍凝胶燃料可在得到最高的能量性能的同时保证稳定性。随着体系温度的升高, 形成凝胶网络结构的氢键作用力会变弱, 对分子的限制作用也会减弱。体现在流变性能上, 就是随着温度的增加, 体系黏度和剪切应力降低; 在达到 50 °C 时, 超分子甲基胍凝胶燃料已处于凝胶-溶液转变的临界点。超分子甲基胍凝胶燃料还具有剪切恢复性, 在经历 10 次剪切过程后, 黏度仅有少量降低。

关键词: 超分子; 甲基胍; 凝胶推进剂; 非共价相互作用力; 流变性能

中图分类号: V51

文献标志码: A

文章编号: 1672-9374(2024)05-0075-07

Rheological properties of supramolecular methylhydrazine gel fuel

SUN Xiaohan, SONG Long, ZUO Xiangchun, SUN Haiyun, LIU Jiangqiang, TONG Kun
(Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: The study of rheological properties is an important content of gel propellant research, and its results can provide a basis for the study of atomization and combustion properties of propellant. The interior of supramolecular methylhydrazine gel propellant is supported by non-covalent interaction forces such as hydrogen bonds, forming a network structure, and its rheological properties are closely related to the content of gelling agent and temperature conditions. The experimental results show that the higher the content of gelling agent, the more stable the system is. When the mass fraction of gelling agent is 1.2%, supramolecular methylhydrazine gel fuel can obtain the highest energy performance and ensure stability at the same time. With the increase of system temperature, the hydrogen bonding force forming gel network structure will weaken, and the limiting effect on molecules will also weaken. Reflected in the rheological properties, the viscosity and shear stress of the system decrease with the increase of temperature. When it reaches 50 °C, supramolecular methylhydrazine gel fuel is at the critical point of gel-solution transition. Supramolecular methylhydrazine gel fuel also has shear recovery, and its viscosity decreases only a little

收稿日期: 2024-05-17 修回日期: 2024-08-13

基金项目: 国家重点项目

作者简介: 孙晓涵(1997—), 女, 硕士, 研究领域为凝胶推进剂。

引用格式: 孙晓涵, 宋隆, 左向春, 等. 超分子甲基胍凝胶燃料流变性能研究[J]. 火箭推进, 2024, 50(5): 75-81.

SUN X H, SONG L, ZUO X C, et al. Rheological properties of supramolecular methylhydrazine gel fuel[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2024, 50(5): 75-81.

after 10 shear processes.

Keywords: supermolecule; methylhydrazine; gel propellant; noncovalent interaction force; rheological property

0 引言

凝胶推进剂是指使用少量的胶凝剂,将约为胶凝剂用量 3~1 000 倍(质量比)的液体组分(燃料、氧化剂或者二者的混合物)凝胶化,形成具有一定结构特点、特定性能并能保持长期稳定的凝胶体系。这种凝胶体系具有安全、流量可调、易于控制等特点,兼具液体和固体推进剂的优势,具有广阔的应用前景^[1-6]。

超分子甲基胍凝胶燃料的设计主要以超分子化学思想为基础,基于现代分子理论设计与传统分子间相互作用,其基本原理在于:胶凝剂经非共价相互作用能够在液体推进剂中自组装形成纳米结构,这些纳米结构进一步形成三维网络状结构,限制溶剂流动而形成超分子凝胶推进剂^[7-13]。由于三维网络结构具有一定强度,能够确保其在运输、贮存过程中保持固体状态。但是如果在其内部施加剪切作用力,三维网络状结构能够被破坏,超分子凝胶推进剂可以迅速恢复至溶液状态^[14]。这个过程就是超分子凝胶推进剂在剪切力的作用下发生了解组装行为,推进剂实现凝胶-溶液态转变。

凝胶推进剂的流变性能对上述转变过程的实现起着重要的作用^[15-22]。从实际应用出发,要求凝胶推进剂结构在保持稳定的情况下,施加剪切力可以快速转变为溶液。现在对于凝胶推进剂的研究,大多使用纤维素等大分子作为凝胶推进剂的胶凝剂,液化时体系黏度较高,会增加雾化难度,燃烧时产生燃烧残留^[18]。而超分子胶凝剂作为小分子胶凝剂,具有更好的流变性能,液化后体系黏度也比大分子体系更低。基于此,本文开展针对超分子甲基胍凝胶燃料的流变性能研究,为后续燃料的雾化性能和燃烧性能等研究提供基础。

1 实验部分

1.1 超分子凝胶燃料样品配置

以胶凝剂质量分数为 1% 的 100 g 样品配置为例。先在容器中加入 1 g 胶凝剂,然后在室温条件

下加入 99 g 甲基胍液体燃料。在 50 ℃ 条件下,高速搅拌 1 h,再降温至室温,即可得到胶凝剂质量分数为 1% 的超分子甲基胍凝胶燃料样品。

1.2 实验装置

本文主要使用 HAKKE MARS III 型旋转流变仪和 Malvern RH7 型毛细管流变仪。

剪切速率范围 0~3 350 s⁻¹,由电机系统、测量系统、加热系统和控制系统等部分组成。通过改变剪旋转速度和施加的剪切应力,对样品的流变性能进行测试。使用时,先将空压机、温控系统和主机打开,再将样品装入夹具,调整温度至测试温度后,启动程序进行测试。

Malvern RH7 型毛细管流变仪,剪切速率范围 1 000~100 000 s⁻¹,由测量系统、控制系统和数据分析系统等部分组成。通过将样品从料筒中挤出,测量压力、挤出速度,并根据已知参数对样品黏度进行计算。使用时,先将温度设置到测试温度,再将毛细管等装置连接好,将样品装入料筒,启动程序进行测试。

其中,旋转流变仪用于低剪切速率下的流变性能研究,毛细管流变仪用于高剪切速率下的流变性能研究。除极限剪切黏度数据以外,其余数据均为旋转流变仪测试得到。

2 结果与讨论

2.1 胶凝剂含量对超分子凝胶燃料流变行为的影响

20 ℃ 下,不同胶凝剂含量(即质量分数,下同)对超分子甲基胍凝胶燃料流变行为的影响如图 1 所示。随着剪切速率的增大,超分子甲基胍凝胶燃料表观黏度急剧减小,具有剪切变稀特性。这主要是由于静止时,超分子甲基胍凝胶燃料中胶凝剂之间能够发生交联、缠绕、团聚,形成网状结构,限制燃料分子的自由运动,而在施加一定的剪切应力时,胶凝剂分子会发生解缠、解交联,并沿着剪切应力的方向运动,此时,燃料分子的自由运动受到的限制减弱,能够大范围运动,因此燃料的黏度迅速下降。

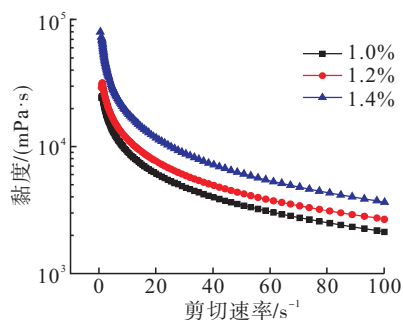


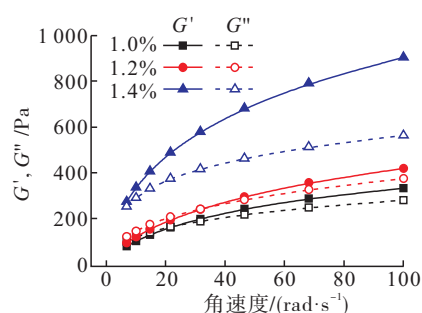
图 1 不同胶凝剂含量超分子甲基胍凝胶燃料的黏度随剪切速率变化曲线

Fig.1 Viscosity curve of methylhydrazine supramolecular gel fuel with different gelling agent content with shear rate

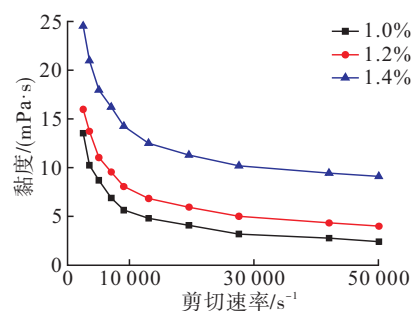
对比 3 种胶凝剂含量的超分子甲基胍凝胶燃料可以发现,在剪切速率较低时,胶凝剂含量为 1% (质量分数) 的样品黏度最低,1.4% 的样品黏度最高。说明在较低剪切速率的情况下,更高的胶凝剂含量在推进剂内部可以构筑更为稳定的网状结构,分子的运动受到的限制更大,相应形成的超分子甲基胍凝胶燃料也就更稳定。

从弹性模量(G')和黏性模量(G'')出发,图 2 对比了胶凝剂质量分数为 1.0%、1.2%、1.4% 的超分子凝胶燃料的黏弹性。从图 2 中可以看出,随着胶凝剂含量的增加,样品的弹性模量与黏性模量均在增大,并且差值越来越高。弹性模量与黏性模量的差值越大,说明体系的强度越大,胶凝剂含量越高,形成的凝胶燃料越稳定。图 2(a) 显示,胶凝剂含量为 1% 的样品弹性模量与黏性模量非常接近,不利于在苛刻条件下的使用,结构易塌陷,与图 1 显示的黏度变化趋势也是吻合的。图 2(b) 为 3 种胶凝剂含量的凝胶燃料的极限剪切黏度,1%、1.2% 和 1.4% 质量分数的极限剪切黏度分别为 2.428、4.013 和 9.126 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,液体甲基胍的黏度为 0.775 $\text{mPa} \cdot \text{s}$;1.4% 含量的凝胶体系虽然凝胶态是最稳定的,但是液化后体系黏度过大,不利于后续使用。图 2(c)、图 2(d) 为质量分数 1.0% 和 1.2% 体系的静态图片,可以看出:胶凝剂含量为 1.0% 的凝胶燃料流动性更强,1.2% 的流动性较弱,在静态贮存时具有更接近固体的性质。所以从体系稳定性和流阻等方面综合考虑,胶凝剂含量为 1.2% 的超分子甲基胍凝胶燃料的性能更好,更具有应用价值。故下文均使用胶凝剂含量为 1.2% 的超分子甲

基胍凝胶燃料进行流变性能测试。



(a) 黏弹性



(b) 极限剪切黏度



(c) 1.0% 静态照片



(d) 1.2% 静态照片

图 2 不同胶凝剂含量的超分子甲基胍凝胶燃料的黏弹性、极限剪切黏度及静态照片

Fig.2 Viscoelasticity, ultimate shear viscosity and static photos of supramolecular methylhydrazine gel fuels with different gelling agent contents

2.2 温度对超分子凝胶燃料流变性能的影响

研究不同温度下超分子甲基胍凝胶燃料的流变特性如图 3 所示。随着剪切速率的上升,超分子甲基胍凝胶燃料的黏度迅速下降,这证明胶凝剂分子之间主要通过氢键相互作用发生交联、缠绕,从而形成网络结构,限制燃料分子的运动,静止时体系的黏度很大。在施加剪切力时,胶凝剂分子之间会发生解交联、解缠绕,实现结构解组装,胶凝剂分子形成的网络结构被破坏,黏度迅速下降。同时,随着温度的升高,超分子甲基胍凝胶燃料的黏度逐渐降低。温度对氢键相互作用的影响也很大,随着温度的逐渐升高,胶凝剂分子之间的氢键相互作用逐渐减小,胶凝剂分子形成的网络结构减弱,对燃料分子运动的限制减小;不仅如此,随着温度的升高,分子的运动速率也会加快,进一步使体系的黏度降低。

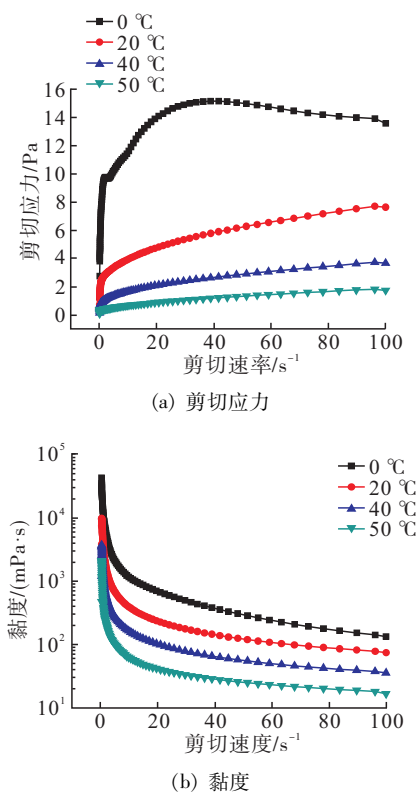


图 3 不同温度下甲基胍超分子凝胶燃料

Fig.3 Rheological properties of methylhydrazine supramolecular gel fuel at different temperatures

图 3(b) 表明,随着温度的升高,超分子甲基胍

凝胶燃料的黏度逐渐降低。在低剪切速率时,温度的变化对黏度的影响很大,温度少量提高,体系的黏度急速增加。但在高剪切速率范围内,不同温度下,超分子凝胶燃料之间的黏度相差较小。因此,低剪切速率下的黏度随温度的升高降低值大于高剪切速率下的黏度随温度的升高降低值。但超分子甲基胍凝胶燃料在 50 °C 下依然是一个剪切稀流体,仍具有胶体性质,说明其耐受温度最高可达到 50 °C。

表 1 不同温度下,甲基胍超分子凝胶燃料的流变参数
Tab.1 Rheological parameters of methylhydrazine supramolecular gel fuel at different temperatures

温度/°C	Herschel-Bulkley 模型		
	τ_0	n	K
0	1.731 0	0.004 8	0.822 8
20	0.597 3	0.300 8	1.725 0
40	0.278 4	0.388 5	0.565 0
50	0.229 2	0.600 3	0.100 9

利用 Herschel-Bulkley 模型对图 3(a) 中不同温度下超分子甲基胍凝胶燃料进行拟合计算。可以看到,随着温度的升高,超分子甲基胍凝胶燃料的流动指数 n 逐渐增大,体系的剪切稀性逐渐减小,证明随着温度的升高,静止状态下的燃料分子的运动速率与剪切状态下燃料分子的运动速率差距逐渐减小。说明随着温度的升高,静止状态下的体系网络结构强度逐渐减弱,对燃料分子的束缚能力逐渐降低。

通过在不同温度下,对凝胶燃料的弹性模量 (G') 和黏性模量 (G'') 进行对比,可以得到凝胶体系结构随角速度的变化。如图 4 所示,随着温度的升高,超分子甲基胍凝胶燃料的弹性模量和黏性模量均逐渐降低,但是其弹性模量一直大于黏性模量,未出现交点。证明此时,在不同的温度下体系主要发生弹性形变,体系仍是处于凝胶态,胶体结构没有被破坏。但是温度的增加导致弹性模量和黏性模量的差值越来越小,说明温度会对形成凝胶结构

的氢键网络产生影响,温度越高,氢键越弱,形成的结构越不稳定。达到 50 ℃ 时,弹性模量和黏性模量曲线已经开始出现交点,说明此时超分子甲基胍凝胶燃料已经达到了凝胶-溶液态转变的临界点,在高于 50 ℃ 的条件下无法形成凝胶。

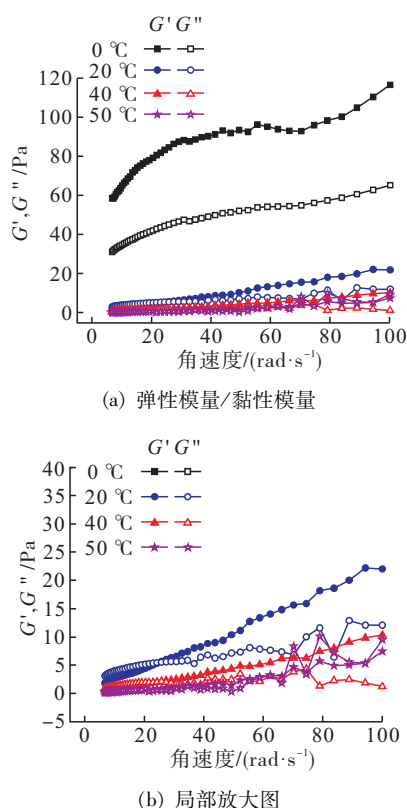


图 4 不同温度下超分子甲基胍凝胶燃料弹性模量(G')/黏性模量(G'')随角速度的变化

Fig.4 Changes of elastic modulus (G')/viscous modulus (G'') of methylhydrazine supramolecular gel fuel with angular velocity at different temperatures

2.3 超分子凝胶燃料的剪切恢复性能

具有剪切恢复性是凝胶推进剂相比于固体推进剂的一大重要优势,这个过程的实现要求在施加剪切力后,凝胶推进剂可以恢复至原本的状态,即相应的性质不发生明显变化。

为研究超分子甲基胍凝胶燃料的剪切恢复性能,利用旋转流变仪每 10 min 进行一次剪切的性能测试(见图 5)。剪切应力最初为 7.483 Pa,在 10 次剪切恢复过程中,最低值为 7.116 Pa,与初始值相比降低了 4.9%;黏度值最初为 10 060 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,在 10

次剪切恢复过程中,最低值为 9 243 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,与初始值相比降低了 8.1%。在经历的 10 次剪切及恢复过程后,超分子甲基胍凝胶燃料的剪切应力及黏度虽有所降低,但是总体没有较大变化。

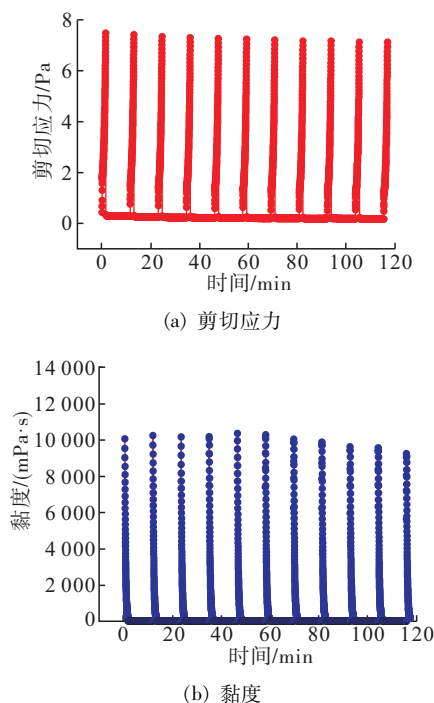


图 5 20 ℃ 下,超分子甲基胍凝胶燃料的剪切恢复性能
Fig.5 Shear recovery performance of methylhydrazine supramolecular gel fuel at 20 ℃

2.4 超分子凝胶燃料的极限剪切黏度

在完成低剪切速率条件下温度对剪切黏度影响研究的基础上,利用毛细管流变仪研究了在高剪切速率条件下,温度对超分子甲基胍凝胶燃料极限剪切黏度的影响。对 0、20 和 40 ℃ 这 3 个温度条件下的燃料的极限剪切黏度进行测试。

如图 6 所示,超分子甲基胍凝胶燃料在高剪切速率条件下仍表现出明显的剪切变稀现象,剪切黏度随剪切速率的增加而下降,并且下降速率逐渐变小。当剪切速率超过 50 000 s^{-1} 后,3 条曲线均达到平衡,剪切黏度不再随剪切速率的进一步增大而降低,此时的剪切黏度可视为样品的极限剪切黏度。超分子甲基胍凝胶燃料在 0、20 和 40 ℃ 条件下的极限剪切黏度分别为 4.296、4.013 和 3.343 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,表明随样品温度的升高,极限剪切黏度呈降低趋势。

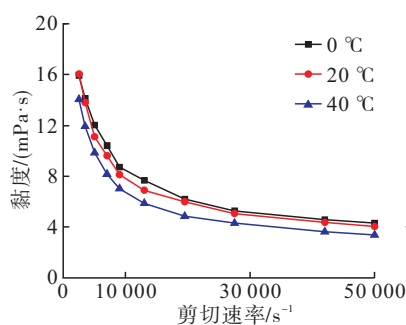


图 6 不同温度条件下超分子甲基胍凝胶燃料极限剪切黏度

Fig. 6 Ultimate shear viscosity of methylhydrazine supramolecular gel fuel at different temperatures

3 结论

1) 胶凝剂含量越高,形成的超分子甲基胍凝胶燃料越稳定,但是结合实际应用考虑,胶凝剂含量为 1.2% 的体系具有更好的稳定性和流阻性能,更具有应用价值。

2) 体系弹性模量和黏性模量数值显示,在 0 ~ 50 °C 的范围内,超分子甲基胍凝胶燃料体系可以展现出胶体的性质,但是超过 50 °C,体系结构就会被破坏。

3) 本文配制的超分子甲基胍凝胶燃料具有剪切恢复性,在经历了 10 次剪切恢复实验时,剪切应力和黏度分别只降低了 4.9% 和 8.1%。

4) 在高剪切速率的条件下,本文配制的超分子甲基胍凝胶燃料同样表现出了剪切变稀的现象。在 0、20 和 40 °C 条件下的极限剪切黏度分别为 4.296、4.013 和 3.343 mPa·s。

参考文献

- [1] 陈世武. 凝胶推进剂的由来与发展[J]. 火炸药, 1996(1): 47-52.
CHEN S W. Source and development of gel propellant [J]. Explosives & Propellants, 1996(1): 47-52.
- [2] 李三军. 凝胶推进剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1998(2): 3-5.
LI S J. Research progress of gel propellant [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 1998(2): 3-5.
- [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 Z, LIANG Y, LIU S M, et al. Development sta-

tus of gel propellants in the United States, Russia and Germany [J]. Aerodynamic Missiles Journal, 2010(2): 76-79.

- [4] 王宁飞, 莫红军, 樊学忠. 凝胶推进剂的发展及应用[J]. 含能材料, 1998, 6(3): 139-144.
WANG N F, MO H J, FAN X Z. A review on development and application of gelled propellants [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 1998, 6(3): 139-144.
- [5] 任建军. 国外空间攻防武器动力系统技术发展概述[J]. 火箭推进, 2012, 38(1): 7-11.
REN J J. Overview of technology development of propulsion systems for space attack and defense weapons abroad [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2012, 38(1): 7-11.
- [6] 王镜淇, 王成刚, 陈雪娇, 等. RBCC 组合动力用液体推进剂研究进展[J]. 火箭推进, 2022, 48(6): 101-112.
WANG J Q, WANG C G, CHEN X J, et al. Research progress of liquid propellant development for RBCC engine [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2022, 48(6): 101-112.
- [7] LI B, HE T, FAN Y Q, et al. Recent developments in the construction of metallacycle/metallacage-cored supramolecular polymers via hierarchical self-assembly [J]. Chemical Communications, 2019, 55(56): 8036-8059.
- [8] CHIVERS P R A, SMITH D K. Shaping and structuring supramolecular gels [J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4(7): 463-478.
- [9] LIU M H, OUYANG G H, NIU D, et al. Supramolecular gelatons: towards the design of molecular gels [J]. Organic Chemistry Frontiers, 2018, 5(19): 2885-2900.
- [10] NUTHANAKANTI A, SRIVATSAN S G. Surface-tuned and metal-ion-responsive supramolecular gels based on nucleolipids [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(27): 22864-22874.
- [11] THAMIZHANBAN A, LALITHA K, SARVEPALLI G P, et al. Smart supramolecular gels of enolizable amphiphilic glycosylfuran [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7(40): 6238-6246.
- [12] PRAKASH R, ESMAEILI M, GBADAMOSI F A, et al. Supramolecular gelation of triphenylamine bis-urea macrocycles in toluene [J]. Macromolecules, 2024, 57(3): 1312-1318.
- [13] CAO X H, GAO A P, HOU J T, et al. Fluorescent supramolecular self-assembly gels and their application as sensors: A review [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 434: 213792.

- [14] WEHRMAN M D, LINDBERG S, SCHULTZ K M. Impact of shear on the structure and rheological properties of a hydrogenated castor oil colloidal gel during dynamic phase transitions [J]. *Journal of Rheology*, 2018, 62(2): 437-446.
- [15] 吕少一, 邵自强, 张振玲, 等. 新型含能纤维素基凝胶推进剂的流变性能研究[J]. *化学学报*, 2012, 70(2): 200-206.
- LYU S Y, SHAO Z Q, ZHANG Z L, et al. Studies on rheological properties of gelled propellant based on new energetic cellulose [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(2): 200-206.
- [16] 吴其稳, 张华驰, 姚锋, 等. 基于羟丙基纤维素制备乙醇凝胶推进剂[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2024, 50(2): 185-191.
- WU Q W, ZHANG H C, YAO F, et al. Preparation of ethanol gel propellant based on hydroxypropyl cellulose [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2024, 50(2): 185-191.
- [17] 魏超, 杨伟东, 毛根旺. 某高分子胶凝剂凝胶推进剂模拟液的流变特性[J]. *航空工程进展*, 2011, 2(1): 110-114.
- WEI C, YANG W D, MAO G W. Rheological behavior of a polymer-gellant gel propellants simulants [J]. *Advances in Aeronautical Science and Engineering*, 2011, 2(1): 110-114.
- [18] 杨鸿辉, 赵程程, 王勇, 等. 凝胶推进剂及其流变特性研究进展[J]. *西安交通大学学报*, 2022, 56(5): 166-179.
- YANG H H, ZHAO C C, WANG Y, et al. Progress in study on gel propellants and their rheological properties [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2022, 56(5): 166-179.
- [19] 吴德志, 孙瑜, 王勇, 等. 凝胶推进剂模拟液静电雾化行为规律研究[J]. *火箭推进*, 2018, 44(3): 54-61.
- WU D Z, SUN Y, WANG Y, et al. Study on behavior rules of electrostatic atomization for gelled propellant simulant [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2018, 44(3): 54-61.
- [20] 方艾虎, 李凌云, 杨宗蕴, 等. 卵清分离蛋白-亚麻籽油高浓度乳液的制备及胶体性质表征[J]. *食品科学*, 2020, 41(8): 21-26.
- FANG A H, LI L Y, YANG Z Y, et al. Preparation and colloidal properties of high-concentration linseed oil emulsions stabilized by egg white protein isolate [J]. *Food Science*, 2020, 41(8): 21-26.
- [21] RAHIMI S, PERETZ A, NATAN B. Rheological matching of gel propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2010, 26(2): 376-379.
- [22] COLOMBO G, KIM S, SCHWEIZER T, et al. Superposition rheology and anisotropy in rheological properties of sheared colloidal gels [J]. *Journal of Rheology*, 2017, 61(5): 1035-1048.