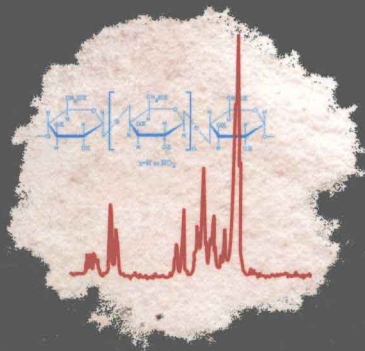


火炸药技术系列专著

---



# 硝化纤维素 结构与性能

Structure and Properties of  
Cellulose Nitrate

---

邵自强 王文俊 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

火炸药技术系列专著

# 硝化纤维素结构与性能

Structure and Properties of Cellulose Nitrate

邵自强 王文俊 编著

国防工业出版社

·北京·

## 致 读 者

**本书由国防科技图书出版基金资助出版。**

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

**国防科技图书出版基金资助的对象是:**

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

**国防科技图书出版基金  
评审委员会**

## 国防科技图书出版基金 第六届评审委员会组成人员

主任委员	王 峰			
副主任委员	宋家树	蔡 镛	程洪彬	
秘 书 长	程洪彬			
副 秘 书 长	邢海鹰	贺 明		
委 员	于景元	才鸿年	马伟明	王小谟
(按姓氏笔画排序)	甘茂治	甘晓华	卢秉恒	邬江兴
	刘世参	芮筱亭	李言荣	李德仁
	李德毅	杨 伟	肖志力	吴有生
	吴宏鑫	何新贵	张信威	陈良惠
	陈冀胜	周一宇	赵万生	赵凤起
	崔尔杰	韩祖南	傅惠民	魏炳波

# 序

火炸药包括枪炮发射药、推进剂和炸药,是陆、海、空、二炮武器装备实现“远程打击、高效毁伤”的动力能源、威力能源,是武器装备的重要组成部分,是大幅度提高武器装备作战效能最直接、最根本的源泉所在。武器装备的需求,有力促进了火炸药技术的发展;而火炸药的创新发展,又推动了武器装备的更新换代,甚至促使战争模式发生革命性变化。瑞典国防研究院一位专家曾说过:在现有基础上,使武器弹药的威力提高3倍以上时,武器装备的品种和战争模式将发生革命性变化,届时,战场上的毁伤与防护将出现不对称,占有技术和装备优势的一方,将完全占据战争的主动权。

我国火炸药行业经过几十年奋斗,从仿制走向自行研制,至今已形成一定规模的火炸药科研生产体系,为国防科技和武器装备发展做出了重要贡献。近十年来,在总装备部和国防科工局亲切关怀和领导下,火炸药行业技术进步取得令人瞩目的成绩,获得了大量创新性科研成果。

在国防工业出版社的大力支持下,我们开展《火炸药技术系列专著》的编著,目的是反映近十年来火炸药行业构建自主创新平台,加强与前沿技术交叉融合,努力提高自主创新能力等取得的丰硕成果。系列专著将充分展示这些成果的科学技术水平,体现火炸药及相关学科扎实的理论、新颖的学术思想和显著的技术创新。火炸药技术系列专著的出版,将为加强科学发展观的实践,为国防科技和武器装备发展,为科技人才培养做出贡献。

《火炸药技术系列专著》包括以下内容:

1. 先进火炸药设计与制备的理论和实践;
2. 火炸药装药设计与工艺理论及应用技术;
3. 火炸药用新型含能材料与功能材料技术;
4. 火炸药绿色制造与数字化工艺技术;
5. 新概念火炸药技术;
6. 火炸药燃烧爆炸基础理论与基础技术;
7. 火炸药性能测试与评估技术;

#### 8. 废弃火炸药的处理与再利用技术。

上述内容,将充分反映著作者近年来在相关领域的最新科研成果,突出先进性和创新性;同时针对性地参考和引用国内外相关研究领域的最新科研动态,特别注重与相关化学、物理学、弹道学、材料力学、测试学、空气动力学、生物学、光学等学科的交叉融合,系统地、全面地描述当今火炸药科学与技术发展的最新研究成果,预测未来新军事变革和信息化战争对火炸药技术的需求、火炸药技术的发展趋势和应用前景。这些专著是火炸药专业人员和相关专业科技人员、管理人员的重要参考书和必备的火炸药学术著作。

总装备部火炸药技术专业组

2010年3月

# 前 言

硝化纤维素是天然纤维素的硝化产物,在国民经济中占据重要地位。

根据硝化度的差异,硝化纤维素分为多种产品,可广泛应用于塑料、涂料、油漆、火箭推进剂、发射药及炸药等领域,是一种“小行业大产品”。目前,研究的重点在于原材料质量控制、高品质产品的制备、产品质量的快速有效分析、产品结构的深层次测试表征以及开发新的应用领域,以实现安全环保性生产。

现代化战争的特点和火箭技术的发展对火炮、火箭和战术、战略导弹等武器系统提出了“远程打击、精确制导、高效毁伤”的总目标要求,要实现这一目标,加强推进剂技术的发展至关重要。硝化纤维素目前仍然是固体推进剂中用量最大、应用面最广、应用时间最长的基本含能材料之一。其质量的好坏会制约部分制式武器的使用与更新,尤其近年来,在一些发射药、推进剂研制及应用过程中,硝化纤维素的质量问题又受到极大关注。原材料的选择、硝化工艺的制定、后处理都会直接影响其应用,对配方中的硝化纤维素质量进行有效监控是非常必要的。

本书是有关硝化纤维素的原料(主要针对 NC 用纤维素)、硝化纤维素质量与性能分析测试的专著。它系统地论述了纤维素的来源、分类,木(棉)纤维的组成、结构差异、测试方法,介绍了纤维素尤其是棉短绒的精制工艺,精制后纤维素的关键质量指标的分析测试及其影响因素,介绍了实验室制备硝化纤维素的各种方法与各自的特点和注意事项,同时还对硝化纤维素改性物的结构与性能的研究现状进行了介绍,包括纳米硝化棉等新近的研究内容,全面系统介绍了硝化纤维素的分析测试方法。

通过在实验室中进行的基础研究及实验能力培养,研究者会对硝化纤维素的制备及分析有深入的了解。作者力图将理论知识与实际应用联系起来进行讨论分析,包括研究对象的性质、实验条件的优化、实验方法与实际生产对比,使读者能够学到解决实际生产问题的能力与知识。通过对本书的学习,读者将对制备和生产



硝化纤维素的理论知识有深入的了解,并了解硝化纤维素的性质及其有机合成技能以及定量、定性分析方法。

本书由邵自强、王文俊撰著。编写过程中,还得到了王继勋,王飞俊等人以及中国兵器工业集团公司的帮助和支持,在此一并表示感谢。

限于作者水平与经验,本书尽管几经修改,不妥之处仍在所难免,诚请读者不吝赐教,以臻完善。

作者  
2011年2月

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 硝化纤维素的结构 .....	2
1.2 硝化纤维素的安定性 .....	6
1.3 硝化纤维素的制备工艺 .....	9
第 2 章 纤维素的来源及其结构特性 .....	12
2.1 木纤维素的种类及特征 .....	13
2.1.1 木材细胞的一般特征 .....	14
2.1.2 细胞壁组织 .....	15
2.1.3 木材的化学组成 .....	18
2.1.4 木纤维的精制及其特征指标 .....	19
2.2 棉纤维素的种类与特征 .....	25
2.2.1 棉纤维细胞的一般特征 .....	25
2.2.2 棉桃的分离与组成 .....	26
2.2.3 棉纤维素的品质形成及影响因素 .....	28
2.2.4 棉短绒的成熟度及其测试方法 .....	32
2.2.5 棉短绒其他质量指标的测试与分析 .....	36
2.2.6 棉短绒的精制 .....	40
2.3 精制棉的理化性能测试 .....	43
2.3.1 精制棉 $\alpha$ -纤维素含量的测定 .....	44
2.3.2 精制棉吸湿度的测定 .....	45
2.3.3 灰分含量的测定 .....	45
2.3.4 精制棉中硫酸不溶物含量测定 .....	46
2.3.5 精制棉白度的测定 .....	47
2.3.6 精制棉黏度的测定 .....	47
2.3.7 水分含量的测定 .....	52
2.3.8 相对分子质量及其分布的测定 .....	52

<b>第 3 章 硝化纤维素的制备方法与技术</b> .....	60
3.1 纤维素原料的准备 .....	61
3.2 硝硫混酸的准备 .....	62
3.2.1 硝硫混酸的选择 .....	62
3.2.2 硝硫混酸的配制和理论计算 .....	65
3.2.3 硝硫混酸成分的分析方法 .....	71
3.3 各种硝化体系中硝化纤维素的制备 .....	77
3.3.1 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 硝硫混酸硝化体系 .....	77
3.3.2 制备低酯化度硝化纤维素产品的 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 硝化体系 .....	78
3.3.3 $\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{P}_2\text{O}_5$ 硝化体系 .....	79
3.3.4 硝酸/乙酸酐混合硝化体系 .....	81
3.3.5 硝酸/乙酸酐/乙酸硝化体系 .....	83
3.3.6 硝酸/三氟乙酸硝化体系 .....	84
3.3.7 有机溶剂硝化体系 .....	85
3.3.8 硝酸水溶液硝化体系 .....	87
3.3.9 含硝酸盐的硝化体系 .....	88
3.3.10 硝酸蒸气硝化体系 .....	89
3.3.11 氧氮化合物/硝酸硝化体系 .....	90
3.4 硝化后酸残余物及废酸的清除和销毁 .....	96
 <b>第 4 章 硝化纤维素的常规性能分析</b> .....	 97
4.1 硝化纤维素样品的准备与八大度分析 .....	97
4.1.1 硝化纤维素的取样与烘干 .....	97
4.1.2 硝化纤维素水分的测定 .....	99
4.1.3 硝化纤维素灰分的测定 .....	100
4.1.4 硝化纤维素碱度的测定 .....	100
4.1.5 硝化纤维素细断度的测定 .....	101
4.1.6 硝化纤维素黏度的测定 .....	102
4.2 硝化纤维素的含氮量测试 .....	104
4.2.1 五管氮量计法 .....	105
4.2.2 狄瓦尔德合金还原法 .....	108
4.2.3 干涉仪法 .....	111

4.2.4	爆热法	113
4.2.5	硫酸亚铁法(无汞法)	114
4.2.6	电位滴定法	115
4.2.7	体积法	116
4.2.8	元素分析法	116
4.3	硝化纤维素化学安定性、燃烧特性与感度测定	118
4.3.1	硝化纤维素的化学安定性	118
4.3.2	硝化纤维素的燃烧温度	122
4.3.3	硝化纤维素的热分解机理、分解温度与爆热	122
4.3.4	硝化纤维素的机械感度	137
4.3.5	硝化纤维素的内聚能密度	139
4.4	硝化纤维素的溶液性能	142
4.4.1	硝化纤维素的溶液性质与溶解度	142
4.4.2	硝化纤维素相对分子质量的测定	144

## 第5章 硝化纤维素的其他重要性能分析 151

5.1	硝化纤维素对增塑剂和溶剂的吸附与热力学相容性分析	151
5.1.1	硝化纤维素对增塑剂的吸附能力	151
5.1.2	通过热力学原理分析增塑剂体系的热力学相容性	152
5.1.3	光学显微干涉法测量高增塑体系的相转变	164
5.1.4	估算 NC-DEGDN-TEGDN 三组分体系增塑剂的 结晶条件	166
5.1.5	采用热分析技术分析混合体系的相容性	166
5.1.6	通过测量增塑体系光学特征变化确定硝化纤维素增塑 体系的热力学相容性	168
5.1.7	通过测量分子运动特征确定硝化纤维素增塑体系的 热力学相容性	169
5.1.8	研究硝化纤维素增塑体系相容性的其他方法	170
5.2	硝化纤维素的结构分析与表征	170
5.2.1	采用 X 射线衍射法研究硝化纤维素结构	170
5.2.2	硝化纤维素玻璃化转变温度的测定	174
5.2.3	用热分析法研究硝化棉的熔化过程	187
5.2.4	用红外光谱法分析硝化纤维素结构	190

5.2.5	硝化纤维素的多分散性与分子结构的不均匀性测试 .....	193
<b>第6章</b>	<b>改性硝化纤维素及纳米硝化纤维素 .....</b>	<b>224</b>
6.1	纤维素羟烷基醚硝酸酯 .....	224
6.1.1	纤维素羟烷基醚硝酸酯的分子设计 .....	226
6.1.2	纤维素羟烷基醚硝酸酯的制备过程 .....	228
6.1.3	纤维素羟烷基醚硝酸酯取代基团的量化分析测试 .....	240
6.1.4	纤维素羟烷基醚硝酸酯的热分解机理分析 .....	244
6.2	硝化纤维素的叠氮改性 .....	251
6.2.1	叠氮纤维素硝酸酯的合成原理 .....	252
6.2.2	叠氮纤维素硝酸酯的制备与性能分析 .....	253
6.3	羧甲基纤维素硝酸酯 .....	257
6.4	纳米硝化纤维素 .....	262
6.5	静电纺丝法制备纳米纤维素纤维 .....	265
<b>参考文献</b>	.....	<b>270</b>

# Contents

<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
1.1 Structure of cellulose nitrate .....	2
1.2 Stability of cellulose nitrate .....	6
1.3 Preparation techniques of cellulose nitrate .....	9
<b>Chapter 2 Source and properties of cellulose</b> .....	12
2.1 Types and characteristics of wood cellulose .....	13
2.1.1 General characteristics of wood cells .....	14
2.1.2 Organization of cell wall .....	15
2.1.3 Chemical composition of wood .....	18
2.1.4 Refinement of wood pulp and its feature index .....	19
2.2 Types and characteristics of cotton cellulose .....	25
2.2.1 General characteristics of cotton fiber cells .....	25
2.2.2 Separation and composition of cotton bolls .....	26
2.2.3 Quality formation and influencing factors of cotton fiber .....	28
2.2.4 Maturity of cotton linter and its testing methods .....	32
2.2.5 Testing and analysis of other quality indicators of cotton linter .....	36
2.2.6 Refinement of cotton linter .....	40
2.3 Determination of physical and chemical properties of refined cotton .....	43
2.3.1 Determination of $\alpha$ -cellulose content in refined cotton .....	44
2.3.2 Determination of moisture absorption ability of refined cotton .....	45
2.3.3 Determination of ash content .....	45
2.3.4 Determination of the sulfuric acid insoluble matter content of refined cotton .....	46
2.3.5 Determination of white degree of refined cotton .....	47
2.3.6 Determination of viscosity of refined cotton .....	47
2.3.7 Determination of water content .....	52

2. 3. 8	Determination of molecular weight and its distribution .....	52
<b>Chapter 3</b>	<b>Manufacturing technology for cellulose nitrate .....</b>	<b>60</b>
3. 1	Preparation of cellulose .....	61
3. 2	Preparation of nitric-sulfuric acid mixes .....	62
3. 2. 1	Quality control of nitric and sulfuric acid .....	62
3. 2. 2	Preparation and theoretical calculation of nitric-sulfuric acid mixes .....	65
3. 2. 3	Analysis methods for composition of the nitric sulfuric acid mixes .....	71
3. 3	Preparation of cellulose nitrate in various nitrification system .....	77
3. 3. 1	$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ nitric-sulfuric acid mixes .....	77
3. 3. 2	$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mixes for preparation of low DOS NC .....	78
3. 3. 3	$\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$ mixes .....	79
3. 3. 4	Nitric acid / acetic anhydride mixes .....	81
3. 3. 5	Nitric acid / acetic anhydride / acetic acid mixes .....	83
3. 3. 6	Nitric acid / trifluoroacetic acid mixes .....	84
3. 3. 7	Nitrification system containing organic solvents .....	85
3. 3. 8	Nitric acid aqueous solution nitrification system .....	87
3. 3. 9	Nitrification system containing nitrate salt .....	88
3. 3. 10	Nitric acid vapor nitrification system .....	89
3. 3. 11	Oxygen nitrogen compounds / nitric acid nitrification system .....	90
3. 4	Removal of acid residues and disposal of waste acid .....	96
<b>Chapter 4</b>	<b>General characteristics of cellulose nitrate .....</b>	<b>97</b>
4. 1	Preparation of cellulose nitrate sample and determination of eight-big degree .....	97
4. 1. 1	Sampling and drying of cellulose nitrate .....	97
4. 1. 2	Determination of water content of cellulose nitrate .....	99
4. 1. 3	Determination of ash content of cellulose nitrate .....	100
4. 1. 4	Alkalinity of cellulose nitrate .....	100
4. 1. 5	Degree of fineness $c$ of cellulose nitrate .....	101
4. 1. 6	Viscosity of cellulose nitrate .....	102
4. 2	Determination of nitrogen content of cellulose nitrate .....	104
4. 2. 1	Five-tube nitrometer method .....	105

4. 2. 2	Diwaerde alloy reduction method .....	108
4. 2. 3	Interferometry method .....	111
4. 2. 4	Explosion – exothermal-measuring method .....	113
4. 2. 5	Ferrous sulfate method .....	114
4. 2. 6	Potentiometric titration method .....	115
4. 2. 7	Volume method .....	116
4. 2. 8	Element analysis method .....	116
<b>4. 3</b>	<b>Determination of chemistry stability, combustion characteristics and sensitivity of cellulose nitrate .....</b>	<b>118</b>
4. 3. 1	Chemistry stability of cellulose nitrate .....	118
4. 3. 2	Combustion temperature of cellulose nitrate .....	122
4. 3. 3	Thermal decomposition mechanism and explosion heat of cellulose nitrate .....	122
4. 3. 4	Determination of the mechanical sensitivity of cellulose nitrate .....	137
4. 3. 5	Cohesive energy density of cellulose nitrate .....	139
<b>4. 4</b>	<b>Solution properties of cellulose nitrate .....</b>	<b>142</b>
4. 4. 1	Solution properties and solubility of cellulose nitrate .....	142
4. 4. 2	Determination of molecular weight of cellulose nitrate .....	144

## **Chapter 5 Analysis of other important characteristics**

	<b>of cellulose nitrate .....</b>	<b>151</b>
<b>5. 1</b>	<b>Adsorption of plasticizers and solvents by cellulose nitrate and their compatibility .....</b>	<b>151</b>
5. 1. 1	Adsorption capacity of the cellulose nitrate to plasticizer .....	151
5. 1. 2	Thermodynamic compatibility analysis of plasticized cellulose nitrate .....	152
5. 1. 3	Determination of phase transition of highly plasticized cellulose nitrate via optical microscopy interferometry .....	164
5. 1. 4	Estimation of the crystallization conditions of plasticizer in the NC-DEGDN-TEGDN mixture .....	166
5. 1. 5	Analysis of compatibility of NC mixtures by thermal analysis techniques ...	166
5. 1. 6	Determination of thermo dynamic compatibility by detecting the optical characteristics .....	168
5. 1. 7	Determination of thermodynamic compatibility by measuring molecular motion characteristics of plasticized cellulose nitrate .....	169



5.1.8	Other methods for compatibility analysis of plasticized cellulose nitrate .....	170
<b>5.2</b>	<b>Structural Analysis and Characterization of cellulose nitrate .....</b>	<b>170</b>
5.2.1	Structural Analysis of cellulose nitrate by X-ray diffraction .....	170
5.2.2	Determination of glass transition temperature of cellulose nitrate .....	174
5.2.3	Thermal analysis method to study the melting process of cellulose nitrate .....	187
5.2.4	Infrared spectroscopy method to study the structure of cellulose nitrate .....	190
5.2.5	Determination of polydispersity and inhomogeneity of the molecular structure of cellulose nitrate .....	193
<b>Chapter 6</b>	<b>Modifaction of cellulose nitrate and nano cellulose nitrate .....</b>	<b>224</b>
<b>6.1</b>	<b>Cellulose hydroxyalkyl ether nitrate .....</b>	<b>224</b>
6.1.1	Molecular design of cellulose hydroxyalkyl ether nitrate .....	226
6.1.2	Preparation of cellulose hydroxyalkyl ether nitrate .....	228
6.1.3	Quantitative analysis of substituted groups on cellulose hydroxyalkyl ethers nitrate .....	240
6.1.4	Thermal decomposition mechanism of cellulose hydroxyalkyl ethers nitrate .....	244
<b>6.2</b>	<b>Azide modified cellulose nitrate .....</b>	<b>251</b>
6.2.1	Synthesis principle of the cellulose nitrate azides .....	252
6.2.2	Preparation and properties analysis of cellulose nitrate azides .....	253
<b>6.3</b>	<b>Carboxymethyl cellulose nitrate .....</b>	<b>257</b>
<b>6.4</b>	<b>Nano cellulose nitrate .....</b>	<b>262</b>
<b>6.5</b>	<b>Nano cellulose fibre preparing by electrospinning .....</b>	<b>265</b>
<b>References</b>	<b>.....</b>	<b>270</b>