

文章编号: 1006-9941(2007)06-0646-04

反相气相色谱法研究端羟基聚丁二烯粘合剂的表面性质

杜美娜, 罗运军, 杨寅, 刘晶如, 吕勇

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京, 100081)

摘要: 采用气相反相色谱技术(IGC)研究了端羟基聚丁二烯(HTPB)粘合剂的表面物理化学性质。结果表明, HTPB的色散分量随着温度的升高而降低, 总表面自由能表现出与色散分量相一致的规律。与聚乙烯相比, HTPB具有更高的表面自由能, 因为HTPB表面含有羟基。极性分量以及酸、碱分量随着温度的升高而逐渐增大, 酸性分量比碱性分量, 且对温度更敏感、增大的更快, 这表明HTPB显示较强的布伦斯特酸性。

关键词: 物理化学; 端羟基聚丁二烯(HTPB); 反相气相色谱法(IGC); 表面自由能; 酸性分量; 碱性分量

中图分类号: TJ55; O647

文献标识码: A

1 引言

端羟基聚丁二烯(HTPB)是一种重要的高分子预聚物, 广泛用于复合推进剂粘合剂和PBX炸药粘结剂^[1], 其表面性能直接关系到粘结剂与固体填料间的界面作用能, 对复合固体推进剂和PBX炸药的力学性能有重要影响。研究HTPB粘结剂的表面性质, 测定其表面能分量, 对固体推进剂配方调节等有重要意义。目前, 国内外关于推进剂表面性质的研究主要集中在固体组分上^[2-3], 对粘结剂的表面性质的研究鲜有报道。

反相气相色谱法(inverse gas chromatography, IGC)是把被测样品(如聚合物)作为固定相, 将某种已知的挥发性低分子化合物作为探针分子。在一定的条件下将探针分子注入气化室, 用载气带入色谱柱中。通过测试探针分子经色谱柱在不同温度、不同载气流速下的保留时间, 来研究固定相聚合物的表面性质的一种方法^[4-5]。已有研究表明, 反相气相色谱技术是一种非常直接、灵敏的表征表面性质的方法, 近来IGC已成功用于表征聚合物、氧化物、复合材料的色散性质和酸碱性质^[6-9], 本文采用反相色谱技术研究了HTPB聚合物的表面性质, 研究其表面酸碱性, 借此对HTPB的表面特性有更深入的认识和了解, 为提高推进剂的力学性能提供参考和依据。

2 实验部分

2.1 实验仪器与方法

反相气相色谱分析(IGC): Shimadzu GC-14C气

相色谱仪, TCD热导检测器, 进样口和检测器的温度为150℃, 柱温分别为50, 60, 70, 80, 90, 100, 110℃。所用载气为干燥的He, 流量为20 mL·min⁻¹。所用的探针液体为正庚烷、正己烷、正辛烷、甲醇、乙酸乙酯、氯仿和苯。进样量为0.01~0.03 μL。用空气来测量不同柱温下的死体积。

差示扫描量热分析(DSC): Shimadzu DSC-60差示扫描量热仪, 升温速率为5℃·min⁻¹, 最高温度为450℃, 氮气保护, 氮气流量为20 mL·min⁻¹。

热失重分析(TG): TA-2950热重分析仪, 升温速率为20℃·min⁻¹, 起始温度为50℃, 最高温度为550℃。

2.2 色谱柱的制备

色谱柱采用3 mm×3000 mm玻璃柱, 担体为Chromosorb WAW DMCS白色担体, 60~80目。采用浸渍法涂覆样品。首先将HTPB溶解在1,2-二氯乙烷中, 加入适量充分干燥的担体, 控制涂覆量为10%。然后将样品放置在通风橱中自然干燥, 直到质量不再发生变化为止。采用抽吸法填充玻璃柱。记录填充前后色谱柱的总质量, 计算HTPB质量。

3 结果与讨论

3.1 玻璃柱的老化

通过测量TG和DSC, 确定HTPB色谱柱的最高老化温度, 防止温度过高发生副反应。

从图1可看出, HTPB在温度低于347℃时重量基本保持不变, 347℃以后开始失重, 最大失重速率对应的温度约478℃, 热失重率达98%。所以在150℃柱温下, 老化HTPB色谱柱, HTPB不会发生分解反应。从图2可以看出在150℃之前, HTPB没有明显的吸热放热现象。通过测量TG和DSC, 确定老化过程的最高温度为150℃。

收稿日期: 2007-01-23; 修回日期: 2007-04-17

基金项目: 国家重大基础研究项目资助(61340010201)

作者简介: 杜美娜(1981-), 女, 博士研究生, 主要从事火炸药表面性能研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

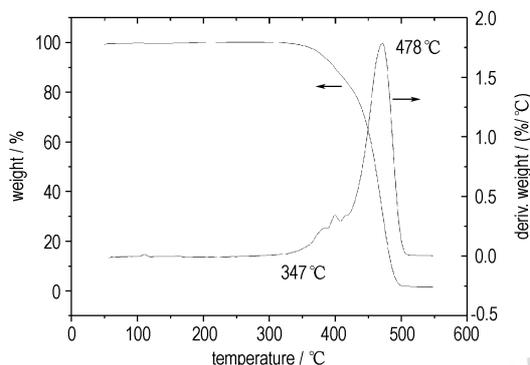


图 1 HTPB 的 TG 图

Fig. 1 TG curve of HTPB

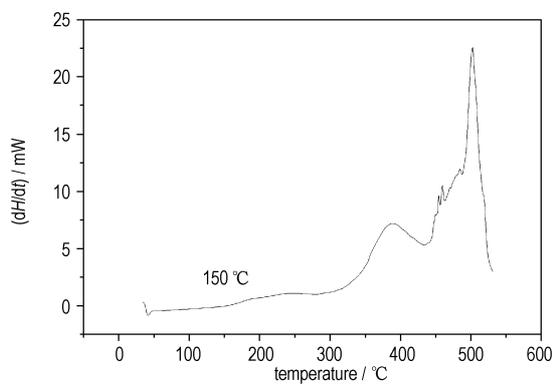


图 2 HTPB 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of HTPB

采用程序升温法老化 HTPB 色谱柱: 氦气保护下, 色谱柱首先在 50 °C 柱温下保持 1 h, 然后以 10 °C · min⁻¹ 的速度升温至 150 °C 保持 2 h。重复 2 ~ 3 个来回, 直到基线没有波动为止。

3.2 HTPB 表面能色散分量的确定

在一定的条件下将探针分子注入气化室气化, 用载气带入色谱柱中。探针分子经色谱柱在不同温度、不同载气流速下的净保留体积为 V_N ^[7,8] 可由下式计算:

$$V_N = Q \cdot \frac{T}{T_r} \cdot \frac{p_0 - p_w}{p_0} \cdot (t_s - t_m) \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_i - p_0)^2 - 1}{(p_i - p_0)^3 - 1} \quad (1)$$

式中, Q 为载气流量, T 为色谱仪柱箱温度, T_r 为测试时的室温, t_m 为死时间, t_s 为探针分子的保留时间, p_i 为柱前压力, p_0 为柱后压力 (测试时的大气压), p_w 为室温下水的饱和蒸汽压。由于色谱柱填充颗粒之间有粘性, 导致载气流过柱子时产生压降。因此需要对载气的可压缩性进行矫正。其中压力矫正因子 j 定义为:

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_i - p_0)^2 - 1}{(p_i - p_0)^3 - 1} \quad (2)$$

对装填有 HTPB 的色谱柱, 分别用正己烷、正庚烷、正辛烷、氯仿、苯、乙酸乙酯和甲醇 7 种探针分子进行测

定, 净保留时间见表 1, 并根据测试结果计算净保留体积, 计算结果见表 2。从表 1 和表 2 的数据可以看出, 随着温度的升高, 各探针液体的净保留时间和净保留体积逐渐减小。因为在极稀溶液条件下, 探针气体分子仅能够覆盖部分的固定相表面, 因此被吸附的气体分子间的相互作用忽略。在此情况下, 该吸附过程可以用 Henry 定律描述^[8]。再者, 从分子间作用机理的观点来看, 净保留体积与探针气体的浓度无关, 决定于探针气体分子与固定相间的相互作用的大小。由此可以推测探针液体和固定相 HTPB 之间的相互作用随着温度的升高而逐渐减弱。

表 1 探针分子在 HTPB 上的净保留时间

Table 1 Retention time of probes at different column temperature

probes	retention time / s						
	323.2 K	333.2 K	343.2 K	353.2 K	363.2 K	373.2 K	383.2 K
<i>n</i> -hexane	221.6	161.3	120.4	90.72	70.26	54.81	43.65
<i>n</i> -heptane	575.1	397.8	282.1	206.5	151.71	114.57	88.68
<i>n</i> -octane	1464	925.0	656.6	455.9	324.8	235.29	175.2
chloroform	440.4	315.3	231.1	171.2	130.4	100.47	79.26
benzene	626.4	444.6	323.8	240.4	181.9	139.1	108.72
ethyl acetate	347.7	241.4	174.9	128.6	95.13	72.27	55.8
methanol	65.46	62.58	60.45	45.90	27.51	26.79	25.26

表 2 探针分子在 HTPB 上的净保留体积

Table 2 Retention volume of probes at different column temperatures

probes	retention volume / mL						
	323.2 K	333.2 K	343.2 K	353.2 K	363.2 K	373.2 K	383.2 K
<i>n</i> -hexane	62.71	45.94	34.44	22.48	17.40	13.75	10.91
<i>n</i> -heptane	162.8	113.3	80.70	51.15	37.57	28.73	22.17
<i>n</i> -octane	414.2	263.4	187.8	113.0	80.41	59.01	43.81
chloroform	124.6	89.77	66.11	42.41	32.29	25.20	19.82
benzene	177.3	126.6	92.65	59.55	45.04	34.87	27.18
ethyl acetate	98.40	68.74	50.03	31.87	23.56	18.12	13.95
methanol	18.52	17.82	17.29	11.37	6.812	6.718	6.316

因探针分子与固定相间的吸附自由能 ΔG_A^0 与探针分子和固定相的单位表面积间的粘附功 W_A^{ij} 有关^[8], 即 $\Delta G_A^0 = NaW_A^{ij}$, 其中 N 为 Avogadro 常数, a 是探针的作用面积。反相气相色谱中, 对选定的参考态 $\Delta G_A^0 = RT \ln V_N + K$ ^[8], K 为常数。以正构烷烃类非极性探针液测试时, 即分子间仅存在较弱的范德华力作用, 则 $W_A^{ij} = 2 \sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}}$ ^[8], γ_i^{LW} 和 γ_j^{LW} 分别为固定相或流动相的表面自由能, 因为正构烷烃等非极性探针液体, 表面自由能仅存在色散分量。

$$\text{所以, } RT \ln V_N = 2Na \sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} - K \quad (3)$$

由一系列正构烷烃作探针分子测量,并作 $RT\ln V_N - 2Na\sqrt{\gamma_j^{LW}}$ 图,可从斜率求得聚合物固体表面自由能的色散分量 γ_i^{LW} 。测定了 HTPB 在 7 个不同温度的色散分量 γ_i^{LW} , 计算结果列于表 3。图 3 是 HTPB 色散分量和温度的关系图。由图 3 可看出,HTPB 的色散分量随着温度的升高而降低,这与一般聚合物的规律一致^[3]。而且 HTPB 的表面能与温度呈线性关系,通过线性回归得到关于 γ_i^{LW} 的方程为 $\gamma_i^{LW} = 78.83 - 0.1374T$ 。

表 3 HTPB 的表面自由能的各个分量

Table 3 Surface free energy components of HTPB $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$							
T/K	323.2	333.2	343.2	353.2	363.2	373.2	383.2
γ_i^{LW}	34.62	33.02	31.51	30.25	28.75	27.50	26.38
γ_i^+	0.8704	0.9691	1.129	1.349	1.505	1.669	1.850
γ_i^-	0.4357	0.4491	0.4938	0.5470	0.5790	0.6131	0.6504
γ_i^{AB}	1.232	1.319	1.494	1.718	1.867	2.023	2.194
γ_i	35.85	34.34	33.01	31.96	30.61	29.52	28.58

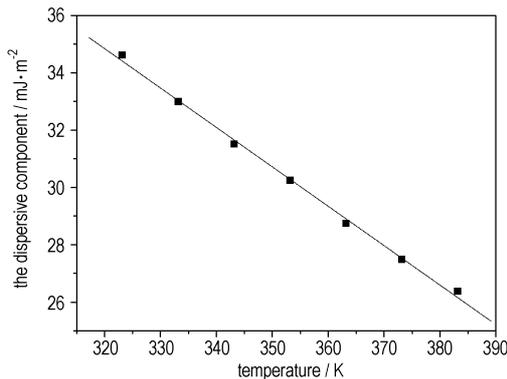


图 3 温度对 HTPB 表面能色散分量的影响
Fig. 3 The relationship between the temperature and the dispersive component of HTPB

3.3 HTPB 的表面能酸碱分量的确定

当探针液体有酸碱分量时,粘合力为:

$$W_A^{ij} = 2(\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+\gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_j^+\gamma_i^-}) \quad (4)$$

则,

$$RT\ln V_n = 2Na(\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+\gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_j^+\gamma_i^-}) - K \quad (5)$$

选择两个已知 γ_i^{LW} , γ_j^+ , γ_j^- 有酸碱作用的适当溶剂为探针分子进行测量,代入方程(5)得两个方程,再联合由两种极性分子为探针分子得到的方程,即得到方程组:

$$RT\ln V_N = 2Na_1(\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_{j1}^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+\gamma_{j1}^-} + \sqrt{\gamma_{j1}^+\gamma_i^-}) - K \quad (6)$$

$$RT\ln V_N = 2Na_2(\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_{j2}^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+\gamma_{j2}^-} + \sqrt{\gamma_{j2}^+\gamma_i^-}) - K$$

求解方程组,即可得到聚合物表面自由能的酸性参数 γ_i^+ 和碱性参数 γ_i^- 。本文选择的极性探针分子

有氯仿、苯、乙酸乙酯和甲醇。总表面张力 γ_i 与各个分量的关系为: $\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} = \gamma_i^{LW} + 2\sqrt{\gamma_i^+\gamma_i^-}$ ^[9]。HTPB 的色散极性分量和酸碱分量的计算结果列于表 3。其总表面张力以及酸、碱分量和极性分量随温度的变化关系分别见图 4 和图 5。

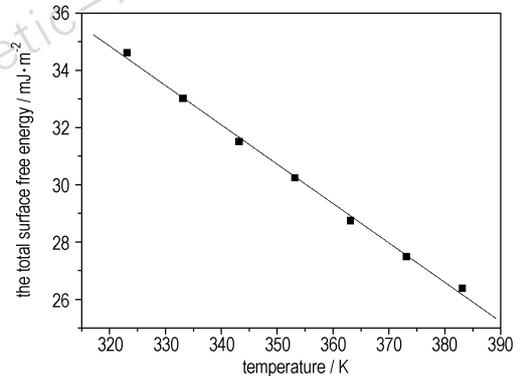


图 4 温度对 HTPB 总表面能的影响

Fig. 4 The relationship between the temperature and the total surface free energy of HTPB

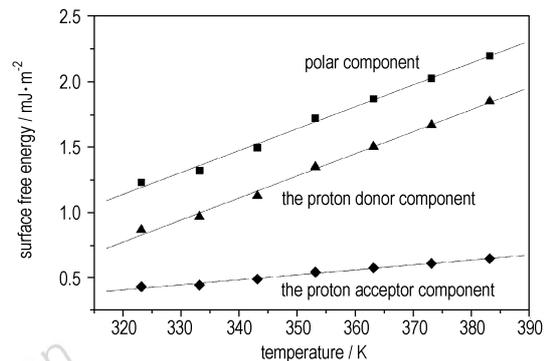


图 5 温度对 HTPB 表面能极性分量和酸碱分量的影响

Fig. 5 The relationship between the temperatures and the polar, proton donor, and proton acceptor components of HTPB

由图 4 可看出,总表面张力随着温度的升高而降低,与色散分量的变化趋势相同。通过线性回归,得到总表面张力 γ_i 与温度的关系式为: $\gamma_i = 78.88 - 0.1376T$ 。从图 5 可以得到,酸性分量与温度的关系式为: $\gamma_i^+ = -4.61067 + 0.01683T$,碱性分量与温度的关系式为: $\gamma_i^- = -0.79535 + 0.00378T$,极性分量与温度的关系式为: $\gamma_i^{AB} = -4.1943 + 0.01667T$ 。总表面张力 γ_i 和温度的关系与作为标准的聚乙烯表面能和温度的关系^[8] $\gamma_{\text{CH}_2} = 36.8 - 0.058T$ 相比较,可以看出 HTPB 的表面能比相同温度下聚乙烯的表面张力大,这是因为表面能的大小和表面组成密切相关,HTPB 表面含有羟基,可提供质子,显布伦斯特酸性的缘故。所以相同温度

下,比非极性的聚乙烯更容易与别的物质发生相互作用,表面能比较大。随着温度的升高,表面能降低,可见随温度的升高,HTPB表面与别的物质的相互作用能力减弱。而且从斜率可以看出,HTPB对温度更敏感,这也是因其表面含有大量羟基的缘故。从图5可看出,酸性分量比碱性分量大,且随温度的升高,酸性分量迅速增大,而碱性分量只是极其缓慢地增大。可见HTPB提供质子的能力比接受质子的能力要大的多,显示布伦斯特酸性。而且随温度的升高,HTPB中的羟基更容易失去质子。

4 结论

(1) HTPB总表面能与温度的关系式为: $\gamma_i = 78.88 - 0.1376T$,即总表面能随温度的升高逐渐降低,HTPB分子表面与探针分子间的相互作用减弱,对探针分子吸附能降低。

(2) HTPB色散分量也随温度的升高而降低,关系式为: $\gamma_i^{LW} = 78.83 - 0.1374T$ 。但酸、碱分量和极性分量却随温度的升高而增大,关系式分别为: $\gamma_i^+ = -4.61067 + 0.01683T$, $\gamma_i^- = -0.79535 + 0.00378T$, $\gamma_i^{AB} = -4.1943 + 0.01667T$;且酸性分量大于碱性分量,对温度也更敏感。聚合物的表面组成对其表面性质有很大影响,HTPB表面含有羟基,很容易失去质子,显布伦斯特酸性。

参考文献:

- [1] 鲁国林,夏强,杜娟. 丁羟推进剂粘合剂体系固化催化研究[J]. 推进技术,1998,19(6): 97-100.
LU Guo-lin, XIA Qiang, DU Juan. Study on curing catalysis of HTPB propellant binder system [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1998,19(6): 97-100.
- [2] 杜磊,邓剑如,李洪旭. 表界面化学原理在复合固体推进剂中的应用[J]. 推进技术,2000,21(1): 64-66.
DU lei, DENG Jian-ru, LI Hong-xu. Application of surface and inter-
- face chemistry principles to solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000,21(1): 64-66.
- [3] 郭炜,吴文辉,卓萍,等. 反相气相色谱法表征氟橡胶与黑素金酸/碱性质[J]. 含能材料,2005,13(1): 26-29.
GUO Wei, WU Wen-hui, ZHOU Ping, et al. The study on the acid-basic character of RDX and fluorine-rubber by IGC [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 26-29.
- [4] M. Kimura, S. Kataoka, K. Tsutsumi. A study on the surface free energy of modified silica fillers and poly (ethylene terephthalate fibers by inverse gas chromatography[J]. *Original Contribution*, 2000, 278: 848-854.
- [5] 杨学稳,郑俊萍,苏正涛,等. 反相气相色谱法表征氟硅橡胶酸/碱性质[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(3): 190-192.
YANG Xue-wen, ZHENG Jun-ping, SU Zheng-tao, et al. Indication of the surface acid-base properties of fluorosilicone rubber by inverse gas chromatography[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2002, 18(3): 190-192.
- [6] 阳永荣,王靖岱,颜丽红. 废轮胎热解再生炭黑表面活性[J]. 化工学报,2005,56(4): 720-726.
YANG Yong-rong, WANG Jing-dai, YAN Li-hong. Surface character of pyrolytic carbon black[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2005,56(4): 720-726.
- [7] Deepangshu S. Chaudhary, Margaret C. Jollands. An investigation into surface energetics of rice hull ash particles using Inverse Gas Chromatography (IGC) [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40: 4347-4353.
- [8] 邹其超,张金枝,张玉红,等. 两亲聚合物表面的反相气相色谱研究[J]. 分析化学,2001,29(9): 1012-1015.
ZOU Qi-chao, ZHANG Jin-zhi, ZHANG Yu-hong, et al. Analysis of surface property of amphiphilic polymer by inverse gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001,29(9): 1012-1015.
- [9] 丁孝初,岳林海,金达莱. 反气相色谱法分析氧化铝包覆碳酸钙二元复合物表面能的研究[J]. 无机化学学报,2005,21(6): 879-884.
DING Xiao-chu, YUE Lin-hai, JIN Da-lai. Surface energy study of ALOOH coated calcium carbonate by inverse gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005,21(6): 879-884.

Surface Properties of Hydroxyl Terminated Polybutadiene Determined by Inverse Gas Chromatography

DU Mei-na, LUO Yun-jun, YANG Yin, LIU Jing-ru, LÜ Yong

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

Abstract: The surface physicochemical properties of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) were studied by means of inverse gas chromatography (IGC). The dispersive component of the surface free energy of HTPB, as well as the total surface free energy decreases as the temperature increases. Compared with the polyethylene, HTPB has higher surface free energy because there are some hydroxyl groups on the surface of the HTPB molecule. While the proton donor and the proton acceptor components increase with the increase of the temperature, the proton donor one is more sensitive to the temperature and increases more rapidly. The results show that HTPB has higher dispersive component and shows stronger Brønsted acidity.

Key words: physical chemistry; hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB); inverse gas chromatography (IGC); surface free energy; proton donor component; proton acceptor component