

文章编号: 1006-9941(2018)02-0110-08

精制棉成熟度及硝化工艺对高氮量 NC 硝化均匀性的影响

刘燕华¹, 张馨方¹, 李磊¹, 李永红¹, 王文俊¹, 孙君², 邵自强¹

(1. 北京理工大学材料学院, 北京市纤维素及其衍生材料工程技术研究中心, 北京 100081; 2. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁辽阳 111002)

摘要: 为研究精制棉质量、硝化工艺对高氮量硝化纤维素(NC)硝化均匀性的影响规律,采用 $H_2SO_4-HNO_3-H_2O$ 体系对不同成熟度的精制棉进行硝化处理,通过改变硫酸-硝酸比、硝化时间制备了高氮量 NC,利用偏光显微镜测试 NC 的含氮量及硝化均匀性,探讨了不同成熟度和硝化工艺对高氮量 NC 的氮量及硝化均匀性影响规律,同时将不同均匀性的 NC 经胶化压制成典型的发射药,对比了相应药粒侧断面的微观形貌。结果表明,精制棉成熟度高时,制备的高氮量 NC 均匀性优于成熟度低的产品;硫硝比为 2.7 时,制备的 NC 含氮量高、硝化均匀性较好;以成熟度大于 70% 的精制棉为原料,制备 NC 的硝化均匀性指标-均方差约 2.3; 30~35 min 硝化效果最佳,延长硝化时间对氮量影响不大,均匀性反而降低。表明,以成熟度高的精制棉为原料,通过控制硝化体系中硫硝比和硝化时间,可得到均匀性较好的 NC,用其压制单基发射药的胶化和压伸成型质量可得到明显改善。

关键词: 硝化纤维素; 硝化工艺; 成熟度; 硝化均匀性; 发射药

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.001

1 引言

硝化纤维素(Nitrocellulose, NC)是以棉、木等富含纤维素的材料为原料,经硝酸酯化而得到的产物,具有可溶于有机溶剂、易燃、爆炸性的优点,被大量应用于单基、双基、改性双基、交联与复合改性双基推进剂及各种炸药中^[1-4]。

随着武器系统对火炸药体系的要求越来越高,作为含能粘合剂与骨架材料,对 NC 的内在质量也提出了更高的要求。NC 作为基础含能粘合剂,存在能量低、结构均匀性差等问题^[5-6],这会直接影响 NC 塑化、胶化及与含能增塑剂的吸收效果。前期研究表明^[7-8],NC 含氮量越高,其硝化均匀性越差,会产生诸多不良后果,如溶解性能恶化,溶液“粗糙”,对增塑剂吸收性能差,导致药柱力学性能差、安定性低,储存过程中易燃爆,直接影响 NC 基发射药或推进剂的力学、燃烧及弹道性能。建立有效可靠的测试方法,通过原

料筛选与硝化工艺优化制备高品质、高氮量 NC 是国内外瓶颈技术之一。

理论上,NC 最高氮量是 14.14%,即纤维素大分子链各葡萄糖单元上的三个羟基被完全取代,但实际上很难实现,原因是纤维素硝酸酯的脱硝与水解是不可避免的。我国军用 NC 标准规定含氮量不小于 13.15% 为 B 级棉,即高氮量 NC^[9];俄罗斯喀山化工研究院^[10]采用辐射活化后,进行无硫硝化制备高氮量 NC 有较大进展,但目前尚未实现工业化;北京理工大学邵自强等^[11-12]采用蒸汽闪爆技术进行预处理,改变纤维素超分子结构及形态,使纤维素大分子链的反应活性增加,可提高 NC 氮量及硝化均匀性。

文献[2,13]指出,影响精制棉品质的因素是其原料短绒的成熟度,棉短绒的反应能力与其成熟度密切相关,不成熟棉短绒的反应能力差,精制棉的成熟度与 NC 质量有直接关系,也会影响发射药的加工性能和力学性能,但一直缺乏系统研究;同时,工艺参数如硫硝比、硝化时间等对 NC 质量的影响也是困扰人们的难题之一。本研究采用工业上常用的 $H_2SO_4-HNO_3-H_2O$ 体系,分析体系中硫硝比、硝化时间及精制棉成熟度对 NC 氮量和硝化均匀性的影响,进一步探索 NC 品质对发射药性能的影响,分析各因素的主要影响规律和内在原因,为提高工业用高氮量 NC 的质量提供保障。

收稿日期: 2017-07-17; 修回日期: 2017-09-20

基金项目: 中国兵器北方化学工业集团公司青年科技创新专项(QKCZ-mp-2015-08)

作者简介: 刘燕华(1985-),女,在读博士,主要从事含能材料的研究。e-mail: liuyanhuale@163.com

通信联系人: 邵自强(1965-),男,教授,主要从事纤维素衍生物的研发及分析研究。e-mail: shaoziqiang@263.net

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

精制棉, α -纤维素含量 96.5%, 聚合度 (DP) = 960, 粉碎至 80 目, 北京北方世纪纤维素技术开发有限公司; 浓硫酸、发烟硝酸、碳酸氢钠、二苯胺等化学试剂, 分析纯, 北京通广精细化工公司; 硝化过程采用恒温水浴加热, 2000 mL 玻璃立式反应釜, 系统包括冷凝回流系统, 自制; 安定处理采用带夹套的 3000 mL 不锈钢耐压密闭压力釜, 材质 316L, 自制; NC 含氮量及分布均匀性测试仪-II, 自制; XSZ-HS7 型光学显微镜, 上海炳宇光学仪器有限公司; ProX 扫描电子显微镜, Phenom-World 公司。

2.2 实验过程

2.2.1 棉纤维成熟度测试

将 1 g 精制棉用酒精浸泡 1 min, 挤掉酒精, 在 40 mL 17%~18% 的 NaOH 溶液中浸泡 5 min, 洗至中性, 再用 1% 的刚果红染色, 在显微镜下观察, 根据 A 类纤维外形无扭曲、圆柱状、鲜红颜色的特征, 记录成熟纤维的根数和总根数, 纤维的成熟度按下式(1)计算^[14-15]:

$$Q = N_A / N \times 100\% \quad (1)$$

式中, Q 为成熟度; N_A 为 A 类纤维根数; N 为玻璃片上观察的纤维总根数。

2.2.2 硝化纤维素的制备工艺过程

选择 $H_2SO_4-HNO_3-H_2O$ 体系^[2-3] 进行硝化。因在合成过程中需用到发烟硝酸和浓硫酸, 其水分对反应条件影响大, 实验中发烟硝酸、浓硫酸的浓度均按 96% 计, 故需准确计量水分。

前期研究表明^[16-18], 精制棉硝化时, 浴比在 40~50 较合适, 浴比越大制备的 NC 氮量越高; 硝化温度升高, 产品 NC 氮量均匀性随硝化温度升高而变好, 但温度过高, NC 氮量略微下降, 所以本研究采用浴比为 50, 反应温度为 30 °C 的固定条件, 将研究重点放在硝化工艺中硫硝比、硝化时间及精制棉成熟度对 NC 氮量及均匀性影响。

待硝化反应结束后, 过滤, 将产物 NC 经过梯度酸洗涤 3 次, 再在高压蒸煮锅中进行酸煮、碱煮、细磨等安定处理^[2], 安定处理后再经过水洗后过滤, 于 85 °C 真空烘箱中干燥 2 h, 得到 NC。

NC 制备与安定处理工艺过程如图 1 所示。

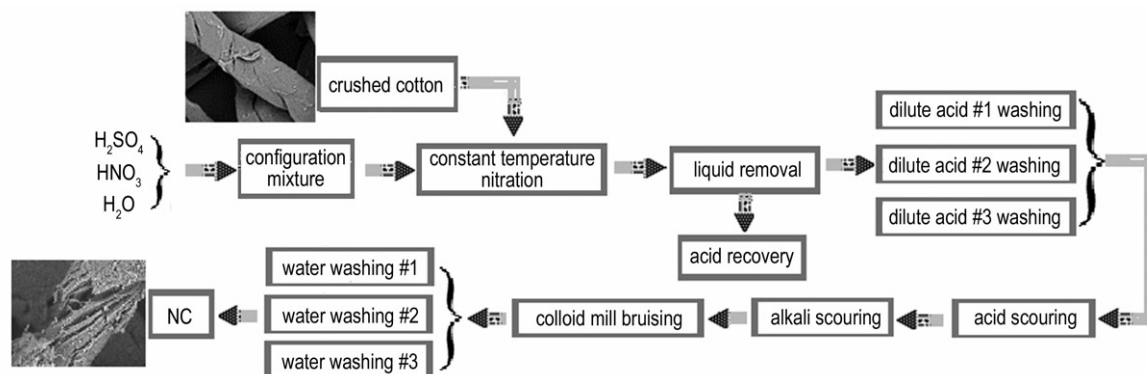


图 1 硝化纤维素的制备工艺流程图

Fig.1 Preparation process flow chart of nitrocellulose

2.2.3 测试表征

(1) 氮量及均匀性测试

NC 含氮量及硝化均匀性测试采用 NC 含氮量及分布均匀性测试仪测试^[12,16-20]。NC 含氮量及硝化均匀性测试仪采用偏光显微镜测试系统, 其原理为根据不同氮量的 NC 纤维具有不同的偏光色, 其中, 不同偏光色则对应不同的光程差。

测试过程: 随机抽取待测样品, 烘干, 取少量均匀铺散在载玻片上, 滴 1~2 滴浸液 (煤油/ α -溴代萘双组分, 折射率 1.51~1.53), 进行测试。随机抽取 200~

500 根样品, 测得每根 NC 含氮量为 N_i , 其平均值 \bar{N} (见公式 2) 为该批次 NC 样品的含氮量, 依统计学求标准偏差的方法, 计算该样品含氮量均方差 δ (见公式 3), 作为该批 NC 硝化均匀性指标。

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{n} \quad (2)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中, n 为所测 NC 根数, $n = 200 \sim 500$ 。均方差 δ 越

大,均匀性越差。

该方法可给出每个测试组中各根 NC 纤维氮量分布的柱状图。

(2) 微观形貌

精制棉纤维的微观形貌与用不同硝化均匀性 NC 加工发射药的纵断面、侧面微观形态,采用扫描电镜进行观察分析。

测试过程: 镊取少量不同成熟度精制棉纤维试样,用扫描电子显微镜观察其微观形态;将单基发射药分别破碎取含典型纵断面的试样,进行侧面、纵断面形貌观察。扫描电镜 SEM 的加速电压是 5 kV,样品测试前进行喷金处理以增强纤维与发射药柱样品的导电性。

2.2.4 单基发射药压制

采用不同硝化均匀性(均方差 δ 分别为 2.74、

2.52、2.48)的 NC 为原料,压制典型配方的单基发射药,研究其对发射药的影响。发射药基本配方是 NC 约为 98%、安定剂二苯胺约为 1.5%~2%。

制备过程: 将 NC 等物料按比例加入一定量的醇醚溶剂,放入胶化机中,一定温度下,在规定的时间内进行胶化(塑化),再压伸成型,得到多孔发射药柱,乙醚溶剂使用量相同,满足胶化(塑化)质量的乙醚最小加入量分别为 35 L/锅。

3 结果与讨论

3.1 棉纤维成熟度测试结果

对 6 个不同成熟度的精制棉样品进行染色,在偏光显微镜下进行分析测试,其成熟度结果分别为 59.6%、64.9%、68.7%、71.2%、73.2%、77.5%,见图 2。

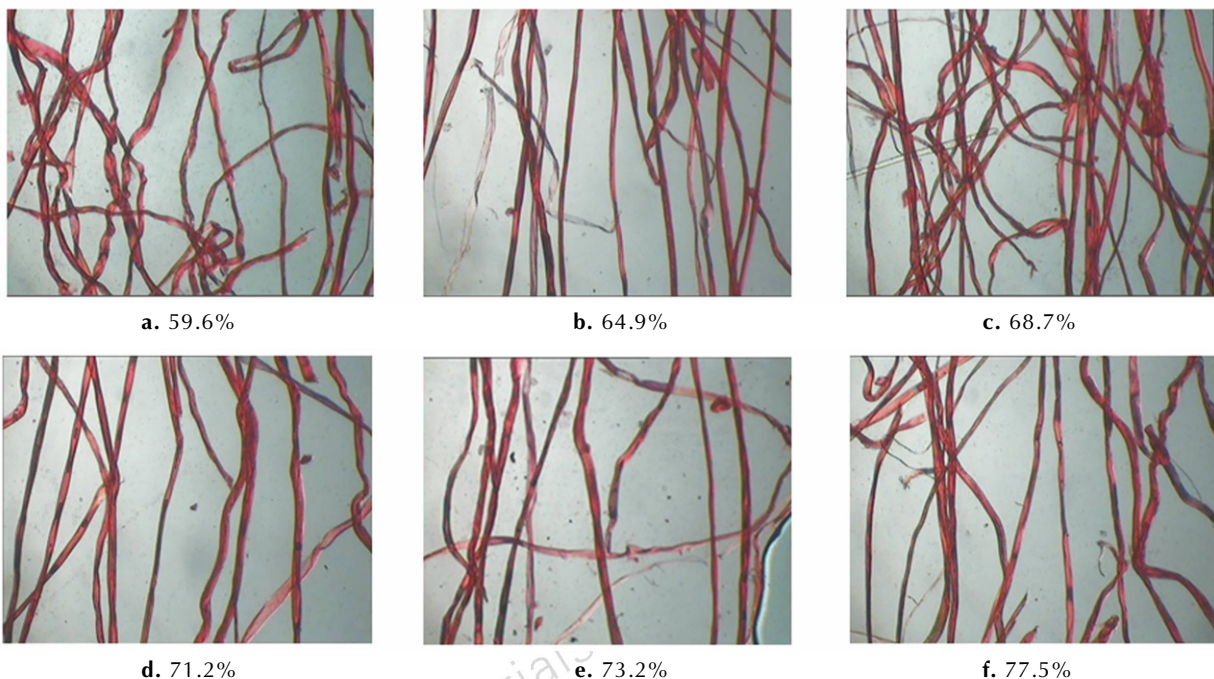


图 2 不同成熟度的精制棉染色照片

Fig.2 Staining pictures of purified cotton with different maturity

从图 2 精制棉成熟度染色照片可看出,精制棉成熟度越高,其纤维饱满程度越高,褶皱纤维较少;成熟度越低,扁平纤维与褶皱纤维比例越大。

3.2 制备过程主要工艺条件影响

纤维素硝酸酯化是一个快速的化学过程,硝化度高低主要取决于硝化剂渗透快慢与反应程度。原料木或棉纤维素属于天然多糖,在多级结构层面均存在明显结构不均匀性:首先,纤维素分子量的多分散性^[22],其分散系数 α 在 3 左右;其次,纤维素聚集态

属于结晶区和非结晶区共存;再次,纤维成熟度存在高低差异;最后,实际生产中,硝化用酸体系的组成、纤维与酸接触的时间也会直接影响 NC 氮量高低及硝化均匀性。

(1) 酸体系的硫硝比

采用成熟度为 73.2% 的精制棉,硝化时间 30 min,在前期研究结果^[16-18]的基础上,借助两种不同硫硝比可得到相同氮量 NC 的硝化体系,其氮量及硝化均匀性结果比较见表 1 和图 3。

表 1 不同硫硝比对高氮量 NC 的氮量及均匀性影响

Table 1 Effect of different sulfuric acid-nitric acid ratio on the nitrogen content and uniformity of NC with high-nitrogen content

No.	nitration system / %			$m(\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3)$	nitrogen content / %	δ
	H_2SO_4	HNO_3	H_2O			
1	69.0	20.5	10.5	3.4	13.40	2.81
2	69.0	20.5	10.5	3.4	13.40	2.95
3	69.0	20.5	10.5	3.4	13.44	3.08
4	64.8	24.0	11.2	2.7	13.41	2.57
5	64.8	24.0	11.2	2.7	13.41	2.48
6	64.8	24.0	11.2	2.7	13.40	2.30

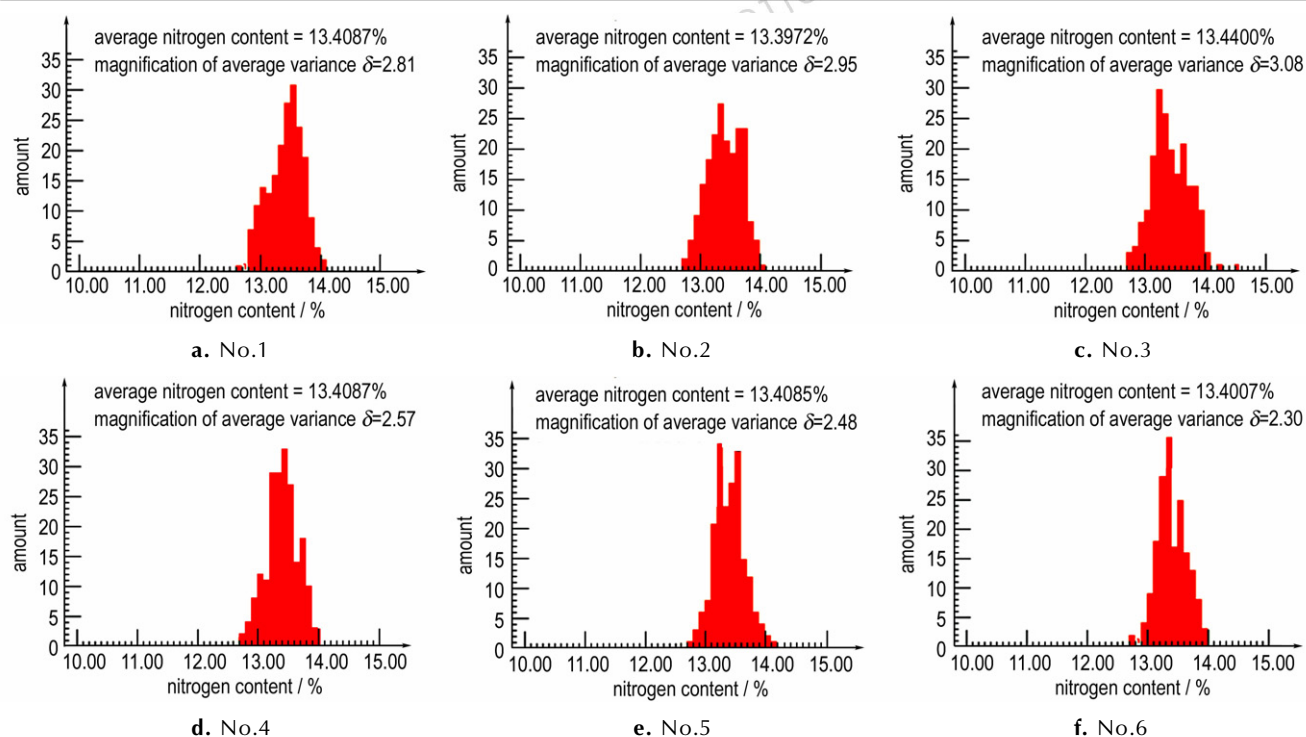


图 3 不同硫硝比得到高氮量 NC 的氮量及均匀性分布图

Fig.3 Nitrogen content and its uniformity distribution graphs of NC with high-nitrogen content prepared by different mixed acid of sulfuric acid-nitric acid

由表 1 和图 3 可看出,两个体系得到的 NC 硝化均匀性有明显差异。硫硝比从 3.4 降低到 2.7,两个硫硝比体系可得到几乎相等氮量的 NC (13.4% 左右),但硝化均匀性的均方差 δ 值由 2.9 降低到 2.4 左右,即硫硝比降低 26%,硝化均匀性提高约 17%。原因可能是,在水分不变的情况下,硝酸的绝对量增大(增加幅度为 3.5%),可以有效减缓硝化过程中由于酯化反应硝酸总量降低而导致均匀性变差的现象,从而使产品的硝化产物均匀性提高。

(2) 硝化时间

采用成熟度为 73.2% 的原材料,固定硫硝比为 2.7 的条件,探讨硝化时间对高氮量 NC 氮量及其均匀性的影响规律,结果见图 4。

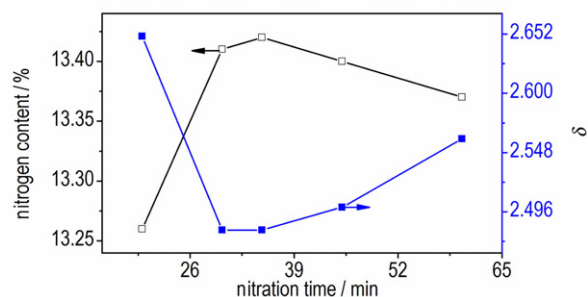


图 4 不同硝化时间对 NC 氮量及均匀性影响

Fig.4 Effect of different nitration time on the nitrogen content and its uniformity of NC

由图 4 可见,随硝化时间延长,NC 含氮量在 30~35 min 时趋于最大值,硝化均匀性的均方差 δ 值最

低,继续延长硝化时间后,NC 含氮量反而呈轻微下降趋势, δ 值增大。上述原因与纤维素结构和硝化反应特点有关:硝化反应开始时,纤维润胀度增大,硝化剂渗透加剧,硝化均匀性逐渐提高;硝化到一定程度,润胀已达最大,若继续延长反应时间,由于体系中酸(主要是硝酸)含量过低,难以继续得到更高氮量的产品,同时由于 NC 也一直进行水解反应,特别是在疏松的无定型区更明显,导致脱硝程度加大,整体硝化均匀性变差。

3.3 棉纤维的成熟度对 NC 氮量及均匀性的影响

固定硫硝比 2.7、硝化时间 30 min,对不同成熟度精制棉进行硝化,采用 NC 含氮量及分布均匀性测试仪-II 分析硝化物的氮量及硝化均匀性变化,结果如图 5 所示。

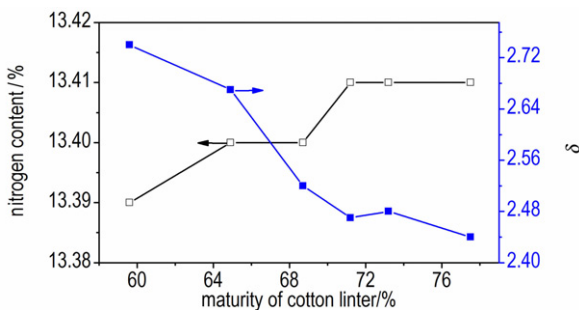


图 5 不同成熟度精制棉对高氮量 NC 氮量及均匀性影响

Fig.5 Effect of different maturity of purified cotton on the nitrogen content and its uniformity of NC with high-nitrogen content

由图 5 可见,成熟度变化对 NC 氮量影响不大,但对其硝化均匀性影响明显,成熟度越低,均匀性越差,精制棉成熟度达到 70% 时,NC 均匀性明显提高。原因是在硝化体系与工艺固定的情况下,氮量是一个平均值,其大小变化不大,而成熟度低的纤维丝,其纤维扁平扭曲现象严重,其硝化反应能力差,反之,成熟度高的纤维丝的硝化反应能力较强。

棉纤维的序列结构如图 6a 所示,由图 6a 可见,成熟纤维束由若干根微细纤维组成,微细纤维是由许多根原细纤维组成,而每一根原细纤维又由纤维素大分子链聚集而形成(图 6a)。从一级结构、二级结构、聚集态结构到宏观形态结构,纤维素原料的各级序列结构差异均会影响 NC 的均匀性,表现在同一葡萄糖环上不同 C 位、同一根纤维大分子上不同葡萄糖环上^[23],同一束基原纤、微原纤、细纤维的不同部位都存在硝化不均匀的问题。

采用 SEM 对低、高成熟度的纤维束形貌进行分

析,结果如图 6b 和图 6c 所示。由图 6b 和图 6c 可见,在反应前,成熟度低的纤维原料,扁平扭曲程度大^[24-25],而成熟度高的,尤其是在硝化润胀后,纤维趋于饱满、伸直,且纤维上裂隙凸显。这是因为硝化的过程是一个快反应、慢渗透的过程,有裂隙、饱满的区域,硝化试剂容易渗透,有利于硝化,故硝化度高。

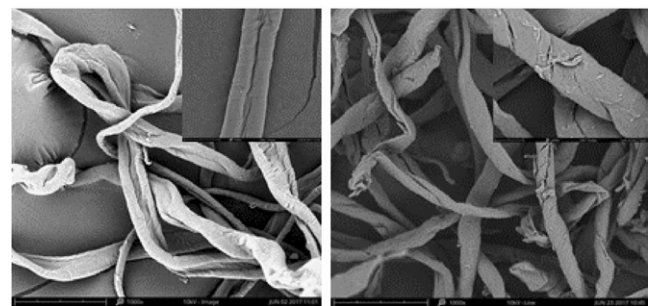
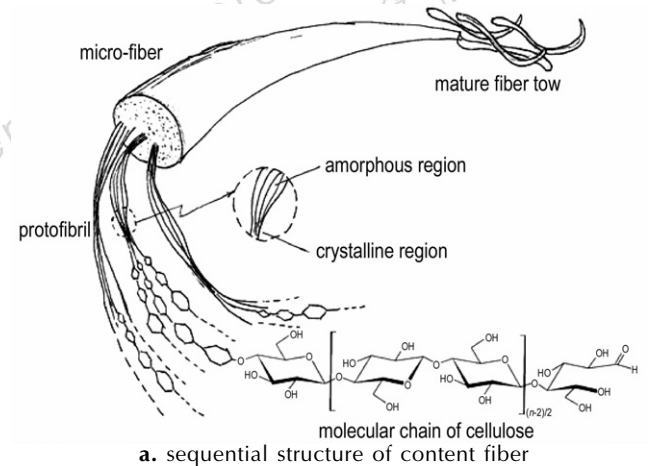


图 6 棉纤维序列结构及不同成熟度棉纤维的 SEM 形貌
Fig.6 Sequential structure of content fiber and SEM images of different maturity of content fiber

针对本研究 $H_2SO_4-HNO_3-H_2O$ 体系中硫硝比为 3.4 和 2.7 的两个体系,计算得到不同反应程度下硝酸与水的变化量,结果见表 2。

由表 2 可见,制备高氮量 NC,从反应初期到反应末期,硝酸和水的量变化明显。对于两个不同硫硝比的硝化体系,当反应程度从 0% 增大到 90.67% 时,最终产品的平均氮量都达到 13.40 左右,体系的硝酸量都将降低 1.83%,水分同样增加到 0.79%。对于硫硝比为 2.7 的体系,初始硝酸含量较高,尽管最终体系的水分含量提高到 12.00%,但其硝酸含量仍保持 22.19%,即便初始硝化阶段没有进行完全的纤维(扁平扭曲、折叠或交叉部分),仍可达到较高的氮量,硝化的均匀性高于 3.4 的体系(表 1 所示)。

表 2 制备高氮量 NC 硝硫混酸体系中硝酸和水含量的变化

Table 2 Changes of nitric acid and water content in mixed acid system of sulfuric acid-nitric acid for preparing NC with high-nitrogen content

$m(\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3)$	reaction degree	nitrification system*			changes of DS($W_N\%$) and content of components				
		HNO_3 /%	H_2SO_4 /%	H_2O /%	degree of substitution (nitrogen content /%)	H_2O increased during the reaction /per	HNO_3 decreased during the reaction /per	H_2O quality /per	HNO_3 quality /per
3.4	0	20.50	69.00	10.50	0(0)	0.00	0.00	52.50	102.50
	15%	20.20	69.17	10.63	0.45(3.46)	0.50	1.75	53.00	100.75
	30%	19.90	69.35	10.75	0.90(6.22)	1.00	3.50	53.50	99.00
	50%	19.50	69.58	10.92	1.50(9.15)	1.67	5.83	54.17	96.67
	65%	19.19	69.75	11.05	1.95(10.93)	2.17	7.58	54.67	94.92
	90.67%	18.63	70.08	11.29	2.72(13.40)	3.08	10.77	55.58	90.67
	100%	18.47	70.17	11.36	3.00(14.14)	3.33	11.67	55.83	90.83
2.7	0	24.00	64.80	11.20	0(0)	0.00	0.00	56.00	120.00
	15%	23.71	64.96	11.33	0.45(3.46)	0.50	1.75	56.50	118.25
	30%	23.42	65.13	11.46	0.90(6.22)	1.00	3.50	57.00	116.50
	50%	23.03	65.34	11.63	1.50(9.15)	1.67	5.83	57.67	114.17
	65%	22.73	65.51	11.76	1.95(10.93)	2.17	7.58	58.17	112.42
	90.67%	22.19	65.81	12.00	2.72(13.40)	3.08	10.77	59.02	109.42
	100%	22.03	65.9	12.07	3.00(14.14)	3.33	11.67	59.33	108.33

Note: * 10 per cellulose, bath ratio (mass ratio) 50, assumption H_2SO_4 quality unchanged.

3.4 NC 硝化均匀性对单基发射药胶化(塑化)、压伸质量的影响

将不同硝化均匀性($\delta=2.74, 2.52, 2.48$)的 NC 用在典型配方的单基发射药上,发射药的 SEM 结果如下图 7 所示。

由图 7 可看出, $\delta=2.74$ NC 加工药柱的侧面有沟

壑,表面不平整; $\delta=2.52$ NC 样品侧面有裂隙,平整度有改善; $\delta=2.48$ NC 加工的发射药侧面平整、无裂隙,较前两者均有提高。均匀性差的 NC 加工药柱的纵断面形态中存在单根 NC 纤维,纤维之间相互粘结,缺陷较多;均匀性提高后样品单根纤维明显减少, $\delta=2.48$ NC 加工的药柱断面形态均匀连续;不同均匀性的

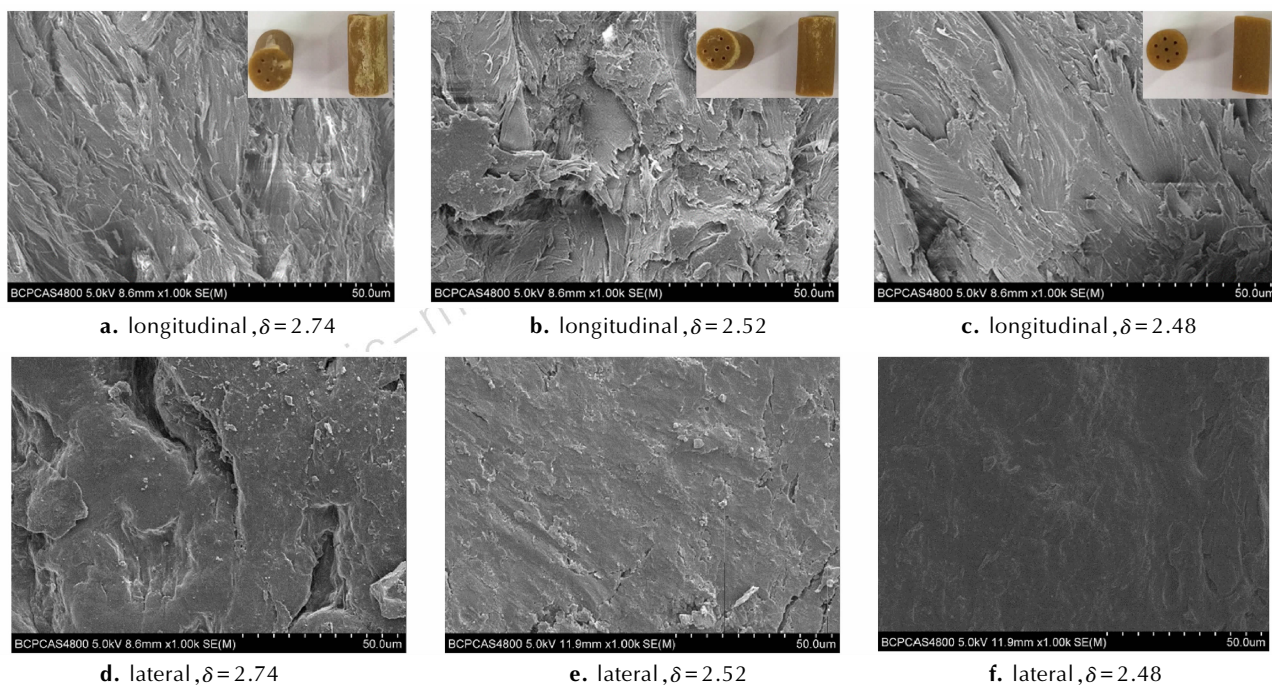


图 7 不同硝化均匀性 NC 基发射药的纵断面与侧面微观形貌图

Fig.7 Longitudinal and lateral micrographs of NC based propellants with different nitrification uniformity

NC 基发射药中, NC 纤维均有层状排列现象, 随着均匀性提高, 试样内部微结构渐渐趋于规则的定向排列状态, 取向明显, 这与制药过程中, 部分药料通过一定形状的药模时, NC 大分子被迫按照物料的流动方向有规律的排列流动有关。

4 结 论

(1) 所采用的硝化体系中, 硫酸/硝酸比值从 2.7 提高到 3.4, 氮量波动不大, 但均匀性有较大的变化, 硫硝比比值越大, NC 的硝化均匀性越差。

(2) 硝化时间对 NC 氮量及硝化均匀性也有明显的影响, 硝化时间在 30~35 min 时, 其氮量和均匀性为最佳, 继续延长反应硝化时间, 其均匀性和氮量都有下降的趋势。

(3) 精制棉成熟度对氮量影响较大, 成熟度较高时制备高氮量 NC 均匀性高, 而成熟度低的精制棉纤维褶皱和扁平纤维较多, 在有限的硝化时间内, 其硝化程度低, 而成熟度高的精制棉, 纤维饱满, 硝化程度趋于均匀。

(4) 以 NC 用在典型配方的单基发射药上为例, 随着 NC 硝化均匀性的提高, 所压制的单基药样品结构更均匀、取向渐趋规定排列, 药条韧性变好, 侧断面无白点, 瑕疵有降低趋势。

参考文献:

- [1] 柯申可夫. 硝化纤维素[M]. 北京: 国防工业出版社, 1956.
Закощиков А П. Nitrocellulose[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1956.
- [2] 邵自强, 王文俊. 硝化纤维素结构与性能[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
SHAO Zi-qiang, WANG Wen-jun. Structure and properties of nitrocellulose[M]. Beijing: National Defence Industry and Technology, 2011.
- [3] 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, 2002.
SHAO Zi-qiang. Processing and equipment of nitrocellulose[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2002.
- [4] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015.
TAN Hui-min. The chemistry and technology of solid rocket propellant[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015.
- [5] 任治, 李笑江. 硝化棉改性研究现状及展望[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(5): 48-53.
REN Zhi, LI Xiao-jiang. Research situation and prospect of nitro-cotton modification[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(5): 48-53.
- [6] 邵自强, 杨斐霏, 王文俊, 等. 新一代纤维素基高性能黏合剂的研究和发展[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 55-57.
SHAO Zi-qiang, YANG Fei-fei, WANG Wen-jun, et al. Research and development of the new generation high performance cellulose-based binder[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 55-57.
- [7] 张云华. 改性硝化纤维素基固体推进剂及其凝胶/复合凝胶研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
ZHANG Yun-hua. Study on solid propellant based on modified nitrocellulose and its gel/composite gel[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [8] Романова С М, Павлова Д И, Мадякина А М, et al. Реакции нитратов целлюлозы с гетероциклическими соединениями[J]. *Journal of Siberian Federal University, Chemistry* 3, 2015, 8: 336-345.
- [9] GJB3204-98 军用硝化棉通用规范[S]. 北京: 国防工业出版社, 1998.
GJB3204-98 General specification for military nitrocellulose[S]. Beijing: National Defence Industry and Technology, 1998.
- [10] И. М. Галицкая, В. П. Дубина методы получения испытаний НЦ [M]. ЦНИИИИТИ, 1990.
- [11] 邵自强, 徐坤, 王飞俊, 等. 棉纤维素闪爆预处理对 NC 性能影响分析[J]. 推进技术, 2002, 23(6): 525-528.
SHAO Zi-qiang, XU Kun, WANG Fei-jun, et al. Effect of pre-treatment of cotton cellulose by steam explosion on properties of nitrocellulose[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(6): 525-528.
- [12] 郝红英, 王飞俊, 张云华, 等. 硝化剂及预处理条件对软木 NC 氮量及其分布影响[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 752-757.
HAO Hong-ying, WANG Fei-jun, ZHANG Yun-hua, et al. Effect of nitration agents and soft wood treatment on nitrogen content and uniformity of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 752-757.
- [13] 杨之礼, 苏茂尧, 高洗. 纤维素醚基础与应用[M]. 广州: 华南理工大学, 1990.
YANG Zhi-li, SU Mao-yao, GAO Huang. Basis and Application of Cellulose Ethers[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 1990.
- [14] GB/T 20223-2006 棉短绒[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
GB/T 20223-2006 Cotton linter[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [15] Q/HCJS.F 408-2016 精制棉成熟度的测定 显微镜法[S]. 辽宁: 庆阳化工有限公司, 2016.
Q/HCJS.F 408-2016 Test of maturity of cotton linter Microscopic method[S]. Liaoning: Qing Yang Chemical Industry Corporation, 2016.
- [16] 左洋. 制备工艺对硝化棉结构与性能的影响规律研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2010.
ZUO Yang. Study on the law of effect of preparation process on the structure and properties of nitrocellulose[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2010.
- [17] 王文俊, 邵自强, 左洋, 等. 硝化工艺及原料的预处理对硝化棉含氮量及其分布均匀性的影响[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 72-75.
WANG Wen-jun, SHAO Zi-qiang, ZUO Yang, et al. Effect of nitrification condition and cellulose pretreatment on nitrogen content and its distribution uniformity of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(3): 72-75.
- [18] 张云华, 王飞俊, 王文俊. 硝化体系及温度对硝化棉含氮量均匀性的影响[J]. 兵工学报, 2014, 35(11): 1751-1755.
ZHANG Yun-hua, WANG Fei-jun, WANG Wen-jun, et al. Effect of nitration system and temperature on nitration uniformity

- of nitrocellulose fibers[J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(11): 1751-1755.
- [19] Elodie Alinat, Nathalie Delaunay, Xavier Archer, et al. Multivariate optimization of the denitration reaction of nitrocelluloses for safer determination of their nitrogen content[J]. *Forensic Science International*, 2015(250): 68-115.
- [20] 王文俊, 左洋, 李永红. 精制棉与硝化工艺对硝化棉含氮量及其分布均匀性的影响[J]. 兵工学报, 2010, 31(10): 1363-1371. WANG Wen-jun, ZUO Yang, LI Yong-hong, et al. Effect of cotton linter and nitrification conditions on nitrogen content and its distribution uniformity of nitrocellulose [J]. *Acta Armamentarii*, 2010, 31(10): 1363-1371.
- [21] 王文俊, 邵自强, 李永红, 等. 一种测定 NC 含氮量与氮量均匀性的方法: 中国, 200710119614.1 [P]. 2009-11-14. WANG Wen-jun, SHAO Zi-qiang, LI Yong-hong, et al. Method for determining nitrogen content and uniformity of nitrocellulose: China, 200710119614.1 [P]. 2009-11-14.
- [22] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. GAO Jie, TANG Lie-gui. *Cellulose science* [M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [23] Clark D T, Stephenson, P J. A ^{13}C NMR and X-ray study of the relationship between the distribution of nitrate ester groups and interchain d(110) spacings in a series of cellulose nitrates[J]. *Polymer*, 1982, 9(23): 1295-1299.
- [24] Billosta V, Brandström J, Cochaux A et al. Ultrastructural organization of the wood cell wall can explain modifications cause in fibers during the pulping process [J]. *Cellulose Chem Technol*, 2006, 40(3-4): 223-229.
- [25] Chunilall V, Bush T, Larsson P T, et al. A CP/MAS ^{13}C -NMR study of cellulose fibril aggregation in eucalyptus dissolving pulps during drying and the correlation between aggregate dimensions and chemical reactivity[J]. *Holzforchung*, 2010, 64(6): 693-698.

Effect of Maturity and Nitrification Process of Purified Cotton on the Nitrification Uniformity of Nitrocellulose with High-nitrogen Content

LIU Yan-hua¹, ZHANG Xin-fang¹, LI Lei¹, LI Yong-hong¹, WANG Wen-jun¹, SUN Jun², SHAO Zi-qiang¹

(1. Beijing Engineering Research Center of Cellulose and Its Derivatives, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Qingyang Chemical Industry Corporation, Liaoyang 111002, China)

Abstract: To study the influence law of purified cotton quality and nitrification process on the nitrification uniformity of nitrocellulose (NC) with high-nitrogen content, purified cottons with different maturity were nitrified via $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system, and NC with high-nitrogen content was prepared by changing sulfuric acid-nitric acid ratio and nitrification time. The nitrogen content and nitrification uniformity of NC were measured by polarizing microscope. The influence law of different maturity and nitrification processes on the nitrogen content and nitrification uniformity of NC with high-nitrogen content was discussed. At the same time, typical gun propellants were suppressed via gelatinization of NC with different uniformity, and the microstructure of the lateral cross sections of the corresponding granules was compared. Results show that the nitrification uniformity of NC prepared from purified cottons with high maturity is better than that of low maturity products. NC prepared by low sulfuric acid-nitric acid ratio as 2.7 has higher nitrogen content and better nitrification uniformity. Using purified cotton of maturity as more than 70% as raw material, the nitrification uniformity index-variance of prepared NC is about 2.3. When nitrification time is about 30 mins, the nitrification effect is the best, the prolongation of nitrification time only has a little effect on the nitrogen content, but the uniformity decreases. So through the control of sulfuric acid-nitric acid ratio in the nitrification system and nitrification time, using purified cotton of high maturity as raw material, the NC with better uniformity can be obtained and the gelatinized extrusion molding quality of high-uniformity NC-pressed single-base propellant is significantly improved.

Key words: nitrocellulose (NC); nitrification process; maturity; nitrification uniformity; gun propellants

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.001