

文章编号: 1006-9941(2004)03-0138-05

二羟丙基纤维素硝酸酯的合成及性能表征

邵自强¹, 王飞俊¹, 杨斐霏¹, 赵凤起², 谭惠民¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以棉纤维为原料, 合成了一种新型推进剂用含能黏合剂-纤维素醚硝酸酯。首先利用 α -氯甘油醇与 NaOH 反应生成的醚化剂——缩水甘油, 用异丙醇水溶液为溶剂体系, 对纤维素进行碱化、醚化、过滤、中和以及提纯处理, 得到了二羟丙基纤维素醚, 在选定 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 为硝化体系的基础上, 对产品进一步进行硝化, 得到了能量较高、热塑性好的二羟丙基纤维素硝酸酯, 并对其结构、含氮量、安定性及力学性能进行了分析测试, 结果表明产物含氮量可达 13.11%, 安定度达 2.3 左右, 力学性能优于含氮量在 12.2% 的硝化纤维素。

关键词: 高分子材料; 固体推进剂; 二羟丙基纤维素硝酸酯(NDHPC); 含能黏合剂; 性能

中图分类号: O63; V51

文献标识码: A

1 引言

推进剂用高分子黏合剂经历了一个漫长的发展历程, 每次更新换代, 高分子黏合剂都起到关键的作用。最早得到合成和应用的是发射药、推进剂甚至炸药用硝化纤维素(NC), 后来逐渐合成出新的高分子黏合剂, 但大都是惰性黏合剂。为了得到能量高、力学性能优良、综合性能更好的新型推进剂, 人们将含能基团引入惰性高分子黏合剂的大分子上, 但由于这些基团的引入, 极大地降低了黏合剂的黏结性, 使大分子柔顺性变差, 玻璃化温度提高, 推进剂的低温性能变差, 再加上这些黏合剂制备成本高、稳定性差、与其它成分相容性差, 难以实际使用^[1]。为此, 人们将含能黏合剂合成重点放在: 合成能量高、密度大、性能稳定、成本低、玻璃化温度低、与其它成分相容性好的黏合剂, 其中包括化学改性, 如共聚、支化等途径。

以天然纤维素为基的新型含能黏合剂目前在国内外受到重视^[2-4], 不仅是其原料来源广泛, 而且工业化生产有坚实的基础。多羟基纤维素是纤维素的改性物, 因为多羟基醚的支链通常起到一个分子内增塑作

用, 提高了材料的热塑性, 进一步硝化和叠氮, 制备新型高能热塑性黏合剂。该类型的黏合剂在双基推进剂和改性双基推进剂上可以部分或全部替代 NC, 使推进剂的能量性能、力学性能有较大幅度的改善。并可广泛应用于发射药、炸药和复合推进剂。

本文主要介绍了二羟丙基纤维素硝酸酯(NDHPC)的合成与性能分析表征。

2 实验部分

2.1 实验试剂与设备

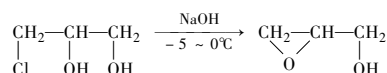
α -氯甘油醇, 发烟 HNO_3 , NaOH, 丙酮、乙醇、二氯甲烷等有机溶剂, 均为分析纯。

棉纤维已脱脂, 其 α 纤维素含量达 97%, 由西安惠安精制棉有限责任公司提供, 经粉碎细度到 100 目; 硝化酸和安定处理液均为自制。

所用设备包括带恒温水浴、搅拌及测温的自行设计的特制硝化反应器, LR-01 热老化箱等。

2.2 NDHPC 的合成

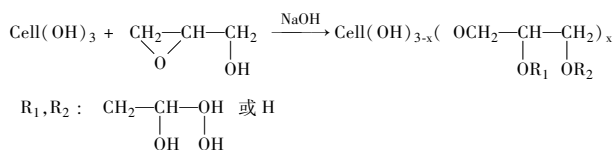
NDHPC 的合成, 是将一定量的精制棉, 在 30% ~ 40% 的 NaOH 溶液中进行碱化, 得到碱纤维素, 然后在碱性条件下利用 α -氯甘油醇对碱纤维素进行醚化, 得到不同取代度的二羟丙基纤维素醚(DHPC)。DHPC 合成反应式:



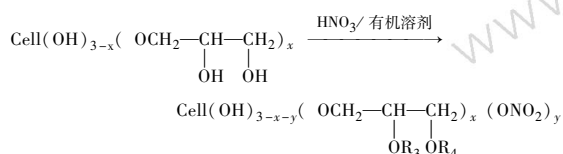
收稿日期: 2004-01-08; 修回日期: 2004-02-25

基金项目: 总装备部预研基金项目(41328030504)

作者简介: 邵自强(1965-), 男, 博士, 教授, 从事固体推进剂配方、材料及天然高分子材料功能化研究。e-mail: shaoziqiang@263.net



研究采用不同质量比(20 : 80 ~ 70 : 30)的 $\text{HNO}_3/\text{CHCl}_3$ 体系作为硝化剂,研究其比例对产物含氮量的影响,确定具有最佳硝化能力体系配比。以一级取代产物的硝化为例,其硝化反应可以用下列反应式表示:



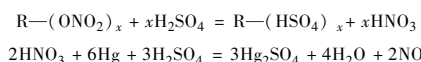
$R_3, R_4: \text{NO}_2$ 或 H

2.3 胶片制备

称取一定量所合成的含能黏合剂原料放入锥形瓶,加入规定量的增塑剂,再添加有机复合溶剂乙醇/丙酮(1 : 10),充分混合搅拌溶解后倒入模具,在室温下蒸发溶剂,得到透明胶片,再将其切成哑铃型,用于静态力学性能测试。

2.4 分析表征

氮量测试:所合成的试样含氮量测试均按照五管氮量计法准确测量^[5]。即通常的 lunge 法,其实质是使试样溶解在浓硫酸溶液后,分离出来的硝酸与金属汞进行还原反应,测量分离出来的氧化氮体积。试样溶解于 97% 硫酸中生成硫酸纤维素并分离出硝酸。用通式 $\text{R}-(\text{ONO}_2)_x$ 代表 NDHPC, 其反应按下式进行:



红外分析:使用 Bruker EQUINOX55 型红外仪(德国)在波数范围 $4000 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ 内对纤维素基含能黏合剂薄膜样品进行测试。

DSC 和 TG:采用 TA 公司(美国)Q600SDT 型 DSC/TG 联用仪上进行测试,在氮气氛围保护下以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度从室温升高到 $330 \text{ }^\circ\text{C}$,流速是 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

力学性能测试:纤维素膜的拉伸强度和断裂伸长量使用电子万能试验机(WD4005,中国科学院长春精密仪器研究所)进行测定,按照 ISO62391986,拉伸速度为 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

对多羟基纤维素醚进行硝化是本研究的关键技术

之一。研究表明,与原始纤维素相比,羟基丁烯纤维素是一种亲水性材料,它在普通的混酸工作介质中难以进行硝化。一系列实验结果表明:采用工厂通常生产 NC 用的混酸($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$)会导致形成表面硝化凝胶层,它阻止了内层材料进一步硝化。即在硝化时十分明显形成厚度为 $35 \text{ } \mu\text{m}$ 薄层,阻止了内层材料进一步硝化,使产物硝化不充分,有明显的白点和丙酮不溶物。在这种情况下,硝化薄膜在安定清洗时会导致分层,使原始亲水材料层内部暴露于没有反应的酸。采用惰性稀释剂——二氯甲烷和浓 HNO_3 混合硝化剂使其进行充分硝化。

不同摩尔取代度(MS)的 DHPC 硝化是在 250 cm^3 干燥的自制反应容器中进行的,加入适量的硝酸(其密度不低于 $1.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和二氯甲烷,为了将硝酸有效结合在硝化混合体系中,可以在其中添加 0.3% 的尿素。不同 $m_{\text{HNO}_3}/m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ 比例的硝化试剂对其硝化,硝化反应结束后,倒掉二氯甲烷,用二氯甲烷重复洗涤两次,用乙醇洗涤一次,再用特定浓度的氨水溶液浸泡 30 min,最后用蒸馏水洗涤多次以完成中和(用甲基红分析)和安定处理过程。

图 1 是不同比例的 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 体系对 DHPC 进行硝化的结果,可以看出,对于摩尔取代度为 1 的 DHPC,当硝化体系 $m_{\text{HNO}_3}/m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 1$ 时得到含氮量在 13.11% 的产物,在 $0 < m_{\text{HNO}_3}/m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} < 1$ 范围,硝酸浓度较低,使得 DHPC 上的羟基被硝酸酯基取代少;随着 $m_{\text{HNO}_3}/m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ 达到 1,有机溶剂对 DHPC 的溶解和分散能力较大,但同时硝化剂中的硝酸还保持与 DHPC 上的羟基一定程度的接触;但当 $m_{\text{HNO}_3}/m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} > 1$,硝酸的浓度尽管增大,但 DHPC 在有机溶剂中的分散又不充分,被硝化的机会反而下降。

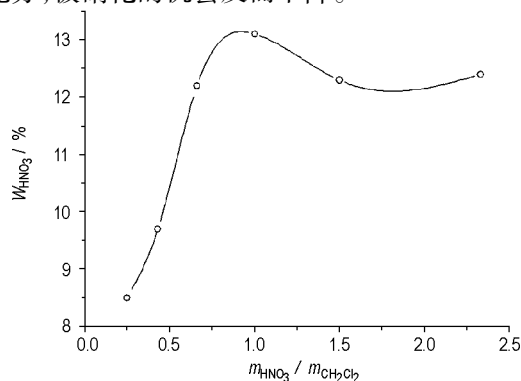


图 1 硝化体系对比对产物含氮量的影响($MS_{\text{DHPC}} = 1$)

Fig. 1 The effect of concentration of nitrating agent on the nitrogen content of nitrating products($MS_{\text{DHPC}} = 1$)

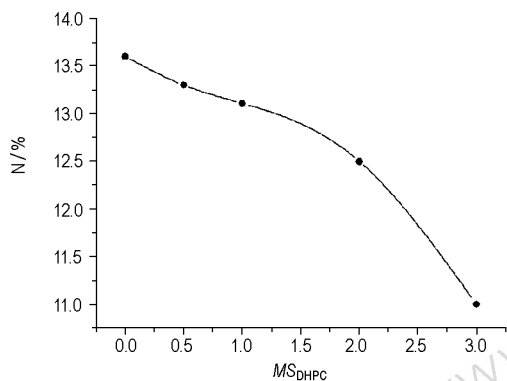


图2 摩尔取代度与含氮量之间的关系曲线($m_{\text{HNO}_3}/m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 1$)

Fig. 2 The MS of DHPC on the nitrogen content of nitrating products($m_{\text{HNO}_3}/m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 1$)

图2是在 $m_{\text{HNO}_3}/m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 1$ 情况下,不同摩尔取代度 DHPC 被硝化后含氮量的变化,可见,随着取代度的增大,其产物的含氮量逐渐降低,其原因是摩尔取代度的增大,使得 DHPC 的分子量增大,其大分子上的羟基含量却有一定程度的降低,导致产物的硝酸酯基难以提高。当摩尔取代度达到 3 以上,所合成的 NDHPC 的含氮量就低于 3[#]弱棉,对得到高能发射药、推进剂意义不大。本文性能表征选择摩尔取代度为 1 时,硝化产物含氮量在 13.11% 为研究对象。

图3是 NDHPC 与 DHPC 红外光谱图,谱线 1 可以看出,NDHPC 与普通的硝化棉谱图相似。与 DHPC 相比,3 437 cm^{-1} 为硝化纤维素剩余羟基的伸缩振动吸收频率,1 649 cm^{-1} 强而宽的吸收为 $-\text{ONO}_2$ 不对称伸缩振动吸收频率,而硝酸酯基的对称伸缩振动频率为 1 280 cm^{-1} ,1 078 cm^{-1} 为纤维素主链上 C—O—C 的反对称伸缩振动频率,845 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动吸收峰。所有这些都是与 NC 相似的特征吸收。在 1 649 cm^{-1} 、1 280 cm^{-1} 及 845 cm^{-1} 都有所增强,都是因为支链上的羟基被硝化的缘故,同时纤维素的支链也是 C—O 吸收变宽,C—H 在 2 920 cm^{-1} 处的强度增加。由于缩水甘油引入到纤维素大分子链上的羟基,起到了内增塑的效果,使反应活性增加,热塑性得到提高,低温延伸率可以有很大的增加,也大副改变了产物加工性能。

NDHPC 的 DSC 和 TG 测试结果见图 4。从结果可见,其热分解和热失重与硝化棉极其相似。

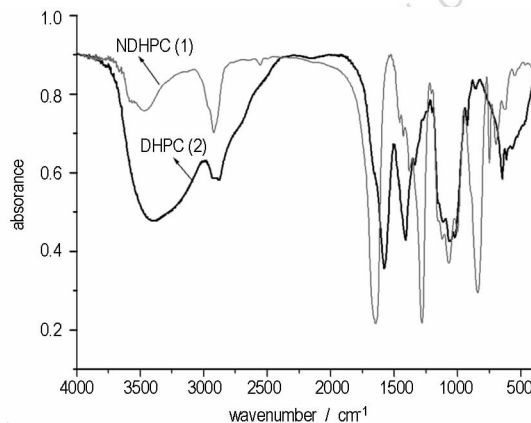


图3 NDHPC 及 DHPC 的红外谱图

Fig. 3 The FTIR spectra of NDHPC and DHPC

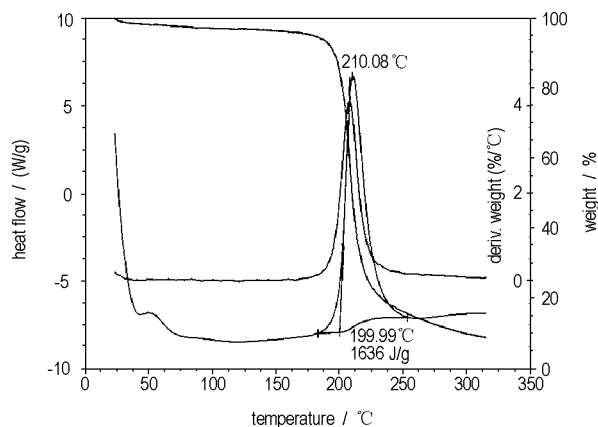


图4 NDHPC 的 DSC 和 TG 图

Fig. 4 The DSC and TG curves of NDHPC

安定性是衡量新型高能黏合剂性能的一个主要指标,研究采用贝克曼-荣克法测试,NDHPC 的溶解速度和状态定性分析是在丙酮中进行,结果见表 1。

从表 1 可见含氮量在 12.78% ~ 13.0% 的 NDHPC 安定性是与 C 级 NC (氮量 12.10% ~ 12.20%) 相当,说明纤维素基含能黏合剂具有较好安定性。

增塑后力学性能对比实验是将 NDHPC (含氮量 13.11%) 与双基推进剂中的皮罗棉 (含氮量 12.2%), 进行药样力学性能测试,主要采用浇铸膜法制成药样,经过规定药样模具加工后进行电子拉伸试验。采用不同含量的邻苯二甲酸二丁酯 (BDP) 或硝化甘油 (NG) 作为增塑剂对含能黏合剂的样品进行增塑,得到透明的软胶片,对比二者力学性能。结果见表 2。

表1 NDHPC与NC安定性和溶解性能对比
Table 1 The results of stability and solubility of NDHPC and NC(C#)

No.	MS	nitrogen content/%	The degree of stability/NO, ml · g ⁻¹	solubility in acetone	
NDHPC	1 [#]	0.54	12.91	2.33	rapid dissolving process/vitreous state
	2 [#]	0.69	12.78	2.27	rapid dissolving process/vitreous state
	3 [#]	1.12	13.11	2.43	rapid dissolving process/vitreous state
	4 [#]	1.69	12.78	2.32	rapid dissolving process/vitreous state
NC	C [#]	0.00	12.16	2.30	rapid dissolving process/vitreous state

表2 NDHPC与NC通过BDP、NG增塑后膜片力学性能对比
Table 2 The mechanical properties of the film of NDHPC and NC plasticized with BDP or NG

sample	nitrogen content/%	sample/plasticizer	σ_m /MPa	σ_b /MPa	σ_y /MPa	ε_b /%
C [#] NC(GJB-3204)	12.20%	2/1(m_{NC}/m_{DBP})	127.234	94.153	58.528	6.721
			111.966	109.421	55.983	5.556
			100.770	90.503	56.032	6.017
			113.323	98.026	56.848	6.098
NDHPC-2 [#]	13.11%	2/1(m_{NDHPC}/m_{DBP})	134.868	129.779	72.523	24.333
			139.958	138.687	90.336	22.673
			141.230	80.158	61.072	28.612
			138.685	116.208	74.644	25.206
			150.241	116.72	68.431	23.012
			142.470	111.762	70.432	22.004
		2/0.7/0.3 ($m_{NDHPC}/m_{NC}/m_{DBP}$)	151.231	121.098	61.221	26.771
			147.982	116.494	64.221	22.928

结果表明:新型含能热塑性黏合剂NDHPC与低分子增塑剂的相容性优于NC,体系在丙酮中溶解完全,所成的膜具有更高的透明性、尤其是其断裂伸长率 ε_b 明显比纯NC膜大。内增塑使原刚性较强的纤维素大分子柔性提高,再硝化后分子的柔性仍然很好,其室温下的断裂伸长率是NC的3~4倍,这有利于在配方设计中可以增大高能固体成分的加入量,从而提高推进剂整体性能。

另外从最大应力、断裂强度和屈服强度数据看,含氮量为13.11%的硝化多羟基纤维素醚膜的力学强度比NC(氮量12.20%)的膜材料要高,其原因可能是内增塑后的硝化多羟基纤维素醚在溶剂中的溶解能力有所提高,使得增塑剂与大分子之间很好相容,减少了分子内、分子间氢键,使大分子链得到有效伸展,从而提高了材料的整体力学性能。这对得到新一代高能、力学性能优良的固体推进剂极其重要。

参考文献:

- [1] 张端庆. 火药用原材料性能与制备[M]. 北京:北京理工大学出版社,1995.
ZHANG Duan-qing. Properties and preparations of raw materials for powder [M]. Beijing: Press of Beijing Institute of Technology, 1995.
- [2] Mckelvey J B, Webre B G, Klein E. Reaction of epoxides with cotton cellulose in the presence of sodium hydroxide [J]. *Textile Research J.*, 1959, 29(11): 918-925.
- [3] Gilbert. United States Patent 4849514 [P]. Process for making azidodeoxycellulose, July 18, 1989.
- [4] 邵自强,王飞俊,徐坤,等. 三羟丁基纤维素醚的制备方法及其合成[P]. CN1439652A.
SHAO Zi-qiang, WANG Fei-jun, XU Kun, et al. The method of preparation of three-hydroxyl butane cellulose ether [P]. CN1439652A.
- [5] 邵自强. 硝化纤维素生产工艺及设备[M]. 北京:北京理工大学出版社,2001.
SHAO Zi-qiang. Technologies and equipment of nitrocellulose production [M]. Beijing: Press of Beijing Institute of Technology, 2001.

The Synthesis and Characterization of Nitric Acid Ester of Dihydroxypropyl Cellulose

SHAO Zi-qiang¹, WANG Fei-jun¹, YANG Fei-fei¹, ZHAO Feng-qi², TAN Hui-min¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Cellulose ether nitrate as novel energetic adhesive for solid propellant was synthesized. Etherifying agent was synthesized by reacting 3-chloro-1,2-propanediol with NaOH. Dihydroxypropyl cellulose was prepared by consecutive alkalification, etherification, filtration, neutralization and purification. Nitrodihydroxypropyl cellulose, which was a new type of high-energetic adhesive for solid propellant, was synthesized with dichloromethane-nitric acid system as the nitrating agent. The products' structure, nitrogen content, degree of stability and mechanical properties was analyzed. The results indicated that the nitrogen content of nitrodihydroxypropyl cellulose could reach 13.11%, the degree of stability could reach 2.3, and the mechanical properties of the products were better than that of NC with nitrogen content 12.2%.

Key words: polymeric material; solid propellant; nitric acid ester of dihydroxypropyl cellulose; energetic adhesive; property

2004 年全国含能材料发展与应用学术研讨会 征文通知(第一轮)

主办单位: 中国工程物理研究院、中国兵工学会、北京理工大学

承办单位: 中国工程物理研究院化工材料研究所

征文主题:

(1) 含能材料的制备、性能与应用技术;含能化合物的分子设计与模拟。(2) 混合(复合)炸药、推进剂、发射药、工业炸药、火工品药剂及火工品技术、烟火剂与烟火技术。(3) 含能材料的细化(纳米化)技术、性能表征与应用。(4) 含能材料理化分析、安定性和相容性评价;无损检测技术。(5) 含能材料热化学和反应动力学及贮存寿命研究。(6) 含能材料的点火与起爆技术、燃烧和爆轰的基本理论、实验及数值模拟技术。(7) 爆炸技术应用研究、武器弹药设计、战斗部及引信设计、威力及毁伤效应评估、控制(定向)爆破技术、实验技术等。(8) 含能材料安全性能研究、相关的防护和环境保护技术。(9) 含能材料的装药、成型及先进加工技术。(10) 含能材料用聚合物、增塑剂及助剂的合成与应用。(11) 与含能材料相关的其它技术。

会议时间、地点: 2004年11月,三亚或厦门(待定)

论文截止时间: 2004年7月20日

中物院化工材料研究所联系人: 高晓敏、何舟、曾俊玮

联系电话: (0816)2485376,2484328

通信地址: 四川省绵阳市919信箱310分箱 621900

传真: (0816)2281339

e-mail: info_icm@caep.ac.cn

北京理工大学联系人: 陈朗

联系电话: (010)68912764

通信地址: 北京理工大学机电工程学院 100081

传真: (010)68911849

e-mail: chenlang@bit.edu.cn
