

过氧化氢凝胶化技术研究

¹杜宗罡, ²刘凯强, ¹符全军

(¹ 西安航天动力试验技术研究所, 陕西 西安 710100;

² 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062)

摘 要: 对过氧化氢凝胶剂进行筛选的基础上, 制备了 30 wt% 与 90 wt% 的过氧化氢凝胶, 利用 Brookfield 流变仪研究了其流变性能, 并研究了添加剂对凝胶体系的影响。研究发现, 气相二氧化硅与上海产的二氧化硅纳米粉可以将 30 wt% 与 90 wt% 过氧化氢溶液凝胶化, 其它微纳米二氧化硅及表面亲酯性修饰的二氧化硅不具有凝胶行为, 小分子量有机化合物胆固醇类衍生物也不能使过氧化氢水溶液凝胶化。结果表明凝胶剂表面特性及其粒度大小对其凝胶行为有较大影响, 而氢氟酸与部分表面活性剂可以提高凝胶的热稳定性。

关键词: 过氧化氢; 凝胶; 凝胶剂; 添加剂

中图分类号: V513

文献标识码: A

文章编号: (2006)02-0052-06

Research on gelled hydrogen peroxide

¹Du Zonggang, ²Liu Kaiqiang, ¹Fu Qunjun

(¹ Xi'an Aerospace Propulsion Test Technique Institute, Xi'an 710100, China;

²School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Hydrogen peroxide (30 wt% or 90 wt%) gel system was prepared by selecting gallant. The rheological property was investigate with Brookfield rheometer. Influence of additives on gel system was also researched. The experiment shows that gas phase silica dioxide and nano silica dioxide can make hydrogen peroxide (30 wt% and 90 wt%) form gelation. The result shows that gel superficial characteristic and its particle size effect gelling capability, but idrofluore and some surface active agent can enhance its thermostability.

Key words: hydrogen peroxide; gel system; gellant; additive

收稿日期: 2005-10-17; 修回日期: 2005-11-04。

作者简介: 杜宗罡 (1971—), 男, 工程师, 研究领域为推进剂研究。

1 引言

过氧化氢作为一种无毒无污染的液体推进剂，在 H₂O₂ 单组元、H₂O₂/乙醇和 H₂O₂/煤油双组元等推进系统中有广泛的用途，所以对其凝胶化技术进行研究十分必要。

在国内，西安航天动力试验技术研究所首次对过氧化氢凝胶技术进行了探索，主要开展了以下工作：凝胶剂的选取；30wt%与 90wt%的过氧化氢凝胶的制备；添加剂对凝胶体系的影响及 ≤30wt%的过氧化氢凝胶的性能研究。

2 30wt%的过氧化氢凝胶化

为了实现高浓度过氧化氢的凝胶化，对不易被过氧化氢氧化化的无机颗粒分别进行了试管试验，发现二氧化硅 A 可以将 30wt%的过氧化氢凝胶化，所形成的凝胶具有一定的温度-剪切双重敏感性。

2.1 凝胶剂的选取

为了保证凝胶剂不被过氧化氢氧化，本研究选择几种粒度不同的二氧化硅、碳黑等无机颗粒作为体系的凝胶剂，实验结果如表 1 所示。

表 1 无机颗粒对过氧化氢溶液凝胶行为的影响

Tab.1 The influence of inorganic granule on hydrogen peroxide gelling capability

凝胶剂	基 质	添加剂	实验结果
二氧化硅 A	30wt% 过氧化氢	无添加剂	能形成凝胶
		TM (表面活性剂 Tx-10)	少量 TM 的加入不影响凝胶的形成，但可加快过氧化氢的分解
二氧化硅 B		TM	TM 加入不能促进凝胶的形成，随过氧化氢的分解，固液界面逐渐消失
碳黑 A		TM	TM 加入后不能促进凝胶形成，随过氧化氢的分解，固液界面逐渐消失
碳黑 B		无添加剂	不能促进凝胶形成，加快过氧化氢的分解
碳黑 C		无添加剂	不能促进凝胶形成，加快过氧化氢的分解

注：二氧化硅 A——气相二氧化硅；二氧化硅 B——表面疏水修饰二氧化硅；碳黑 A——普通碳黑；碳黑 B——采用接枝方式修饰的碳黑；碳黑 C——乙炔碳黑。

实验结果表明，二氧化硅 A 可使 30wt%过氧化氢凝胶化，除了二氧化硅 A 外，其他的无机颗粒不能凝胶 30wt%过氧化氢。其中碳黑 B 是采用接枝方式修饰碳黑 A 的产物，其接枝率的高低可能会影响碳黑在过氧化氢溶液中的分散度，选择一定接枝率的碳黑有可能凝胶过氧化氢溶液，这部分工作有待于进一步开展。

2.2 凝胶的制备

将 20ml 的比色管置于冰水浴中，加入一定量的 30wt%过氧化氢溶液，再慢慢加入一定量的二氧化硅 A，剧烈振荡数分钟，使体系均匀为止，

静置直至凝胶形成。

2.3 添加剂对凝胶体系的影响

实验选用的添加剂主要为液体、固体两大类，包括自来水、硝酸、磷酸、钼酸钠、磷钨酸、三氧化钼、钨酸钠。除自来水、磷酸与硝酸等液体添加剂外，其他的固体药品都溶解于 30wt%的过氧化氢溶液中。具体实验结果见表 2。

试验结果显示，无添加剂的凝胶体系具有一定触变性，形成的凝胶体系冷冻放置过程中粘度降低，室温放置恢复凝胶态，重复性好。少量钼酸钠、磷酸等化合物的介入会抑制凝胶的形成。

表 2 添加剂对过氧化氢凝胶形成的影响

Tab.2 The influence of additives on formation of hydrogen peroxide gel

添加剂	实 验 结 果
自来水	在体系中加入少许自来水，形成的体系粘度较大，静置形成凝胶态，冷冻过夜，粘度变小，且具有一定的流动性
自来水—钼酸钠	形成粘度较小的体系，冷冻过夜，没有发生明显变化
硝酸	加入少量硝酸抑制凝胶的形成，冷冻过夜，仍然保持溶液态
磷酸	在已经形成的凝胶体系中滴加少量磷酸，凝胶体系被破坏，没有起到稳定剂的功效
磷钨酸	加入一定量磷钨酸，结果抑制凝胶的形成，且加快过氧化氢的分解，形成粘度较小的体系
钼酸钠	在体系中加入少量钼酸钠，能形成凝胶，冷冻过夜，粘度降低
三氧化钼	加入少量三氧化钼，形成的体系粘度较大，但未形成凝胶态
钨酸钠	加入少量钨酸钠，形成的体系可以流动
空白	形成凝胶，且具有剪切触变性，冷冻过夜粘度降低，静置恢复凝胶态

2.4 不同浓度过氧化氢凝胶的性能比较

为了考察过氧化氢浓度对凝胶性能的影响，实验将 30wt% 的过氧化氢稀释为 15wt%，7.5wt%，3.75wt% 三种溶液，30wt% 的过氧化氢与蒸馏水作空白对照。实验结果如表 3 所示。

表 3 过氧化氢浓度对凝胶体系的影响

Tab.3 The influence of hydrogen peroxide concentration on gel system

过氧化氢溶液的浓度	形成凝胶所用凝胶剂用量	冷冻放置的凝胶变化情况
30wt%	0.300g	保持冷冻相变行为，室温放置较快恢复凝胶态
15wt%	0.285g	保持冷冻相变行为
7.5wt%	0.305g	保持低温凝固态，室温缓慢恢复凝胶态
3.75wt%	0.353g	保持低温凝固态，室温分相
0	0.349g	冻结凝固态，室温下融化

从实验结果可以看出，随着过氧化氢浓度的

增加，所需凝胶剂的用量在克级反应水平上区别并不明显，但是温度的敏感性呈增加趋势。当过氧化氢的浓度降低到一定值时，凝胶的温度敏感性变差，且在室温条件下体系恢复为凝胶态的可重复性也变差。

2.5 30wt%过氧化氢凝胶的双重敏感性

在设计与制备过氧化氢凝胶时，必须考虑所获得的凝胶在储存、泵送条件下的主要性质，如凝胶的温度敏感性与剪切敏感性。实验对 30wt% 凝胶进行了敏感性的初步研究。

2.5.1 30wt% 过氧化氢凝胶的温度敏感性

将凝胶样品封口放置于-20℃ 的环境中，凝胶发生相态变化，即转化为溶胶态，取出，在室温下放置数分钟（<5 分钟）即可恢复凝胶态。

2.5.2 30wt% 过氧化氢凝胶的剪切敏感性

剧烈振荡凝胶体系发生稀化，静置，1 分钟内恢复凝胶态。利用软固体测定仪（Brookfield R/S2000 流变仪）测试某一配方的凝胶样品，所得结果如下：

Ostwald 屈服指数=-0.0968

屈服应力=20.7803Pa

HershelBulkley 塑性粘度=7.2221Pa·s
HershelBulkley 屈服指数=-0.6698

图 1 为过氧化氢凝胶的触变性能曲线,从图 1 可以得出,随着剪切速率的增加,体系的粘滞性降低,而随剪切速率降低,体系粘滞性升高,上行曲线与下行曲线所反映的粘滞性存在一定差异,两步剪切应力随剪切速率变化的拟合曲线围成一定面积,面积大小代表凝胶体系等温相变的能量大小。滞后环的存在说明 30wt%过氧化氢凝胶具有一定的触变性。至于不同配方凝胶之间存在的差异,有待于进一步的研究。

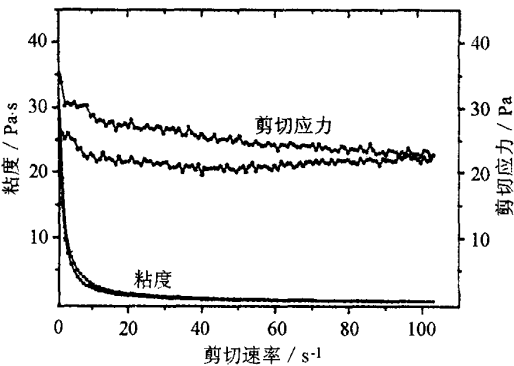


图 1 过氧化氢凝胶的触变性能曲线
Fig.1 The thixotropic capability curve of hydrogen peroxide

2.6 小结
二氧化硅颗粒 A 可以将 30wt%的过氧化氢凝胶化,凝胶体系固体组份约为 4.8wt%,所形成的凝胶具有一定的温度-剪切双重敏感性,但在常温下凝胶表现出不稳定性,过氧化氢分解导致凝胶的破坏,需置于零摄氏度下存放,其他添加剂的存在均抑制或破坏凝胶体系。

3 90wt%的过氧化氢凝胶化

为了研制高浓度过氧化氢凝胶体系,在允许的安全范围内,基质从 30wt%的过氧化氢更换为 90wt%的过氧化氢,考虑到凝胶在泵送点火时二氧化硅容易出现堵塞现象,实验使用的凝胶剂扩展到小分子量有机化合物(胆固醇类衍生物),与颗粒凝胶剂二氧化硅作了相应对比,选用氟化物为体系稳定剂,碳化硼为提高凝胶热值的添加剂。

3.1 凝胶剂的选择
根据小分子量有机凝胶剂对有机溶剂凝胶行为的理论与实验基础,若合成合适的小分子量有机化合物有可能实现过氧化氢溶液的凝胶化。实验初步对大分子科学实验室已经合成出来的一系列小分子量有机凝胶剂进行了试管实验。同时对微纳米二氧化硅的凝胶行为进行了考察,结果如表 4 与表 5 所示。

表 4 小分子量有机凝胶剂对 90wt%过氧化氢的凝胶行为的影响

Tab.4 The influence of small molecular weight organic gel agent on 90wt% hydrogen peroxide gelling capability

凝胶剂	基 质	添加剂	实验结果
甘氨酸胆固醇酯盐酸盐	90wt% 过氧化氢	乙酸, 乙二醇	添加剂加入前后均 不形成凝胶, 均有起 泡现象 (乙二醇只增 加相溶性)
胆固醇			
茴醌-2 甲酰苯丙氨酸胆固醇酯			
茴醌-2 甲酰丙氨酸胆固醇酯			
茴醌-2 甲酯-D-苯丙氨酸胆固醇酯			
D-丙氨酸胆固醇酯盐酸盐			
D-苯丙氨酸胆固醇酯盐酸盐			
茴醌-2 甲酰-D 苯丙氨酸胆固醇酯			
茴醌-L-苯丙氨酸胆固醇酯			

表 5 微纳米二氧化硅对过氧化氢凝胶行为的影响

Tab.5 The influence of micron and nano meter silicon dioxide on hydrogen peroxide gelling capability

凝胶剂	基 质	添加剂	实验结果
二氧化硅纳米粉(上海)	90wt%过氧化氢	无添加剂	能形成凝胶
二氧化硅 A 与 B			A 不能形成凝胶, B 能形成凝胶
二氧化硅纳米粉(山西)			不能形成凝胶
二氧化硅微米粉			不能形成凝胶

注：上海产二氧化硅纳米粉与山西产二氧化硅纳米粉表面处理有所不同。

实验表明除了二氧化硅纳米粉（上海）与二氧化硅 A 与 B 外，小分子量有机化合物胆固醇类衍生物不能使过氧化氢水溶液凝胶化。

3.2 添加剂的选择

本研究分别选择相应的添加剂以提高过氧化氢凝胶的稳定性与燃烧热值。

稳定剂选取的主要原则为：不增加影响燃烧值的固体含量；不能加快过氧化氢的分解；适当降低二氧化硅的含量。因而实验初步选取氢氟酸

作为凝胶的稳定剂。

选取凝胶燃烧热值添加剂的主要原则：添加剂不与过氧化氢在常温下反应；不能加快过氧化氢分解；不能破坏凝胶的稳定性。实验选取碳化硼作为凝胶体系的热值添加剂。具体结果见表 6。实验在考察添加剂对凝胶体系的影响时，发现表面活性剂的介入对体系的稳定性有一定的影响，实验所用的表面活性剂划分为两类：HLB（亲水亲油平衡）值在 5~7 左右，部分实验结果见表 7。

表 6 添加剂对 90wt%过氧化氢凝胶的影响

Tab.6 The influence of additives on 90 wt% hydrogen peroxide gel

凝胶剂	基 质	添加剂	实验结果
二氧化硅纳米粉(上海)	90wt%过氧化氢	空白	含有碳化硼的凝胶触变时间延长，凝胶剂用量减少，碳化硼颗粒大小影响体系的稳定性
		碳化硼	
		氢氟酸	适量的氢氟酸可以减少凝胶剂的用量，提高凝胶的稳定性，但是降低凝胶的触变性
		氟化钠	适量的氟化钠可以减少凝胶剂的用量，但是降低了凝胶的稳定性与触变性
		氢氟酸-氟化钠	适量的氢氟酸与氟化钠可以减少凝胶剂的用量，凝胶的稳定性比纯氟化钠的要稳定
		氢氟酸-硅酸钠	过氧化氢的稳定剂硅酸钠的加入抑制凝胶体系的形成，增加凝胶剂用量，凝胶稳定性差
		氢氟酸-氟化钠-磷酸	磷酸的介入加快过氧化氢的分解

表 7 表面活性剂对过氧化氢凝胶的影响（凝胶剂为上海产二氧化硅纳米粉）

Tab.7 The influence of surface activated agent on hydrogen peroxide gel

凝胶剂	基 质	添加剂	实验结果
二氧化硅	90wt%过氧化氢	HLB 小于 5	对凝胶形成有一定的稳定作用
二氧化硅	90wt%过氧化氢	HLB 大于 7	起泡现象严重

如 Span-80 的加入具有一定的稳定效果,但是增加了凝胶体系的无效物质的含量,这对凝胶体系的应用是不利的。为了避免无效物质的引入,实验在考察添加剂时发现氢氟酸的引入可以增加

凝胶的稳定性,只是降低了凝胶的触变性。实验进一步研究了氢氟酸对凝胶体系的影响,具体实验结果见表 8。

表 8 氢氟酸用量对凝胶体系的影响

Tab.8 The influence of hydrofluoric acid quantity on hydrogen peroxide gel

凝胶剂	基 质	添加剂量 (氢氟酸)	实验结果	比较结果
二氧化硅 纳米粉 (上海)	90wt% 过氧化氢	5ml	隔夜放置凝胶膨胀 (+++++)	上海产的纳米二氧化硅与气相 二氧化硅相比较,能够使一定量 过氧化氢溶液凝胶化,且用量较 少,在氢氟酸存在下形成的凝胶 较稳定
		4ml	隔夜放置凝胶膨胀 (++++)	
		3ml	隔夜放置凝胶膨胀 (+++)	
二氧化硅 (气相)		4ml	隔夜放置凝胶膨胀 (+++++)	
		3ml	隔夜放置凝胶膨胀 (+++++)	

注: 符号“+”指代凝胶膨胀程度。

3.3 小结

二氧化硅纳米粉(上海)与气相二氧化硅可以将 90wt% 的过氧化氢水溶液凝胶化,实验初步得出的配方为:

实例一

过氧化氢 (90wt%) 95.24wt%
凝胶剂 4.76wt%

实例二

氢氟酸 0.001wt%
过氧化氢 (90wt%) 96.619wt%
凝胶剂 3.38wt%

实例三

碳化硼 13.9wt%
凝胶剂 2.78wt%
过氧化氢 (90wt%) 83.32wt%

4 结论

(1) 气相二氧化硅与上海产的二氧化硅纳米

粉可以将 30wt%与 90wt%过氧化氢溶液凝胶化,其它微纳米二氧化硅及表面亲酯性修饰的二氧化硅不具有凝胶行为,说明凝胶剂表面特性及其粒度大小对其凝胶行为有较大影响。

(2) 30wt%的过氧化氢凝胶(不含有任何添加剂)具有温度-剪切双重敏感性。

(3) 氢氟酸与部分表面活性剂可以提高凝胶的热稳定性,降低凝胶剂的用量,但是效果不十分明显。

(4) 碳化硼可以作为凝胶的含能物质,但是容易发生膨胀现象。

参考文献:

[1] Haeseler D, et al. Non-toxic propellants for future advanced launcher propulsion system [R]. AIAA2000-3687.

(编辑: 陈红霞)