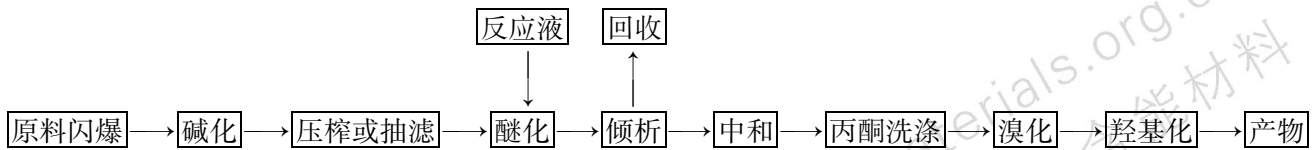


制备过程如下:



2.3 结构表征及性能分析

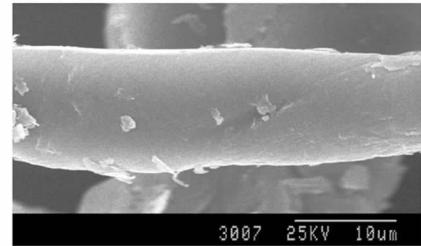
改变闪爆条件,得到系列闪爆改性后的再生棉纤维,对其进行碱化、醚化、溴化和羟基化,并对结构、形态进行分析研究。

3 结果及讨论

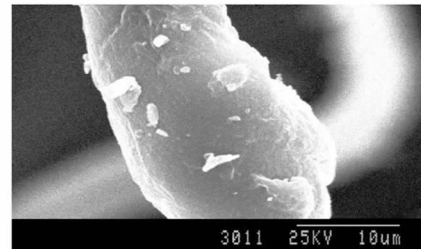
图1是天然棉纤维素高压热蒸汽闪爆处理前后的形态变化。

从SEM图可见:经过3.0 MPa闪爆处理,纤维扭曲成螺旋形,纤维厚度稍微增加,为18.5~17 μm,表面粗糙并有裂纹、裂孔,原纤密度减小,但无原纤化现象;经4.0 MPa闪爆处理,纤维发生扭曲,纤维变宽,为36 μm左右,纤维面粗糙,有裂纹和微孔,纤维密度减小,并无原纤化作用;经4.8 MPa闪爆的纤维表面有许多微孔,裂片剥落,部分纤维即将断裂,有原纤化作用现象。

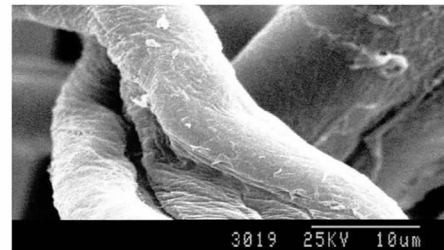
图2是反应产物与闪爆棉纤维素的红外图对比,可见,中间体2、3的吸收峰与纤维素1的吸收峰相比,有了明显的改变。在1050~1100 cm⁻¹吸收峰为醚键的特征吸收峰,从2、3两个产物来看,此处的醚键吸收峰明显增强了,说明产物中有醚键存在;1300~1500 cm⁻¹之间的吸收峰变宽、变得平滑,说明纤维素衍生物超分子结构的无定形化加剧,也说明了纤维素大分子链上接入四元碳支链后,使—CH弯曲、摇摆吸收增强,引起吸收峰的明显增强;红外光谱的对比是判断纤维素改性物亲水性的一个重要手段。对水有亲合性的范围为1646 cm⁻¹的波的吸收证明了这一点,可见,羟基丁烯纤维素具有较高的亲水性;2920 cm⁻¹附近为—CH伸缩振动、—CH₂的不对称伸缩和对称伸缩吸收峰,此处吸收峰的强度明显增强,这是纤维素大分子链上接枝的四元碳支链的贡献;在3380 cm⁻¹附近的—OH伸缩振动和弯曲振动的吸收峰增强,这说明了纤维素大分子上的—OH基团有所增加。从以上特征吸收峰来看,此纤维素接枝聚合物基本符合预想的多羟基纤维素中间体结构特征。



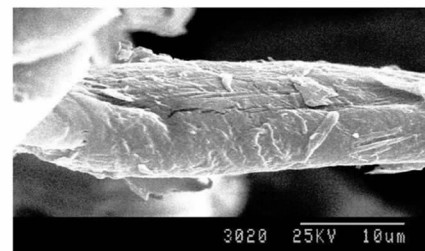
(a)



(b)



(c)



(d)

图1 天然棉纤维素高压热蒸汽闪爆处理前后的形态变化
(a)—原棉, (b)—3.0 MPa压力闪爆处理,
(c)—4.0 MPa压力闪爆处理, (d)—4.8 MPa压力闪爆处理

Fig. 1 SEM microphotographs of original and the steam exploded cotton cellulose samples

(a)—original, (b)—after pretreatment(3.0 MPa),
(c)—after pretreatment(4.0 MPa), (d)—after pretreatment(4.8 MPa)

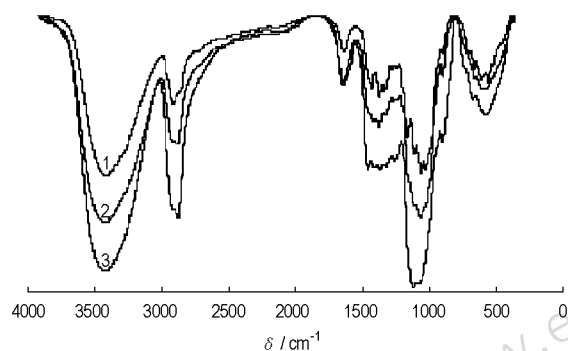


图2 纤维素与羟基丁烯纤维素醚的红外光谱图

1—纤维素, 2,3—不同反应条件下生成羟基丁烯纤维素醚

Fig. 2 FTIR spectra of cellulose and hydroxyl butylenes cellulose ether

1—cellulose, 2,3—hydroxyl butylenes cellulose ether synthesized under different conditions

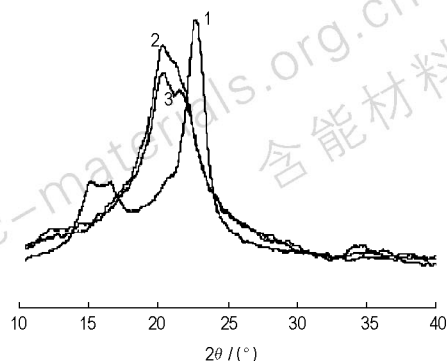


图3 纤维素与羟基丁烯纤维素材料的 X-射线图

1—纤维素, 2,3—不同反应条件下生成的羟基丁烯纤维素

Fig. 3 X-ray diffraction for cellulose and hydroxyl butylenes cellulose

1—cellulose, 2,3—hydroxyl butylenes cellulose synthesized under different conditions

为了说明在纤维素在合成羟基丁烯纤维素过程中的结构改变,用 X-射线衍射进行分析表征(见图3)。研究了原棉经过碱化的纤维素,和压光的片状的羟基丁烯纤维素材料。可以看出,纤维素的碱化过程,实际上完全失去了结晶性。它的基本反射在 $2\theta = 14.8^\circ$, 此时 16.4° 和 22.6° 处的衍射峰消失,在 18° 和 20.4° 下产生新的反射,汇合成一个无定形区光晕。而羟基丁烯纤维素和原始物质反射性的区别是它在小角度方面的差别,在 $2\theta = 12^\circ, 20^\circ, 21.5^\circ$ 处显示出来,其强度依次比碱纤维素的反射强度要低,这进一步证实了引入取代基后,聚合物结构表现较大的无定形性结构特征。

碱性纤维素和 1,2-环氧-3-丁烯反应过程的工艺参数确定: 醚化过程中非均相催化的醚化是在稀释剂介质中进行的,理想的介质是介电常数为 1.84~2.57 有机溶剂。

表 1 是醚化条件对羟基丁烯纤维素取代度的影响结果。其中产物的取代度 (degree of substitution, D_s) 是在有机物介质中测量的,通过分析产物双键与溴的结合量经换算得到。

通过大量的正交试验分析,反应产物的取代度与试剂种类、物料比(摩尔比)、反应温度、搅拌方式、反应时间、添加剂含量和液固比(质量比)有直接的关系,其中试剂种类、物料比、反应温度是影响得率的关键因素。

表 1 醚化条件对羟基丁烯纤维素取代度的影响

Table 1 Effect of etherification conditions on the D_s of hydroxyl butylenes cellulose

solvent	butadiene monoxide/cellulose	additive level / g	reaction time / h	liquid/solid	D_s
solvent I ($\epsilon = 1.8$)	3.6	4.0	5	14.8	0.65
	2.5	1.6	6	14.3	0.32
solvent II ($\epsilon = 1.9$)	3.2	1.8	3.0	15.2	0.57
	2.1	1.0	6.0	14.0	0.52

4 结论

采用闪爆改性的 Novel 纤维素、单环氧丁烯为原料,能够合成新型多羟基纤维素衍生物。红外光谱和 X-射线衍射结果表明,纤维素多羟基衍生物具有较好的亲水性,其结构表现较大的无定形性结构特征。影响产物的取代度的主要因素有物料比、反应温度、搅拌

方式、反应时间、添加剂含量和液固比。

多羟基衍生物亲水性强,对进一步进行硝化得到高能、热塑性良好的硝化产物有负面影响,进一步选择硝化试剂是下一步工作。

参考文献:

- [1] Д. А. Шилова и др. Разработка составов сгорающей гильзы на основе оксиалкиловых эфиров целлюлозы

- [J]. Трудь, 1977, Т. 28, с. 142 – 144.
Shilova D A, et al. The compound design of inflamable cartridge based HEC [J]. *Trug*, 1977, 28: 142 – 144.
- [2] Г. А. Лобашова и др. Нитраты оксиалкильных эфиров целлюлозы как компоненты ТРТ баллистического типа [J]. *СХ и СТ*, 1977, Т. 9, с. 44 – 47.
Lobashova G A. The nitration of HEC and its use in ballistite propellant [J]. *CX and CT*, 1977, 9: 44 – 47.
- [3] Н. Г. Рогов и др. Исследования в области баллистических порохов [J]. Трудь, 1980, Т. 31, с. 77 – 85.
Hogof N G, et al. Study on the ballistite powder [J]. *Trug*, 1980, 31: 77 – 85.
- [4] 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.

Synthesis of Novel Thermoplastic Energetic Bonder Intermediate Based on Novel Cellulose

XU Kun, SHAO Zi-qiang, WANG Fei-jun, WANG Wen-jun, WANG Ji-xun, TAN Hui-min

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The hydroxyl butylenes cellulose, a thermoplastic energetic bonder intermediate, was synthesized by the reaction of butadiene monoxide and a novel cellulose which was treated respectively by high pressure and high temperature steam explosion at 3.0 MPa, 4.0 MPa, 4.8 MPa and was characterized by SEM to indicated that the morphological and supermolecular structure of the treated cellulose was destroyed compared with untreated cellulose. The products were characterized and analyzed by FTIR and X-ray diffraction and DSC. The effects of reaction conditions such as temperature, time, concentration and reaction ratio, on the synthesis were investigated, and the synthesis condition was optimized. The test results show that the material proportion, temperature, stirring style and charging sequence are the four main factors that influence the synthesis.

Key words: high polymer chemistry; cellulose; steam explosion; multi-hydroxyl cellulose derivation; thermoplastic