

文章编号:1006-9941(2009)03-0330-04

## 高性能黏合剂中间体纤维素甘油醚取代度的测定

邵自强, 张有德, 吴婊丽, 王文俊

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:**150 °C 酸性条件下 HI 与纤维素甘油醚(GEC)反应生成碘代异丙烷,采用色谱-质谱联用(GC-MS)确定产物的色谱峰归属,并推测了反应机理。在合适条件下通过测定产物中碘代异丙烷含量的色谱,计算出 GEC 样品中二羟丙氧基的含量及摩尔取代度(MS)值。结果表明,三种 GEC 样品的 MS 分别为 0.37、0.42 和 0.53, RSD 小于 0.2%,回收率大于 96%。与化学滴定法及元素分析法(EA)对比,气相色谱法(GC)测定摩尔取代度重现性好、准确度高,可作为 GEC 和其他羟烷基纤维素醚的 MS 的测定方法。

**关键词:**高分子化学;纤维素甘油醚;摩尔取代度;气相色谱

**中图分类号:** TJ55; O636.1<sup>+1</sup>

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.019

### 1 引言

纤维素甘油醚(GEC)是一种含有二羟丙氧基支链的新型纤维素衍生物,是合成熟塑性的含能黏合剂纤维素醚甘油醚硝酸酯(NGEC)的中间体。羟烷基短支链的接入,起到了分子内增塑作用,使纤维素醚大分子链的柔顺性变好、玻璃化转变温度( $T_g$ )降低,因而其硝化产物 NGEC 呈现出相应的热塑性,可用作固体火箭推进剂的粘合剂<sup>[1]</sup>。

研究表明,GEC 的摩尔取代度(MS)对 NGEC 的热塑性有较大影响。当 MS 较低时,NGEC 的玻璃化转变温度  $T_g$  较高,制得的推进剂低温下较脆,力学性能差;而 MS 较高时,NGEC 的  $T_g$  较低,材料较软,所制推进剂高温下强度不足。因此,选择合适 MS 的 GEC 是合成高性能 NGEC 的前提。GEC 是一种新的纤维素醚,目前市场上尚无这类产品,对 GEC 的 MS 的测定也鲜有报道,因而快速测定 GEC 的 MS 具有重要现实意义。

测定纤维素醚 MS 的方法有化学滴定法(chemical titration)、元素分析法(EA)、核磁共振法(NMR)以及气相色谱方法(GC)<sup>[2-6]</sup>。比较而言,GC 法准确度高、重现性好,是近年来发展起来的较为流行的方法。美国药典<sup>[7]</sup>对羟乙基纤维素醚的羟乙烷基含量的 GC 分析方法,有较为详细的叙述。本实验采用对 GC 法测定 GEC 的 MS 进行了探讨。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验原料

三种取代度不同的 GEC 样品,自制,合成过程使用的醚化剂与纤维素的质量比分别为 5/15、7/15、10/15;氢碘酸,57%,密度 1.69 ~ 1.70 g · cm<sup>-3</sup>;己二酸、甲苯、邻二甲苯和碘代异丙烷均为分析纯。上述试剂均由北京化工厂生产。

#### 2.2 分析仪器

高压厚壁反应瓶,容积 5 mL,特制;300 °C 高温烘箱;气相色谱仪 GC-7800,北京普瑞分析仪器有限公司;气相色谱-质谱仪 Turbmass GC-MS,美国 PerkinElmer 公司。

#### 2.3 测试原理

GEC 产品含有二羟丙氧基支链,能够与氢碘酸反应,纤维素链上每摩尔二羟丙氧基释放 1 mol 碘代异丙烷。碘代异丙烷用邻二甲苯提取,以甲苯为内标物,通过气相色谱,运用内标法进行定量,进而求出 GEC 的摩尔取代度 MS。

#### 2.4 GC 法测定羟烷基含量

GC-MS 法确定裂解产物。分析液准备(高温裂解):在厚壁反应瓶中加入约 65 mg 准确称量的干燥 GEC 样品,加入与被测试样质量相同的己二酸,取 2 mL 内标溶液加入反应瓶中。小心地向混合物加入 2 mL HI,迅速封闭反应瓶,并称量。将反应瓶摇动 30 s,然后放入烘箱中在 150 °C 加热 20 min,取出摇匀,继续加热 40 min。取出,在干燥器中冷却。再次称量,质量损失不大于 10 mg,否则,重做。

将上述反应得到的上层液进行 GC-MS 分析,确定

收稿日期:2008-08-26;修回日期:2008-11-26

作者简介:邵自强(1965-),男,教授,博导,主要从事固体推进剂和天然高分子功能化研究。e-mail: shaoziqiang@263.net

各色谱峰的归属。

内标溶液配制:在100 mL的烧瓶中加入10 mL邻二甲苯,然后加入准确称量的约2.5 g甲苯,最后用邻二甲苯稀释至100 mL。

标准溶液配制:在一具塞瓶中称量约135 mg己二酸和4 mL HI,加入4 mL内标溶液,将瓶塞紧密封。将瓶和内容物准确称量,注入30  $\mu$ L碘代异丙烷,称重,用差量法计算加入的碘代异丙烷的质量。充分振荡,使溶液出现分层。

分析准备:对所测样品进行高温裂解,取上层液为目标分析液。

分析和计算:将标准溶液的上层液体约2  $\mu$ L加入气相色谱柱,记录图谱。通过式(1)计算出等质量的甲苯和碘代异丙烷的相对响应因子 $F_i$ :

$$F_i = Q_{si}/A_{si} \quad (1)$$

式中, $Q_{si}$ 为标准准备中的碘代异丙烷与甲苯的质量比, $A_{si}$ 为从标准准备的图谱中得到的碘代异丙烷和甲苯的峰面积之比。

将分析准备的目标分析液约2  $\mu$ L加入气相色谱柱,记录图谱。按式(2)计算二羟丙氧基在GEC中的百分含量 $C$ :

$$C = (91/170)F_i A_{ii} (W_i/W_u) \quad (2)$$

式中,91/170分别是二羟丙氧基和碘代异丙烷的摩尔质量, $F_i$ 意义同前, $A_{ii}$ 为分析准备中所得到的碘代异丙烷与甲苯的峰面积之比, $W_i$ 为内标溶液中甲苯的质量(g), $W_u$ 为分析所用GEC的质量(g)。

MS值按公式(3)计算:

$$MS = (162/91)C/(1 - C) \quad (3)$$

式中,162/91分别为二羟丙氧基和葡萄糖单环的摩尔质量; $C$ 为二羟丙氧基的百分含量。

### 2.5 纤维素甘油醚硝酸酯(NGEC)制备

取不同取代度的GEC,在硝化体系进行硝化,得到不同氮量的NGEC<sup>[1]</sup>。

## 3 结果和讨论

### 3.1 GC-MS联用确定裂解产物

采用色谱-质谱联用的方法确定裂解产物。利用色谱分离、质谱定性的方法对准备裂解反应的上层液体成分进行确认,图1为反应上层液的色质联用谱图,图中各组分的分离效果较好。表1为各保留时间相应组分的质谱定性结果。由表1可以看出,裂解产物的上层液中除了溶剂邻二甲苯和内标物甲苯外,还有纤维素醚大分子醚键断裂产生的碘代异丙烷。由于采用

的溶剂邻二甲苯为分析纯而并非色谱纯,所以色谱图中还有许多杂质峰,如同二甲苯和对二甲苯等,但含量都较少,且计算时与溶剂邻二甲苯的量无关,对测试结果影响不大。

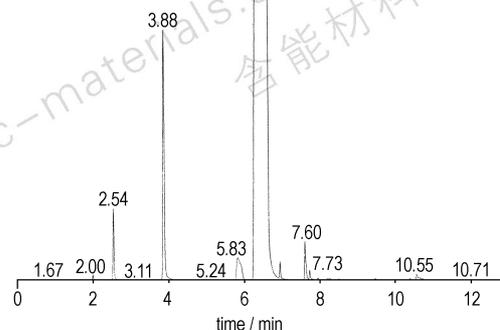


图1 反应产物的GC-MS总离子流色谱图

Fig. 1 GC-MS spectra of total ion of reaction products

表1 色谱峰归属质谱定性结果

Table 1 The qualitative results from GC-MS

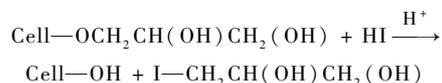
retention time/min	assignment
2.54	isopropyl iodide
3.88	benzene, methyl
6.50	benzene, 1,2-dimethyl-
others	less impurity

因为裂解时生成了碘代异丙烷,所以配制时标准液要加入一定量的碘代异丙烷,碘代异丙烷也是本实验定量研究的主要目标物。

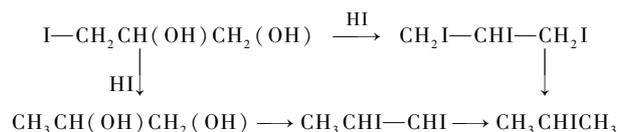
### 3.2 HI对GEC的裂解机理

HI是一种强还原性无氧酸,在高温、过量和酸性条件下,遇醚可使醚键断裂,遇醇可发生取代反应,遇碘代烷可使其脱碘,还原成烷烃。结合质谱测试的裂解反应产物为碘代异丙烷的情况,提出以下高温酸性条件下过量HI对GEC的裂解反应机理:

(a) 醚键断裂



(b) 碘代烷的形成



反应过程中虽然可能形成其它的碘代丙烷,但碘代异丙烷最稳定,因此它应是最终的产物,这与质谱检测的结果相符。150  $^{\circ}$ C高温和过量HI使该裂解反应较为完全。

### 3.3 GC 定量分析

在下列色谱条件下测定了三个不同的 GEC 的 MS。填充柱 SE-30, 柱温 100 °C, 热导池 200 °C, 汽化室 200 °C, 桥流 130 mA, 载气 H<sub>2</sub>, 流速 40 mL · min<sup>-1</sup>, 进样量 2 μL。图 2 为 GEC 样品 I (MS = 0.375) 的色谱图, 其中图 2(a) 为标准液的色谱图, 经过数据处理可得到碘代异丙烷和甲苯相对因子  $F_i$  为 1.465, 图 2(b) 为分析液的色谱图, 样品 II、III 的色谱图与样品 I 相似, 不再列出, 数据处理结果见表 2。

从图 2 可以看出, 碘代异丙烷、甲苯和邻二甲苯的保留时间分别为 0.487、0.685、1.63 min, 与 GC-MS 联用的色谱分离效果相差较大, 但出峰的顺序一致。这是因为仪器色谱柱的差别。GC-MS 联用采用毛细管柱分离, 分离效果好, 而本实验所用仪器为普通的色谱仪, 分离效果稍差, 但只要色谱条件合适, 峰的分充分, 不会对测试结果产生影响。

从表 2 可见, 三个样品的 MS 分别为 0.375、0.425 和 0.531, 这一结果与样品合成时所用的醚化剂比例有关, 即在实验条件下, 醚化剂用量越多, 醚化反应产物 GEC 的 MS 越大。

从表 2 中还可以看到, 每个样品三组数据的测试结果重现性好, 相对标准偏差 RDS 分别为 0.29%、0.10% 和 0.6%, 说明色谱法的测试结果比较稳定。

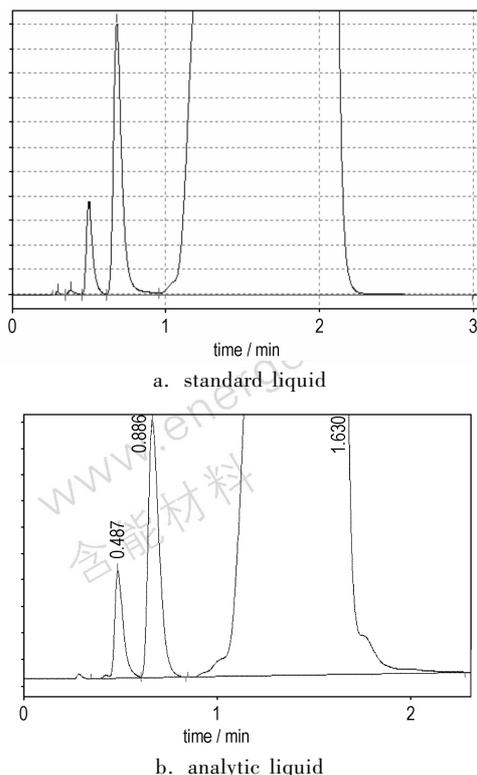


图 2 GEC (MS = 0.375) 的色谱图

Fig. 2 The GEC of MS of 0.375

表 2 色谱测定的 MS 结果

Table 2 Results of MS determined by GC

sample	mass /g	percent content of dihydroxypropyloxy/%	MS	average of MS	RSD /%
I	0.0667	17.4414	0.375874	0.375	0.29
	0.0663	17.3936	0.374843		
	0.0668	17.3448	0.373571		
II	0.0655	19.2827	0.425280	0.425	0.10
	0.0658	19.2830	0.425288		
	0.0662	19.2827	0.425279		
III	0.0669	23.1214	0.535403	0.531	0.60
	0.0665	22.8889	0.528423		
	0.0661	22.9524	0.530325		

### 3.4 GC 法的准确度

#### 3.4.1 反应产物的回收率

配置三个浓度不同的标准样, 进行互标实验, 测得绝对回收率分别为 96.4%、97.2% 和 96.9%, 表明溶剂邻二甲苯对碘代异丙烷的萃取回收效果较好。

通常采用加标回收率<sup>[8]</sup>说明实验方法的准确度和可信性。在样品中加入已知量的标准样, 测定其组分的总量, 总量与所建立实验方法测得的组分的量的差值与加入量的比值即为加标回收率。本实验的分析液是高温反应所得到, 加标实验存在加入点的问题, 即在反应前加入还是在反应后加入标样。因为分析液是反应产物, 在反应前加入碘代异丙烷, 可能会影响反应的完全程度, 从而影响分析结果。考虑到这个因素, 本实验在反应结束冷却后测定碘代异丙烷, 然后在样品中加入已知碘代异丙烷含量的 20%、50% 和 80% 的碘代异丙烷标样。结果表明加标回收率均大于 97%, 这说明本方法采用溶剂邻二甲苯萃取回收碘代异丙烷的可信度和准确率是较高的。

#### 3.4.2 不同方法测试结果的对照

为说明 GC 法所得结果的准确性, 表 3 列出了 EA、Chemical Titration 及 GC 法的结果。

从表 3 来看, GC 法与经典 Chemical Titration 法结果相近, 表明 GC 法得到的结果可信和准确, 同时也说明 HI 与 GEC 的反应较完全。GC 法与 EA 法得到的结果相差稍大点, 可能因为元素分析的精度对各种元素不一样, 而且测试时常有一种元素采用归一法求得, 推得的分子结构的信息会有误差。从测定一个样品所用时间来看 EA 法 30 min, Chemical Titration 法 2 d, GC 法 3 h。可见, GC 法有较高的准确度且省时。GC 法有高精度主要源于两个因素: HI 高温裂解纤维素醚的反应较为完全, 溶剂邻二甲苯对生成的碘代异丙烷的高回收率。

此外, $^1\text{H}$  NMR法也可测定纤维素醚的MS,该方法的优点是不仅能求得MS,可以得到纤维素葡萄糖环上2,3及6位C上的取代基分布。图3为样品Ⅲ完全乙酰化后溶解在DMSO的 $^1\text{H}$  NMR谱图,可以看到图中有些峰分离得不太好,可能是DMSO对乙酰化后的GEC溶解得不太好,这影响对该图谱的识别。由于NMR法可以得到详细的分子结构信息,所以进一步研究的意义较大。

表3 不同方法测试的MS结果对照  
Table 3 Results of MS from different ways

sample	GC	EA	chemical titration
I	0.375	0.392	0.370
II	0.425	0.436	0.422
III	0.531	0.508	0.542

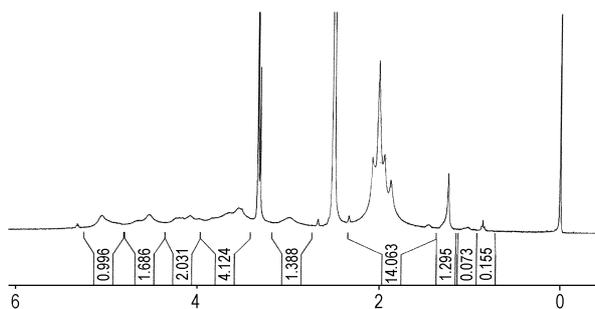


图3 乙酰化后GEC的 $^1\text{H}$  NMR谱图

Fig. 3  $^1\text{H}$  NMR spectra of GEC acetylated

### 3.5 GEC的MS对NGEC的 $T_g$ 的影响

由不同MS的GEC硝化得到的NGEC的 $T_g$ 变化情况见表4。可以看出,随着GEC的MS增加,其对应的硝化产物NGEC的玻璃化转变温度 $T_g$ 降低。这主要是因为NGEC在合成的过程中纤维素要经过碱化、醚化及硝化等反应,原纤维素的结晶度降低,同时,二羟丙氧基侧链的接入使纤维素大分子的分子间距增大,减少了分子间氢键和降低结晶度,方便了分子链段的运动,大分子的柔顺性增强, $T_g$ 降低。当反应程度越大、侧链越多,即摩尔取代MS度越大时,这种效果越明显,表现出 $T_g$ 会随MS的增大而降低。

表4 GEC的MS对NGEC的 $T_g$ 的影响  
Table 4 The MS effect of GEC on  $T_g$  of NGEC

MS	$T_g/^\circ\text{C}$
0	172
0.375	128
0.425	116
0.531	94

## 4 结论

运用GC-MS联用技术,确定了HI使GEC醚键断裂的产物是碘代异丙烷 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{I—CH}_3$ ,并分析了反应的特点和机理。

HI裂解GEC的完全程度和邻二甲苯对 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{I—CH}_3$ 的萃取回收率是影响GC法测试准确度的两大因素。

与EA法和Chemical Titration法相比,GC法测定碘代异丙烷含量结果准确度高,重现性好,是一种测定GEC的MS的好方法,该方法也适用于其它羟烷基纤维素醚的MS测定。准确测量GEC的MS,对进一步得到结构合理的NGEC有重要作用。

### 参考文献:

- [1] 邵自强,王飞俊,杨斐菲. 二羟丙基纤维素硝酸酯的合成及性能表征[J]. 含能材料,2004,12(3): 138-142.  
SHAO Zi-qiang, WANG Fei-jun, YANG Fei-fei. The synthesis and characterization of nitric acid Ester of dihydroxypropyl cellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 138-142.
- [2] 伍良涌,莫兰芳. 气相色谱法测定羟乙基淀粉注射液摩尔取代度[J]. 广东药学院学报,2007,23(1): 37-39.  
WU Liang-yong, MO Lan-fang. Determination of Molar substitution of hydroxyethyl starch in jection by gas chromatography[J]. *Journal of Guangdong College of Pharmacy*, 2007, 23(1): 37-39.
- [3] American Society for Testing Materials, ASTM-D2364[S]. America, 2003.
- [4] 龚建中. 气相色谱法测定甲基纤维素中甲氧基含量[J]. 山东科学, 1991, 4(1): 24-27.  
GONG Jian-zhong. Determination of methoxy group content in methyl-cellulose by gas chromatography[J]. *Shandong Science*, 1991, 4(1): 24-27.
- [5] 陈亚飞,宋玉娟,李京,等. 气相色谱法对羟乙基淀粉置换模式的估测[J]. 中国新药杂志, 2006, 15(18): 1567-1570.  
CHEN Ya-fei, SONG Yu-juan, LI Jing, et al. Quantification of substitution pattern of hydroxyethyl starch by gas chromatography [J]. *Chinese Journal of New Drugs*, 2006, 15(18): 1567-1570.
- [6] 许凯,王恩浦,刘跃平,等. NMR法研究羧甲基羟丙基纤维素的取代结构[J]. 纤维素科学与技术, 1993, 1(2): 46-52.  
XU Kai, WANG En-pu, LIU Yue-ping. Determination of substituent distribution in carboxymethyl hydroxypropyl cellulose by means of  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 1993, 1(2): 46-52.
- [7] The United States Pharmacopoeia (U. S. P) 21. America, 1985.
- [8] 任成忠,毛丽芬. 加标回收实验的实施及回收率计算的研究[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(2): 9-11.  
REN Cheng-zhong, MAO Li-fen. Study on the practice of standard recovery test and calculation of recovery rate[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2006, 32(2): 9-11. (下转 348 页)

## Measurement of Semiconductor Bridge Plasma Temperature under Different Capacitances Using Spectroscopic Method

ZHANG Wen-chao, WANG Wen, ZHOU Bin, QIN Zhi-chun,

ZHANG Lin, YE Jia-hai, TIAN Gui-rong

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The real-time measurement of the SCB voltage, current and plasma temperature based on the double-line method of atomic emission spectroscopy was conducted by using high-speed digital oscilloscope. The curves of SCB plasma temperature and SCB consumed energy versus time were obtained. The effects of five different capacitances (6.8, 15, 47, 68, 100  $\mu\text{F}$ ) on the functioning time, SCB consumed energy and SCB plasma maximum temperature were analyzed respectively when the charging voltage was 21 V. The results show that there is a linear relationship between the maximum temperatures and the capacitances. SCB plasma maximum temperature increases from 2242 K to 3324 K when capacitance increases from 6.8  $\mu\text{F}$  to 100  $\mu\text{F}$ .

**Key words:** applied chemistry; pyrotechnics; semiconductor bridge; plasma; temperature measurement

(上接 333 页)

## Quantitative Analysis of Molar Substitution of Cellulose Glycerol Ether as Intermediate of Energetic Binder

SHAO Zi-qiang, ZHANG You-de, WU Man-li, WANG Fei-jun

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

**Abstract:** To explore a gas chromatographic method to determinate molar substitution (MS) of cellulose glycerol ether (GEC) as intermediate of energetic binder, GEC was decomposed to isopropyl iodide by HI at 150  $^{\circ}\text{C}$  under acid condition, and the products were determined by GC-MS. The reaction mechanisms were inferred. By means of determination of isopropyl iodide in reaction products with GC, the content of dihydroxypropyloxy in GEC and MS of GEC were calculated. Results show that the MS of three GEC samples are 0.375, 0.425 and 0.531 respectively, and RSD are less than 0.2%, and recovery rate are more than 96%. Compared with the ways of chemical titration and element analysis (EA), the GC method can be used to determinate the MS of GEC and others of hydroxyalkyl cellulose ethers with a good reproducibility and high accuracy.

**Key words:** polymer chemistry; cellulose glycerol ether; molar of substitution; gas chromatography