

文章编号:1006-9941(2005)01-0058-03

航空煤油的羟丙基纤维素凝胶化研究

刘凯强¹, 陈 钊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:以软固体测定仪为主要手段,研究了羟丙基纤维素对航空煤油的胶凝化过程。实验发现,在适当表面活性剂、添加剂等附加试剂存在下,航空煤油可被羟丙基纤维素有效胶凝化。固定剪切力,配方适当时,凝胶可在3 min内形成。所形成凝胶在-20℃~95℃内不分相,可以保存1年以上。

关键词:物理化学;凝胶;航空煤油;羟丙基纤维素;表面活性剂

中图分类号:TQ352.72

文献标识码:A

1 引言

凝胶材料,特别是智能凝胶材料是一类重要的功能材料,由于其潜在的应用前景,而引起了人们的广泛关注^[1]。与常规材料不同,凝胶是一类可保持一定几何外形,同时兼有固体和液体某些性质的胶体分散体系。它是软物质(Soft materials)存在的一种重要形式,是介于固体和液体之间的一种物质形态。凝胶体系由胶凝剂(Gelators)所形成的三维网络结构和固定于其中的大量溶剂组成。在凝胶体系中,胶凝剂三维网络结构通过表面张力和毛细作用使其中的液体失去流动性。同时,溶剂又通过自身的填充作用阻碍了网络结构的塌陷。凝胶中的溶剂具有常规溶剂的性质,离子在凝胶中的扩散与在溶液中的扩散没有本质差异^[2]。凝胶又与悬浮体系不同,凝胶中的分散相(胶凝剂)是连续相,分散介质也是连续相。依据维系凝胶三维网络结构力的本性,可将凝胶分为物理凝胶和化学凝胶。一般来讲,只有物理凝胶才可能具有刺激响应性(Stimuli responsive)^[3]。而刺激响应性是智能凝胶材料的突出特点,也是其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。

智能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^[4~7]。因此,了解凝胶形成动态过程和凝胶力学性能非常重要。本文报道了航空煤油的羟丙基纤维素胶凝化过程研究结果。

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为本实验室自制产品;表面活性剂为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,测定装置为本实验室自制。

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、以及少量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。

2.3 测定条件和方法

选定转子型号Vane-80/40,设定仪器转子转速为300 rpm,检测时间1200 s,考察上述体系凝胶化过程中粘度随搅拌时间的变化。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,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} 。本文报道的实验数据均是多次(至少3次)实验的平均结果。

2.4 凝胶的稳定性与储存期测定

凝胶发生离浆或者渗液为凝胶分相。凝胶的热稳定性的判断可以依据凝胶不发生分相,且倒置盛放凝胶的容器不流动为凝胶完好。凝胶储存期是将凝胶密封放置于温度为-10℃~40℃的条件下测定的,凝

收稿日期:2004-10-09;修回日期:2004-11-23

基金项目:总装备部“十五”预研项目“疏水胶凝剂合成及凝胶推进剂配方研究”资助(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-),男,教授,博导,主要从事胶体与界面化学物理技术的研究。e-mail: yfang@snnu.edu.cn

胶稳定存在的最长时间为凝胶储存期。

3 结果与讨论

3.1 凝胶形成动态过程

图 1 所示是体系粘度对搅拌时间的依赖性。可以看出,初始阶段,体系粘度函数(E_{η})基本不随搅拌时间发生变化,大约 100 s 左右该值略有升高,接着又降低到初始值,160 s 后急剧增大,相应地体系也失去流动性,表明已经胶凝化。这一结果与本实验室研究过的壳聚糖水凝胶的形成十分相似^[8]。

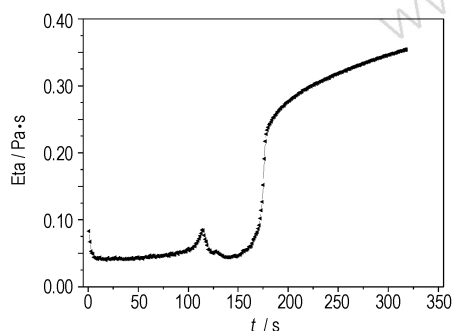


图 1 凝胶形成动力学曲线

Fig. 1 The curve of gel forming process

上述粘度变化过程可以通过凝胶的制备方式来理解。羟丙基纤维素与其它组分混合后,首先开始在溶剂 B 中溶胀,溶胀前沉于反应器底部,对体系整体流变行为没有显著影响,因此,初始阶段体系的流变学行为主要决定于航空煤油的性质。随着搅拌进行,胶凝剂在 B 中逐渐溶胀,构象由团聚状转变为伸展状,并随 B 在航空煤油中的分散而分散于整个体系,体系粘度也因此有一个增大过程。但随含胶凝剂的溶剂 B 与航空煤油融为一体,体系粘度又随之降低,与之对应,在图 1 中出现一个小粘度变化峰。本质上,处在均匀分散态的胶凝剂分子并不能与航空煤油相溶,因此有相互靠近,形成缔合结构的趋势,条件适当时,可以形成遍布体系的三维网络结构,使溶剂受限于其中而丧失流动性,形成凝胶。图 1 中体系粘度的迅速增大表明体系三维网络结构已经形成。体系粘度瞬间增大这一事实表明胶凝剂相互缔合是一个协同自组织过程,在此有序结构形成之前的小峰可能反映了在遍布凝胶体系的有序结构形成之前有一个低级的(局部的)预组织过程。

3.2 胶凝剂用量对凝胶形成的影响

实验发现,胶凝剂用量对体系胶凝化过程有显著影响。图 2 所示为其它条件不变,胶凝剂用量对体系

胶凝化动态过程的影响。实验中胶凝剂用量分别为: 3.43%, 4.09%, 4.74%, 5.38%, 5.51%, 5.63%, 5.76%, 5.87%, 6.00%, 6.64% (占体系的质量百分比)。可以看出,在实验胶凝剂用量范围内,胶凝剂用量对凝胶形成曲线的特征影响不大,但随其用量增加,凝胶形成所需搅拌时间延长(见图 3)。这一现象产生的原因可能是由于胶凝剂溶胀所需时间增加所致。实验表明,当胶凝剂用量达到 10% 时,体系已经不能胶凝化,胶凝剂悬浮于体系中。同样,胶凝剂用量太少,体系也难以胶凝化。例如,胶凝剂用量少于 1.0% 时,体系以膏状存在。

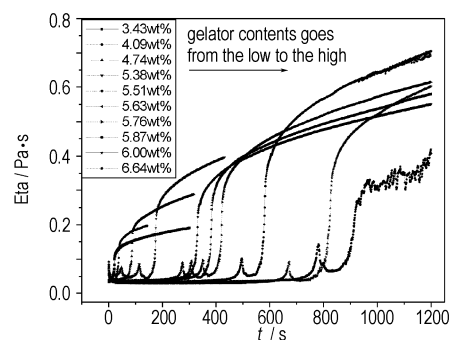


图 2 凝胶形成对胶凝剂含量的依赖性

Fig. 2 Effects of gelator contents on the gel formation

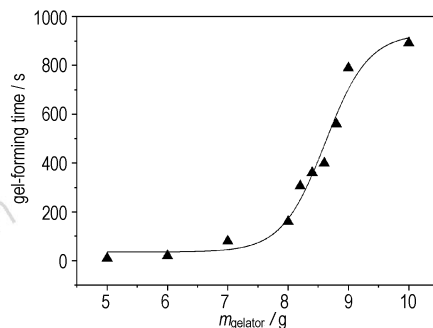


图 3 胶凝剂用量与凝胶形成时间关系

Fig. 3 Gel forming time as a function of gelator contents

3.3 稳定剂用量对凝胶形成过程的影响

依据上述方法,虽然可以将航空煤油胶凝化,但凝胶的热稳定性差,也难以在常温下长期保存,因此,寻找航空煤油凝胶的稳定方法显得十分必要。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 °C 提高到近 100 °C,常温下保存时间从几个或几十个小时延长到 1 年以上。此外,无化合物 C 的凝胶低温(0 °C 以下)放置数小时就分相,含有 C 的凝胶,零下 20 °C 放置过夜也不分相。化合物 C 的引入也会对凝胶形成动态过程产生显著影响,因此,对在化合物 C 存在下,凝胶形成动态过程进行了研究(结果见图 4)。

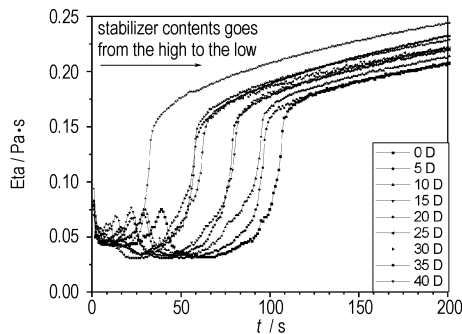


图4 稳定剂用量对凝胶形成过程的影响

Fig. 4 Effects of stabilizer contents on the gel formation

可以看出,含C时体系粘度随搅拌时间的变化趋势与没有C时的情况基本相似,但凝胶形成所需搅拌时间显著缩短,而且,在实验浓度范围内,体系胶凝化所需时间与C的体积用量成反比(见图5,C的用量单位为D,1 D=0.5 mL)。

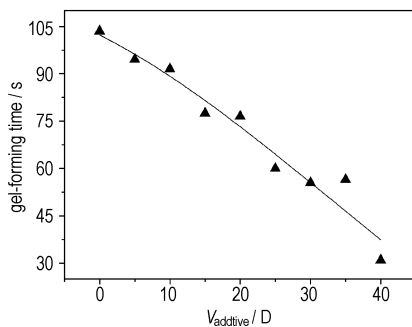


图5 稳定剂用量与凝胶形成时间的关系

Fig. 5 Gel forming time as a function of stabilizer contents

C对体系胶凝化的效应可能是通过促进胶凝剂在体系中的构象转化和预组织结构而形成而实现的。事

实上,随C用量的增加,反映胶凝剂构象转化和预组织过程的粘度突跃前的小峰消失(见图4)。

4 结论

在适量表面活性剂、添加剂等存在下,航空煤油可被羟丙基纤维素有效胶凝化。固定剪切力,配方适当时,凝胶可在3 min内形成,所形成凝胶的热稳定性良好,-20℃~95℃内不分相,而且可以保存一年以上。

参考文献:

- [1] Arndt K Fr, Schmidt T, Richter A, et al. High response smart gels: synthesis and application[J]. *Macromol. Symp.*, 2004, 207(1): 257-268.
- [2] Newnham R E, Ruschau G R. Smart electroceramics[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74(3): 463-480.
- [3] 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.
- [4] Koumura N, Kudo M, Tamaoki N. Photocontrolled gel-to-sol-to-gel phase transitioning of metal-substituted azobenzene bisurethanes through the breaking and reforming of hydrogen bonds[J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 9897-9900.
- [5] TRW News Release. TRW-built gel propulsion system demonstrates capabilities in second flight test [J/OL]. http://www.st.northropgrumman.com/media/SiteFiles/docs/propulsion/061300_gel_propul_2nd_test.pdf.
- [6] Space and Electronic News Releases. TRW-built gel propulsion system is successfully cold-fire tested[J/OL]. <http://www.prmewswire.com/micro/TRW4>.
- [7] Space Daily. Gel fuel boosts interceptor[J/OL]. <http://www.space.com/news/fuel-00d.html>.
- [8] Fang Y, Hu D D. Cross-linking of chitosan with glutaraldehyde in the presence of citric acid: A new gelling system[J]. *Chinese J. Polym. Sci.*, 1999, 17(6): 551-556.

The Gelation of Aviation Kerosene by Hydroxypropyl Cellulose

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 gelling process of aviation kerosene by hydroxypropyl cellulose has been studied by using a soft-solid tester. It has been found that the liquid fuel can be efficiently gelled in the presence of suitable additives, including a kind of surfactant and some other solvents etc. The gel can be formed within 3 min provided a proper formulation under a certain shear stress. In this case, the gel formed is thermo-stable, and does not experience phase separation within a temperature range of -20℃ to 95℃. In addition, the gel can be maintained for more than 12 months at room temperature.

Key words: physical chemistry; gel; aviation kerosene; hydroxypropyl cellulose; surfactant