

文章编号: 1006-9941(2016)04-0374-05

硝化细菌纤维素溶液的流变性

朱娟¹, 罗庆平¹, 李兆乾¹, 刘勋¹, 段晓惠¹, 裴重华¹, 赵静², 毛长勇²

(1. 西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010; 2. 泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646003)

摘要: 以 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 按一定比例配制不同含氮量的硝化细菌纤维素 (NBC) 溶液。通过哈克 (HAAKE) 旋转流变仪, 研究了溶液浓度、NBC 含氮量对其溶液粘度的影响, 以及溶液浓度与粘度的依赖性关系, 并对 NBC 溶液的粘弹性能进行了应力扫描和频率扫描分析。结果表明, 当 NBC 溶液浓度为 0.5% ~ 5.0% 时, 溶液体系为牛顿流体, 粘度随着浓度的增加而增大, 满足指数型增长关系; 当体系浓度增大到 5.5% 时, NBC 溶液为非牛顿流体, 表现出剪切变稀效应, 其剪切应力及剪切速率满足幂函数增长关系。随着 NBC 分子量的增加, 溶液粘度增大。高分子量的 NBC, 有助于溶液体系稳定性的提高, 同时也减弱了其对外界刺激性的响应。

关键词: 硝化细菌纤维素 (NBC); 粘度; 流变性能; 牛顿流体

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.011

1 引言

硝化细菌纤维素 (NBC) 是以细菌纤维素为原料, 采用硝硫混酸法合成的一种纤维素衍生物。由于细菌纤维素相对于植物纤维而言, 纯度高, 故以之为原料制备的硝化细菌纤维素杂质含量比传统的硝化棉 (NC) 少许多。研究发现, 与传统 NC 相比, NBC 在安定性、撞击感度等方面性能更优^[1-2], 因此其在军事及民用方面具有良好的发展前景。

但 NBC 和 NC 分子结构及热性质相似^[3-6], 而在热性质方面, 两者均未达到熔点就已经分解, 不能将其熔融后再加工成型, 只能将 NBC 先溶解到有机溶剂中制成高分子溶液后再进行加工处理, 此时其流变特性对其加工性能有显著影响。因此, 研究 NBC 溶液的流变特性及其分子的空间结构变化对其加工成型具有重要意义。国内外对 NC 溶液的流变性能进行了相对广泛和深入地研究, 并取得了一定成果^[7-14]。戴健吾等^[7]研究了 NC 浓溶液体系的流变学性能, 为 NC 加

工成型过程中工艺条件的选择提供了理论基础; 催福红^[8]对 NC 溶液的粘度进行了较为系统的研究, 发现混合溶剂比例、NC 含氮量以及浓度对溶液的粘度具有较大的影响。Birinci 等^[9]发现用不同地区的纤维素制备 NC, 其流变性能存在较大的差异。这些研究结果, 对 NC 在火炸药领域的应用提供了较好的理论及实践应用基础。然而关于 NBC 溶液的流变性能尚未开展研究。

为了获得 NBC 在火炸药领域应用的相关基础性能, 本研究采用哈克 (HAAKE) 旋转流变仪, 研究了 NBC 溶液的浓度与粘度的关系, 初步探讨了 NBC 含氮量对其溶液粘度、应力扫描、频率扫描的影响, 这些研究结果将为 NBC 的加工成型提供一定的参考。

2 实验部分

2.1 试剂与原料

NBC: 实验室自制, 不同含氮量的 NBC 的分子量参数见表 1; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF); 分析纯, 成都科龙化工试剂厂生产。

2.2 主要仪器设备

RS6000 旋转流变仪, 德国 HAAKE 公司; AL104 分析天平, 梅特勒-托利多仪器 (上海有限公司)。

2.3 样品制备

将 NBC 置于真空干燥箱中于 60 °C 下干燥 2 h,

收稿日期: 2015-04-23; 修回日期: 2015-07-30

基金项目: 四川省非金属复合与功能材料重点实验室开放项目 (13ZXFK08)

作者简介: 朱娟 (1988-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能粘结剂及其复合物研究。e-mail: zhujuan216@163.com

通信联系人: 罗庆平 (1974-), 男, 副教授, 主要从事纳米含能功能材料的研究。e-mail: luoqingping@swust.edu.cn

表 1 不同含氮量 NBC 的分子量

Table 1 The molecular mass of NBC with different nitrogen contents

nitrogen content/%	$M_n/g \cdot mol^{-1}$	$M_w/g \cdot mol^{-1}$
11.97	0.953×10^5	1.159×10^5
12.88	3.578×10^5	5.450×10^5
13.16	2.094×10^5	3.585×10^5

Note: M_n is the number-average molecular mass; M_w is the weight-average molecular mass.

然后将其移置到干燥器中冷却至室温备用。称取一定量的 NBC 溶于 100 mL DMF 溶剂中, 配制成浓度为 0.5% ~ 5.5% (质量百分数, 下同) 的 NBC 溶液, 在常温下静置 4 h 待用。

2.4 实验方法

采用德国 HAKKE 公司生产的 RS6000 型旋转流变仪对 NBC 溶液的流变性能进行测试分析。使用锥板型模具 ($C_{60}/1^\circ Ti$), 测试间距为 $H=52 \mu m$ 。实验条件如下: (1) 流变曲线测试, 采用 Rot Ramp 模型, 剪切速率 $0.01 \sim 100 s^{-1}$, 测试时间 60 s; (2) 应力扫描: 测试模型 Osc Ampl Sweep, 剪切应力为 $0.1 \sim 100 Pa$, 频率 f 为 1 Hz; (3) 频率扫描: 测试模型为 Osc Freq Sweep, 剪切应力取 1 Pa, 频率 f 为 $0.1 \sim 10 Hz$ 。所有实验的测试温度均为 $25^\circ C$ 。

3 结果与讨论

3.1 NBC 溶液浓度与粘度的关系

采用 HAAKE 旋转流变仪对不同浓度 NBC (含氮量为 12.88%) 溶液的剪切速率和剪切应力进行了测试, 其结果如图 1 所示。由图 1 可知, 在剪切速率一定的情况下, 随着溶液浓度的上升, 其剪切应力上升。当 NBC 溶液浓度从 0.5% 上升到 5.0% 时, 其剪切速率与剪切应力为线性关系, 满足下列公式:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1)$$

式中, η 为液体的粘度, $Pa \cdot s$; τ 为剪切应力, Pa ; γ 为剪切速率, s^{-1} 。从 NBC 溶液中剪切速率与剪切应力的线性关系可知, 该溶液为牛顿流体, 所得剪切速率与剪切应力曲线的斜率为该牛顿流体的粘度。当 NBC 溶液浓度继续增大到 5.5% 时, 在相同剪切速率下, 尽管溶液的剪切应力随着溶液浓度的增加而继续变大, 但其增大的趋势逐渐变缓, 同一浓度下的剪切速率与相应的剪切应力不满足线性关系 (见图 1)。这可能是由于浓度进一步增加, 使得单位空间内的分子链的密

度增加, 在近距离内有更大的概率形成大量的氢键。但是因其键能较小, 在外力作用下, 溶液中 NBC 分子链或分子链段沿剪切应力方向的伸展取向以及分子间产生的氢键会受到破坏, 因而 NBC 溶液宏观上表现出剪切变稀, 即不符合牛顿粘度定律, 溶液为非牛顿流体。此时溶液的剪切应力 τ 与剪切速率 γ 不再满足线性关系, 而保持幂函数关系, 即:

$$\tau = k\gamma^n \quad (2)$$

式中, k 为稠度系数, $Pa \cdot s^n$, 是液体流动时内摩擦或阻力的量; n 为非牛顿流体指数。对溶液浓度为 5.5% 的 NBC 溶液的剪切速率与剪切应力曲线进行幂函数拟合, 得到溶液的稠度系数 k 为 1.078, 非牛顿流体指数 n 为 0.891。即此时溶液的剪切应力 τ 与剪切速率 γ 满足函数关系式: $\tau = 1.078\gamma^{0.891}$ 。通过图 1 计算了不同浓度 (溶液浓度小于 5.0%) 下 NBC 溶液的粘度, 在此基础上, 对 NBC 溶液的浓度与其粘度的依赖性关系进行了研究, 结果见图 2。

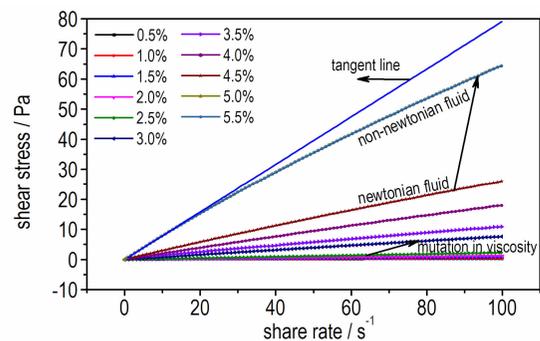


图 1 不同浓度的 NBC 溶液的流变曲线

Fig. 1 Rheological curves of NBC solutions with different concentrations

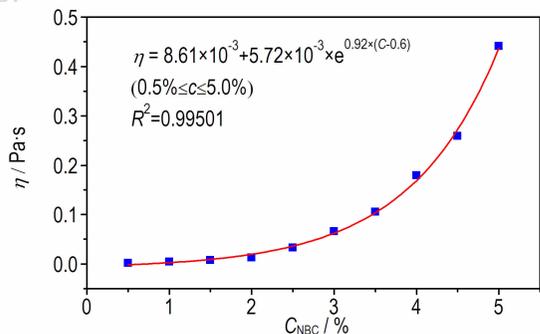


图 2 NBC 溶液的浓度与粘度的依赖性关系曲线

Fig. 2 The dependency relationship curve of the concentration and viscosity of NBC solutions

从图 2 可知, 随着 NBC 溶液浓度的增大, 其溶液粘度增加; 当 NBC 溶液浓度小于 3.0% 时, 溶液具有

较好的流动性;当 NBC 溶液浓度大于 3.0% 时,其溶液的粘度急剧增大,溶液流动性变差。这是因为当 NBC 溶液浓度小于 3.0% 时,其分子链间的重叠效应不明显,相互作用力较小,宏观上表现出溶液粘度较小,溶液粘度随浓度提高而增加缓慢,具有较好的流动性;而当溶液浓度大于 3.0% 时,分子链间的相互作用大幅增加,并发生了缠结效应,故此时其粘度急剧增大,溶液流动性变差。此过程中分子链的变化如图 3 所示。对 NBC 溶液浓度与粘度的依赖性关系曲线进行数据拟合,得到 NBC 溶液在低浓度下粘度与浓度的函数关系式: $\eta = 8.61 \times 10^{-3} + 5.72 \times 10^{-3} \times e^{0.92 \times (C-0.6)}$ 。从该关系式可知,两者具有明显的指数函数关系。

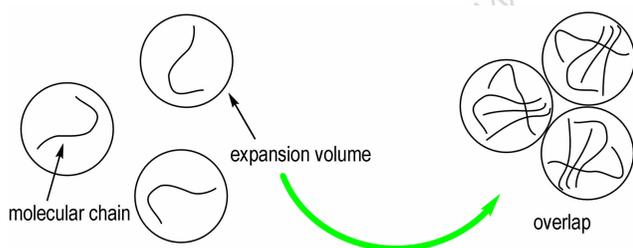


图 3 溶液中 NBC 分子链的变化示意图

Fig. 3 Schematic diagram of change of molecular chains in the solution

3.2 含氮量对 NBC 溶液粘度的影响

采用 RS6000 型旋转流变仪的 Rot Ramp 模型对不同含氮量 NBC 溶液(溶液浓度为 4.0%)的剪切速率和剪切应力进行了研究,其结果如图 4 所示。由图 4 可知,不同含氮量的 NBC 溶液,其剪切速率和剪切应力满足线性关系,即此时溶液为牛顿流体,计算所得相关牛顿流体的性能参数见表 2。从表 2 可以看出,随着 NBC 含氮量的增加,溶液粘度先增大后减小,在含氮量为 12.88% 时, NBC 溶液的粘度达到最大,为

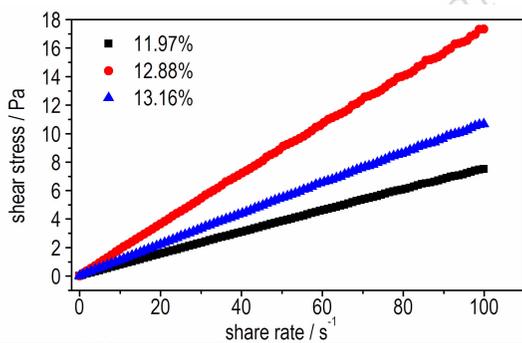


图 4 不同含氮量 NBC 溶液的流变曲线

Fig. 4 Rheological curves of NBC solutions with different nitrogen contents

105.50 mPa · s。这是因为链状高分子溶液的粘度决定于其分子链长度(或分子量), BC 作为链状高分子,其硝化过程中硝基与分子链的作用对所得产品 NBC 的分子链长度(或分子量)影响很大,而 NBC 含氮量显示了硝化过程中硝基与 BC 分子链的相互作用结果。由表 1 可见,当 NBC 含氮量为 12.88% 时,其分子量最大,含氮量为 13.16% 时次之,含氮量为 11.97% 时最小,故当 NBC 含氮量为 12.88% 时,其粘度最大。因此, NBC 溶液粘度随着分子量的增加而增大。NBC 含氮量,尤其是分子量对其粘度影响最大。

表 2 不同含氮量 NBC 溶液的牛顿流体参数

Table 2 Parameters of Newtonian fluid of NBC solutions with different nitrogen contents

nitrogen contents / %	η / mPa · s	τ / mPa
11.97	35.63	35.63 γ
12.88	105.50	105.50 γ
13.16	58.31	58.31 γ

Note: $\tau = \eta\gamma$, and τ is the shear stress; η is the viscosity of NBC solutions; γ is the shear rate.

3.3 应力扫描分析

溶液体系结构对其粘弹特性具有重要影响,可通过考察溶液体系结构对外界刺激(如应力)的响应程度,来分析体系的粘弹特性。实验中采用旋转流变仪对不同含氮量 NBC 溶液在外界应力下的行为进行了研究,得到了 NBC 溶液的应力扫描图,其结果如图 5 所示。由图 5a 可知,在低应力下(<1%),三种含氮量 NBC 溶液体系的储能模量(G')和损耗模量(G'')基本没有变化,表明此时 NBC 溶液体系具有较为稳定的结构,处于线性粘弹区,和传统的 NC 相比,其线性粘弹区较窄^[7]。随着 NBC 含氮量的增加,溶液体系的 G' 和 G'' 发生了变化。当 NBC 含氮量为 12.88% 时, NBC 溶液体系的 G' 和 G'' 最大,这与此时其分子量最大有关。当 NBC 溶液体系所受到的应力超过 3% 时,随着溶液体系应力的增加,其储能模量大幅下降。其中含氮量为 12.88% 和 13.16% 时, NBC 溶液储能模量下降速度较大。同时溶液体系的损耗模量也有一定程度的降低。这表明,在较高应力下(大于 3%)溶液体系出现了非线性变化,其内部结构更容易遭受破坏,使得体系的弹性降低。在同一体系的测试范围内,三个不同含氮量样品的 G' 和 G'' 均没有出现交点,表明 NBC 在 DMF 溶剂中为液态,具有粘性流动行为。对于 NBC 溶液的粘弹性强度,含氮量为 12.88% 的

NBC, 其 G' 和 G'' 始终大于含氮量 13.16% 和 11.97% 的 NBC 的相应强度, 表明含氮量为 12.88% 的 NBC 粘弹性最强, 这与其分子量最大有关。

损耗因子 ($\tan\delta$) 是体系耗散能量的一个量度, $\tan\delta$ 值越大, 说明体系耗散能力越强, 其内耗或摩擦力越大。由图 5b 可知, 在其线性粘弹区内, NBC 溶液体系的损耗因子与复数粘度 η^* 基本保持不变; 线性粘弹区外, 损耗因子随着应力的增加而增大, 而复数粘度 η^* 却随着应力的增大而减小, 其中含氮量为 11.97% 的 NBC 损耗因子增长速率较快, 这表明其体系的粘性行为增加的程度比其它含氮量 NBC 溶液体系的粘性行为稍大, 这与其分子量的最小有关。

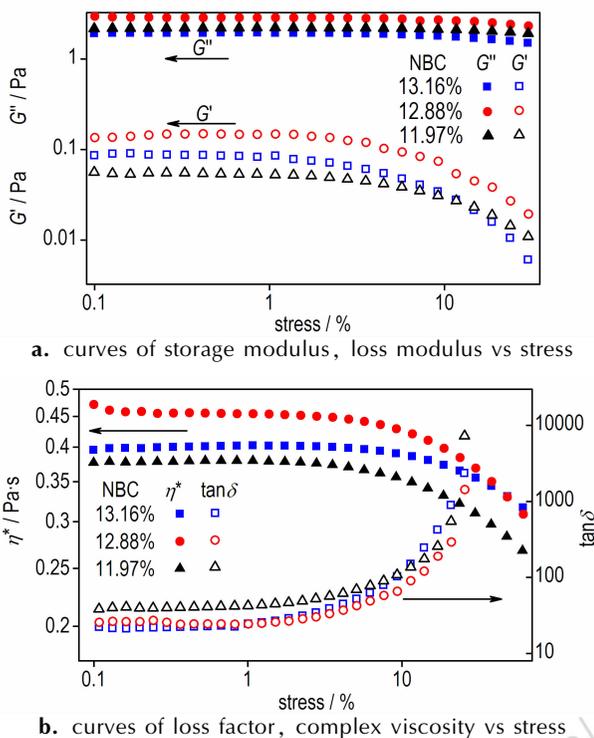


图 5 不同含氮量 NBC 溶液的应力扫描曲线

Fig. 5 Stress sweep curves of NBC solutions with different nitrogen contents

3.4 频率扫描分析

除应力扫描外, 频率扫描也能反应 NBC 溶液体系的粘弹性。本研究对不同含氮量 NBC 溶液体系进行了频率扫描分析, 其结果如图 6 所示。由图 6a 可以看出, 随着角频率 ω 的变化, 各体系表现出不同的频率响应。随着 ω 的增加, G' 和 G'' 均呈线性增加, 且两者的增加率基本一致, 溶液体系仍然表现为粘性流动行为。但不同体系的 G' 均小于其 G'' 。在整个频率扫描范围内, 含氮量为 12.88% 的 NBC 溶液, G' 和 G'' 均较

大, 其次是含氮量 13.16% 的样品, 最小的是含氮量为 11.97% 的样品, 这表明其 G' 和 G'' 随着 NBC 分子量的增加而增大, 分子量对其 G' 和 G'' 的影响占主导地位。从图 6b 中可知, 当角频率小于 $1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 复数粘度 η^* 基本不发生变化, 处于一个平台; 当频率大于 $1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 后, η^* 随着频率的增加而下降。当角频率在 $0.1 \sim 10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 含氮量为 12.88% 的 NBC 溶液的 η^* 最大, 其次是含氮量为 13.16% 的, 最小的是含氮量为 11.97% 的 NBC 溶液。故 NBC 含氮量, 尤其是分子量对其溶液的 G' 和 G'' 、 η^* 的影响很大。

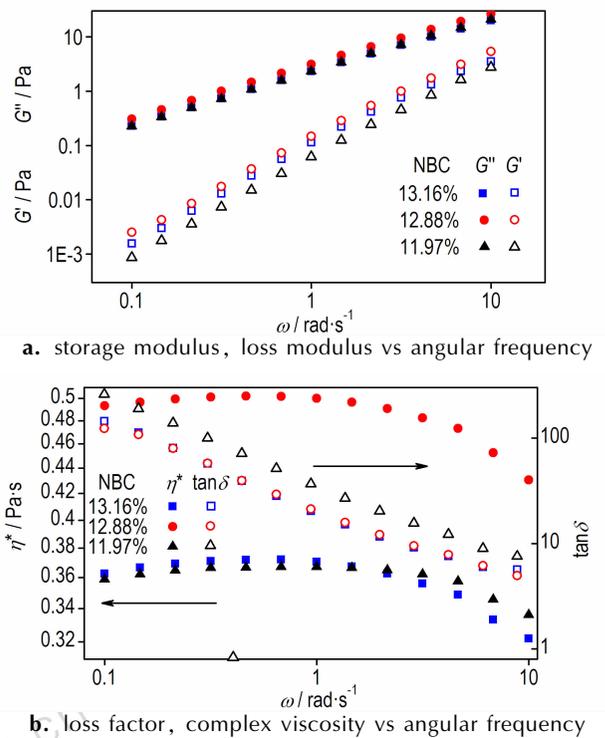


图 6 不同含氮量 NBC 溶液的频率扫描曲线

Fig. 6 The frequency sweep curves of NBC solutions with different nitrogen contents

由图 6b 还可以看出, 随着 ω 的增加, NBC 溶液的损耗因子 $\tan\delta$ 降低, 表明该体系在高频下体系耗散能量的能力较弱。其中含氮量为 11.97% 的 NBC 损耗因子较大, 而含氮量为 12.88% 和 13.16% 的较小, 表明后者在 DMF 中分子或链段运动时所产生的内摩擦阻力较小, 即体系的粘性响应相对较少而弹性响应较多; 而前者的粘性响应相对较多, 弹性响应相对较少, 这与 NBC 的含氮量和分子量有关。结合应力扫描分析可以看出, 含氮量为 12.88% 和 13.16% 的 NBC 在 DMF 溶剂体系中结构较为稳定, 其粘弹性受外界刺激的影响较小, 而含氮量为 11.97% 的 NBC 在 DMF 溶液体

系中结构稳定性较低,其粘弹性受外界刺激的影响显著。这表明具有高含氮量、高分子量的 NBC,在 DMF 溶液体系中较为稳定,对外界的刺激性响应较弱。

4 结 论

(1) 当 NBC 溶液浓度为 0.5%~5.0%, 溶液为牛顿流体,此时浓度和粘度具有依赖性关系,满足关系式 $\eta = 8.61 \times 10^{-3} + 5.72 \times 10^{-3} \times e^{0.92 \times (C-0.6)}$; 当 NBC 溶液浓度增大到 5.5%, NBC 溶液表现出剪切变稀效应,溶液为非牛顿流体。

(2) 随着 NBC 含氮量的增大,其溶液的粘度先增大而后降低。在 NBC 含氮量为 12.88% 时,其分子量最大,此时其溶液的粘度也达到最大,为 105.5 mPa·s。

(3) NBC 的含氮量越高,分子量越大,其溶液体系的结构愈稳定,对外界的刺激性响应就越弱,越有利于 NBC 的加工成型。

参考文献:

- [1] SUN Dong-ping, MA Bo, ZHU Chun-lin, et al. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28(2): 85-97.
- [2] 杨强, 彭碧辉, 梁岗, 等. 硝化细菌纤维素的制备及表征[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(3): 88-90.
YANG Qiang, PENG Bi-hui, LIANG Gang, et al. Preparation and Characterization of Nitrated Bacterial Cellulose[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(3): 88-90.
- [3] Fernández de la Ossa M, López-López M, Torre M, et al. Analytical techniques in the study of highly-nitrated nitrocellulose[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30(11): 1740-1755.
- [4] 孙东平, 杨加志. 细菌纤维素功能材料及其工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 136-149.
SUN Dong-ping, YANG Jia-zhi. *Bacterial cellulose functional materials and their industrial application*[M]. Beijing: Science

- Press, 2010: 136-149.
- [5] 夏敏, 罗运军, 华毅龙. 纳米硝化纤维素的制备及性能表征[J]. *含能材料*, 2012, 20(2): 167-171.
XIA Min, LUO Yun-jun, HUA Yi-long. Preparation and characterization of nitrocellulose nano-fibers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 167-171.
- [6] 彭亚晶, 王勇, 刘玉强, 等. 硝化纤维含能材料热物性参数的测量与分析[J]. *含能材料*, 2013, 21(6): 760-764.
PENG Ya-jing, WANG Yong, LIU Yu-qiang, et al. Measurement and analysis of thermal physical parameters on nitrocellulose energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 760-764.
- [7] 戴健吾, 霍雅玲. 硝化纤维素浓溶液体系流变性的研究[J]. *火炸药学报*, 1981, 4(1): 1-9.
DAI Jian-wu, HUO Ya-ling. Rheological properties of Nitrocellulose concentrated solution[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1981, 4(1): 1-9.
- [8] 崔福红. 硝化纤维素的溶液性质研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2005.
CUI Fu-hong. properties of Nitrocellulose solution[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005.
- [9] Birinci E, Gevgilili H, Kalyon D M, et al. Rheological characterization of nitrocellulose gels[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2006, 24(3): 247-269.
- [10] MA Su-de, SONG Guo-lin, FENG Ning-bo. Preparation and characterization of self-emulsified waterborne nitrocellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(3): 36-40.
- [11] Hsieh P. Diffusibility and solubility of gases in ethylcellulose and nitrocellulose[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1963, 7(5): 1743-1756.
- [12] Kim S T, Lim J Y, Choi H J, et al. Solution Characteristics of Nitrocellulose[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2006, 12(1): 161-164.
- [13] Moniruzzaman M, Bellerby J M, Mai N. The effect of light on the viscosity and molecular mass of nitrocellulose[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(5): 929-935.
- [14] 罗运军, 程谔时, 谭惠民. 硝化纤维素在稀溶液中粘度与浓度的依赖关系[J]. *火炸药学报*, 1999, 22(2): 43-46.
LUO Yun-jun, CHENG Rong-shi, TAN Hui-min. Relationship between viscosity and concentration of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999, 22(2): 43-46.

Rheological Properties of Nitrated Bacterial Cellulose Solution

ZHU Juan¹, LUO Qing-ping¹, LI Zhao-qian¹, DUAN Xiao-hui¹, PEI Chong-hua¹, ZHAO Jing², MAO Chang-yong²

(1. Southwest University of Science and Technology, State Key Laboratory Cultivation Base of Nonmetal Composites and Functional Materials, Mianyang 621010, China; 2. Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646003, China)

Abstract: Using *N,N*-dimethylformamide (DMF) as solvent, nitrated bacterial cellulose (NBC) solutions with different nitrogen contents were prepared according to a certain proportion. The effects of solution concentrations and nitrogen contents of NBC on the viscosities of NBC solutions and the dependence relationship of concentrations and viscosities of the solutions were studied by a HAAKE rotational rheometer, and the viscoelasticity of NBC solution was analyzed through its stress scanning and frequency scanning. Results show that the solution system is the Newtonian-fluid when the concentration of NBC solution is in the range of 0.5%~5.0%, and the viscosity increases as the increase of the solution concentration, meeting an exponential function growth relation. When the concentration of NBC solution is 5.5%, NBC solution is the non-Newtonian fluid, showing a shear thinning effect, and the shear stress and shear rate meet a power function growth relation. The viscosities of NBC solutions increase with the increase of NBC molecular weight. NBC with high molecular weight helps to improve the stability of the solution system and makes it less response to external stimulus.

Key words: nitrated bacterial cellulose(NBC); viscosity; rheological properties; Newtonian-fluid

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.011