

文章编号:1006-9941(2022)12-1205-08

有机硅烷修饰硼/JP-10 复合燃料的流变性能

杜歆旖¹, 厉刚^{1,2}

(1. 浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027; 2. 浙江大学化学前瞻技术研究中心, 浙江 杭州 310027)

摘要: 在液体燃料中添加高能固体硼粉是提高燃料能量密度的一种有效途径,但未经修饰的硼粉会急剧加大液体燃料体系的表观黏度,因而提高硼粉添加量的同时防止表观黏度的急剧增大,是当前固液复合燃料亟需解决的问题。为此,研究采用4种有机硅烷(丙基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷和十六烷基三甲氧基硅烷)对硼粉进行表面修饰,并通过扫描电镜(SEM)、接触角测定、X射线衍射(XRD)、动态激光散射(DLS)粒径分析、热重(TG)等对其进行了表征,研究了有机硅烷修饰硼/JP-10复合燃料的流变性能,考察了温度对有机硅烷修饰硼/JP-10复合燃料流变性能的影响。结果表明:有机硅烷修饰可去除硼粉表面的硼酸,硼粉表面特性从亲水性转变为疏水性;修饰硼中有机硅烷的含量低于1.5%,对硼粉热值影响不大;有机硅烷修饰硼添加到JP-10燃料中,当硼含量高达50%时,在25℃、剪切速率为100 s⁻¹的条件下,表观黏度低于0.3 Pa·s,具有良好的流动性。在其它条件相同的情况下,复合燃料表观黏度大小与有机硅烷侧链烷基长短有关:丙基>辛基≈十二烷基≈十六烷基。有机硅烷修饰硼/JP-10复合燃料具有剪切变稀的特性,表观黏度与剪切速率之间的定量关系符合幂律型方程。温度对有机硅烷修饰硼/JP-10复合燃料的表观黏度有显著影响,两者的定量关系符合阿伦尼乌斯方程,且剪切活化能随有机硅烷侧链烷基长度的增加而增大。

关键词: 硼粉;有机硅烷;表观黏度;疏水性;流变性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021341

0 引言

航空煤油、火箭煤油等碳氢燃料因无毒、易点火燃烧等优点^[1]已广泛用于航空航天发动机。随着大运载火箭及高超声速飞行器的发展,对燃料的能量密度提出了更高的要求,现有的碳氢燃料已无法满足^[2-5]。

提高燃料能量密度通常有两条途径:一是通过化学方法合成高能燃料,该方法是获得新型高能燃料的一条重要途径,但往往存在合成收率低、成本高等缺点,合成的燃料难以大规模应用;二是在燃料中添加高能物质,如铝、镁、硼等,该方法简单有效且容易规模化生产。因此受到国内外学术界和应用工程界的广泛

关注^[4-10]。

单质硼的质量燃烧热值为54~60 kJ·g⁻¹^[11-13],仅次于氢和铍,但氢燃料的密度很小,而铍的燃烧产物有剧毒。单质硼的体积燃烧热值约为140 kJ·cm⁻³,分别是金属铝(83.6 kJ·cm⁻³)和镁(43.7 kJ·cm⁻³)的1.7倍和3.2倍,因此单质硼是一种理想的高能添加物质^[6]。

理论上,碳氢燃料的能量密度随硼含量的增加而增加,因此硼含量越高,燃料的能量密度越大,但是随着硼含量增加,碳氢燃料体系的黏度会随之增加。黏度过大会带来一系列问题,例如泵送和雾化变得困难,不良的雾化效果导致燃料燃烧不完全,降低发动机效率等。研究发现,当无表面修饰的硼粉添加到JP-10碳氢燃料中,硼粉含量约为37%时燃料就失去流动性,无法使用。在碳氢燃料中添加足够多的硼粉(不低于50%),并保有较低的黏度,是当前固液复合燃料的发展目标。

大量研究表明^[14-17],对硼粉进行表面修饰可提高其与碳氢燃料之间的相容性。例如,ANDERSON等^[16]发现用油酸修饰纳米硼粉后,提高了硼粉与有机

收稿日期:2021-12-21;修回日期:2022-01-10

网络出版日期:2022-05-11

基金项目:航天科技创新基金资助(CASC201603)

作者简介:杜歆旖(1998-),女,硕士研究生,主要从事含能燃料研究。e-mail:3160102079@zju.edu.cn

通信联系人:厉刚(1971-),男,博士,副教授,主要从事含能燃料及涂层催化研究。e-mail:gli@zju.edu.cn

引用本文:杜歆旖,厉刚.有机硅烷修饰硼/JP-10复合燃料的流变性能[J].含能材料,2022,30(12):1205-1212.

Du Xin-yi, LI Gang. Rheological Properties of Organosilane Modified Boron/JP-10 Blend Fuels[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(12):1205-1212.

溶剂或碳氢燃料之间的相容性;邹吉军等^[17]发现纳米硼粉用三正辛基氧膦(TOPO)修饰后可显著改善其与JP-10碳氢燃料的相容性。

近期本课题组^[18-19]发明了一种修饰硼粉表面的新方法,且发现有机硅烷修饰硼在十氢萘燃料中具有良好的分散稳定性。本研究在此工作的基础上,考察了有机硅烷修饰对硼粉表面组成、表面特性及粒径的影响,探究了有机硅烷修饰硼/JP-10复合燃料的流变性能,为制备低黏度、高硼粉含量的固液复合燃料提供了一种可行的技术途径。

1 实验部分

1.1 试剂

硼粉(平均粒径500 nm,北京嘉安恒科技有限公司),丙基三甲氧基硅烷(>98%,麦克林),辛基三甲氧基硅烷(97%,阿拉丁),十二烷基三甲氧基硅烷(>93%,阿拉丁),十六烷基三甲氧基硅烷(\geq 85%,阿拉丁),无水甲醇(GR,国药),乙醇(GR,国药),十氢萘(GR,国药),JP-10(黎明化工研究院有限公司),去离子水(实验室自制,超纯水器,杭州永洁达净化科技有限公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 有机硅烷修饰硼粉

根据文献^[18-19]所述方法对硼粉进行有机硅烷表面修饰,采用的有机硅烷包括丙基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷和十六烷基三甲氧基硅烷等4种。具体实验步骤如下:称取1 g左右硼粉,超声使其充分分散于20 mL去离子水中;另称取1 g左右有机硅烷,超声分散于40 mL甲醇中。加热套温度设为70 °C,在磁力搅拌下用恒压滴液漏斗向硼粉的水溶液中滴加40 mL有机硅烷-甲醇溶液,滴加完毕后,加热套温度设为80 °C,实际回流温度约为75 °C,加热回流3 h。冷却后用高速离心机(TG20-WS,长沙湘智离心机仪器有限公司)分离固液两相,在10000 r·min⁻¹转速下离心10 min。用十氢萘洗涤固相3次,最后用无水乙醇洗涤固相1次。固相在60 °C真空烘箱中干燥过夜,取出后研磨,然后放入真空包装袋中保存备用。丙基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷和十六烷基三甲氧基硅烷修饰后的硼粉样品分别标记为C3-B、C8-B、C12-B和C16-B。

1.2.2 表征

扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)

表征:采用场发射扫描电子显微镜(SEM SU-8010,日本日立公司),加速电压3.0 kV。

粒径分析:采用动态激光散射仪(DLS, Zetasizer NanoS,英国Malvern公司)。将原始硼粉或有机硅烷修饰的硼粉分散于JP-10中,并稀释至溶液接近透明,作为待测样品。测定前样品用超声分散均匀,测试温度25 °C,连续测定3次。

X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)表征:采用Rigaku Ultima IV X-射线衍射仪(日本理学)。X-射线源为CuK_α,电压40 kV,电流30 mA,扫描范围5~60°,扫描速率10 °·min⁻¹。

接触角测定:采用视频光学接触角测量仪(OCA 20,德国Dataphysics公司)。取一定量的粉体,用压片机压成表面平整的薄片,用微量注射器取3 μL高纯水,滴在粉体表面上,然后测量接触角。

热重(TG)分析:采用热分析仪(DSC Q1000,美国TA公司)。样品量5~10 mg,氩气氛围,升温范围25~700 °C,升温速率10 °C·min⁻¹。

1.2.3 流变性能测定

采用旋转流变仪(AR-G2,美国TA公司)测定复合燃料的流变性能。将一定量有机硅烷修饰的硼粉分散于JP-10中(硼粉含量约50%,质量百分数,下同),室温下磁力搅拌若干小时至分散均匀后,取一定量置于测量圆盘上,测定不同剪切速率及不同温度下的表观黏度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

为了考察有机硅烷修饰对硼粉组成的影响,对修饰前后的硼粉样品进行了XRD表征,结果如图1所示。由图1可知,原始硼粉(as-received boron)在 $2\theta=15^\circ$ 和 28° 左右有两个明显的衍射峰(用“*”标记),此为硼

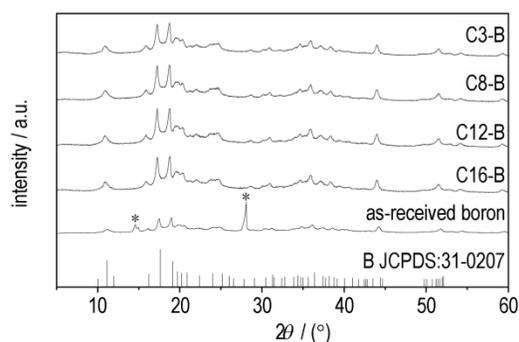


图1 原始硼粉及有机硅烷修饰后硼粉的XRD图

Fig.1 XRD patterns of as-received and organosilane modified boron particles

酸的衍射峰,而有机硅烷修饰硼(C3-B、C8-B、C12-B和C16-B)的XRD图上,硼酸特征衍射峰均消失,这主要是因为修饰过程中硼酸被溶解在甲醇-水混合溶剂中所致。

2.2 SEM表征

为了考察有机硅烷修饰对硼粉表面形貌的影响,对修饰前后的硼粉样品进行了SEM表征,结果如图2所示。由图2可以看出,原始硼粉团聚体明显,而有机硅烷修饰后的硼粉相对比较分散,团聚较少。

2.3 接触角表征

为了考察有机硅烷修饰对硼粉表面特性的影响,测定了水在原始硼粉表面及有机硅烷修饰硼表面的接触角,结果如图3所示。实验发现,水滴到原始硼粉表面上时会迅速被吸收铺平,因此无法测量其接触角,这与原始硼粉表面具有亲水性有关。如前所述,原始硼粉表面的硼酸使原始硼粉表面呈亲水性。由图3可知,水在有机硅烷修饰后的硼粉表面的接触角分别在 $145^{\circ}\sim 160^{\circ}$ 之间,表明有机硅烷修饰后的硼粉表面呈疏水性,且水的接触角随有机硅烷侧链烷基长度的增

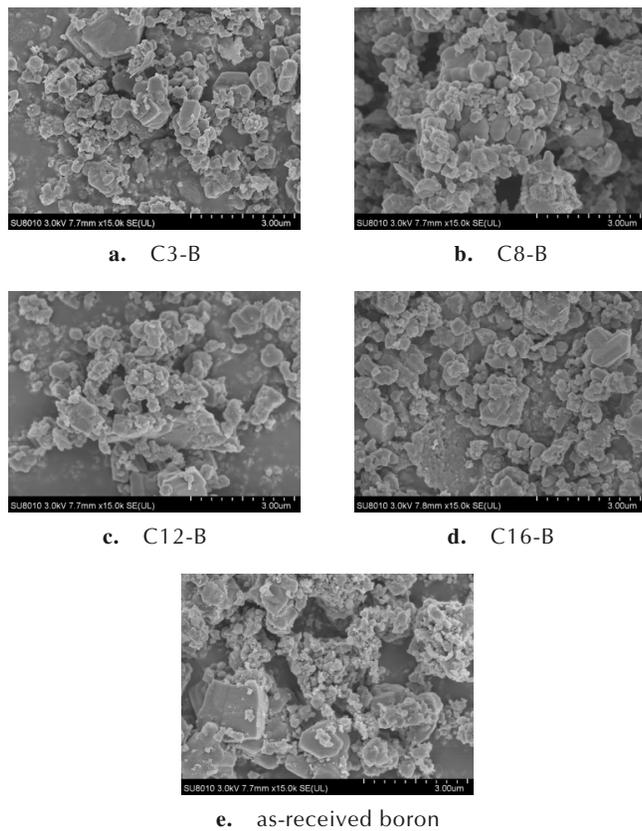


图2 原始硼粉及有机硅烷修饰后硼粉的SEM图
Fig.2 SEM images of as-received and organosilane modified boron particles

加而增大,表明疏水性逐步增强。由此可见,有机硅烷修饰改变了硼粉的表面特性,从亲水性转变为疏水性,这必然会影响硼粉在非极性JP-10燃料中的分散及混合燃料的流变性能。

2.4 DLS粒径分析

为了考察有机硅烷修饰对硼粉粒径的影响,采用动态激光散射仪测定了原始硼粉及有机硅烷修饰硼的粒径分布,结果如图4所示。由图4可见,原始硼粉的粒径分布范围3次测定结果依次变宽,平均粒径从420 nm逐渐增大至620 nm,一定程度上反映了原始硼粉在JP-10中易发生团聚导致粒径变大。有机硅烷修饰的硼粉粒径主要分布在400~500 nm左右,与厂

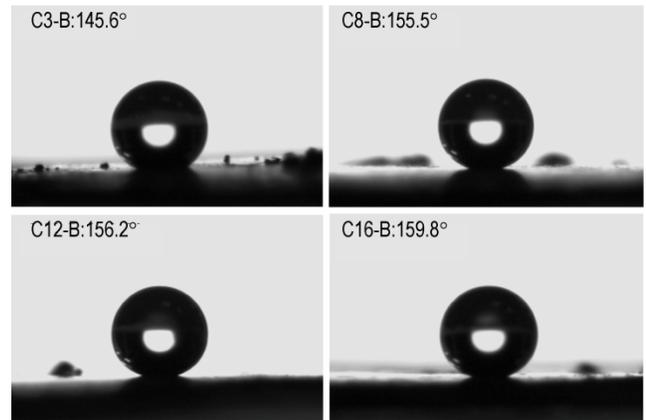


图3 水在有机硅烷修饰后硼粉表面的接触角
Fig.3 Contact angle of water on the surface of organosilane modified boron

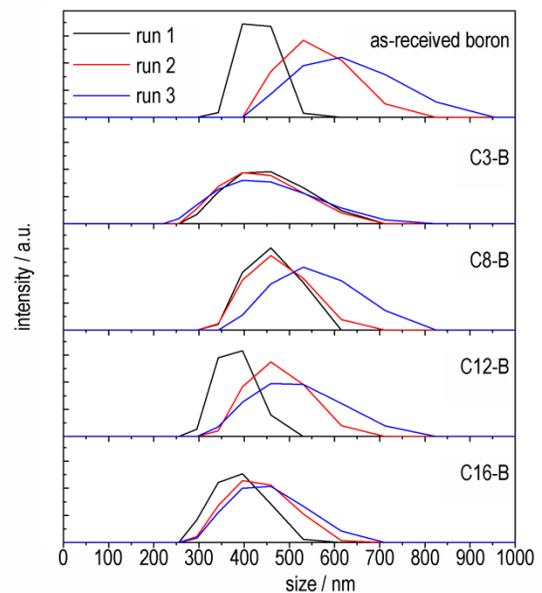


图4 原始硼粉及有机硅烷修饰后硼粉的粒径分布图
Fig.4 Particle size distribution of as-received and organosilane modified boron particles

家提供的尺寸数据基本符合。由此可见,有机硅烷修饰可在一定程度上防止硼粉团聚,抑制其尺寸变大,从而改善其在液体燃料中的分散性及稳定性。

2.5 热重分析

由于有机硅烷的热值低于硼粉,因此理论上有机硅烷修饰会影响硼粉的热值,影响程度与有机硅烷的含量有关。为了表征修饰后硼粉中有机硅烷的含量,对C3-B、C8-B、C12-B和C16-B4种有机硅烷修饰硼进行了热重分析(Ar气氛),结果如图5所示。

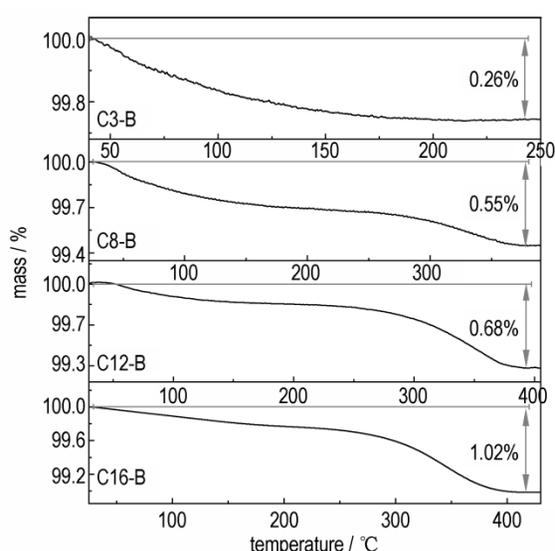


图5 4种有机硅烷修饰硼的热重分析结果

Fig.5 TG curves of organosilane modified boron

由图5可知,升温至400℃时,C3-B、C8-B、C12-B和C16-B的质量损失分别为0.26%、0.55%、0.68%和1.02%,笔者认为该质量损失主要来自于有机硅烷中碳链的分解。根据有机硅醇的分子式 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 可知,当R基分别为丙基、辛基、十二烷基、十六烷基时,碳链在有机硅醇中的含量分别为35%、59%、68%和74%。根据质量损失及碳链在有机硅醇中的含量,计算得到有机硅烷修饰硼中修饰剂所占的含量分别为0.74%、0.93%、1.00%和1.38%,由此可见有机硅烷表面修饰对硼粉热值的影响可忽略不计(<1%)。

2.6 有机硅烷修饰对硼粉/JP-10复合燃料流变性能的影响

为了考察有机硅烷修饰硼/JP-10复合燃料的流变性能及有机硅烷种类的影响,测定了C3-B/JP-10、C8-B/JP-10、C12-B/JP-10和C16-B/JP-10等4种复合燃料在不同剪切速率下的表观黏度,结果如图6所示。

由图6可以看出,C3-B/JP-10、C8-B/JP-10、

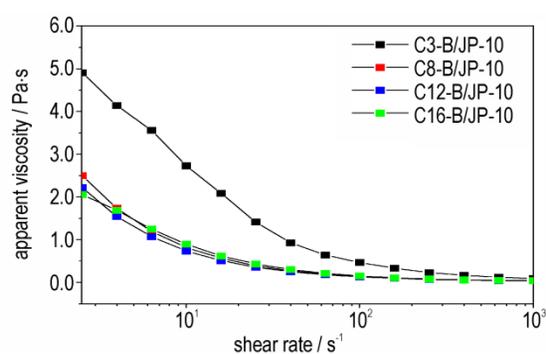


图6 有机硅烷修饰硼(50%)/JP-10复合燃料在25℃和不同剪切速率下的表观黏度

Fig.6 Apparent viscosity of organosilane modified boron (50%)/JP-10 blend fuels vs. shear rate at 25 °C

C12-B/JP-10和C16-B/JP-10等4种复合燃料的表观黏度均随剪切速率的增大而逐渐降低,表现出非牛顿流体所具有剪切变稀的特点。另外,在相同剪切速率下,C3-B/JP-10复合燃料的表观黏度远大于其它三种修饰硼组成的复合燃料,C8-B/JP-10、C12-B/JP-10和C16-B/JP-10等3种复合燃料表观黏度很接近,表明有机硅烷侧链烷基长度的影响很小。

表1给出了C3-B/JP-10、C8-B/JP-10、C12-B/JP-10和C16-B/JP-10等4种复合燃料在25℃、剪切速率100 s⁻¹时的表观黏度数据。由表1可见,C3-B/JP-10、C8-B/JP-10、C12-B/JP-10和C16-B/JP-10等4种复合燃料的表观黏度均低于0.3 Pa·s,显示出良好的应用前景。

表1 有机硅烷修饰硼(50%)/JP-10复合燃料在25℃、剪切速率100 s⁻¹时的表观黏度

Table 1 Apparent viscosity of organosilane modified boron (50%)/JP-10 blend fuels at 25 °C and 100 s⁻¹ of shear rate

| blend fuel | C3-B/JP-10 | C8-B/JP-10 | C12-B/JP-10 | C16-B/JP-10 |
|-------------------------|------------|------------|-------------|-------------|
| apparent viscosity/Pa·s | 0.25 | 0.14 | 0.13 | 0.15 |

2.6.1 温度对复合燃料流变性能的影响

在实际应用中,固液复合燃料所处的环境温度并不是恒定的,而环境温度变化对复合燃料的流变性能会产生显著影响,因此探究温度对复合燃料流变性能的影响非常关键。为此测定了复合燃料在25℃、50℃和75℃下的流变性能(即不同剪切速率下的表观黏度),结果如图7所示。由图7可以看出,在不同温度下,4个复合燃料的表观黏度均随剪切速率逐渐减小;在同一剪切速率下,每一种复合燃料的表观黏度均随温度升高而逐渐降低,这是因为额外的热能增加

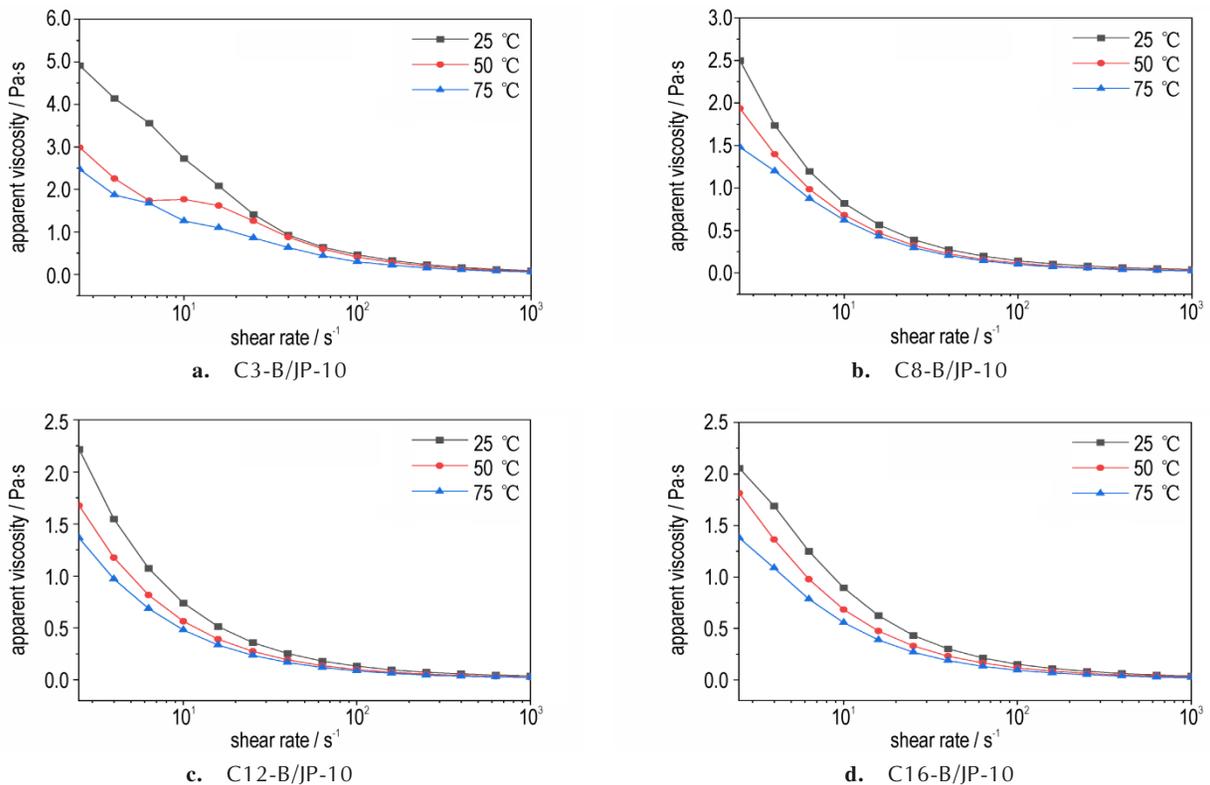


图7 有机硅烷修饰硼(50%)/JP-10复合燃料在不同温度下的流变性能

Fig.7 Rheological properties of organosilane modified boron (50%)/JP-10 blend fuels

了分子的平动能,复合燃料中粒子的运动随着温度的升高而加剧,同时温度的升高使分子间距变大,吸引力减小,削弱了复合燃料的半刚性结构,从而使得复合燃料的表观黏度随温度的升高而减小。另外,随剪切速率的增大,温度对每一种复合燃料的表观黏度的影响都逐渐减小,同一种复合燃料在不同温度下的表观黏度趋于一致。

2.6.2 复合燃料剪切变稀性能与幂律型方程的拟合

采用幂律型方程对不同温度下的复合燃料表观黏度与剪切速率之间的关系进行拟合^[20]:

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

式中, η 为表观黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; γ 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。

对式(1)两边取对数,得:

$$\ln\eta = \ln K + (n-1)\ln\gamma \quad (2)$$

对 $\ln\eta-\ln\gamma$ 作图,得到复合燃料的幂律型方程中的参数 K 和 n ,结果见表2。

幂律型方程中, n 值越小,表明该体系的剪切变稀特性越显著。牛顿流体的 n 值等于1,表明表观黏度不随剪切速率变化而变化。由表2可知,C3-B/JP-10、C8-B/JP-10、C12-B/JP-10和C16-B/JP-10等4种复合

表2 有机硅烷修饰硼(50%)/JP-10复合燃料的幂律型方程参数
Table 2 Parameters of power-law equation for organosilane modified boron (50%)/JP-10 blend fuels

| blend fuel | $T / ^\circ\text{C}$ | n | $K / \text{Pa}\cdot\text{s}^n$ | R^2 |
|-------------|----------------------|------|--------------------------------|-------|
| C3-B/JP-10 | 25 | 0.25 | 15.23 | 0.999 |
| | 50 | 0.32 | 9.16 | 0.972 |
| | 75 | 0.32 | 6.83 | 0.991 |
| C8-B/JP-10 | 25 | 0.31 | 3.75 | 0.993 |
| | 50 | 0.28 | 3.36 | 0.996 |
| | 75 | 0.27 | 3.15 | 0.997 |
| C12-B/JP-10 | 25 | 0.31 | 3.44 | 0.995 |
| | 50 | 0.30 | 2.70 | 0.996 |
| | 75 | 0.30 | 2.33 | 0.997 |
| C16-B/JP-10 | 25 | 0.29 | 4.41 | 0.997 |
| | 50 | 0.28 | 3.47 | 0.997 |
| | 75 | 0.27 | 2.85 | 0.998 |

Note: K and n are two parameters in power-law equation: $\eta = K\gamma^{n-1}$. K is the fluid consistency and n is the power law exponent. R^2 is judgement coefficient.

燃料在不同温度下的 n 值均小于1,表明这些复合燃料的表观黏度均随剪切速率的增大而变小,具有剪切变稀的特性。不同有机硅烷修饰的硼粉与JP-10组成的复合燃料,其 n 值比较接近,说明有机硅烷侧链烷基大

小对 n 值的影响可忽略不计。另外, 温度对 n 值也几乎没有影响。

K 值反映了体系黏性的大小。由表 2 可知, 对于任何一种有机硅烷修饰硼组成的复合燃料而言, 升高温度, K 值均变小, 这与温度升高体系黏性变小的规律是一致的, 其中 C3-B/JP-10 复合燃料的 K 值随温度变化最敏感。另外, 在相同温度下, C3-B/JP-10 复合燃料的 K 值明显大于其它 3 种复合燃料, 后者的 K 值比较接近, 与有机硅烷侧链烷基大小关系不大。

2.6.3 复合燃料流变过程活化能的计算

复合燃料的表观黏度与温度的关系可用阿伦尼乌斯方程进行拟合^[21]:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

式中, E_a 为剪切活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表示破坏复合燃料结构所需要的能量。 E_a 越大, 意味着破坏复合燃料结构所需要的能量越多, 即复合燃料越稳定。

对式(3)两边取对数, 得:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

以 $1/T$ 为横坐标, 取剪切速率为 100 s^{-1} 时表观黏度的对数 ($\ln \eta$) 为纵坐标作图, 如图 8 所示。根据直线斜率, 计算得到 C3-B/JP-10、C8-B/JP-10、C12-B/JP-10 和 C16-B/JP-10 等 4 种复合燃料的剪切活化能, 结果见表 3。

由表 3 可知, 复合燃料的剪切活化能随有机硅烷侧链烷基的增长而逐渐增大, 表明有机硅烷侧链烷基越长, 越有利于提高复合燃料的稳定性, 这是因为硼粉

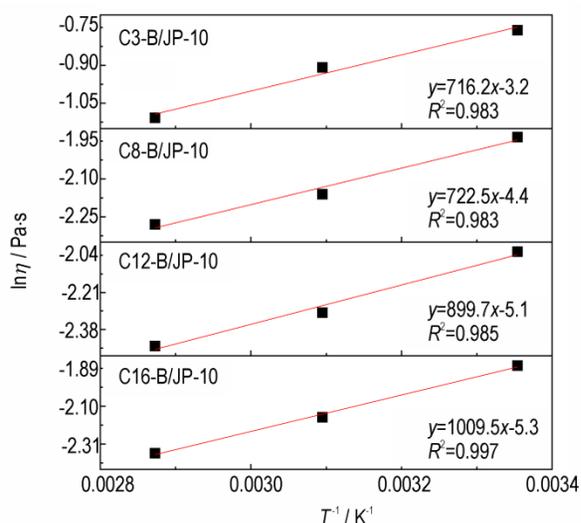


图 8 有机硅烷修饰硼(50%)/JP-10 复合燃料的 $\ln \eta$ 与 $1/T$ 关系图
Fig.8 Relationship between $\ln \eta$ and $1/T$ for organosilane modified boron (50%)/JP-10 blend fuels

表 3 有机硅烷修饰硼(50%)/JP-10 复合燃料的剪切活化能

Table 3 Shear activation energy of JP-10 fuels loaded with 50% of organosilane modified boron

| blend fuel | C3-B/JP-10 | C8-B/JP-10 | C12-B/JP-10 | C16-B/JP-10 |
|---------------------------------------|------------|------------|-------------|-------------|
| $E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 5.95 | 6.01 | 7.48 | 8.39 |

表面的烷基侧链越长, 与 JP-10 燃料的相容性越好, 因此复合燃料越稳定。

2.6.4 复合燃料触变性能

触变性能是指在剪切速率不变的情况下, 体系的表观黏度随剪切时间而降低的现象。为研究有机硅烷修饰硼组成的复合燃料的触变性能, 在 50 s^{-1} 的剪切速率持续作用 100 s 之后, 间隔 300 s 不施加剪切, 然后重新施加 50 s^{-1} 的剪切速率, 结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, 在恒剪切速率持续作用 100 s 中, C3-B/JP-10 复合燃料的表观黏度随剪切时间略有减小, 而其它 3 种复合燃料 (C8-B/JP-10、C12-B/JP-10 和 C16-B/JP-10) 的表观黏度不随剪切时间而变化。停止剪切 300 s 后再重新施加原剪切速率, C3-B/JP-10 复合燃料的表观黏度随剪切时间逐渐变大, 最后到达一个恒定值, 该表观黏度值与停止剪切作用前所测结果相近; C8-B/JP-10、C12-B/JP-10 和 C16-B/JP-10 等 3 种复合燃料的表观黏度均不随剪切时间而变化, 表观黏度值与停止剪切作用前所测结果相同。上述结果表明, 侧链烷基较长 (C8—C16) 的有机硅烷修饰硼组成的复合燃料无触变性能且其结构受剪切作用的影响可忽略不计, 而侧链烷基较短 (C3) 的有机硅烷修饰硼组成的复合燃料有一定的触变性能, 剪切作用对其结构也有一定的影响, 但两种影响均不显著。

3 结论

通过对有机硅烷修饰硼的表征及有机硅烷修饰硼/JP-10 复合燃料流变性能的研究, 得到如下结论:

(1) 有机硅烷修饰可除去硼粉表面的硼酸, 表面特性从亲水性转变为疏水性; 修饰硼中有机硅烷的含量低于 1.5%, 对热值影响不大。

(2) 有机硅烷修饰硼添加到 JP-10 燃料中, 当硼含量高达 50% 时, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、剪切速率为 100 s^{-1} 的条件下, 表观黏度低于 $0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 具有良好的流动性; 在相同的硼含量、温度和剪切速率下, 复合燃料的表观黏度大小与有机硅烷侧链烷基长短有关: 丙基 > 辛基 ≈ 十二烷基 ≈ 十六烷基。

(3) 有机硅烷修饰硼/JP-10 复合燃料具有剪切变

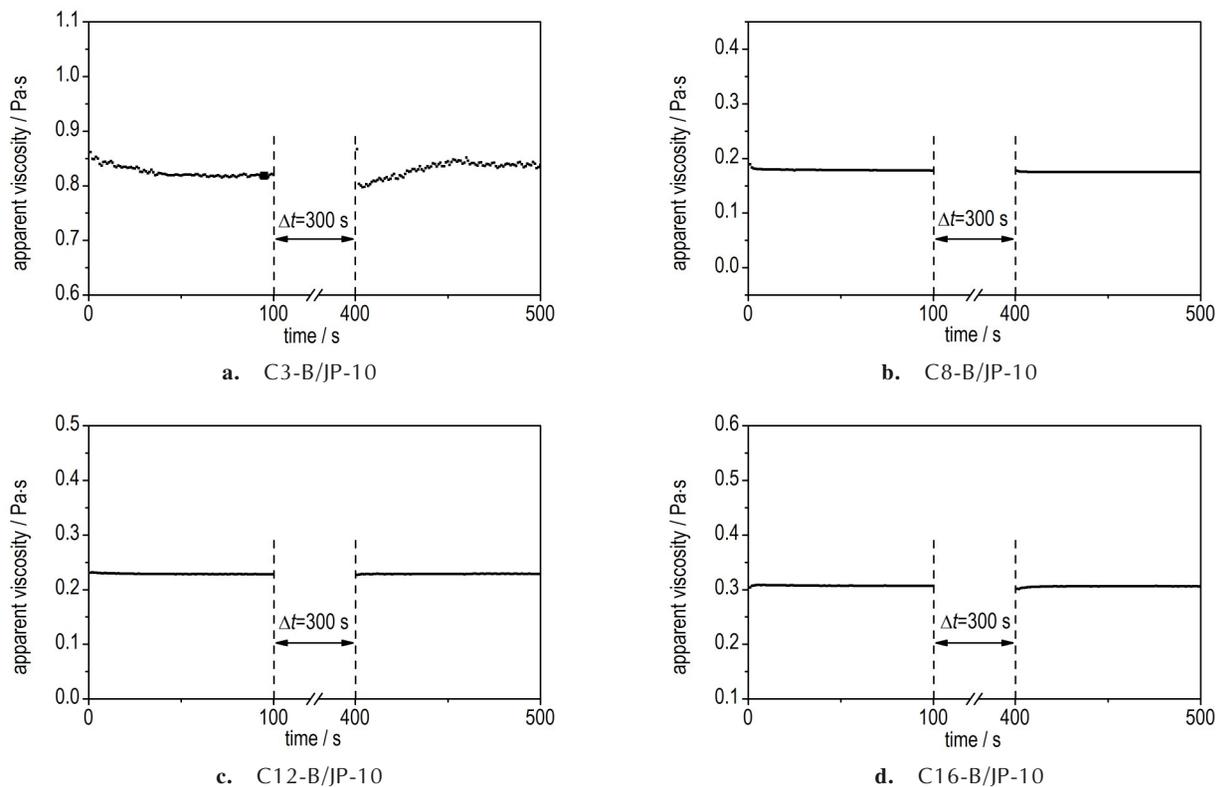


图9 25 °C时有机硅烷修饰硼(50%)/JP-10复合燃料表观黏度随剪切时间的变化

Fig.9 Apparent viscosity of organosilane modified boron(50%)/JP-10 blend fuels as a function of time at 25 °C (shear rate=50 s⁻¹)

稀的特性,表观黏度与剪切速率之间的定量关系符合幂律型方程;温度对有机硅烷修饰硼/JP-10复合燃料的表观黏度有显著影响,两者的定量关系符合阿伦尼乌斯方程,且剪切活化能随有机硅烷侧链烷基长度的增加而增大。

参考文献:

- [1] 张贵田. 液氧/煤油液体火箭发动机的应用与发展前景[J]. 中国航天, 1994, 8: 39-41.
ZHANG Gui-tian. Application and development prospect of liquid oxygen/kerosene rocket engine [J]. *Aerospace China*, 1994, 8: 39-41.
- [2] CHUNG H S, CHEN C, KREMER R A, et al. Recent developments in high-energy density liquid hydrocarbon fuels[J]. *Energy Fuels*, 1999, 13(3): 641-649.
- [3] 王磊, 张香文, 邹吉军, 等. 密度大于1的高密度液体碳氢燃料合成及复配研究[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 157-160.
WANG Lei, ZHANG Xiang-wen, ZOU Ji-jun. Synthesis and compounding of high density liquid hydrocarbon fuel with density greater than 1 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 157-160.
- [4] ZHANG X, PAN L, WANG L, et al. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 180: 95-125.
- [5] 邹吉军. 对提高液体燃料能量密度的思考[J]. 含能材料, 2020, 28(5): 366-368.
ZOU Ji-jun. Perspectives for Improving the Energy Density of Liquid Fuels [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(5): 366-368.
- [6] OJHA P K, KARMAKAR S. Boron for liquid fuel engines-a review on synthesis, dispersion stability in liquid fuel, and combustion aspects [J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2018, 100: 18-45.
- [7] WICKHAM D T, COOK R, VOSS S D, et al. Soluble nano-catalysts for high performance fuels [J]. *Journal of Russian Laser Research*, 2006, 27(6): 552-561.
- [8] JOUET R J, WARREN A D, ROSENBERG D M, et al. Surface passivation of bare aluminum nanoparticles using perfluoroalkyl carboxylic acids [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 2987-2996.
- [9] KE X, GUO S, JIANG W, et al. Superhydrophobic fluorine-containing protective coating to endow Al nanoparticles with long-term storage stability and self-activation reaction capability [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6, 1901025.
- [10] XUE K, LI H, PAN L, et al. Bifunctional core-shell nAl@MOF energetic particles with enhanced ignition and combustion performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132909.
- [11] EGGERSGLUESS W, MONROE A G, PARKER W G. The heat of formation of boron trioxide [J]. *Transactions of Faraday Society*, 1949, 45: 661-668.
- [12] ECKSTEIN B H, VAN ARTSDALEN E R. The heat of formation of boric oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80: 1352-1354.
- [13] PROSEN E J, JOHNSON W H, PERGIEL F Y. Heat of reaction of diborane with water and the heat of formation of boric oxide [J].

- Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1959, 62: 43–47.
- [14] ZHANG H, DU X, LI G. Effect of encapsulation of boron nanoparticles using reduced graphene oxide on their oxidation characteristics [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2021, 46: 1240–1247.
- [15] PEREZ J, MCMAHON B W, ANDERSON S L. Functionalization and passivation of boron nanoparticles with a hypergolic ionic liquid [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2013, 29 (2): 489–495.
- [16] DEVENER B V, PEREZ J P L, ANDERSON S L. Air-stable, unoxidized, hydrocarbon-dispersible boron nanoparticles [J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(11): 3462–3464.
- [17] E X, ZHI X, ZHANG Y, 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.
- [18] DU M, LI G. Preparation of silane-capped boron nanoparticles with enhanced dispersibility in hydrocarbon fuels [J]. *Fuel*, 2017, 194: 75–82.
- [19] 厉刚, 杜美洁. 一种制备高能复合碳氢燃料的方法及其燃料: CN201610644388.8[P], 2017.
- LI Gang, DU Mei-jie. A method for preparing high-energy composite hydrocarbon fuel and its fuel: CN201610644388.8[P], 2017.
- [20] 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 Jing-wen, PAN Lun, ZHANG Xiang-wen, et al. Physico-chemical and rheological properties of JP-10 gel fuel containing aluminum nanoparticles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(5): 382–390.
- [21] CARER C, DRIEVER L X, KOBLEN S, et al. Effect of parameter variation on the viscosity of ethanol gel propellants [J]. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2021, 13, e1121.

Rheological Properties of Organosilane Modified Boron/JP-10 Blend Fuels

Du Xin-yi¹, Li Gang^{1,2}

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Center of Chemistry for Frontier Technologies, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Addition of high energy boron into the liquid fuel is an effective method to improve the energy density of the blended fuel. However, the added content of boron is limited, due to the dramatic increase in the viscosity of the blended fuel. So it is important to increase the boron content as much as possible without obvious viscosity increase. Four organosilanes including propyltrimethoxysilane (C3-silane), octyltrimethoxysilane (C8-silane), dodecyltrimethoxysilane (C12-silane) and hexadecyltrimethoxysilanes (C16-silane) were used to modify boron particles. First, the modified boron particles were characterized by scanning electron microscopy, contact angle measurement, X-ray diffraction, particle size analysis (using dynamic laser scattering) and thermogravimetric analysis. Then the rheological properties of organosilane modified boron/JP-10 blend fuels were investigated. Finally, the effect of temperature on the apparent viscosities at different shear rates was studied. The results show that boric acid on the boron surface was removed upon surface modification with organosilanes and the surface characteristics of boron powder were transformed from hydrophilicity to hydrophobicity. The content of organosilane was less than 1.5% in the organosilane modified boron particles, which would have marginal effect on the total heat value. Organosilane modified boron/JP-10 blend fuels with solids content of 50% showed good fluidity and their apparent viscosities were lower than 0.3 Pa·s at 25 °C and 100 s⁻¹ of shear rate. Keeping other conditions the same, the apparent viscosity of blend fuels depends on the length of side chain alkyl group of organosilane: C3-silane>C8-silane≈C12-silane≈C16-silane. Organosilane modified boron/JP-10 blend fuels showed shear-thinning characteristics and the relationship between the apparent viscosity and the shear rate could be well fitted by power-law equation. The apparent viscosity of blend fuels depends strongly on the temperature and their relationship could be well expressed by Arrhenius equation. The shear activation energy of blend fuels increases with increasing the length of side chain alkyl group of organosilane coated on the boron.

Key words: boron; organosilane; apparent viscosity; hydrophobicity; rheological properties

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021341

(责编: 姜梅)