• 研究论文 •

新型含能纤维素基凝胶推进剂的流变性能研究

吕少一 邵自强* 张振玲 王慧庆 王文俊

(北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

摘要 制备了以羧甲基纤维素硝酸酯(CMCN)为胶凝剂的硝基甲烷(NM)凝胶,系统研究了 CMCN 修饰基团比例变化所引起 NM/CMCN 凝胶流变性能差异性的规律. 探讨了凝胶的形成机理并采用线性的流变学方法研究了 NM/CMCN 凝胶的屈服性、触变性、蠕变性、温敏性等动态粘弹性质,分别利用 Herschel-Bulkley 模型、Burger 模型、Carreau-Yasuda 模型、Andrade-Eyring 模型对凝胶的流动曲线、蠕变曲线、频率曲线和温敏曲线进行了数据拟合. 研究发现, NM/CMCN 凝胶是由 CMCN 大分子链上两亲性基团与有机小分子基团间通过分子链间疏水键、氢键等非共价键相互作用形成的一种物理交联网络型凝胶. 凝胶的非牛顿系数 n 均小于 0.60. 随着硝酸酯基团含量的减少, NM/CMCN 凝胶的结构强度变弱,表现出屈服应力逐渐减小、触变恢复性逐渐增强、粘性与弹性柔量均减小但粘性柔量比例增加的趋势;凝胶的弹性响应性逐渐减弱而粘性响应性渐强,内耗也逐渐增大;凝胶的活化能总体上增大,温度稳定性变弱.

关键词 含能胶凝剂; 羧甲基纤维素硝酸酯; 硝基甲烷; 流变性; 凝胶推进剂

Studies on Rheological Properties of Gelled Propellant Based on New Energetic Cellulose

Lü, Shaoyi Shao, Ziqiang* Zhang, Zhenling Wang, Huiqing Wang, Wenjun

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The nitromethane (NM) gels was prepared with carboxymethyl cellulose nitrate (CMCN) as a gelator. The law of different rheological properties of NM/CMCN gels caused by the proportional change of modified group on CMCN was investigated. The yield stress, thixotropy, creep and thermosensitivity of NM/CMCN gels were investigated by linear rheological methods and the gel mechanism was discussed. The flow data, creep data, angular frequency data and thermosensitivity data of gels were fitted by Herschel-Bulkley model, Burger model, Carreau-Yasuda model and Andrade-Eyring model respectively. The experimental results show that NM/CMCN gel is a physical gel with a crosslinking network structure which is formed by non-covalent interaction of hydrophobic bonds and interchain hydrogen bonds between amphiphilic group along the macromolecular chain of CMCN and small organic molecules. The non-Newton coefficient n of CMCN gels are all less than 0.60. With the decrease of the content of nitrate group, structure strength of NM/CMCN gels become weaker, therefore, the yield stress decrease while thixotropy recovery increase gradually, the viscous compliance and elastic compliance of gel decrease while the proportion of viscous compliance increase. The elastic responsivity decreases while viscous responsivity increase, and the internal friction increases gradually. The activation energy of NM/CMCN gels increase from the global aspect and temperature stability become weaker with the decrease of the content of nitrate group.

* E-mail: shaoziqiang@263.net

Received September 25, 2011; revised November 13, 2011; accepted November 30, 2011.

Project supported by Combustion and Explosion National Defense Key Laboratory Fund (Grant No. 9140C3503011004).

燃烧与爆炸国防科技重点实验室基金(No. 9140C3503011004)资助项目.

Keywords energetic gelator; carboxymethyl cellulose nitrate; nitromethane; rheological property; gelled propellant

凝胶推进剂因其具有安全性与姿态可控性、并可兼顾低特征信号、高能、钝感与环保等特点, 成为当前国内外航空宇航推进领域研究的热点^[1~5]. 具有环境友好、组分相容性好与燃烧残渣少的天然纤维素衍生物是凝胶推进剂领域具有代表性的一类胶凝剂. 国内外报道的纤维素基胶凝剂多数为甲基、乙基、羟乙基、羟丙基纤维素等惰性增稠剂^[6~8], 由于其均不含能, 不但在能量和动力方面对凝胶推进剂没有贡献, 而且还增加了其点火难度. 在该类胶凝剂分子上引入含能基团, 赋予其能量, 并得到性能稳定的含能胶凝剂, 能有效提高凝胶推进剂的体积能量.

纤维素具有优越的反应活性, 以纤维素为基体材料, 可以制备多种衍生材料^[9,10]. 通过对纤维素大分子链上亲水性、疏水性基团进行合理修饰, 可制备综合性能优良的含能黏合剂或胶凝剂^[11,12]. 双基团修饰的两亲性羧甲基纤维素硝酸酯(Carboxymethyl cellulose nitrate, CMCN)因疏水缔合与分子链间氢键交联作用, 可形成结构均匀的物理交联网络型凝胶体系, 并具有良好的环境刺激响应性^[13]; 而硝基甲烷(Nitromethane, NM)作为一种高比冲、毒性小的液体含能材料, 在凝胶炸药、凝胶推进剂中扮演着重要角色. 因此, 将二者结合可制备得到一种新型含能纤维素基凝胶推进剂. 流变学性能测试可精确的表征凝胶结构与性能间构效关系^[14,15], 用流变学方法来研究此新型凝胶推进剂的流动与变形规律, 将对后期研究其管道输送、雾化、燃烧等特性奠定基础, 对其组分工艺调控和发动机设计也具有重要的理论意义.

本文采用线性流变学方法研究了不同基团含量的CMCN与NM所形成的NM/CMCN凝胶的流变性能, 包括屈服性、触变性、蠕变性、温敏性等动态粘弹性质, 并对CMCN修饰基团比例变化所引起的凝胶流变性能差异性的规律进行了系统的探讨.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CMCN: 采用本实验室申请专利技术制备^[16], 先制备得到亲水性羧甲基基团含量(CM)梯度增加的4种羧甲基纤维素(CMC), 然后在同一硝化体系下进行硝化反应, 最终得到4种不同基团含量的CMCN. 按照专利的测试方法进行基团含量测试^[16], 其中, CMCN1, CM取

代度为0.26, ONO₂取代度2.49; CMCN2, CM取代度为0.38, ONO₂取代度2.35; CMCN3, CM取代度为0.47, ONO₂取代度2.21; CMCN4, CM取代度为0.58, ONO₂取代度2.04. 硝基甲烷, 乙二醇丁醚(EB), 分析纯, 北京化工厂.

奥地利 Anton Paar physica MCR 301 智能型流变仪, 采用型号 PP25 平板夹具测试, 间距 1 mm, 配套 Anton Paar P-PTD200 半导体控温装置. 除温敏性测试实验外, 温度均为 20 °C.

1.2 NM/CMCN 凝胶的制备

在容器中将 10 g 不同基团含量的 CMCN 分别分散于 180 g 硝基甲烷(NM)中, 待完全溶胀后加入 10 g 乙二醇丁醚/水(10:1, V/V)的助溶剂溶液, 在高速下搅拌 15 min 后静置 10 min, 即可形成所需的 NM/CMCN 凝胶, 将凝胶按 CMCN 的种类分别依次编号为 GP-1, GP-2, GP-3, GP-4.

2 结果与讨论

2.1 凝胶机理探讨

CMCN 能够在 NM, EB 及 H₂O 体系中形成凝胶, 与 CMCN 的分子结构有直接的关系. 前期的研究表明, 不含羧甲基基团的单纯纤维素硝酸酯无法在该体系中形成凝胶, 而羧甲基含量较高(取代度大于0.8)也无法形成凝胶. 只有羧甲基基团和硝酸酯基团的比例在一定范围内, 才可以形成稳定的凝胶. 正是由于 CMCN 分子结构中含有合适比例的双亲性修饰基团, 才能使得这种具有有限尺寸单元的线性高分子结构上分布的两亲性基团之间以及与体系介质(NM, EB 及 H₂O)之间, 通过分子内及分子间物理作用形成长程无序但短程有序的聚合物网络结构. 具体为: 在 NM/CMCN 凝胶体系中, CMCN 为两亲性纤维素混合酯, 其大分子链上存在疏水的硝酸酯基 ONO₂ 及亲水的羧酸基 COOH, 而 NM 为带有硝基 NO₂ 的亲油小分子, 加之两亲性的 EB 以及 H₂O, 使得 NM/CMCN 凝胶的形成机理主要有两方面因素: 首先是 ONO₂ 分子链间以及其与 NO₂ 的强疏水作用. 由于 NM/CMCN 凝胶体系是 NM 大量存在的体系, 所以, 强疏水作用起到主导作用. 其次是 COOH 分子链间的氢键以及其与 BE 或 H₂O 的氢键作用. 二者的共同作用使大分子链、有机小分子间交联成均匀三维网络结构. 由于交联点是通过疏水键与氢键的非共价键相互作用

形成的, 这种凝胶具有刺激响应性的可逆物理凝胶特征. 由于不同基团含量的 CMCN 所形成 NM/CMCN 凝胶体系的疏水键与氢键的比例大不相同, 其凝胶表现出不同流变行为, 可通过这种流变的差异性来佐证凝胶的形成机理.

2.2 屈服应力分析

作为凝胶推进剂性能的一个重要流变学参数, 屈服应力 τ_{yield} 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. 当 $\tau_{\text{yield}} = 0$ 时, Herschel-Bulkley^[17]本构方程 $\tau = \tau_{\text{yield}} + K\dot{\gamma}^n$ 就是典型的 Power-Law 方程. 利用本构方程, 可得到非牛顿系数 n , 稠度系数 K 和屈服应力 τ_{yield} . 屈服应力实验采用控制剪切速率 (CR) 模式测量, 测量时间初始为 15 s, 结束为 2 s, 中间依次线性减小. 由于凝胶在低剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下具有一定屈服值而在高 $\dot{\gamma}$ 下结构完全被破坏并伴有少量样品甩出现象, 为使数据更加准确, 对图 1 中剪切应力在 $\dot{\gamma}$ 为 $0.1 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ 内的数据进行拟合, 结果见表 1.

图 1 不同 NM/CMCN 凝胶的流动曲线

Figure 1 Flow curves for different NM/CMCN gels

可见, 不同 NM/CMCN 凝胶均具有一定 τ_{yield} 值, Herschel-Bulkley 本构方程比 Power-Law 方程更能贴合实验数据. 结合表 1 数据不难发现, 凝胶体系的 n 均小于 0.60, 相比于 Power-Law 模型, Herschel-Bulkley 模型

的 n 值略大, 而 K 值略小. 随着 ONO_2 含量的减少, 体系 n 值略增, 而 τ_{yield} 和 K 值减小, 尤其是 τ_{yield} 下降最为明显. 说明, 随着 ONO_2 的减少, 凝胶体系疏水作用减弱, 导致凝胶网络结构变差, 在较低的剪切应力下即发生流动. 此外, GP-3 和 GP-4 的流动曲线很接近, 初始应力也差别较小. 这说明, GP-3 虽然比 GP-4 中 ONO_2 引起的疏水作用较强, 但 GP-4 中较多 COOH 所引起的氢键作用开始逐渐增强, 这也从侧面说明, 在 NM/CMCN 凝胶中, 一开始硝酸酯基的疏水作用占主导作用, 而氢键的作用较次之. 随着 CMCN 羧甲基取代度达到 0.58 后, 其形成的 NM/CMCN 凝胶的氢键作用开始明显增强.

2.3 触变性分析

对于凝胶推进剂的触变要求是, 需要在给定剪切速率下表现出良好的剪切稀化性, 同时在移除剪切速率后, 粘度能迅速恢复. 具备良好触变性的凝胶为输送过程中的液化提供了可能性, 同时能够有效地控制输送压力的减小和更好的进行雾化.

图 2 NM/CMCN 凝胶的触变曲线

Figure 2 Thixotropy curves of NM/CMCN gels

在 $\dot{\gamma}$ 为 $0.01 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 范围进行触变环式测试, 结果见图 2 所示. 可见, 不同 NM/CMCN 凝胶均具有良好的正触变性. 随着剪切速率的增加, 凝胶体系的粘度迅速下降. 由于凝胶网络结构被破坏而重建需要时间, 故在粘度/剪切速率曲线上出现未封闭的触变环. 触变环

表 1 NM/CMCN 凝胶的流变参数

Table 1 Rheological parameters of NM/CMCN gels

Sample	Power-Law model			Herschel-Bulkley model			
	n	$K/(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	R^2	n	$K/(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	$\tau_{\text{yield}}/\text{Pa}$	R^2
GP-1	0.39	240.98	0.9972	0.48	185.48	50.04	0.9997
GP-2	0.44	156.07	0.9991	0.48	139.08	15.32	0.9996
GP-3	0.55	135.37	0.9991	0.57	128.87	5.87	0.9992
GP-4	0.55	125.95	0.9978	0.57	120.87	4.58	0.9979

的未封闭性表明凝胶网络结构在剪切力下发生破坏, 在剪切力移除后, 凝胶结构还需要一定的恢复时间, 且在测试时间内并不能完全恢复。

三段式触变性测试能更好反映体系触变性, 先进行 50 s 的初始恒定低速剪切(1 s^{-1}), 然后 20 s 的高速剪切(1000 s^{-1}), 之后在恒定低速剪切(1 s^{-1})回复 250 s, 结果如图 3 所示。三段式触变性的结构回复性也用粘度的回复速率($\Delta\eta$)来表示^[18], $\Delta\eta = \eta_t / \eta_i$, η_t 为 t_2 后测定时刻的粘度, η_i 为终点 t_1 时刻粘度。表 2 给出了不同 NM/CMCN 凝胶三段式触变的结构回复性的流变数据。由表 2 可知, 凝胶的结构回复速率都很高, 10 s 内结构回复均超过 80%; 而且随着 ONO_2 的减少, 凝胶的结构回复速率明显升高, 尤其是 GP-4 近乎完全回复。在给定的 250 s 回复时间内, 所有凝胶都能回复其结构的 90% 左右, GP-3 和 GP-4 基本完全回复。可见, 随着 ONO_2 的减少, 凝胶的弱物理作用的重建时间减少, 且随着氢键含量逐渐增加其破坏后重建需要的时间差异逐渐变小。

图 3 NM/CMCN 凝胶的三段式触变曲线

Figure 3 Three interval thixotropy curves of NM/CMCN gels

表 2 三段式触变测试的流变参数

Table 2 Rheological data of three interval thixotropy test

Sample	Structure recovery ratio after 10 s/%	Structure recovery ratio after 60 s/%	Total structure recovery ratio after 250 s/%
GP-1	83.71	87.50	88.02
GP-2	84.71	92.03	93.64
GP-3	88.42	95.02	99.42
GP-4	97.53	98.98	99.87

2.4 蠕变性分析

蠕变-回复实验可以将体系的弹性形变和粘性形变清楚地区分开。对凝胶推进剂而言, 蠕变测试可以更准确地利用流变模型进行流变学的匹配模拟并计算出其松弛时间。

将各样品在 20°C 、持续施加 320 s 的 10 Pa 的恒定剪切应力, 除去剪切应力再观察 640 s, 蠕变曲线用形变量(γ)来描述, 测试结果见图 4(a)。可见, NM/CMCN 凝胶均表现出典型的蠕变行为, 在给定的剪切应力下发生较大的形变, 去除剪切应力后, 形变部分地回复到起始状态, 但不同基团含量的凝胶表现的蠕变行为存在明显差异: GP-1 形变量最小, GP-4 最大, 差别大于 1 个数量级; GP-2 的形变量适中, GP-3 则很贴近 GP-4; 而形变的回复能力却正好相反。可见, 随着 ONO_2 的减少, NM/CMCN 凝胶在外力下的形变量逐渐增大, 而形变回复量逐渐减小。这种差异源于凝胶内部网络结构的差异。CMCN 分子链中 ONO_2 基团的减少, 使得 CMCN 与 NM 间的疏水键的键合密度减少, 交联网络结构减弱; 而 COOH 的增加所引起的氢键增多使得形变量增大的趋势变缓。蠕变实验经常采用三元件六参数的 Burger 方程描述材料的粘弹响应性[图 4(b)], Burger^[19]方程如下:

$$\gamma = \gamma_0 + \sum_i [1 - \exp(-t/A_i)] + \tau_0 t / \eta_0, i=1, \dots, 3$$

图 4 不同 NM/CMCN 凝胶的蠕变回复实验(a)及典型的蠕变参数(b)

Figure 4 Creep and recovery curves of different NM/CMCN gels (a) and typical creep parameters (b)

根据蠕变柔量与形变的关系式 $\gamma(t) = J(t) \cdot \tau$, 将其转化成柔量的形式, 并对蠕变和蠕变回复阶段进行数据

的拟合, 其中, 蠕变阶段:

$$J(t) = J_0 + \sum_i [J_{m_i} (1 - \exp(-t/A_i))] + t/\eta_0, i=1, \dots, 3$$

蠕变回复阶段:

$$J(t) = J_{\max} - J_0 - \sum_i [J_{m_i} (1 - \exp(-t/A_i))], i=1, \dots, 3$$

式中, J_0 , $J_{\max}$, A , η_0 分别为瞬时柔量、最大柔量、延迟时间和零切粘度.

表 3 给出了不同凝胶体系的蠕变参数. 可见, 在低剪切应力下, NM/CMCN 凝胶表现出不同的粘弹性质. CMCN 分子链中 ONO_2 基团的减少, 导致: (a) 瞬时柔量 J_0 、弹性柔量 J_e 、粘性柔量 J_v 值增加, $J_e/J_{\max}$ 和 J_e/J_v 值有较大减少. 说明, 在实验的剪切应力范围内, 相比弹性, 凝胶的粘性部分占主导作用; (b) 稳态下的柔量变化速率 $\dot{J}_{\infty}$ 有所增加, 尤其是 GP-4, $\dot{J}_{\infty}$ 相比 GP-1 增大了数量级之多. 表明, 凝胶体系抵抗外力引起形变的能力越弱, 凝胶网络结构越来越弱.

2.5 动态粘弹性分析

通过考察体系结构对外界刺激(如应变)的响应程度, 分析体系的粘弹特性. 图 5 给出了不同 NM/CMCN 凝胶在角频率为 10 rad/s 下的应变扫描曲线. 可见, 低应变下 ($\leq 10\%$), 四种凝胶体系的贮存模量(G')和损耗模量(G'')基本无变化, 说明此时凝胶具有较稳定的三维网络结构. 随着应变的增加, 在 $10\% \sim 100\%$ 的应变范围内四种凝胶体系出现不同程度的非线性变化, G' 开始迅速下降. 线性粘弹区的极限越大, 说明样品内部结构越稳定, 能够承受形变就越大. 结果还表明, 随着 ONO_2 的减少, 凝胶的线性粘弹区呈现总体减小的趋势. 扫描实验损耗系数 $\tan \delta = G''/G'$ 结果可进一步描述体系的性能, 损耗系数小表明样品脆性大, 否则表明样品更容易铺展. 在线性粘弹区内, CMCN 分子链中 ONO_2 基团的减少, 使得损耗系数略微增大, 说明凝胶的粘性行为增加的程度较之弹性行为稍大.

应变实验通常将 G'' 与 G' 交点定义为凝胶网络结构破坏的点. 对于较弱的物理凝胶而言, 在交点之后可以观察到凝胶呈现流体现象, 因此可近似定义此点为流动点(τ_{flow}), 此点可作为凝胶推进剂实际应用的一个重要

图 5 不同 NM/CMCN 凝胶的应变扫描曲线: 模量 vs. 应变(a) 及模量 vs. 应力(b)

Figure 5 Strain sweep curves of NM/CMCN gels: modulus vs. strain (a) and modulus vs. stress (b)

参数. 将横坐标转化成剪切应力, 观察 G' 和 G'' 交点处的应力值, 如图 5(b) 所示. 可见, 随着 ONO_2 的减少, τ_{flow} 值总体上趋于减小, 尤其是 GP-4, τ_{flow} 值要小很多(表 4), 这与前面的线性粘弹区的分析结果相一致.

实验又重点对 NM/CMCN 凝胶在应变为 0.5% 的线性粘弹区内进行频率扫描研究, 如图 6 所示. 结果表明, 随着角频率 ω 增加, 各凝胶体系表现出不同的频率响应性. GP-1 的 G' 均大于 G'' , 始终为稳定的凝胶结构. GP-2 的 G' 与 G'' 在低频下几乎相等, 表明 GP-2 的凝胶结构在长时间的外力作用下不稳定, 网络结构近乎破坏. GP-3 和 GP-4 则在低频下 G' 小于 G'' , 表明该凝胶网络结构在长时间的外力作用下完全破坏, 结构极不稳定. 随着

表 3 蠕变实验的流变参数

Table 3 Rheological parameters of creep experiments

Sample	J_0/Pa^{-1}	J_e/Pa^{-1}	J_v/Pa^{-1}	$J_{\max}/\text{Pa}^{-1}$	$J_e/J_{\max}$	J_e/J_v	$\dot{J}_{\infty}/\text{s}^{-1}$
GP-1	1.05×10^{-3}	2.57×10^{-2}	0.03	0.05	45.59%	83.77%	0.09
GP-2	1.84×10^{-3}	3.56×10^{-2}	0.13	0.16	22.07%	28.32%	0.30
GP-3	2.12×10^{-3}	5.18×10^{-2}	0.56	0.61	8.43%	9.21%	1.47
GP-4	2.29×10^{-3}	6.01×10^{-2}	0.77	0.83	7.20%	7.76%	2.33

表4 动态粘弹性实验的流变参数

Table 4 Rheological parameters of dynamic viscoelasticity experiments

Sample	Carreau-Yasuda Model			Strain experiment
	n	$\eta_0/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	R^2	
GP-1	0.35	22538	0.9976	454.86
GP-2	0.37	10834	0.9841	330.92
GP-3	0.37	4259	0.9954	395.87
GP-4	0.39	3416	0.9922	221.79

图6 不同 NM/CMCN 凝胶的角频率扫描曲线: 模量 vs. 角频率(a)及 η^* & $\tan \delta$ vs. 应力(b)Figure 6 Angular frequency sweep curves of NM/CMCN gels: modulus vs. ω (a) and η^* & $\tan \delta$ vs. stress (b)

ONO₂ 的减少, 各凝胶体系的 G'' 与 G' 均有下降, 而二者的比值 $\tan \delta = G''/G'$ 则明显的增大, $\tan \delta$ 值越大, 说明体系耗散能量的能力越强, 其内耗或内摩擦力越大^[20]. 可见, GP-1 的内耗最小, 也即凝胶的弹性行为表现的更为强烈. 此外, 在低频率范围内, 随着 ω 的增加, GP-1 和 GP-2 的 $\tan \delta$ 值基本不变, 而 GP-1 和 GP-2 的 $\tan \delta$ 值则一直减小. 说明 ONO₂ 基团的减少使凝胶更加趋于粘性行为.

结果还表明, 凝胶体系的复数粘度 η^* 随着 ω 的增加而下降, 这与体系的粘度/剪切速率关系相一致. 根据

Cox-Merz^[21]定律, 可将 Carreau-Yasuda^[22]方程描述为:

$$\eta^* = \eta_0 / (1 + (\phi\omega)^a)^{n-1/a}$$

式中, η_0 为零切粘度, ϕ 为时间常数, a 为无量纲参数, n 为非牛顿系数.

利用 Carreau-Yasuda 方程对 $\eta^*-\omega$ 关系曲线进行数据拟合, 结果见表 4. 不难发现, Carreau-Yasuda 方程下得出的 n 值比之 Power-Law 方程与 Herschel-Bulkley 方程略小. 频率扫描实验下得到的 η_0 相比剪切实验的值要大很多. 这是因为频率扫描采用的是小幅振荡粘弹实验方法, 与剪切实验的旋转测试方法有所不同, 尽管不同本构方程所拟合出的数据有所差别, 但仍具有一定的参考价值.

2.6 温敏性分析

环境温度的变化会使凝胶推进剂的相态发生一定改变, 因此实验在 $-10 \sim 70$ °C 温度范围内对 NM/CMCN 凝胶体系的粘弹性模量进行温敏性研究, 升温速度为 5 °C/min, 恒定应变为 0.5%, 恒定角频率为 10 rad/s , 结果见图 7. 可见, NM/CMCN 凝胶的粘弹性模量与复数粘度均随温度的升高而降低, 表明凝胶的强度在逐步下降, 但不同凝胶的温敏性有较大差异. GP-1 和 GP-2 凝胶的 G' , G'' 交点均在 50 °C 以上, 而 GP-3 和 GP-4 则在室温附近. 说明, 随着 ONO₂ 的减少, 凝胶抵抗温度变化的能力变差, 即温度稳定性减弱. 凝胶的 $\tan \delta$ 值随着温度的升高而逐步增大, 表明高温下凝胶的内耗更大. 一般而言, 温度升高, 大分子热运动加剧, 导致物理凝胶的氢键、疏水键等非共价键开始断裂, 凝胶的交联密度减小, 导致凝胶的弹性行为迅速下降, 而粘性行为相对增大, 从而表现为凝胶的内耗渐强.

此外, 凝胶体系的复数粘度 η^* 随着温度的增加而下降. 因此可根据 Cox-Merz 定律, 将 Andrade-Eyring^[19] 方程描述为:

$$\eta^* = A \exp(E/RT)$$

式中, A 为温度因子, E 为活化能, R 为气体常数.

利用 Andrade-Eyring 方程对粘温曲线进行数据拟合, 结果见表 5. 可见, 不同 NM/CMCN 凝胶的活化能差别不大, 但总体上随着 ONO₂ 的减少, 凝胶体系的活化能逐渐增大. 这表明, 温度对凝胶体系强度与粘度的影响逐渐增大, 也即凝胶的温度稳定性逐渐减弱. 一般认为, ONO₂ 基团含量越少, CMCN 与 NM 间的疏水键的键合密度也越少, 从而凝胶交联网络的交联点减少; 而在相同时间内, 升高至同样温度时, 体系所获得的总能量是相同的. 所以, 对于交联点少的体系, 每个交联点所获得的能量较多, 从而温度对 ONO₂ 基团含量较多的

体系的强度与粘度影响较大, 即活化能 E 较大.

图7 不同 NM/CMCN 凝胶的温度扫描曲线: 模量 vs. 温度(a) 及 η^* & $\tan \delta$ vs. 温度(b)

Figure 7 Temperature sweep curves of NM/CMCN gels: modulus vs. T (a) and η^* & $\tan \delta$ vs. T (b)

表5 温度实验的流变参数

Table 5 Rheological parameters of temperature experiments

Sample	Andrade-Eyring model		
	$A/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
GP-1	1.627	9.786	0.9772
GP-2	0.624	11.375	0.9930
GP-3	0.191	13.547	0.9923
GP-4	0.201	12.960	0.9882

3 结论

通过亲水性、疏水性基团合理修饰所制备得到的含能胶凝剂——羧甲基纤维素硝酸酯, 能够与硝基甲烷形成良好的 NM/CMCN 凝胶. 不同基团含量的 CMCN 所引起的凝胶网络结构中疏水键、氢键比例变化的 NM/CMCN 凝胶对环境的刺激表现出不同的响应性. 利用线性的流变学方法可以有效的研究胶凝剂分子的细微结构变化对不同织态结构地凝胶推进剂流变性能差异的影响规律. NM/CMCN 凝胶的 n 值均小于 0.60, 随着硝酸酯基团含量的减少, NM/CMCN 凝胶体系表现出不同的流变性质, 屈服应力逐渐减小, 触变恢复性逐渐

增强, η_0 和 J_0 均减小, 贮存模量和损耗模量变弱, J_∞ , $\tan \delta$ 值和活化能增大, 温度稳定性变弱.

References

- Santos, P. H. S.; Arnold, R.; Anderson, W. E.; Carignano, M. A.; Campanella, O. H. *Eng. Lett.* **2010**, 18, 41.
- Cudziło, S.; Kiciński, W. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2009**, 34, 155.
- Lee, I.; Koo, J. *J. Therm. Sci.* **2010**, 19, 545.
- Teipel, U.; Förster-Barth, U. *J. Propul. Power.* **2005**, 21, 40.
- Rahimi, S.; Peretz, A. *J. Propul. Power.* **2010**, 26, 376.
- Natan, B.; Rahimi, S. *Comb. Energ. Mater.* **2002**, 172.
- Rahimi, S.; Peretz, A.; Natan, B. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2007**, 32, 165.
- Liu, K.-Q.; Chen, T.; Wang, N.-F.; Fang, Y. *Energ. Mater.* **2005**, 13, 58 (in Chinese).
(刘凯强, 陈钊, 王宁飞, 房喻, 含能材料, **2005**, 13, 58.)
- Lu, Y.; Sun, Q.-F.; Yu, H.-P.; Liu, Y.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 1593 (in Chinese).
(卢芸, 孙庆丰, 于海鹏, 刘一星, 有机化学, **2010**, 30, 1593.)
- Zhu, G.-Y.; Ma, Y.-H.; Zhu, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 142 (in Chinese).
(朱广用, 马艳华, 朱宪, 有机化学, **2010**, 30, 142.)
- Shao, Z.-Q.; Wang, F.-J.; Yang, F.-F.; Zhao, F.-Q.; Tan, H.-M. *Energ. Mater.* **2004**, 12, 138 (in Chinese).
(邵自强, 王飞俊, 杨斐霏, 赵凤起, 谭惠民, 含能材料, **2004**, 12, 138.)
- Shao, Z.-Q.; Wang, W.-J.; Wang, F.-J.; Chen, F.-G.; Tan, H.-M. *Chin. J. Explos. Propellants* **2004**, 27, 36 (in Chinese).
(邵自强, 王文俊, 王飞俊, 湛凡更, 谭惠民, 火炸药学报, **2004**, 27, 36.)
- Lv, S.-Y.; Shao, Z.-Q.; Wang, F.-J.; Zhang, Y.-D.; Zhang, Z.-L. *Chin. J. Explos. Propellants* **2011**, 34, 49 (in Chinese).
(吕少一, 邵自强, 王飞俊, 张有德, 张振玲, 火炸药学报, **2011**, 34, 49.)
- Terech, P.; Weiss, R. G. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133.
- Liu, J.; He, P. L.; Yan, J. L. *Adv. Mater.* **2008**, 79, 1.
- Shao, Z.-Q.; Wang, F.-J.; Lv, S.-Y. *CN 201010000551.X*, **2010** (in Chinese).
(邵自强, 王飞俊, 吕少一, 中国专利, 201010000551.X, **2010**.)
- Boger, D. V. *Yield Stress Measurement, Non-Newtonian Fluid Mechanics*, von-Karman Institute for Fluid Dynamics Lecture Series, **1994**, pp. 47~51.
- Mezger, T. *The Rheology Handbook for Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*, Vincentz Verlag, Hannover, **2000**, pp. 62~65.
- Macosko, C. W. *Rheology, Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, New York, **1994**, pp. 103~107.
- Liang, L.; Liu, J.; Cong, X. Y. *Langmuir* **2000**, 16, 9895.
- Cox, W. P.; Merz, E. H. *J. Polym. Sci.* **1958**, 28, 619.
- Yasuda, K.; Aimstrong, R. C.; Cohen, R. E. *Rheol. Acta* **1981**, 20, 163.

(A1109253 Zhao, X.)