

文章编号: 1006-9941(1999)01-0020-03

多元醇硝酸酯增塑硝化棉体系的热力学相容性研究

邵自强, Lotmentsev Yu M

(俄罗斯门捷列夫化工大学应用化工系, 莫斯科 123480)

摘要: 利用气相色谱法(GC)和光学显微干涉法研究了硝化二乙二醇(DEGDN)和硝化三乙二醇(TEGDN)增塑的硝化棉(NC)体系中各组分相互作用的热力学性能。所得的混合偏摩尔焓值降低的事实表明: 组分间存在较强的作用能。得到了NC-DEGDN和NC-TEGDN体系的相图。

关键词: 硝化二乙二醇(DEGDN); 硝化棉(NC); 硝化三乙二醇(TEGDN); 相容性

中图分类号: O657.71; O642.42

文献标识码: A

1 引言

用硝化二乙二醇(DEGDN)部分或全部代替硝化甘油(NG)对硝化棉(NC)增塑,可以降低爆温,也能与NC、硝基胍(NQ)混合制成一系列火炮发射药,用于大口口径火炮,以便减轻炮管的烧蚀,延长火炮寿命;硝化三乙二醇(TEGDN)还可与NC制成混合酯火药,其力学性能,尤其是低温力学性能比单纯的NG火药优良,广泛用于高膛压火炮发射药、双基推进剂和改性双基推进剂。在较宽的浓度及温度范围内研究NC与DEGDN、TEGDN的热力学相容性十分重要。

实验研究高分子增塑体系组分间相容性一直颇受人们重视,尤其是对NC这样结构不均匀的刚性链含能高分子材料,其增塑体系的性能研究更具有实际意义。NC在物理结构及化学结构上都具有不均匀性,影响其与增塑剂相容性的因素有许多,如NC分子结构,硝酸酯基的数量、分布及链长,增塑剂性能和温度等。

目前,研究高分子增塑体系组分间相容性的实验手段很多,根据测量原理,大体可分为热力学、体系的光学特征及体系分子运动特征等几种。以测量体系光学特征变化为基础的有浊点法及光学显微干涉法^[1]等;以分子运动特征来确定增塑体系热力学相容性的方法主要有电子顺磁共振(EPR)和核磁共振(NMR)^[2]等;以高分子增塑体系组分间热力学相容

性参数建立体系相图的常用方法有科鲁塞扩散法,静态测压法及气相色谱法(GC)^[3]等。本文采用GC法及光学显微干涉法对NC与DEGDN、TEGDN的热力学相容性参数 $\Delta\mu_1$ 、 ΔH_1 及 ΔS_1 进行测量和计算,并在较宽的浓度及温度范围内得到了体系相图。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器: D>M-II型光学显微干涉仪, Chrom-5型气相色谱仪, 阿贝尔折光仪及真空减压干燥系统。

试剂: NC, 含氮量为11.9%的弱棉(collodion cotton), $M_n = 75\ 000$; 自制 DEGDN, 无色油状液体, 粘度 $8\text{ mPa}\cdot\text{s}$; 自制 TEGDN, 淡黄色油状液体, 粘度 $12\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

2.2 实验

以丙酮为溶剂, 将NC与增塑剂制成含NC分别为90%, 80%, 70%, 60%, 50% (质量百分比)的均匀溶液, 使其成膜, 成膜时尽量保证模具水平, 制成膜的厚度约为0.05 cm, 自然晾干, 脱膜后将其碎成微小颗粒, 并在约30℃下, 通过抽真空法除溶剂1h, 使最终试样丙酮含量不超过1% (质量百分比)。

实验采用GC测量增塑剂饱和蒸气压。对增塑剂含量高的体系, 需加入适量的层析吸附剂(Chromosorb)。测量的参数主要有GC峰面积(标准液 S_g 及试样 S_p), 标准溶液浓度 C_g 及注射体积 V_g , 载气通过萃取器的时间 τ , 标定剂中气泡升高10cm所需的时间 t 及载气压差 Δp 等。

在一定温度下增塑剂的饱和蒸气压 p_1 按(1)式^[4]

收稿日期: 1997-02-27 修回日期: 1998-07-26

作者简介: 邵自强, 1965年生, 男, 副教授, 现在俄罗斯门捷列夫化工大学推进剂专业攻读博士学位。在国内外刊物上发表学术论文20余篇。

计算：

$$p_1 = \frac{R \cdot C_g \cdot V_g \cdot S_p \cdot (\Delta p + p_{atm}) \cdot T_k \cdot t}{10 \cdot M \cdot S_g \cdot p_{atm} \cdot \tau} \quad (1)$$

式中, R 为普适气体常数; p_{atm} 为标准大气压; T_k 为室温; M 为增塑剂分子量。

在增塑体系中, 增塑剂的饱和蒸气压 p_1 与同一温度 (T) 下纯增塑剂的饱和蒸气压 p_1^0 按(2)式求其化学位 ($\Delta\mu_1$), 再根据 Clausius-Clapeyron^[5] 方程(3)和(4)求偏摩尔焓 (ΔH_1) 和偏摩尔焓熵 (ΔS_1):

$$\Delta\mu_1 = RT \ln p_1 / p_1^0 \quad (2)$$

$$\Delta H_1 = \partial(\Delta\mu_1 / T) / \partial(1/T) \quad (3)$$

$$\Delta S_1 = \partial(\Delta\mu_1) / \partial T \quad (4)$$

对增塑剂含量很高的浓度区, 采用光学显微干涉法, 测量两组分在互相接触区折射率系数分布来确定浓度分布。实验用的干涉系统如图 1 所示。

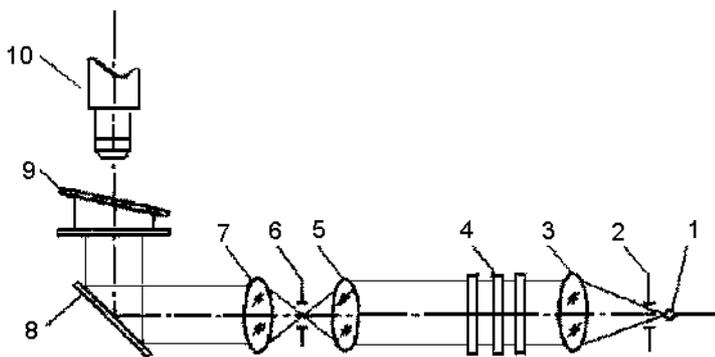


图 1 干涉仪光学系统示意图

1——汞电源; 2,6——光栅; 3,5——透镜; 4——滤光镜; 7——准直镜; 8——反射镜; 9——扩散槽; 10——显微镜。

Fig. 1 Schematic diagram of the optical path in interferometer

1——mercury power source, 2,6——grating, 3,5——lens, 4——filter, 7——collimating lens, 8——reflector, 9——diffusion tank, 10——microscope.

3 结果及讨论

图 2 是 DEGDN 的 $\Delta\mu_1$ - c 关系图。从图可见: $\Delta\mu_1$ 值在研究浓度范围内都是负值, 绝对值随着温度升高而变小。TEGDN 也得到相似的规律。横坐标 ω_1 代表体系中增塑剂重量的百分含量。

图 3 是两种增塑体系增塑剂的 ΔH_1 和 ΔS_1 随其含量变化的曲线。从图可见: 在两体系中, NC 与增塑剂间有较强的相互作用能 ($\Delta H_1 < 0, \Delta S_1 < 0$), 通常被认为是形成了溶剂化层。

随着体系中增塑剂浓度增大, 所有热力学相容性参数都增大, 当增塑剂浓度超过 50% ~ 60% 时, 混合

偏摩尔熵为正值, 利用 Gibbs-Duhet 方程^[6], 可把高分子的偏摩尔熵 ΔS_2 表达为:

$$\Delta S_2 = - \int (x_1/x_2) d(\Delta S_1) \quad (5)$$

式中, x_1, x_2 分别为增塑剂和高分子的摩尔分数。在含高分子含量较高的浓溶液中, ΔS_2 值随高分子浓度增大而增大; 相反, 在增塑剂含量高 (大于 50%) 的体系中, ΔS_1 为正值, 高分子的 ΔS_2 值随着高分子浓度增大而增大。熵是体系规整性的量度, 增塑后 NC 结构有所调整, 增塑剂含量为 30% ~ 50% 时, 可以忽略 NC 分子链规整性变化, 但超过 50% ~ 60%, 规整性急剧下降, ΔS_2 值随着大分子含量增大而减小。

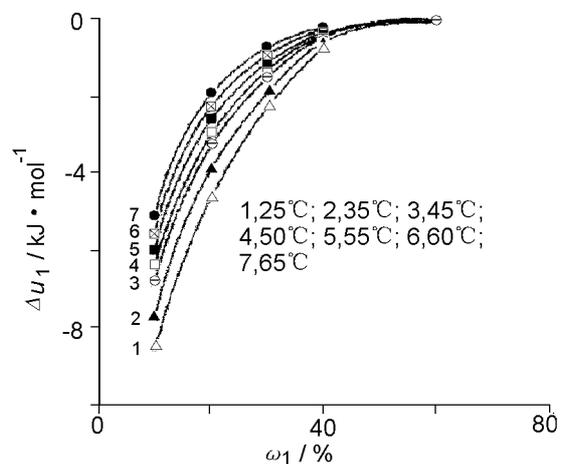


图 2 NC-DEGDN 体系中的 $\Delta\mu_1$ - ω_1 关系

Fig. 2 $\Delta\mu_1$ - ω_1 relationship of NC-DEGDN

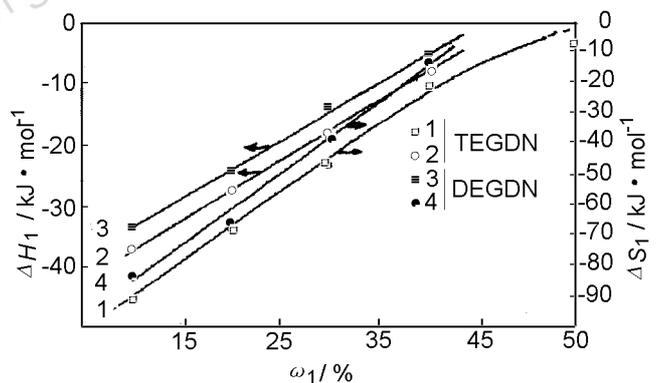


图 3 体系 NC-DEGDN 和 NC-TEGDN 的 ΔH_1 及 ΔS_1 随 ω_1 变化的曲线

Fig. 3 ΔH_1 (curves 2 and 3) and ΔS_1 (curves 1 and 4) of NC-DEGDN and NC-TEGDN systems

用光学干涉显微法及 GC 法测量计算,得到的图 4 是 NC-DEGDN 和 NC-TEGDN 体系的相图。图中 1 区是增塑剂在 NC 中的单相溶液区,2 区是增塑剂在 NC 和 NC 在增塑剂中的两相溶液共存区(即相分离区),3 区是 NC 在增塑剂中的单相溶液区;4 区是增塑剂在 NC 中溶液相与结晶的增塑剂两相共存区。把 1 区和 2 区划分的 S 形共轭线,可证明增塑体系形成液晶态,降温时两相区(2)呈一长条形,这可能与 NC 大分子刚性适中、聚合度也不大、大分子的不对称性降低有关。

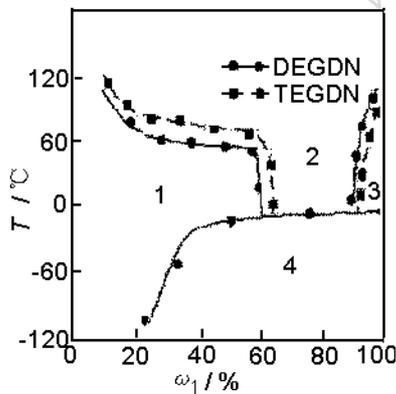


图 4 NC-DEGDN 和 NC-TEGDN 体系的相图

Fig.4 Phase diagram NC-DEGDN and NC-TEGDN

4 结 论

4.1 用 GC 和光学显微干涉仪研究了 NC-DEGDN 和

NC-TEGDN 体系的增塑过程,得到了 NC 增塑体系热力学相容性参数随浓度变化关系曲线。

4.2 建立了 NC-DEGDN 和 NC-TEGDN 体系的相图,体系在 $\pm 50^\circ\text{C}$ 范围内,不发生相分离所允许的增塑剂上线量为: DEGDN 为 60%, TEGDN 为 65%。

参 考 文 献

- [1] Lotmentsev Yu M, Pleshakov D V. A new microscopic interference method for studying diffusion and thermodynamic compatibility in polymer-plasticizer systems [J]. Polymer, Series B, 1996, 38(8): 1449 ~ 1451 (Russia).
- [2] 汪昆华, 罗传秋, 周萧. 聚合物近代仪器分析 [M]. 北京: 北京清华大学出版社, 1991. 49 ~ 75.
- [3] Suvorova A I, Serpinski V V, Tager A A. Application of effusion technique for determination of plasticizer vapour pressure over polymer solutions [J]. Polymer, Series A, 1970, 12(3): 489 ~ 493 (Russia).
- [4] Golovi V A, Lotmentsev Yu M. Study of compatibility of between NG and NC by means of measurement of the pressure of plasticizers [J]. Polymer, Series A, 1975, 12(3): 2351 ~ 2355 (Russia).
- [5] Lupis C H P. Chemical thermodynamics of materials [M]. North-Holland, New York; Elsevier Science Publishing Co., 1983. 47 (俄文译本).
- [6] Lupis C H P. Chemical thermodynamics of materials [M]. North-Holland, New York; Elsevier Science Publishing Co., 1983. 157 (俄文译本).

Thermodynamic Compatibility of Components in Nitro Cellulose Plasticized by DEGDN and TEGDN

SHAO Zi-qiang, Lotmentsev Yu M

(Mendeleev University of Chemical Engineering, Moscow 123480, Russia)

Abstract: The interaction thermodynamics of components in nitro cellulose plasticized by diethylene glycol dinitrate (DEGDN) or triethylene glycol dinitrate (TEGDN) is studied by use of GC and optical micro-interferometer. The decrease of partial entropy of mixing indicates the existence of strong interaction energy between the components exists. The phase diagram of NC-DEGDN and NC-TEGDN are obtained.

Key words: cellulose nitrates; compatibility; diethylene glycol dinitrate (DEGDN); triethylene glycol dinitrate (TEGDN)