

文章编号: 1006-9941(2012)02-0167-05

# 纳米硝化纤维素的制备及性能表征

夏敏, 罗运军, 华毅龙

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

**摘要:** 采用静电纺丝技术制备了硝化棉纳米纤维, 确定了硝化纤维素纺丝液溶剂体系的组成。优化了静电纺丝工艺参数。研究表明, 体积比为 1:1 的丙酮/乙醇混合液可作为制备硝化棉静电纺丝液的溶剂; 优化得到的纺丝工艺条件为: 纺丝电压 14 kV, 纺丝液浓度 9%, 纺丝液流量  $0.1 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ , 接受距离 22 cm, 在该优化的工艺条件下可得到平均直径为 80 nm 的硝化棉纳米纤维。静电纺丝没有改变硝化纤维素的分子链结构, 纳米硝化纤维素的分解热为  $1835.80 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 高于纺丝前硝化纤维素的分解热。

**关键词:** 材料学; 硝化棉; 静电纺丝; 纳米**中图分类号:** TJ55; TB33**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.006

## 1 引言

纳米技术的快速发展, 为提高含能材料燃烧、爆炸、能量等性能提供了新的理论基础与技术手段。含能材料的纳米化可以改善包括其熔点、分解温度等在内的多种热力学性能, 有利于材料的快速分解和完全燃烧(或爆炸), 从而提高其能量性能。研究表明, 纳米含能材料将提供如下潜在性能优势: 极高的能量释放速率、超常的燃烧(能量转化)效率、能量释放的高度可调性和降低敏感性, 纳米含能材料也可以增强火炸药的力学性能<sup>[1-2]</sup>。

含氮量 11%~13.5% 的硝化纤维素(NC, 也叫硝化棉)作为一种重要的火炸药原材料, 被广泛应用于推进剂、发射药及炸药领域。传统 NC 是由直径 40~50  $\mu\text{m}$  左右纤维构成的棉球, 由于其属于典型的半刚性链高分子材料, 作为推进剂粘合剂时, 其热塑性有限, 且含氮量越高, 越难被硝酸酯增塑剂吸收, 使得推进剂成型加工困难, 药柱力学性能较差<sup>[3]</sup>。若将传统 NC 棉球纤维纳米化, 获得具有纳米级直径的 NC 纤维, 可使 NC 纤维具有更大的比表面积, 有利于硝酸酯增塑剂的吸收; 同时, 纳米化可改善 NC 的燃烧性能、提高能量转换效率, 进而提高 NC 基火炸药的性。

邵自强等人<sup>[4]</sup>采用水/丙酮的混合溶剂制备静电纺丝液, 实现了含纳米粒子硝化棉的静电纺丝。为了进一步提高硝化棉的可纺性, 并研究纺丝前后硝化棉性能的变化, 本工作从改变纺丝液溶剂入手, 研究制备 NC 纳米纤维的溶剂体系及静电纺丝工艺条件, 并对 NC 纳米纤维的热分解性能进行表征。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料

硝化棉球(NC), 含氮量为 13.4%, 西安北方惠安化学工业有限公司; 丙酮, 分析纯, 北京化工厂; 乙醇, 分析纯, 北京化工厂。

### 2.2 实验方法与仪器

本文所采用的静电纺丝设备由高压发生装置、定量喷射装置及接收装置组成, 其结构及工作原理图如图 1 所示。

采用美国 Thermoelectric 公司 Nicolet 8700 型红外光谱仪对样品进行红外测试, 其中 NC 棉球直接与 KBr 一起研磨压片, NC 纳米纤维则是在纺丝过程中直接喷涂在压好的 KBr 片上; 采用日本 Hitachi 公司 S-4800 型高分辨扫描电子显微镜; TG 和 DSC 表征采用 Mettler Toledo 公司 TGA/DSC-1 STAR<sup>®</sup> system 同步热分析仪, 测试范围为室温~500  $^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为  $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

**收稿日期:** 2011-04-12; **修回日期:** 2011-08-03**作者简介:** 夏敏(1979-), 男, 讲师, 主要从事复合固体推进剂和高能推进剂的相关研究。e-mail: xminbit@bit.edu.cn

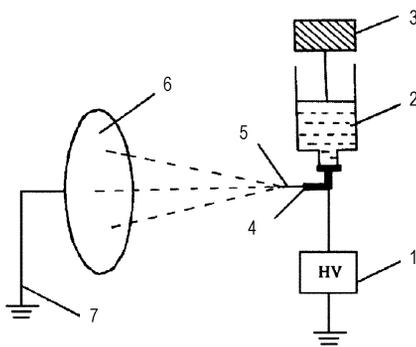


图1 静电纺丝设备结构及工作原理图

1—高压静电源, 2—高分子溶液, 3—注射器泵, 4—喷丝口, 5—射流, 6—接受屏(辊), 7—接地

Fig.1 Structure and principle of electro-spinning device

1—high static power, 2—polymer solution, 3—injector/pump, 4—spinning mouth, 5—spinning jet, 6—acceptance screen (roll), 7—electrical grounding

### 3 结果与讨论

#### 3.1 溶剂体系的确定

对于高分子材料,一般采用溶液静电纺丝法,即选用合适溶剂将高分子材料溶解作为纺丝液。因此,溶剂性质对静电纺丝过程影响很大。一般来讲,用于制备静电纺丝液的溶剂必须满足以下要求:对高分子材料有良好的溶解性、合适的介电常数、合适的挥发性(沸点)<sup>[6]</sup>。溶剂介电常数太高,则溶剂极性太大(如水),在纺丝过程中容易形成电流导通而发生危险;而介电常数太小,则溶液不易被极化,纺丝液所带的净电荷减少,纤维成形能力减弱。溶剂沸点太低时,溶剂挥发太快,则喷射口处液滴固化较快,容易造成喷丝口堵塞;而溶剂沸点太高时,溶剂挥发太慢,纤维之间容易形成粘连。基于以上因素,我们首先在硝化棉的良溶剂中选择丙酮(介电常数 20.7,沸点 56 °C)作为单一溶剂制备 NC 静电纺丝液。

通过实验发现,以丙酮作为单一溶剂时,NC 的可纺浓度范围不大,为 6%~8% (质量百分数,下同),且成丝直径较粗,分布不均匀。这是由于丙酮沸点偏低,挥发性很好,使得纺丝液虽然在较低浓度(6%)下即可成丝,但浓度达到 8% 以上时,即由于纺丝液固化太快而容易使喷丝口发生堵塞。同时,由于可纺浓度不高,纺丝液粘度较低,使得从 Taylor 锥尖喷射出的带电射流流量较大,造成纺丝直径偏大。如图 2 为浓度为 8% 时,得到的 NC 纤维 SEM 图片。

使用丙酮作为单一溶剂,不容易形成均匀、致密的

NC 纳米纤维。为此,综合考虑极性、挥发性以及介电常数等因素,采用了丙酮/乙醇的混合溶剂来制备 NC 纺丝液。乙醇的沸点为 78.3 °C、介电常数为 24.5,可通过乙醇含量有效调节混合溶剂的挥发性及溶剂与 NC 分子链的相互作用,从而调节纺丝液的性质。实验发现,丙酮和乙醇体积比为 1:1 时,纺丝液的可纺浓度范围扩大为 8%~12%,且成丝直径明显减小。这一方面是由于乙醇的添加,提高了溶剂的沸点,使得成丝浓度提高的同时,也使可纺浓度范围增大;另一方面乙醇是 NC 的不良溶剂,乙醇的添加可减小溶剂与 NC 分子链间相互作用,有利于获得直径较小、分布较窄的纤维<sup>[7]</sup>。图 3 为丙酮和乙醇体积比为 1:1 时,得到的浓度为 10% 纺丝液静电纺丝后的 SEM 图片。

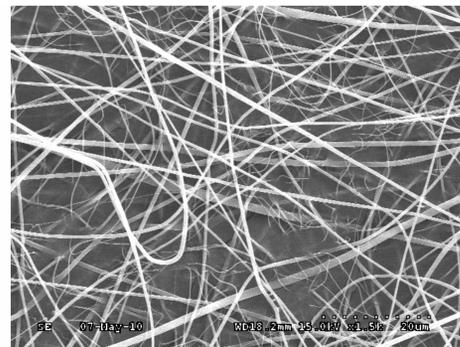


图2 浓度为 8% 的硝化棉/丙酮纺丝液静电纺丝 SEM 图片 (平均直径约 700 nm)

Fig.2 SEM image of NC dissolved in acetone with concentration of 8% (700 nm of average diameter)

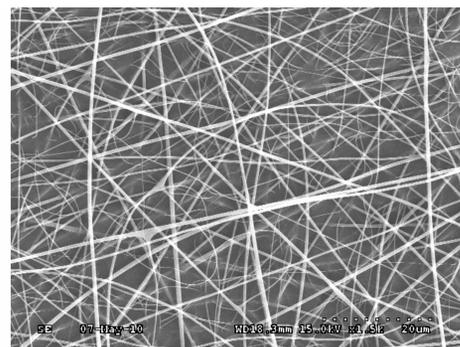


图3 浓度为 10% 的丙酮/乙醇 NC 纺丝液静电纺丝 SEM 图片 (平均直径约 500 nm)

Fig.3 SEM image of NC dissolved in acetone/ethanol mixture with concentration of 10% (500 nm of average diameter)

#### 3.2 静电纺丝条件的优化

除溶剂外,静电纺丝工艺参数,包括电压、浓度、纺丝液流量、接收距离也会影响纺丝效果<sup>[5]</sup>。要获得具

有纳米直径的 NC 纤维,在选择合适的溶剂体系的基础上,还必须对静电纺丝工艺参数进行优化。

实验表明,静电纺丝工艺参数必须相互匹配才能获得最佳纺丝效果。为此,我们采用正交实验方法<sup>[8]</sup>,以 NC 纤维直径为标准,对 NC 静电纺丝工艺参数进行了优化。由于静电纺丝主要有四项工艺参数:纺丝电压(A)、纺丝液浓度(B)、纺丝液流量(即喷丝口挤出流量 C)和接收距离(D),并根据前期实验所得到的大致参数范围,采用四因素三水平正交表(表 1),所得结果及效应值分析如表 2 所示。

表 1  $L_9(3^4)$  正交实验因素-水平表

Table 1  $L_9(3^4)$  Orthogonal table

level	A voltage /kV	B spinning concentration/%	C spinning fluid flow /mL · h <sup>-1</sup>	D received distance/cm
1	12	8	0.1	20
2	14	9	0.3	22
3	16	10	0.5	24

表 2 正交实验表及实验结果分析

Table 2 Orthogonal table and experimental results

No.	A	B	C	D	results fiber diameter/nm
1	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	200
2	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	170
3	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	280
4	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	140
5	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	110
6	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	100
7	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	190
8	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	150
9	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	160
$K_1$	216.67	176.67	150.00	156.67	-
$K_2$	116.67	143.33	156.67	153.33	-
$K_3$	166.67	180.00	193.33	190.00	-
R	83.34	53.34	3.34	3.34	-

根据正交实验结果,按照纤维直径最低原则进行效应值(K)分析,可以得到优化的静电纺丝工艺参数为 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>D<sub>2</sub>,即纺丝电压 14 kV,纺丝液浓度 9%,纺丝液流量 0.1 mL · h<sup>-1</sup>,接受距离 22 cm。从实验结果的级差(R)分析还可看出,纺丝电压和纺丝液浓度是对纺丝效果的影响最大的两个因素,这也符合静电纺丝工艺的一般规律<sup>[5]</sup>。

图 4 是采用优化纺丝工艺得到的 NC 纳米纤维 SEM 照片,从图中可以看出,纤维的平均直径达到了 80 nm。

### 3.3 NC 纳米纤维的结构与性能表征

#### (1) FTIR 表征

如图 5 为纺丝前后 NC 棉球与 NC 纳米纤维的 FTIR 谱图对比,图中 3400 ~ 3200 cm<sup>-1</sup> 处宽而强的吸收峰为 O—H 键的伸缩振动峰; 1560 cm<sup>-1</sup> 处和 1370 cm<sup>-1</sup> 处的两个吸收峰为 —NO<sub>2</sub> 的伸缩振动峰; 在 1123 cm<sup>-1</sup> 处为 —C—O—C— 键的反对称伸缩振动,说明环内 C—O—C 键的存在; 在 650 cm<sup>-1</sup> 处为 O—H 键的面外弯曲振动,峰形较宽,在 1400 cm<sup>-1</sup> 处为 O—H 键的面内弯曲振动。通过谱图对比发现,纺丝前后 NC 的红外谱图基本没有变化,说明高压静电纺丝过程没有引发 NC 分子链结构的变化。

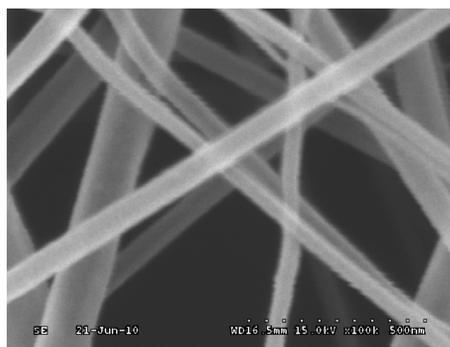


图 4 优化静电纺丝工艺条件下获得 NC 纤维 SEM 照片(平均直径约 80 nm)

Fig. 4 NC fiber electro-spined under the optimum conditions (80 nm of average diameter)

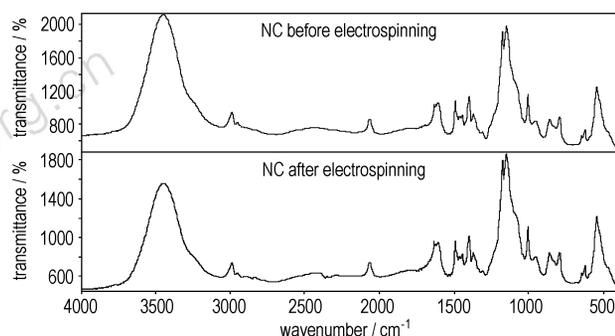


图 5 NC 棉球和 NC 纳米纤维的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of NC tampons and NC nanofibers

#### (2) TG 表征

图 6 为纺丝前后 NC 棉球和 NC 纳米纤维的热失重曲线的对比。从图 6 中可以看出,纺丝前 NC 棉球的热分解可分为两个阶段,第一阶段起始分解温度约为 120 °C,对应于 NC 分子链中的脱 NO<sub>2</sub> 基反应; 第二阶段起始分解温度约为 190 °C,对应于逸出的 NO<sub>2</sub>

作用于 NC 分子链中大分子经环间 C—O—C 断裂形成的小分子凝聚相,从而引发 NC 自催化反应,加速脱硝基物的降解<sup>[9]</sup>。而纺丝后 NC 纳米纤维的热失重曲线在 80~100 °C 温度区间内存在一个失重台阶,这应该是 NC 纳米纤维中未完全挥发的溶剂造成的;此后的失重曲线也分为两个阶段,分别对应于脱硝基反应和自催化反应。所不同的是,NC 纳米纤维的自催化反应阶段热失重曲线变得相对平缓,且 NC 纳米纤维热失重后的残留率仅为 3%,低于 NC 棉球热失重后的残留率(约为 9%),这表明纳米化有利于 NC 纤维热降解完全。

### (3) DSC 表征

继续采用 DSC 分别对纺丝前后 NC 棉球和 NC 纳米纤维的分解热进行了表征,其结果如图 7 所示。计算结果表明,NC 纳米纤维的分解热约为 1835.80 J·g<sup>-1</sup>,明显大于 NC 棉球的分解热 1320.06 J·g<sup>-1</sup>,这应该与 NC 纳米纤维的尺寸效应密切相关。NC 纳米纤维具有较大的比表面积,有利于每根纤维充分吸收外加热量,从而可充分引发 NC 分子链的脱硝基反应;同时,其产生的大量 NO<sub>2</sub> 气体也很容易与脱硝基纤维表面均匀接触,并充分引发其自催化降解反应,在有利于 NC 纳米纤维热降解完的同时,也使得分解热能充分释放。

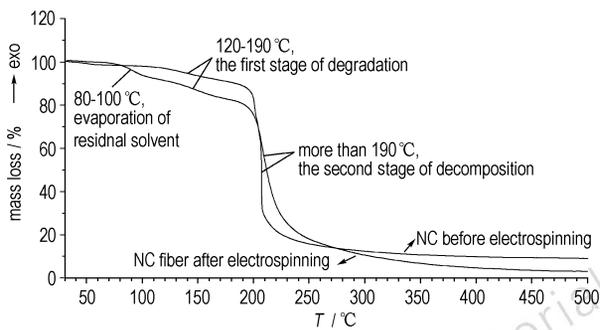


图 6 NC 棉球和 NC 纳米纤维的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of NC tampons and NC nanofibers

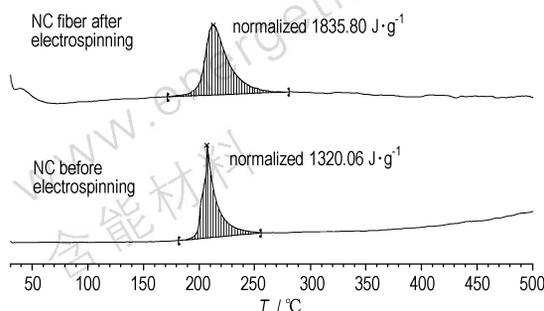


图 7 NC 棉球和 NC 纳米纤维的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of NC tampons and NC nanofibers

## 4 结论

(1) 采用溶液静电纺丝法,以体积比为 1:1 的丙酮/乙醇混合液作为纺丝液溶剂,可以实现 NC 的静电纺丝成型。

(2) 以优化的静电纺丝工艺条件(电压为 14 kV、纺丝流量为 0.1 mL·h<sup>-1</sup>、接收距离 22 cm、纺丝液浓度 9%)可以获得平均直径为 80 nm 的 NC 纳米纤维。

(3) NC 纳米纤维热降解后的残留率约为 3%,低于 NC 棉球的 9%;而 NC 纳米纤维的分解热为 1835.80 J·g<sup>-1</sup>,明显高于 NC 棉球的分解热。

### 参考文献:

- [1] 莫红军,赵凤起. 纳米含能材料的概念与实践[J]. 火炸药学报, 2005,3(28): 79-82.  
MO Hong-jun, ZHAO Feng-qi. The concept and practice of energetic nanomaterials[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005,3(28): 79-82.
- [2] 杨毅,刘宏英,李凤生. 纳米含能材料应用技术进展[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2005,27(5A): 392-396.  
YANG Yi, LIU Hong-ying, LI Feng-sheng. Application of nanometer energetic materials[J]. *Journal of Yunnan University(Natural Science)*, 2005,27(5A): 392-396.
- [3] 邵自强,杨斐菲,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 new generation high performance cellulose-based bonder[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006,29(2): 55-57.
- [4] 邵自强,谢龙,王文俊,等. 一种静电纺丝制备纳米硝化棉纤维的方法: 中国,专利申请号 201010204509. X[P]. 2010  
SHAO Zi-qiang, XIE Long, WANG Wen-jun, et al. The preparation of nitrocellulose nano-fiber by means of electro-spinning: CN, 201010204509. X[P]. 2010
- [5] 朱振东,刘杰. 电纺丝制备纳米纤维的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2008,24(12): 1-5.  
ZHU Zhen-dong, LIU Jie. Review of preparation nano-fibers via electro-spinning[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2008,24(12): 1-5.
- [6] 杨颖,贾志东,李强,等. 电纺丝技术及其应用[J]. 高压技术, 2006,32(11): 91-95.  
YANG Ying, JIA Zhi-dong, LI Qiang, et al. Electro-spinning and its applications[J]. *High Voltage Engineering*, 2006,32(11): 91-95.
- [7] 张玉军,陆春,陈平,等. 溶剂在高压静电纺丝中的作用[C]//全国高分子学术论文报告会论文集,北京,2005: 9-13.
- [8] 梁逸曾,俞汝勤. 化学计量学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [9] 汪渊,刘蓉,宁斌科,等. 硝化棉的热分解机理[J]. 含能材料, 1998,6: 157-168.  
WANG Yuan, LIU Rong, NING Bin-ke, et al. A study of thermal decomposition mechanism of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1998,6: 157-168.

## Preparation and Characterization of Nitrocellulose Nano-fibers

XIA Min, LUO Yun-jun, HUA Yi-long

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The nitrocellulose (NC) nano-fibers were prepared by means of electrostatic spinning. The composition of spinning solvent systems used in the preparation was determined with optimized condition. Results show that the nitrocellulose nano-fibers with diameter of 80 nm can be obtained when the mixed liquid composed of acetone and ethanol is in the volume ratio of 1 : 1, and spinning voltage 14 kV, spinning concentration 9%, spinning fluid flow  $0.1 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$  and received distance 22 cm. The electrostatic spinning does not change the molecular chain structure of nitrocellulose. The decomposition heat of nitrocellulose nano-fibers is  $1835.80 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  which is higher than that of traditional nitrocellulose.

**Key words:** materials science; nitrocellulose (NC); electrostatic spinning; nano-fiber

**CLC number:** TJ55; TB33

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.006



## 中国宇航学会固体火箭推进专业委员会第二十九届学术年会通知(第一轮)

为提高我军武器弹药的远程打击和高效毁伤能力,推动我国固体火箭发动机和固体推进剂领域的创新与发展,促进科技合作与应用,中国宇航学会固体推进专业委员会拟定于2012年8月召开"中国宇航学会固体推进专业委员会第二十九届学术年会",会议由中国兵器工业第二〇四研究所、北京理工大学宇航学院、火炸药燃烧国防科技重点实验室共同承办。

一、会议主题: 能量更高、使用更安全、环境更友好的固体动力技术。

- 二、论文内容:
1. 实现能量更高、使用更安全、环境更友好的固体动力技术的有效方法和技术途径;
  2. 固体推进技术发展的新思路、新概念、新技术、新材料、新工艺、新途径;
  3. 固体推进技术基础理论及设计方法;
  4. 固体发动机设计技术、试验与仿真技术;
  5. 固液混合发动机基础理论、设计方法、试验技术;
  6. 冲压发动机技术基础理论、设计方法、试验技术;
  7. 特种推进技术;
  8. 固体推进剂配方和工艺技术;
  9. 绝热层、衬层配方及工艺技术;
  10. 新型含能材料及功能材料合成与应用;
  11. 推进剂绿色制造技术;
  12. 固体推进剂性能检测及评估新技术;
  13. 固体推进剂装药新技术。

三、会议地点: 宁波(暂定) 时间: 2012年8月

四、联系方式: 地址: 西安市18号信箱科技委, 710065

电话: 029-88291297 029-88291263

联系人: 王文玷, 安亭

传真: 029-88220423

E-mail: tjhy29@163.com

中国宇航学会固体火箭推进专业委员会  
中国兵器工业第二〇四研究所  
北京理工大学宇航学院  
火炸药燃烧国防科技重点实验室  
2012年1月15日