

文章编号: 1006-9941(2014)06-0752-06

硝化剂及预处理条件对软木 NC 氮量及其分布影响

郝红英¹, 王飞俊², 张云华², 邵自强², 孙君³

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 北京理工大学, 北京市纤维素及其衍生材料工程技术研究中心, 北京 100081; 3. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁 辽阳 111002)

摘要: 以加拿大针叶木为原料, 采用硝硫混酸和 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 两种硝化剂分别制备了 A、B、C、D 级硝化纤维素 (NC) 样品, 通过偏光显微镜分析测试了其含氮量及氮量分布 (硝化均匀性)。同时采用不同的高压闪爆预处理条件, 对针叶木进行预处理, 比较了闪爆对高氮量 B、低氮量 D 级 NC 的含氮量及氮量分布, 系统研究了硝化剂体系组成及原料预处理条件对 NC 的含氮量及其分布影响规律。结果表明, 在同样氮量级别, $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 硝化体系比 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 得到的 NC 氮量分布更均匀, A、B、C 与 D 级 NC 的均匀性分别提高 17.46%、16.98%、16.77% 和 25.79%; 同一硝化剂体系, 闪爆有利于硝化剂向软木纤维素纤维束内部扩散, 能提高 NC 含氮量及氮量分布均匀性, B 级 NC, 其均匀性提高 6.06%, D 级 NC 则提高 7.56%。

关键词: 材料科学; 针叶木; 硝化纤维素; 硝化剂; 蒸汽闪爆; 氮量分布; 溶解度

中图分类号: TJ55; TB3

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.008

1 引言

作为含能材料基础材料, 硝化纤维素 (NC) 可分为 A、B、C、D 级等多个级别, 主要以单组分或多组分混合方式作为骨架含能材料用于发射药、推进剂与炸药体系^[1-6], 其能量大小直接影响武器射程和威力, 其物理化学性能指标又决定火药产品的加工成型、储存和使用性能。

NC 生产正在从原有的大批量、少品种向小批量、多品种、高品质方式转变^[1]。现有工艺生产的 NC 在溶解或塑化过程中, 不同程度地存在着所谓的“胶粒”, 它比可溶解、易塑化的硝化均匀的分子簇堆积的更为密实, 在安定处理阶段会发生脱硝和降解, 影响最终产物的质量, 导致成型后火药的均匀性差, 加工性能、力学性能和燃烧性能不理想。

除精制棉外, 针叶木 (即软木) 与阔叶木 (即硬木) 都是制备硝化纤维素的主要原料。与棉纤维素类似, 软木纤维素结构也是复杂而多层次的^[7-11], 其大分子链的重复单元简单而均一, 吡喃葡萄糖环上有反应性较强的侧基, 极利于分子内和分子间氢键形成, 使刚性大分子链易于聚集。尤其是 C3 上的氢与邻近分子环上的氧所形成的分子间氢键, 不仅增强了纤维素分子

链的线性完整性和刚性, 且使其分子链紧密排列而成高侧序的结晶区; 此外, 软木纤维素结构属无定形区和结晶区共存^[7], 导致纤维素在硝化试剂中分散程度、反应可及度表现出一定差异, 使硝化产物硝酸酯基的分布均匀性变差。同时, 纤维素硝化过程最大特点是快反应、慢渗透, 从而加大了 NC 硝酸酯基分布不均匀的几率, 影响产品使用性能与安全性。

研究表明^[2], 硝化剂组成与纤维原料是影响 NC 内在质量的关键因素。在世界范围内, 军用 NC 主要采用硝硫混酸作为硝化剂, 但是由于硫酸的存在, 军用 NC 需采取繁琐的安定处理工序, 大量的蒸汽和水的消耗以及产品性能不稳定等问题受到行业的普遍关注。为此, 人们在新硝化体系与原料预处理技术探索上进行了大量尝试。

新型硝化体系, 包括无硫 HNO_3 有机溶剂体系、无硫 $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 体系、硝酸/醋酐混合硝化体系、硝酸/醋酐/醋酸硝化体系、硝酸/三氟乙酸硝化体系、硝酸水溶液硝化体系、硝酸蒸汽硝化体系、氧氮化合物/硝酸硝化体系等^[1]。其中无硫 HNO_3 有机溶剂体系具有更好的工业化前景^[13]。原料的预处理技术能改善纤维素的化学反应能力, 已公开的方法包括碱处理、液氨处理、超声处理、蒸汽闪爆处理、酸处理和 γ 射线等, 其中超声、蒸汽闪爆以及 γ 射线等属于物理处理, 具有环保、便捷特点而受到关注, 尤其是植物纤维素高压蒸汽闪爆处理方法^[14-16], 能够有效提高纤维素的化学可及度, 且便于工业化、成本低。

收稿日期: 2014-01-06; 修回日期: 2014-02-11

作者简介: 郝红英 (1967-), 女, 博士, 副教授, 主要从事天然高分子材料应用研究。e-mail: hhy0822@sina.com

原材料多元化、新型硝化技术以及预处理技术是提升 NC 质量的主要途径,本研究以加拿大针叶木浆为原料,利用无硫 HNO_3 有机溶剂新型硝化体系、纤维原料蒸汽闪爆预处理技术,探索不同级别的 NC 质量在不同条件下含氮量、氮量分布以及醇醚、乙醇溶解度几个关键指标的变化规律,以期寻找小批量、多品种、高品质 NC 制备的可行性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

针叶木:产地加拿大, α -纤维素含量 91%,聚合度 801~1000,由北京科技大学提供,粉碎成一定尺寸的碎片;浓硫酸、氨水、二氯甲烷,分析纯,北京化工厂提供。浸液:溴代萘及其它有机物混合液,自制。

蒸汽闪爆系统由北京理工大学设计加工,硝化反应是在玻璃反应釜中进行。

NC 含氮量及分布均匀性测试仪 (BITNC-I 型),如图 1 所示。

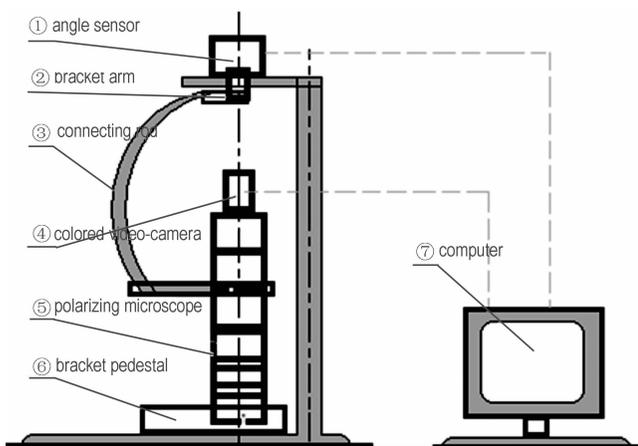


图 1 BITNC-I 型 NC 含氮量及其硝化均匀性测试系统

Fig. 1 BITNC-I test system for measuring nitrogen content and uniformity of NC

2.2 实验过程

2.2.1 针叶木浆高压蒸汽闪爆处理

100 g 的湿基针叶木浆(湿度 50%,尺寸 $<15 \text{ mm}^2$)放入已预热到规定温度的闪爆器中,关闭容器,将温度为 456~525 K、对应的饱和压力为 1.0~4.9 MPa 的热蒸汽通入闪爆器,保压 10~100 s,关闭蒸汽输入阀,然后自动打开与排气管相连的球形阀泄压。在高压蒸汽作用下,借助压差,实现软木纤维素高速热蒸汽闪爆,处理后的纤维素物料由铜网收集,再经丙酮等有机溶剂驱水,放入恒温干燥器保存待用。

2.2.2 硝化及辅助处理

采用硝硫混酸、无硫 HNO_3 有机溶剂两个体系制

备不同含氮量级别 A、B、C、D 的 NC。

(1) 硝硫混酸体系由 HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O 三组分组组成,通过改变三组分的比例,可制备 A、B、C、D 级不同含氮量级别的 NC。粉碎的木浆粕,倒入规定量的硝化剂中,搅拌硝化,反应到达规定时间后,将反应废酸倒入指定容器中,迅速用大量水冲洗 NC 直至纤维素黄色褪去;冲洗后 NC 投入盛有大量蒸馏水容器中,后加热煮沸 30 min,使 NC 吸附残酸扩散;待体系冷却后,先用蒸馏水冲洗,再用浓度为 0.03% 的稀氨水浸泡 30 min,最后用蒸馏水洗涤四次。

A、B 级高含氮量 NC 硝化温度控制在 23~24 $^{\circ}\text{C}$,C、D 级低含氮量 NC 的硝化温度在 35 $^{\circ}\text{C}$ 左右,搅拌速度约 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,反应时间 45 min,浴比 45。

(2) 无硫 HNO_3 有机溶剂体系采用不同质量比的 HNO_3 / CH_2Cl_2 体系实现无硫硝化,制备同一含氮量水平的 A、B、C 与 D 级 NC。反应釜中先加入硝化剂,再将 20 g 的闪爆处理前后的木浆片倒入,在搅拌下反应,产物驱酸后,用冷水搅拌洗涤 2 次,再热水洗 2 次。各级别的 NC 硝化温度均控制在 $(25 \pm 1) ^{\circ}\text{C}$,搅拌速度约 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,反应时间 45 min,浴比 45。

2.2.3 NC 含氮量及其均匀性测量分析

向 10 mL 试剂瓶中加入少量有机溶剂,再逐滴滴加稀释剂,恒温至 20 $^{\circ}\text{C}$ 后用阿贝折光仪测量溶液的折射率。取已烘干的待测 NC 少许,均匀地铺撒在洁净、无刻痕和划痕的载玻片上,并滴加浸液使其溶解分散,盖上盖玻片后放入光学系统进行测试,各样测 70~100 个点^[18-22]。

以每组样含氮量均方差 δ 作为该批次 NC 氮量分布均匀性指标, δ 越高均匀性越差。

2.2.4 NC 醇醚、乙醇溶解度测试分析

采用 GJB770.109-1993,硝化棉溶解度测定法^[17]测定 NC 醇醚、乙醇溶解度。

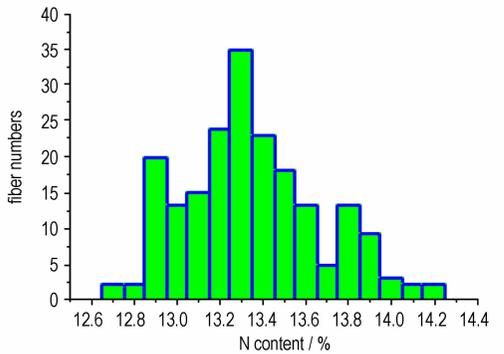
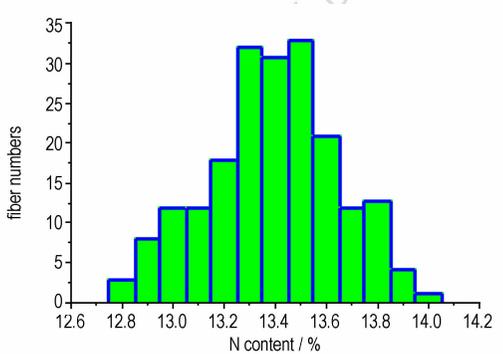
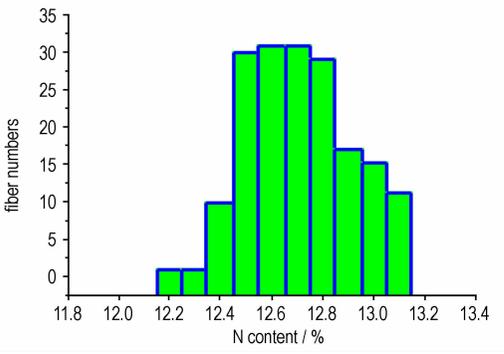
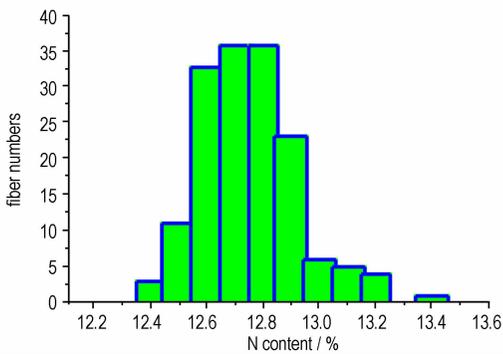
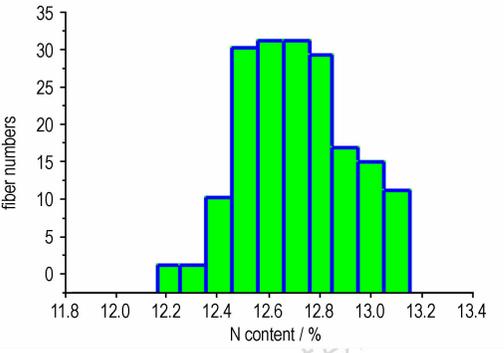
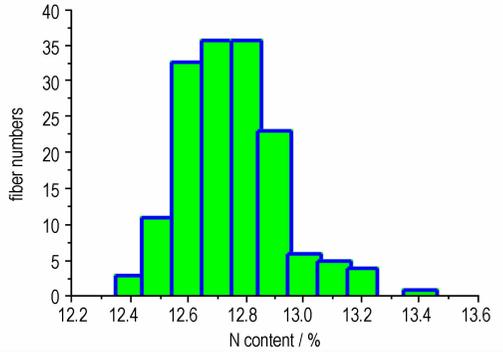
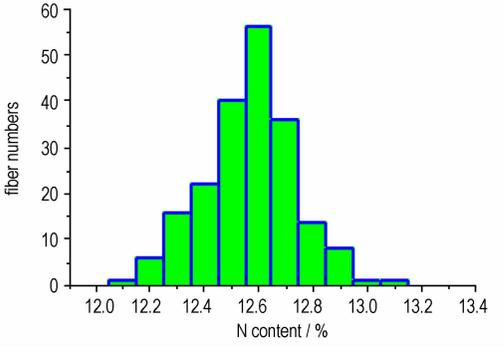
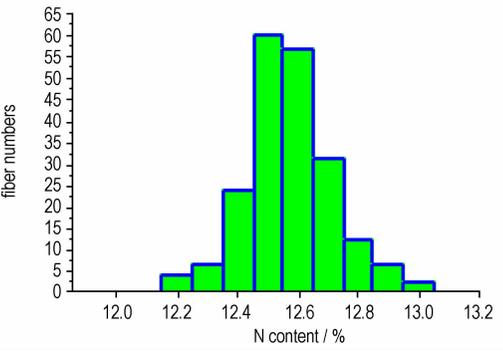
3 结果与讨论

3.1 两种硝化体系得到不同级别含氮量的 NC 均匀性比较

两个硝化体系制备的 NC 的含氮量及其分布结果见表 1。可以看出,在同样含氮量级别条件下, HNO_3 / CH_2Cl_2 硝化体系比 HNO_3 / H_2SO_4 / H_2O 硝化体系硝化产物氮量分布均匀性有较大幅度提高,其中,B 级 NC 均匀性从 3.12 提高到 2.59,提高 16.98%;A 级提高了 17.46%,C 级提高了 16.77%,D 级提高了 25.79%。分析其可能原因是 HNO_3 / CH_2Cl_2 硝化体系 CH_2Cl_2 起分散剂作用,促进硝酸向纤维素纤维束中渗透,硝酸进攻纤维素葡萄糖环机会就更均等所致。

表 1 两种硝化体系对不同级别的 NC 均匀性分布比较结果

Table 1 Results of nitrogen content distribution of different grade NC synthesized in two nitration systems

NC	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /H ₂ O nitration system	HNO ₃ /CH ₂ Cl ₂ nitration system
grade B	 <p>$n_1 = 3.4$, $w_{H_2O} = 10.5\%$; $N\% = 13.3992\%$, $\delta = 3.12$</p>	 <p>$n_2 = 52/48$; $N\% = 13.4405\%$, $\delta = 2.59$</p>
grade A	 <p>$n_1 = 3.2$, $w_{H_2O} = 15.8\%$; $N\% = 12.7532\%$, $\delta = 1.89$</p>	 <p>$n_2 = 40/60$; $N\% = 12.7990\%$, $\delta = 1.56$</p>
grade C	 <p>$n_1 = 3.2$, $w_{H_2O} = 16.5\%$; $N\% = 12.6234\%$, $\delta = 1.67$</p>	 <p>$n_2 = 35/65$; $N\% = 12.6228\%$, $\delta = 1.39$</p>
grade D	 <p>$n_1 = 2.5$, $w_{H_2O} = 17.5\%$; $N\% = 11.8789\%$, $\delta = 1.59$</p>	 <p>$n_2 = 30/70$; $N\% = 11.8203\%$, $\delta = 1.18$</p>

Note: n_1 is mass ratio of HNO₃ and H₂SO₄, n_2 is mass ratio of HNO₃ and CH₂Cl₂, w_{H_2O} is content of H₂O, and δ is uniformity of N distribution.

另外, HNO₃/CH₂Cl₂ 硝化体系不含 H₂O, 避免硝化后水份过高而加剧 NC 水解; 而且, 高硝化体系中仅含有 HNO₃ 与 CH₂Cl₂, 无催化剂 H₂SO₄, 没有纤维素硫酸酯的形成, 减少了常规安定处理蒸煮过程, 有利于节能降耗, 降低产品成本。

由表 1 还可以看出, 两种方法得到的不同含氮量水平 NC 氮量分布均匀性不同, 但氮量分布均匀性趋势基本一致, HNO₃/CH₂Cl₂ 硝化体系得到的 NC, B、A、C 和 D 的均匀性指标分别为: 2.59、1.56、1.39 和 1.18; 而 HNO₃/H₂SO₄/H₂O 硝化体系, B、A、C 和 D

的均匀性指标分别为: 3.12、1.89、1.67 和 1.59, 均匀性顺序均为 B < A < C < D。其原因是在高含氮量的 B 级 NC 形成的初期, HNO₃/CH₂Cl₂ 硝化体系的硝酸浓度高, 反应最迅速, 再硝化的速度降低, 难以达到较均匀的酯化, 随着体系中硝酸的浓度降低, 硝化反应温和, 硝化前期与后期, 硝化体系不会由于体系硝酸的消耗而硝化能力下降悬殊, 结果就表现为硝化均匀性有所提高, 该结果与前期研究结果相吻合^[21]。

3.2 蒸汽闪爆预处理对 NC 氮量均匀性影响

图 2 为蒸汽闪爆处理软木纤维前后原料的形态变化。

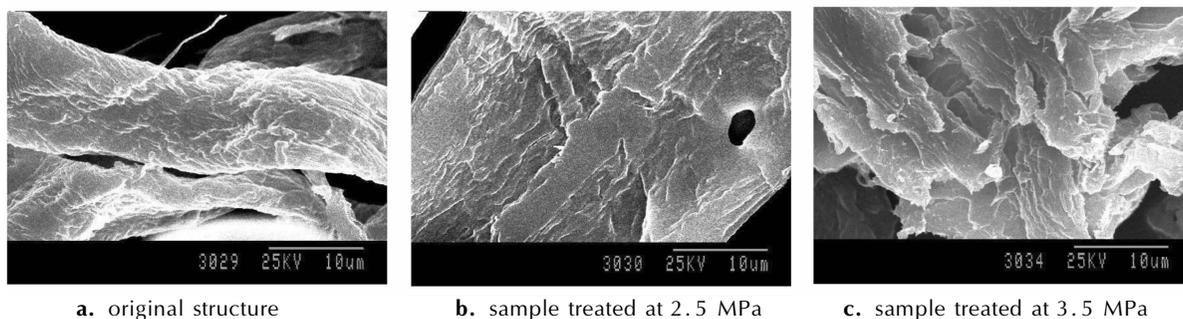


图 2 软木纤维素闪爆前后的纤维素束形态

Fig.2 Cellulose beam structure of softwood before and after steam explosion treatment under different pressure

由图 2a 可以看出, 原软木纤维上的微坑较多, 走向无序, 还有不少微孔, 本身已呈现原纤化, 而棉纤维表面光滑无裂纹^[23]; 由图 2b 可以看出, 纤维表面积变大, 有分裂与剥落现象, 大部分纤维断裂, 纤维长度变短, 原纤化加剧; 由图 2c 可以看出, 纤维全部断裂、破碎, 肉眼观察已是细粉末状, 原纤化程度进一步加强, 纤维长度明显减小。原因是高温高压蒸汽使纤维素纤维发生粉碎、酸解、热降解等作用^[14]。

3.3 闪爆条件对 HNO₃/CH₂Cl₂ 硝化体系样品指标影响

软木纤维素经过不同闪爆条件处理, 采用有机溶剂硝酸体系进行硝化, 得到的高含氮量 B 级 NC 含氮量与氮量分布随闪爆压力变化(保压 60 s), 其变化曲线如图 3 所示。

图 3a 可以看出, 对软木纤维素进行蒸汽闪爆处理可有效提高高含氮量 B 级 NC 的氮量。在闪爆处理的低压区(0.0 ~1.0 MPa), 随着压力增大含氮量提高较明显, 当压力 1.0 ~4.0 MPa 时, 含氮量上升的趋势较平缓。原因是蒸汽闪爆使针叶木纤维素缠结、缠绕及紧密堆砌区得到疏松、梳理, 促进硝酸纤维素分子链与硝酸小分子进行充分反应; 再增加闪爆压力(>1.0 MPa), 活化能力减弱, 含氮量增加程度不大, 而加速聚合度降低却, 但这不利于 NC 生产。

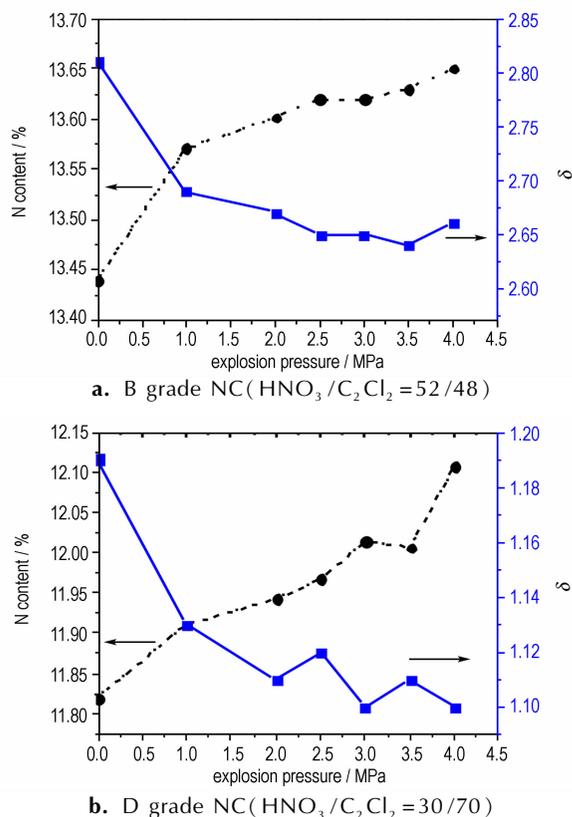


图 3 闪爆对 B 级和 D 级 NC 含氮量及其均方差 δ 影响

Fig.3 Effects of steam explosion treatment on nitrogen content and uniformity of NC grade B and grade D

图 3b 是经过有机溶剂硝酸体系 ($\text{HNO}_3/\text{C}_2\text{Cl}_2 = 30/70$) 硝化得到的低含氮量 D 级 NC 含氮量与氮量分布随闪爆压力变化曲线 (保压 60 s)。可见, 采用经闪爆预处理的纤维素制备的低氮 NC, 其产品的均匀性有显著提高。由于闪爆预处理有利于硝化剂向软木纤维素纤维束内部扩散, 因此提高了 NC 含氮量及氮量

分布均匀性。对于 B 级 NC, 其均匀性提高 6.06%, D 级 NC 则提高 7.56%。但随着闪爆压力继续提高, 含氮量提高程度不大, 氮量分布均匀性也保持一个水平。

3.4 闪爆对 B 级、D 级 NC 溶解度影响

采用有机溶剂硝酸体系, 对闪爆前后得到木浆以及硝化后得到的 B 级、D 级 NC 的主要性能参数见表 2。

表 2 粘度法测量软木纤维闪爆前后聚合度以及 NC 的溶解度结果

Table 2 Degree of polymerization of softwood fiber before and after steam explosion treatment measured by viscosity method and solubility of NC

treatment condition	DP	solubility of NC in ethano-ether /%			solubility of NC in ethanol /%	
		grade B	grade D	NC form cotton	grade B	grade D
before treatment	947	1.83	99.68	99.8	0.46	2.91
1.0 MPa. 60 s	861	1.91	99.67	99.8	0.58	3.05
2.0 MPa. 60 s	669	1.84	99.67	99.8	0.56	2.95
2.5 MPa. 60 s	558	1.83	99.68	99.8	0.55	3.11
3.0 MPa. 60 s	460	1.82	99.67	99.8	0.76	2.97
3.5 MPa. 60 s	293	1.88	99.67	99.8	0.66	3.13
4.0 MPa. 60 s	180	1.85	99.67	99.8	0.60	3.10

Note: DP is degree of polymerization.

由表 2 可见, 闪爆前后高含氮量的 B 级 NC 醇醚溶解度基本保持在 1.85% 左右, 而乙醇溶解度在 0.55%~0.76% 之间; 闪爆前后低含氮量 D 级 NC 的醇醚溶解度基本保持在 99.67%, 而乙醇溶解度闪爆处理条件下在 2.95%~3.10% 之间。这说明, 闪爆对醇醚溶解度影响不大, 但乙醇溶解度闪爆前后有较明显变化, 其原因是木纤维素与棉纤维素一样, 闪爆使纤维素大分子发生降解, 促进产物 NC 的乙醇溶解度增大, 同时, 闪爆还破坏了纤维素大分子间、分子内的氢键, 提高了纤维素的原纤化程度, 促进硝化反应进行, 含氮量有一定提高, 而含氮量是影响乙醇溶解度的第二个关键因素, 乙醇溶解度与醇醚溶解度变化是两个因素共同作用的结果。

由表 2 可见, 与棉纤维素硝化结果相比, 在同样含氮量级别, 软木纤维素 NC 的醇醚溶解度略低, 这与原料中 α -纤维素含量 (即纯度) 有一定关系, 棉浆的 α -纤维素含量高达 98%, 而本研究采用的加拿大针叶木 α -纤维素含量 91% (属于木浆中纯度较高的一类), 可见纤维素的纯度也是影响 NC 溶解度的因素之一。

醇醚溶解度变化对 NC 应用过程中的塑化、胶化的效果影响规律需进一步进行深入研究。但作为火炸药常规黏合剂, NC 是其体系力学强度基本保证, 强烈闪爆条件会导致纤维素严重降解, 聚合度降低也是不可忽视的问题。但较特殊的性能指标, 使得闪爆后得到的木浆 NC 可作为一种含能材料的添加剂或改良剂, 与其它含氮量、分子量级别的 NC 混合使用一起使用。

4 结 论

(1) 对比 A、B、C、D 各含氮量级别的 NC, 无硫 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 硝化体系比目前实际采用的硝磺混酸 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 体系得到的 NC 氮量分布均匀性更高, 但对于两个硝化体系, 得到的不同级别的 NC 其氮量分布均匀性都符合顺序: $B < A < C < D$;

(2) 蒸汽闪爆预处理方法使软木纤维素的聚合度降低, 原纤化程度提高;

(3) 采用无硫 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 硝化体系, 对闪爆前后木浆硝化, 得到的 NC 的含氮量及氮量分布均匀性均有提高, 说明有利于硝化棉剂向木纤维束内部扩散, 但闪爆条件继续加剧 (>1.0 MPa), 对这两个性能指标的影响将变缓;

(4) 采用无硫硝化体系, 闪爆预处理对木浆 NC 的醇醚溶解度影响不大, 对乙醇溶解度较明显改变, 其结果是 NC 的含氮量、氮量分布均匀性以及体系杂质含量等综合因素所致。

参考文献:

- [1] 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, 2009.
SHAO Zi-qiang, WANG Wen-jun. Structure and properties of nitrocellulose [M]. Beijing: National Defence Industry and Technology, 2009.
- [2] 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

