

文章编号: 1006-9941(2005)03-0169-04

航空煤油的羟丙基纤维素凝胶力学性能研究

刘凯强¹, 陈 钿¹, 王宁飞², 房 喻¹

(1. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062;

2. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用软固体测定仪, 研究了胶凝剂、表面活性剂、稳定剂用量对航空煤油凝胶力学性能的影响。结果表明在实验条件下, 随胶凝剂用量和表面活性剂 OP-10 用量的增加, 凝胶的屈服应力增加。引入稳定剂 C 可使凝胶形成时间显著缩短, 抗剪切能力显著增强。

关键词: 材料物理; 凝胶; 航空煤油; 羟丙基纤维素; 表面活性剂

中图分类号: TJ763; V51

文献标识码: A

1 引 言

凝胶是介于正常固体和液体之间的一种物质形态。凝胶一般由少量胶凝剂 (gelators) 和大量溶剂组成。在凝胶中, 胶凝剂分子彼此连接形成三维网络结构, 溶剂填充于胶凝剂所形成的三维网络之中。因表面张力和毛细作用, 凝胶中的溶剂没有流动性。溶剂的填充作用和胶凝剂的网络结构相互作用使得凝胶得以保形。与悬浮体系不同, 凝胶中的分散相 (胶凝剂) 是连续相, 分散介质也是连续相。在实际凝胶中, 胶凝剂分子之间可以通过化学作用形成三维网络结构, 也可以通过物理作用形成三维网络结构, 与之相应的凝胶分别被称之为化学凝胶和物理凝胶。一般来讲, 在化学凝胶中, 胶凝剂分子依靠共价键形成并维持三维网络结构。而在物理凝胶中, 维系凝胶三维网络结构的是静电相互作用、氢键、疏水相互作用、范德华力等。与共价键的形成与破坏不同, 物理相互作用的形成与破坏可逆, 因此, 只有物理凝胶才可能具有刺激响应性 (stimuli responsive)。刺激响应性是凝胶材料获得特殊应用的基础, 因此, 在凝胶材料研究方面, 人们十分注重物理凝胶的制备和性能研究。如同常规材料一样, 其力学性能直接影响着凝胶材料的实际应用。

刺激响应性凝胶材料的潜在应用之一就是作为新一代火箭推进剂替代常见的固体推进剂、液体推进剂和膏状推进剂^[1-4]。在前文工作^[5]的基础上, 本文报

道航空煤油的羟丙基纤维素凝胶的力学性能及其对凝胶配方和制备条件的依赖性。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

羟丙基纤维素为西安惠安化工厂产品; 航空煤油由西安近代化学研究所提供; 复配溶剂 B 自制; 表面活性剂 OP-10, 化学纯; 其他试剂均为分析纯。

R/S SST2000 软固体测试仪, Brookfield 公司生产。以落球法测定凝胶相转变温度, 测定装置自制。

2.2 凝胶的制备

在 150 mL 的航空煤油中加入 20 mL 复配溶剂 B、一定量羟丙基纤维素与 OP-10。常温下, 固定剪切力为一确定值, 搅拌溶液直至体系凝胶化。凝胶形成以后, 立即进行力学性能测定。

2.3 测定条件和方法

选定转子型号 Vane-80/40, 剪切速率为 0.1 s^{-1} , 检测时间 60 s, 测定温度为恒温 (30 ± 1) $^{\circ}\text{C}$, 考察不同配方凝胶的力学强度。将实验所得凝胶置于落球法测定凝胶相转变温度 (T_{gel}) 的装置中, 以 $0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢升温, 观察浮球落底时体系的温度, 此温度就是测定凝胶的 T_{gel} 。本文报道实验数据均是多次 (至少 3 次) 实验的平均结果。

3 结果与讨论

3.1 凝胶力学性能的测定条件

凝胶的强度可以由其屈服应力的大小判断。屈服应力又称为屈服点或屈服值, 是一个应力界限, 在低于这一临界应力时凝胶不被破坏。凝胶燃料的正常燃烧、泵送、储存等要求凝胶相对稳定, 避免发生相分离,

收稿日期: 2004-12-09; 修回日期: 2005-01-24

基金项目: 总装预研项目 (41328030203)

作者简介: 刘凯强 (1974 -), 男, 博士研究生, 从事软物质研究。

通讯联系人: 房喻 (1956 -), 教授, 博士生导师, 主要从事胶体与界面化学、光物理技术应用研究。e-mail: yfang@snnu.edu.cn

这就对凝胶的力学性能提出了一定的要求。凝胶力学性能的准确测定有赖于选择合适的转子与测试方法^[6]。考虑到燃油凝胶比较软,且其结构在转子插入时不被整体破坏,实验采用浆式转子,该转子的测量范围是 6.395 ~ 213.2 Pa。同样,试验杯的内壁与转子的相对距离对测定结果也会产生影响。实验所用试验杯直径至少为转子直径的两倍。测定时,将转子置于试验杯的中部,转子上沿和下沿与样品上表面和下表面距离相等,且约等于转子的直径。屈服应力测定一般在 1 min 内完成。

众所周知,凝胶的屈服应力测定与测定时所选取的剪切速率有关。因此,本实验测定了燃油凝胶的屈服应力对剪切速率的依赖性,结果示于图 1。

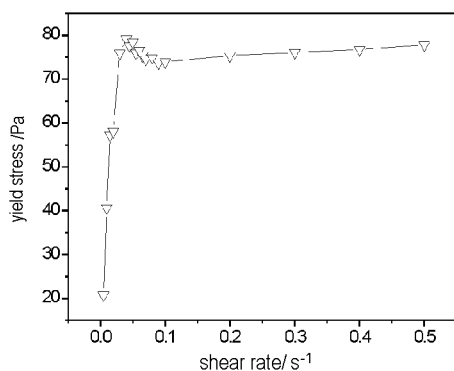


图 1 不同剪切速率下测量的凝胶屈服应力

Fig. 1 Yield stress of the gel measured at different shear rates

可以看出,当剪切速率在 0.1 s^{-1} 以下时,凝胶的屈服应力强烈依赖于剪切速率。在剪切速率大于 0.1 s^{-1} 之后,凝胶的屈服应力趋于稳定。考虑到被测凝胶样品较软,只有以较小的剪切速率才可以得到比较准确的屈服应力,实验时将剪切速率固定在 0.1 s^{-1} 。

3.2 胶凝剂用量对凝胶屈服应力的影响

实验发现胶凝剂的用量对凝胶的力学性能有显著影响。图 2 给出了不同胶凝剂用量下,样品剪切应力随时间的变化曲线。很显然,凝胶中胶凝剂含量不同,凝胶的屈服应力不同。而且,该值随胶凝剂量的增加而增大,但当胶凝剂用量达到一定值后,体系屈服应力的增加趋缓。事实上,当胶凝剂含量超过某一临界值时,体系分相,凝胶无法形成。图 3 给出了具体的屈服应力对胶凝剂含量的关系。如同引言所提到的,凝胶是由胶凝剂所形成的三维网络结构和固定于其中的大量溶剂所组成,增加胶凝剂用量必然增加凝胶三维网

络结构的密度,因而使得凝胶硬度增加,屈服应力加大。但当胶凝剂过多时,预溶胀过程难以进行完全,胶凝剂分子无法获得形成有序堆积所需要的足够自由度,大多仍以未溶解的结晶态存在,因此,宏观上体系分相。

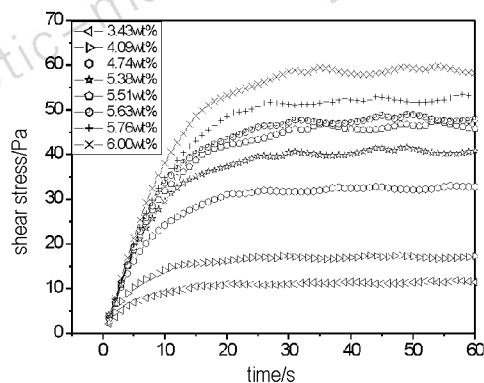


图 2 凝胶剪切应力随时间的变化曲线

(剪切速率为 0.1 s^{-1})

Fig. 2 Polts of the shear stress of the gel against time

(shear rate: 0.1 s^{-1})

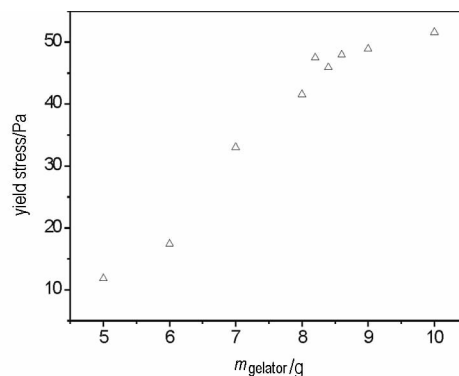


图 3 胶凝剂用量与凝胶屈服应力之间的关系

Fig. 3 Yield stress of the gel vs. the gelator content

3.3 表面活性剂用量对凝胶屈服应力的影响

改变表面活性剂 OP-10 的用量,考察凝胶力学性能的变化。发现 OP-10 的用量对凝胶屈服应力有显著影响,结果示于图 4。图中 D 为滴数,每滴 OP-10 大约为 0.040 g。很显然,随 OP-10 增加,凝胶的强度也相应增加。凝胶屈服应力对 OP-10 用量的依赖性示于图 5。表面活性剂的双亲结构有助于提高复配溶剂 B 与燃油的相容性,同时有助于胶凝剂分子的有序堆积。这些作用使得表面活性剂的引入有助于改善凝胶力学性能,但具体机理尚不清楚。

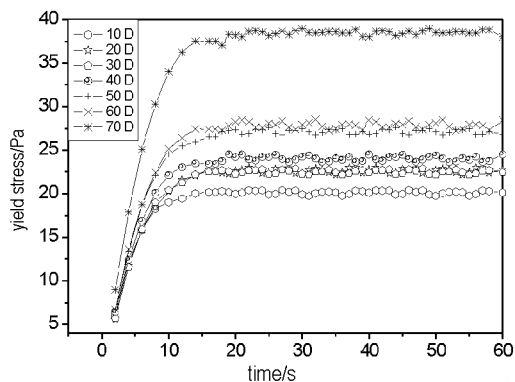


图4 凝胶屈服应力随表面活性剂用量的变化曲线
(剪切速率为 0.1 s^{-1})

Fig. 4 Plots of the yield stress of the gel
against the surfactant content
(shear rate: 0.1 s^{-1})

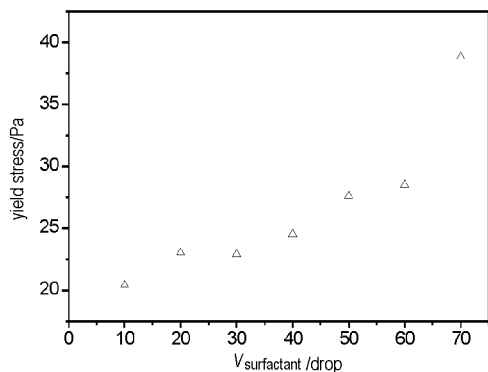


图5 表面活性剂用量与凝胶屈服应力的关系
Fig. 5 Yield stress of the gel vs. the surfactant content

3.4 稳定剂用量对凝胶屈服应力的影响

按照基础配方制备的航空煤油凝胶热稳定性差,难以长期保存。实验发现,引入小分子化合物C可以使凝胶的相转变温度由约 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高到近 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、常温密闭保存时间从几小时延长到1年以上。此外,无化合物C的凝胶在 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下放置数小时就分相,而添加了C的凝胶于零下 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 放置过夜也不分相。同时,C的加入使凝胶形成加速,力学性能改变。Venkatesan等^[7]在研究沥青质对石蜡油胶凝化效应时,也发现了添加剂的加入对体系的胶凝化温度及凝胶屈服应力有非常明显的影响。图6和图7给出了凝胶屈服应力对稳定剂加入量的依赖性。可以看出,随稳定剂用量增加,凝胶屈服应力先增加后降低。C用量适当时,凝胶的屈服应力可由约 40 Pa 增加到近 100 Pa 。此外,C的引入还使得凝胶的剪切稳定性显著提高,长时间搅拌并不引起相分离。C对凝胶力学强度的影响可能在于改善了胶凝剂与溶剂的相容性。实验还考察了与C

具有类似结构的一系列化合物对凝胶力学性能的影响,发现不同化合物对凝胶力学性能的影响有所不同,但没有明显的规律性。

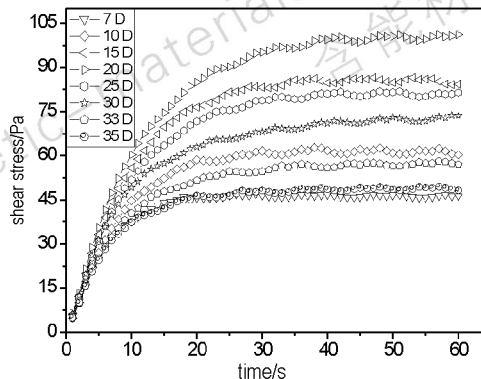


图6 凝胶屈服应力随稳定剂用量的变化曲线
(剪切速率为 0.1 s^{-1})

Fig. 6 Plots of the shear stress of the gel
against the stabilizer content
(shear rate: 0.1 s^{-1})

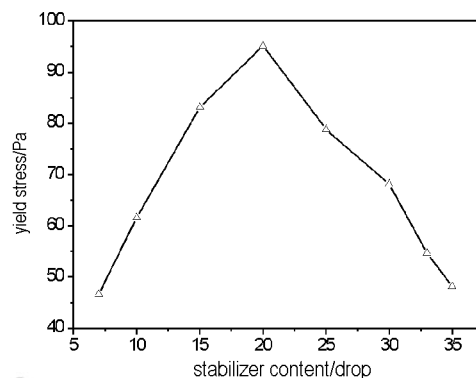


图7 稳定剂用量与凝胶屈服应力的关系
Fig. 7 Yield stress of the gel the stabilizer content

4 结论

在适量表面活性剂、稳定剂等助剂存在下,航空煤油可被羟丙基纤维素胶凝化。凝胶的屈服应力随胶凝剂用量以及表面活性剂OP-10用量的增加而增大。稳定剂C的引入有助于进一步改善凝胶的力学性能,使其形成时间显著缩短,抗剪切能力明显增强。

参考文献:

- [1] 刘凯强,屈育龙,王明珍,等. 小分子有机胶凝剂和凝胶推进剂研究进展[J]. 火炸药学报,2003,26(4): 23-26.
LIU Kai-qiang, QU Yu-long, WANG Ming-zhen, et al. Overview of low molecular mass organic gelators gel propellants [J]. *Chinese J. Explos. & Propell.*, 2003, 26(4): 23-26.
- [2] TRW News Release. TRW-built gel propulsion system demonstrates capabilities in second flight test [DB/OL]. http://www.st.northropgrumman.com/media/SiteFiles/docs/propulsion/061300_gel

- _propul_2nd_test. pdf.
- [3] Space and Electronic News Releases. TRW-built gel propulsion system is successfully cold -fire tested [DB/OL]. <http://www.prnewswire.com/micro/TRW4>.
- [4] Space Daily. Gel fuel boosts interceptor [DB/OL]. <http://www.spacer.com/news/fuel-00d.html>.
- [5] 刘凯强,陈钊,王宁飞,等. 航空煤油的羟丙基纤维素凝胶化研究[J]. 含能材料,2005,13(1): 58-60.
LIU Kai-qiang, CHEN Tian, WANG Ning-fei, et al. The gelation of aviation kerosene by hydroxypropyl cellulose [J]. *Hanneng Cailiao*, 2005,13(1): 58-60.
- [6] Schramm G, 著. 实用流变测量学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1998.
Schramm G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry (in Chinese) [M]. Beijing: Petroleum Industrial Press, 1998.
- [7] Venkatesan R, Ostlund J A, Chawla H, et al. The effect of asphaltenes on the gelation of waxy oils [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(4): 1630-1640.

Mechanical Properties of the Aviation Kerosene Gels with Hydroxypropyl Cellulose as a Gelator

LIU Kai-qiang¹, CHEN Tian¹, WANG Ning-fei², FANG Yu¹

(1. School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

2. School of Electro-Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The mechanical properties of the aviation kerosene gels with hydroxypropyl cellulose as a gelator are studied by using a soft-solid tester. It is found that the contents of the components excepting the solvent and the gelator, including surfactants, stabilizers and other additives influence the yield stress of the gels significantly. The yield stress increases along with increasing the concentration of the gelator or that of the surfactant, OP-10. Introduction of the stabilizer C accelerates the formation of the gels and improves the performance of the gels subject to shear force.

Key words: materials physics; gel; aviation kerosene; hydroxypropyl cellulose; surfactant

(上接 161 页)

Study on the Stability of Keeping Silicon Type Delay Composition in Storage and of Silicon Powder Surface

WANG Zhi-xin¹, LI Guo-xin¹, LAO Yun-liang¹, LI Hao²,
WANG Lin-lin², WANG Li-na², WANG He²

(1. LAB of Prevent and Control of Explosion Disaster, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Military Representative Office of No. 474 PLA Stationed in Fushun, Fushun 113003, China)

Abstract: By analyzing the storage rules of silicon type delay composition and characterizing the surface oxidation film of silicon powder under different conditions by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), it was concluded that the ultimate reason for the drift of delay time of this composition was the generation of oxidation film between the combustible agent and the oxidation agent during the course of storage, and the delay time was prolonged. By increasing the grind time of silicon powder, the delay precision of this composition was improved. With the method of high-temperature accelerated aging, the diffusing dynamic balance of interface between the combustible agent and the oxidation agent achieved, then the delay precision and the storage stability of this composition enhanced.

Key words: analytical chemistry; silicon type delay composition; granularity; oxidation film; accelerated aging test; storage; stability