

JNJ-A 型胶凝剂合成碱化工艺研究

鲍世国, 黄继庆, 程永喜

(北京航天试验技术研究所, 北京 100074)

摘 要: 为优化 JNJ-A 型胶凝剂的制备工艺, 保证胶体推进剂的产品质量, 采用正交试验研究了 JNJ-A 型胶凝剂合成碱化工艺参数对产品性能的影响。依据粘度、透光度等性能指标筛选出较佳胶凝剂制备碱化工艺条件为: 碱液浓度 22%, 碱液用量 35 wt_{原料}%, 稀释剂用量为原料质量的 26 倍, 碱化温度 1 ℃, 碱化时间 70 min, 得到了粘度值 32 000 mPa·s, 透光度 74% 的合格 JNJ-A 型胶凝剂产品, 确定了各个碱化工艺参数对胶凝剂性能影响的先后顺序为: 碱化时间>碱液浓度>碱液用量>稀释剂用量>碱化温度。

关键词: 胶凝剂; 胶体推进剂; 碱化工艺

中图分类号: V513-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2013) 04-0067-07

Research on alkalization process for JNJ-A gellant synthesization

BAO Shi-guo, HUANG Ji-qing, CHENG Yong-xi

(Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: In order to optimize the synthesis process of JNJ-A gellant and ensure the quality of final gelled propellant, orthogonal design was employed to investigate the influences of alkalization process on the performance of JNJ-A gellant. The optimal alkalization process was confirmed via comparing the viscosity and transparence, and the regular products which had the viscosity of 32 000 mPa·s and the transparence of 74% were achieved under the alkali concentration of 22%, the alkali quantity of 35% to the materials, the solvent quantity of 26 times to the materials, the alkalization temperature of 1 ℃ and the alkalization time of 70 min. The sequence of the influence of the alkalization process parameters on the gellant properties was determined. It is alkalization time>alkali concentration>quantity of alkali>quantity of solvent>alkalization temperature.

Keywords: gellant; gelled propellant; alkalization process

收稿日期: 2012-12-17; 修回日期: 2013-04-07

基金项目: 中国航天科技集团公司支撑项目 (2011JY06)

作者简介: 鲍世国 (1982—), 男, 博士, 高级工程师, 研究领域为液体推进剂

0 引言

胶体推进剂是在液体推进剂中均匀溶入固体颗粒,再通过胶凝剂和助剂作用而生成的静态“有形”,在一定的剪切应力作用下能恢复液态,并与原推进剂有相近物理性质的混合物^[1]。

胶体推进剂兼具固体推进剂和液体推进剂的优点,可以像固体推进剂一样贮存和运输,受剪切作用后像液体推进剂一样流动^[2-3]。与液体推进剂相比,胶体推进剂具有易于贮存运输和维护性能良好的特点。与固体推进剂相比,胶体推进剂具有能够多次点火、易于调节推力的特点,而且发烟量少,有利于突防和反突防。

胶凝剂是使液体推进剂形成凝胶的关键组分,其性能的优劣不仅直接影响胶体推进剂的粘度和透光度,而且影响其贮存稳定性和使用安全性。JNJ-A 型胶凝剂通常采用碱化-醚化工艺制备。碱化工艺是其合成的基础,原料碱化的好坏直接影响后续的醚化反应,最终影响胶凝剂的性能^[4-5]。因此,开展 JNJ-A 型胶凝剂碱化工艺的优化研究,寻找较佳碱化工艺条件成为该胶凝剂制备中的关键问题之一,也是保证某胶体推进剂在实际应用中质量稳定性的首要问题。

本文采用正交试验,以原料 A 进行 JNJ-A 型胶凝剂合成碱化工艺条件的研究。通过调整合成过程中的碱液浓度、碱液用量、稀释剂用量、碱化温度和碱化时间,考察碱化工艺条件对合成原料的溶胀、碱化过程及胶凝剂产品性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验仪器

不锈钢高压反应釜,容积 1.5 L,设计压力 1 MPa;粉碎机;布氏粘度计;电子天平,精度 0.001 g;离心机,转速 0~3 000 r/min;恒温干燥箱;高速分散机。

1.2 实验试剂

合成原料 A;稀释剂,分析纯;醚化剂,分析纯;氢氧化钠,分析纯;去离子水;丙酮,分

析纯。

1.3 JNJ-A 型胶凝剂的合成

合成原料使用前应在 60~70 ℃条件下干燥 2~3 h,经粉碎机粉碎,筛分后,置于干燥器中备用。称取一定量稀释剂和合成原料加入高压反应釜中,密封反应釜,打开循环冷却水,将温度设定为规定温度。打开搅拌器,调节转速为 350 r/min。待体系稳定后,对反应釜进行抽真空,然后充氮气,反复多次。向反应釜中加入碱液,碱化规定时间。结束后向反应釜中加入醚化剂,在一定温度下按规定时间醚化后降至常温出料。粗产品经洗涤、干燥、粉碎及筛分后制得胶凝剂。

1.4 评价指标的确定

根据正交试验原理,应选取目标样品的 1~2 个关键指标作为评价标准,以便进行工艺条件优化。胶体推进剂的粘度是决定其能否正常使用的关键参数,而胶凝剂是影响推进剂粘度的主要添加物,因此,以在胶体推进剂中的应用为前提的胶凝剂制备工艺研究,胶凝剂水溶液的粘度应为首选评价指标。另外,根据胶凝剂的合成工艺,水溶液的透光度与胶凝剂的品质直接相关,性能较好的胶凝剂一般具有较好的水溶性,透光度较高。在以粘度和透光度为指标进行工艺筛选后,对最终样品水溶液进行流变性能测试,以确定其能否达到胶体推进剂的使用要求。

1.5 产物分析

1.5.1 粘度测试

采用 RV DV-II 型 Brookfield 粘度计测量 JNJ-A 型胶凝剂水溶液粘度。测试温度:20±0.2 ℃;转子型号:2 号转子;转速:0.6 r/min;胶凝剂水溶液的浓度为 1.5%。

按下式计算配制 400 g 溶液所需样品的质量:

$$M = \frac{m_a}{1 - m_b} \quad (1)$$

式中: M 为样品质量, g; m_a 为干样品质量, g; m_b 为实际样品中的水分百分含量。

将样品置于锥形瓶中,加入去离子水至溶液质量达到 400 g,所用去离子水的质量按如下公

式计算:

$$M_H=400-M \tag{2}$$

式中: M_H 为去离子水的质量, g; M 为样品质量, g。

用高速分散机将样品均匀分散在水中形成清澈透明溶液, 分散时间约 20 min。分散后的溶液需用离心机消泡, 转速 2 000 r/min。

将待测溶液倒入布氏粘度计的样品杯中, 通循环冷却水使体系恒温在 20 ℃, 30 min 后开始测量体系粘度。

1.5.2 透光度测试

采用全能型稳定性分析仪 (TURBISCAN LAB) 测试样品水溶液的透光度。按照粘度测试中的制样方法制备 100 g 水溶液, 经消泡后置于样品瓶中, 待温度恒定至室温后测量样品水溶液透光度。

1.5.3 流变性能测试

采用 RH7 型立式毛细管流变仪测量胶凝剂水溶液的流变特性, 测试温度为 20 ℃。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验分析

2.1.1 碱液浓度的影响

碱液浓度对胶凝剂产品品质的影响如图 1 所示。试验条件为: 碱化温度 10 ℃; 碱化时间 1 h; 碱液用量为 40 wt 原料%; 醚化剂与原料用量比为 1.3 : 1; 醚化温度 55 ℃; 醚化时间 2.5 h; 稀释剂与原料用量比为 20 : 1。

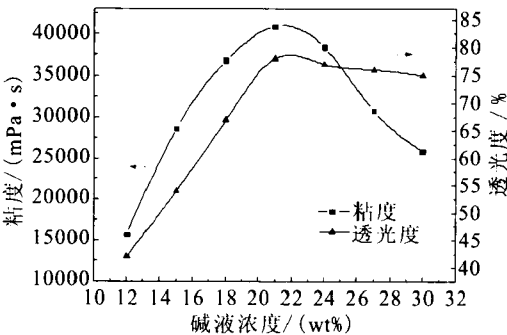


图 1 碱液浓度对胶凝剂性能的影响
Fig. 1 Effect of alkali concentration on performance of gellant

从图 1 可以看出, 随着碱液浓度增加, 胶凝剂水溶液的粘度先出现一最大值, 随后逐渐减小, 而透光度则先逐渐增大, 当浓度超过 21% 后基本趋于稳定。上述结果表明, 碱液浓度对胶凝剂的合成有较大影响, 初步确定最佳碱液浓度区间为 19~25 wt%。

2.1.2 碱液用量的影响

碱液用量对胶凝剂产品品质的影响如图 2 所示。试验条件为: 碱液浓度 23 wt%; 碱化温度 10 ℃; 碱化时间 1 h; 醚化剂与原料用量比为 1.3 : 1, 醚化温度 55 ℃, 醚化时间 2.5 h; 稀释剂与原料用量比为 20 : 1。

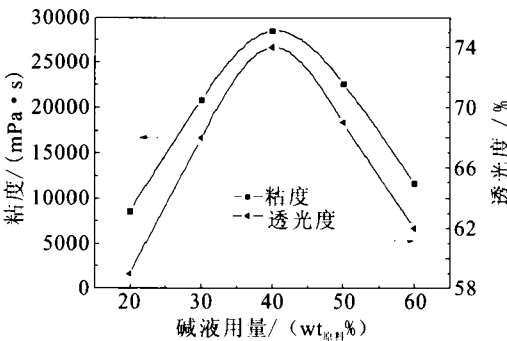


图 2 碱液用量对胶凝剂性能的影响
Fig. 2 Effect of alkali quantity on performance of gellant

从图 2 可知随着碱液用量逐渐增加, 胶凝剂的粘度和透光度均先增加后减小。可见, 碱液用量对胶凝剂的合成有较大影响。试验初步确定碱量与原料量的最佳比例区间为 30%~50%。

2.1.3 碱化温度的影响

碱化温度对胶凝剂性能的影响如图 3 所示。试验条件为: 碱液浓度 23 wt%; 碱化时间 1 h; 碱液用量为 40 wt 原料%; 醚化剂与原料用量比为 1.3 : 1; 醚化温度 55 ℃; 醚化时间 2.5 h; 稀释剂与原料用量比为 20 : 1。

如图 3 所示, 碱化温度在 0~10 ℃ 之间时, 胶凝剂的粘度和透光度变化不大, 而当温度继续升高后, 胶凝剂的粘度和透光度均呈逐渐下降的趋势。因此, 碱化温度为影响胶凝剂性能的关键参数, 初步确定碱化工艺中的最佳温度范围为 0~10 ℃。

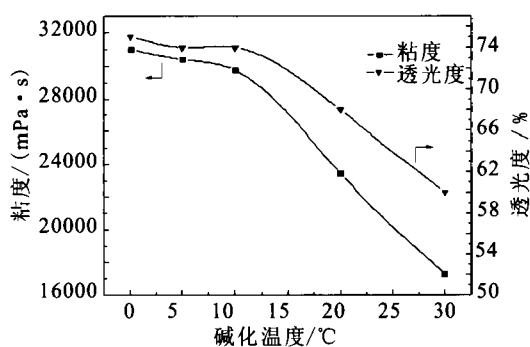


图3 碱化温度对胶凝剂产品性能的影响

Fig. 3 Effect of alkalization temperature on performance of gellant

2.1.4 碱化时间的影响

碱化时间对胶凝剂性能的影响如图4所示。试验条件为：碱液浓度 23 wt%；碱液用量为 40 wt_{原料}%；碱化温度 10 °C；醚化剂与原料用量比为 1.3 : 1；醚化温度 55 °C；醚化时间 2.5 h；稀释剂与原料用量比为 20 : 1。

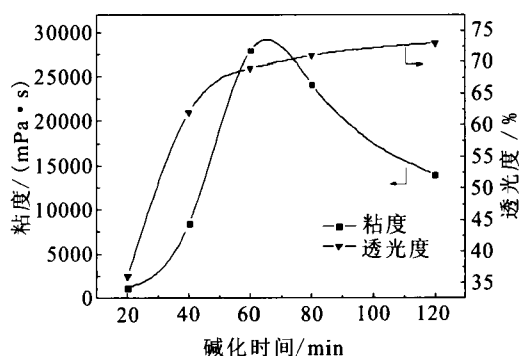


图4 碱化时间对胶凝剂性能的影响

Fig. 4 Effect of alkalization time on performance of gellant

从图4中可看出，随着碱化时间延长，产品粘度出现极大值；透光度则先迅速升高，而后趋于平缓。因此，碱化时间对胶凝剂的合成有较大影响，初步确定最佳碱化时间为 50~80 min。

2.1.5 稀释剂用量的影响

稀释剂用量对胶凝剂性能的影响如图5所示。试验条件为：碱液浓度 23 wt%；碱液用量为 40 wt_{原料}%；碱化温度 10 °C；碱化时间 60 min；醚化剂与原料用量比为 1.3 : 1；醚化温度 55 °C；醚化时间 2.5 h。

从图5中可以看出，当稀释剂用量较少时，产品的水溶性较差，粘度较低。随着用量逐渐增加，产品水溶性逐渐变好，粘度则出现极大值，表明稀释剂用量存在能够使胶凝剂产品性能达到较优的最佳值，初步确定最佳稀释剂用量范围为干基原料质量的 15~30 倍。

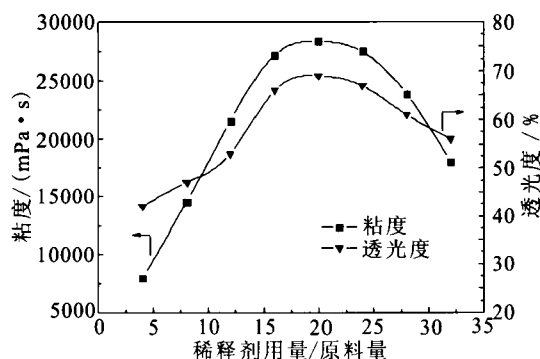


图5 稀释剂用量对胶凝剂性能的影响

Fig. 5 Effect of solvent quantity on performance of gellant

2.2 碱化工艺条件正交试验优化

初步考察单因素条件对胶凝剂碱化工艺影响后，为确定最佳碱化工艺操作条件，在已考察的制备条件范围内，选取关键影响因素进行正交试验^[6-7]，结果如表1所示。

由于粘度在胶凝剂性能评价中更为重要，因此选择粘度作为胶凝剂性能的评价标准，透光度作为评价的辅助条件。

从表1中可以看出，胶凝剂水溶液粘度性能达标的试验条件为 12 号试验、16 号试验和 20 号试验。然而，16 号试验和 20 号试验所得胶凝剂水溶液的透光度较低，12 号试验的胶凝剂水溶液透光度则满足要求。因此，碱液浓度为 22%，碱液用量为 35 wt_{原料}%，稀释剂用量为原料质量的 26 倍，碱化温度为 1 °C，碱化时间为 70 min 时为最佳制备工艺条件，所制备的胶凝剂水溶液粘度达到 32 000 mPa·s，透光度达到 74%，基本满足胶体推进剂对胶凝剂的性能要求。

根据以上正交试验结果，作出各个影响因素的效应曲线图（如图6所示）。

表 1 碱化工艺正交试验优化
Tab. 1 Optimization of alkalization process by orthogonal test

试验 序号	碱液浓度/%	碱液用量 /wt 原料%	稀释剂用量 /原料量	碱化温度/℃	碱化时间 /min	透光度/%	粘度/(mPa·s)
1	18	30	17	1	50	37	11 467
2	18	35	20	3	60	57	18 843
3	18	40	23	5	70	62	28 726
4	18	45	26	7	80	53	23 761
5	18	50	29	10	90	46	18 372
6	20	30	20	5	80	64	27 591
7	20	35	23	7	90	63	28 137
8	20	40	26	10	50	47	19 436
9	20	45	2	1	60	56	25 483
10	20	50	17	3	70	57	23 891
11	22	30	23	10	60	50	27 597
12	22	35	26	1	70	74	32 276
13	22	40	29	3	80	69	29 534
14	22	45	17	5	90	65	293 29
15	22	50	20	7	50	36	18 813
16	24	30	26	3	90	69	30 591
17	24	35	29	5	50	66	22 942
18	24	40	17	7	60	64	26 860
19	24	45	20	10	70	69	26 980
20	24	50	23	1	80	71	31 469
21	26	30	29	7	70	53	21 653
22	26	35	17	10	80	49	23 634
23	26	40	20	1	90	51	24 593
24	26	45	23	3	50	55	20 649
25	26	50	26	5	60	42	12 375
K_{1i}	20 234	23 780	23 023	25 058	18 661	—	—
K_{2i}	24 908	25 166	23 364	24 702	22 232	—	—
K_{3i}	27 510	25 830	27 316	24 193	26 705	—	—
K_{4i}	27 768	25 240	23 688	23 845	27 198	—	—
K_{5i}	20 581	20 984	23 597	23 204	26 204	—	—
R	7 535	4 846	4 279	1 854	8 536	—	—

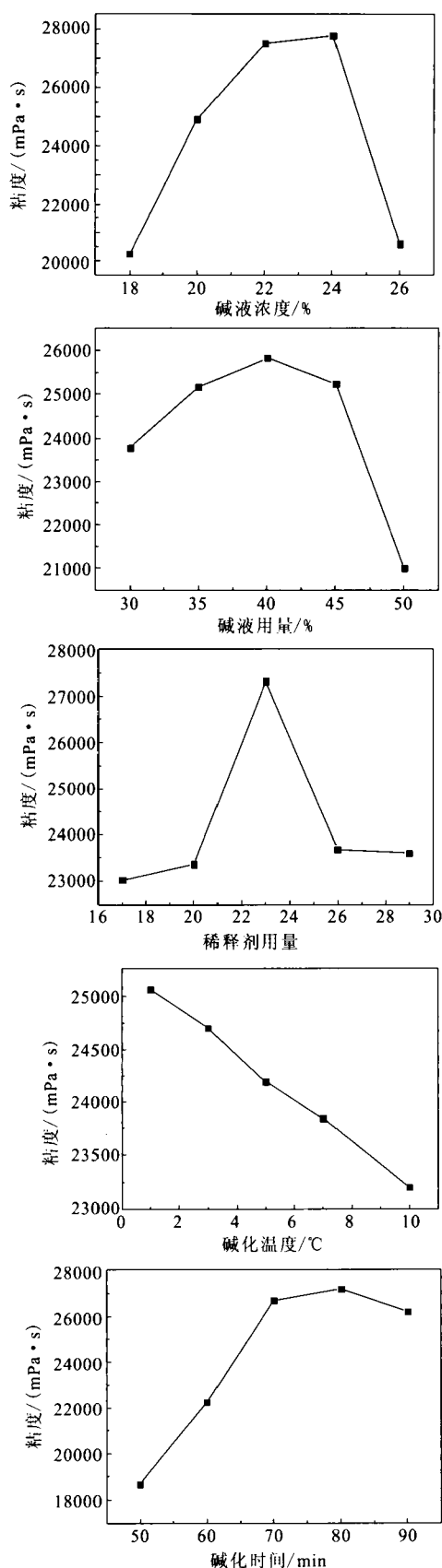


图6 碱化工艺正交试验效应曲线图

Fig. 6 Curve diagram for orthogonal experiment effect of alkalization process

从效应曲线中可以看到, 碱液浓度过高或过低均不利于产品性能的提高。当碱液浓度较低时, 合成原料的溶胀效果较差, 反应活性低, 产品的粘度和透光度均较差; 随着碱液浓度不断提高, 合成原料吸碱量不断增大, 溶胀效果逐渐变好, 活性也不断提高, 因此, 制备的胶凝剂粘度和透光度也不断提高。然而, 当浓度达到 22%~24% 左右后再继续提高碱液浓度, 胶凝剂的粘度反而呈逐渐下降的趋势, 并且, 实验中发现碱液浓度超过 24% 后制备的胶凝剂产品颜色呈现黄色。这是因为高浓度的碱液使合成原料降解严重, 降低了产品聚合度; 同时, 原料分解形成的有色物质附着在产品表面, 使产品变黄。

碱液用量也存在一最佳值, 过大或过小对产品性能均不利。碱化过程中, 合成原料在溶胀时会大量吸碱, 碱量过少, 无法满足原料充分溶胀需求, 导致后续醚化不均匀, 所得产品溶解性差, 粘度低。若碱量过大, 虽然原料溶胀效果好, 但过量的碱在醚化反应阶段会催化醚化剂分解, 使整个醚化过程中副反应占主导地位, 也会导致胶凝剂溶解性差, 粘度低。

稀释剂用量为原料质量的 23 倍左右时, 胶凝剂的性能较佳。其对合成工艺的影响主要表现为影响碱和水在稀释剂中的扩散速率和分布均匀性以及影响合成原料对碱和水的吸收能力。若稀释剂用量过小, 则原料浓度过高, 碱和水不容易在稀释剂中扩散, 限制了合成原料的溶胀; 若稀释剂用量过大, 则体系中碱和水的浓度过低, 也限制了原料的溶胀, 降低了其反应活性。

0~10 °C 碱化温度对胶凝剂合成的影响没有其他因素明显, 低温碱化效果略优于高温。

已有研究表明: 碱与合成原料反应形成碱化合成原料的过程很快^[8], 但仍需要一定的反应时间使碱化更加均匀; 碱化时间较短导致合成原料溶胀不均匀, 使胶凝剂产品溶解性变差, 溶液混浊, 甚至含有大量不溶性颗粒存在; 碱化时间也不能过长, 长时间碱化会造成合成原料的降解, 使胶凝剂产品聚合度下降, 粘度降低; 原料降解会形成着色物质, 使最终的胶凝剂产品呈现黄色。

从各个因素对胶凝剂碱化工艺影响的分析结果中可以看出, 各因素对碱化工艺影响大小的先后顺序为: 碱化时间>碱液浓度>碱液用量>稀释剂用量>碱化温度。碱化时间和碱液浓度对胶凝剂碱化工艺影响最大, 而在一定温度范围内的碱化温度影响最小。适当调节碱化工艺中的碱化时间和碱液浓度均能有效改善产品粘度。

2.3 胶凝剂水溶液流变特性分析

对粘度为 32 000 mPa·s 的胶凝剂水溶液进行了流变特性分析^[9-11], 结果见图 7。该胶凝剂水溶液的流变曲线为非线性曲线, 呈假塑性非牛顿流体的流变特征, 并且流体粘度随剪切速率的增加迅速下降, 因此, 该胶凝剂水溶液为假塑性非牛顿流体。此凝胶体系还具有较好的触变性, 当剪切速率为 60 000 s⁻¹ 时, 其剪切粘度约为 0.01 Pa·s, 接近纯水的粘度值, 能够满足凝胶体系在高剪切条件下恢复原有液体粘度和流动性的要求。

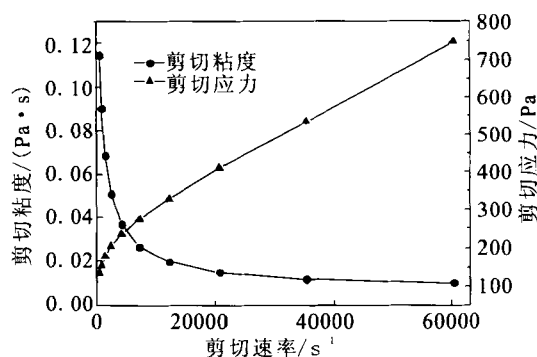


图 7 32 000 mPa·s 胶凝剂水溶液流变特性曲线

Fig. 7 Rheological property curves of 32 000 mPa·s gellant water solution

3 结论

通过正交试验研究了胶凝剂碱化工艺条件对产品性能的影响, 得出如下结论:

1) 采用正交试验优化了胶凝剂合成碱化工艺条件, 得出胶凝剂合成的较佳碱化工艺条件为: 碱液浓度为 22%, 碱液用量为 35 wt 原料%, 稀释剂用量为原料质量的 26 倍, 碱化温度为 1 ℃, 碱化时间为 70 min。

2) 在较优碱化工艺条件下制备出的胶凝剂粘度为 32 000 mPa·s, 透光度为 74%, 基本满足胶体推进剂对胶凝剂粘度和透光度的要求。

3) 制备的胶凝剂水溶液为典型的假塑性非牛顿流体, 有较好的触变性能, 当剪切速率为 60 000 s⁻¹ 时, 其剪切粘度基本接近纯水粘度值。

4) 各因素对碱化工艺影响大小的先后顺序为: 碱化时间>碱液浓度>碱液用量>稀释剂用量>碱化温度。

参考文献:

- [1] 王中, 梁勇, 刘素梅, 等. 美、俄、德凝胶推进剂的发展现状[J]. 飞航导弹, 2010 (2): 76-79.
- [2] 丰松江, 何博, 聂万胜. 液体火箭凝胶推进剂燃烧特性研究进展[J]. 火箭推进, 2009, 35(4): 1-13.
- [3] 闫大庆, 周宏民, 单建胜. 凝胶/膏状推进剂研究发展状况[J]. 火箭推进, 2003, 29(1): 38-46.
- [4] 邵自强. 纤维素醚[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [5] 严瑞宣. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [6] 曹祝林, 陈红军. 基于正交 Marshall 试验设计的技术指标影响因素研究[J]. 中外公路, 2009, 29(4): 195-199.
- [7] 胡传荣, 李云雁. 试验设计与数据处理[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [8] 杨之礼, 苏茂尧, 高洸. 纤维素醚基础与应用 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1990.
- [9] 韩伟, 单世群, 杜宗翌, 等. 红烟硝酸/偏二甲肼凝胶双组元推进剂研制[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(6): 38-41.
- [10] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] 史铁钧, 吴德峰. 高分子流变学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

(编辑: 马 杰)