

文章编号: 1006-9941(2007)03-0269-04

Washburn 薄层毛细渗透法测定 ϵ 晶型 CL-20 的表面能及其分量

杜美娜, 罗运军, 李国平

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用 Washburn 薄层毛细渗透技术测定了 ϵ -CL-20 粉体的接触角和表面能分量。发现基于不同探针液体的接触角获得的 ϵ -CL-20 粉体的表面能成分彼此一致。 ϵ -CL-20 的总表面能为 $42.65 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 与理论计算结果 $41.28 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 基本一致。其中非极性分量为 $40.61 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 极性分量为 $2.042 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。而且在极性分量中碱性分量为 $13.02 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 酸性分量仅为 $0.3204 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。结果表明, ϵ 晶型 CL-20 表面能中, 非极性分量占主要部分, 且 ϵ -CL-20 两性偏碱。

关键词: 物理化学; ϵ -CL-20; Washburn 毛细渗透法; 表面能及其分量

中图分类号: TJ55; O647

文献标识码: A

1 引言

提高能量是火炸药发展的永恒主题,也是先进武器装备对火炸药的重要需求。火炸药中,固体填料的存在,使它们成为一种两相结构的复合材料,两相界面之间的相互作用对火炸药的力学性能有重要影响。在目前的技术条件下,提高能量的主要技术途径包括:应用新型高密度化合物,提高配方中高能固体的含量等,这些技术途径都将引起火炸药的力学性能改变。因此,对火炸药的界面性质进行表征,研究火炸药增强增韧的方法是非常必要的,具有重要的科学意义,它将为高能高强度火炸药的研究奠定坚实的理论基础。

近年来薄层毛细渗透技术测定粉体表面的接触角和固体表面能的成分受到广泛关注。视测定条件的不同,接触角可以被区分为 Young 接触角(静态平衡接触角)和动态接触角(非平衡接触角)。动态接触角又可进一步分为动态前进角和动态后退角,两者的差异称为接触角滞后。薄层毛细渗透技术所获接触角,称为表观接触角,并非 Young 接触角^[1]。近来崔正刚等人针对具有次级微孔的多孔性薄板,提出了一个新的毛细管模型,并建立了新的毛细渗透方程,即在经典的 Washburn 方程中引入曲折度参数 C 来定量校正毛细凝聚效应^[2]。本文依此建立了薄层毛细渗透技术测定 ϵ -CL-20 表面能的方法。

2 实验部分

2.1 实验原理

薄层毛细渗透技术的理论基础是 Washburn 方程^[3],研究证明,液体流入毛细管取代气体或另一种液体符合 Washburn 方程,液体在薄板上的渗透同样遵循 Washburn 方程,可以用有效半径 R_p 替代毛细管半径 r ,即

$$x^2 = \frac{R_p r_l \cos \theta t}{2C\eta} \quad (1)$$

式中, t 为时间, s; x 为液体前缘前进的距离, cm; R_p 为薄板的有效半径, cm, 下标 p 表示预接触; r_l 为液体的表面张力, $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 下标 l 表示液体; η 为液体的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; θ 为接触角, ($^\circ$); C 为曲折度参数。

为求 R_p , 通常用低表面张力的挥发性烷烃作渗透液,并在渗透前让薄板与其蒸气预接触,以形成双重膜(duplex film),确保 $\theta = 0^\circ$ 。然而对具有次级微孔的粉体,预接触过程中存在毛细凝聚效应,即导致渗透速度大大加快的情况。文献[2]在 Washburn 方程中引入曲折度参数 C 来校正毛细凝聚效应。 C 值可通过薄板对渗透液蒸气的吸附量求取:

$$C = \frac{1 - V_{\text{ad}}/V_l}{1 - V_p/V_l} \quad (2)$$

式中, V_l 和 V_p 分别为薄板的总空隙体积和次级微孔的体积。 V_{ad} 为预接触过程中渗透液蒸气的吸附量(以预接触温度下的渗透液体积计, $V_{\text{ad}} \leq V_p$), 下标 ad 表示预接触。如果 V_p 与 V_l 之比小于 5%, 则 V_p 相对于 V_l 可忽略不计,粉体不具有次级微孔,其毛细渗透适用经典 Washburn 方程^[3,4],即 $C = 1$ 。将薄板放入密闭容器中与液体蒸气预接触。称得预接触前后板的质量,计

收稿日期: 2006-06-27; 修回日期: 2006-10-04

基金项目: 国家重大基础研究项目资助(51340010201)

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

算吸附量,得 V_p 。根据预接触前和渗透实验后板的质量,计算板的总空隙体积 V_t 。对易挥发性液体(如正庚烷、正辛烷),称量时在板表面覆盖一块载玻片以防止液体快速蒸发。然后用探针液体作渗透液,预接触与不预接触时,得到的接触角分别为 θ_r 和 θ_a ,其中下角标 r 和 a 分别表示预接触、不预接触。 C 值根据实际吸附量 V_{ad} 求取。最后取 θ_r 和 θ_a 的平均值作为 θ :

$$\cos\theta = (\cos\theta_r + \cos\theta_a)/2 \quad (3)$$

知道 θ 后应用公式(4)和(5)可以求得表面能分量。

对固-液界面,由表面张力的表达式和 Young 方程^[5]可得:

$$\frac{(1 + \cos\theta)r_1^T}{2} = \sqrt{r_s^{LW}r_1^{LW}} + \sqrt{r_s^+r_1^-} + \sqrt{r_s^-r_1^+} \quad (4)$$

式中,下标 s 和 l 分别指固体和液体。如果液体表面张力只有非极性部分 r_1^{LW} ,则式(4)简化为:

$$\frac{(1 + \cos\theta)r_1^{LW}}{2} = \sqrt{r_s^{LW}r_1^{LW}} \quad (5)$$

一旦知道接触角 θ ,就能获得固体表面张力的非极性成分 r_s^{LW} ,进而如果知道两个表面张力含极性成分的液体的接触角,就能获得固体表面张力的极性成分 r_s^+ 和 r_s^- 。对于粉末,接触角通过毛细渗透技术测定。1-溴萘和二碘甲烷的表面张力仅含非极性成分,它们是测定 r_s^{LW} 的探针液体,而乙二醇和甲酰胺的表面张力含有极性成分,是测定 r_s^- 、 r_s^+ 和 r_s^{AB} 的探针液体。

2.2 实验装置和薄板的制备

实验装置自制^[2](见图1)。用一块 30 cm × 20 cm 有机玻璃作台基,3 个螺钉调节水平。用一个聚四氟乙烯盒作渗透液容器,上端用一块聚四氟乙烯板覆盖,随时可以移开添加液体。用一个带有厘米刻度尺的有机玻璃罩与有机玻璃台基组成一个小室。小室内放置一个玻璃支座,实验时将待测薄板置于该支座上,使其与引导液体的脱脂棉完全接触。

薄板的制备:用聚四氟乙烯薄板加工 80 mm × 26 mm × 5 mm 的小槽,可将 25 mm × 75 mm 载玻片放置在小槽内。准确称取一定量固体粉末于烧杯中,加

入分散介质(非溶剂,例如去离子水),搅拌 5 h,配成质量分数为 5% 的悬浮液。吸量管吸取 4 mL 浮液铺展于干净的 25 mm × 75 mm 载玻片上,载玻片放置在聚四氟乙烯制的 80 mm × 26 mm × 5 mm 的小槽内,可有效定量,最大限度地保证所铺制的薄板规格相同。室温下自然干燥至水份完全挥发,水浴烘箱 60 °C 干燥 24 h,储于干燥器中备用。

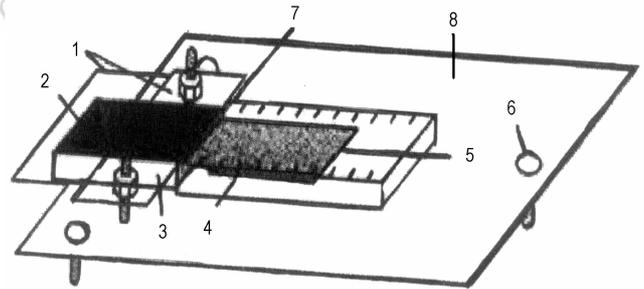


图1 Washburn 毛细渗透实验装置图

1—聚四氟乙烯板,2,3—聚四氟乙烯盒,4—支座,5—测薄板,6—高度可调的螺钉,7—脱脂棉,8—水平台基

Fig. 1 The set-up of the Washburn wicking experiment

1—polytetrafluoroethylene sheet,
2,3—polytetrafluoroethylene case,
4—support, 5—plate, 6—tunable screw,
7—absorbent cotton, 8—horizontal base

2.3 其它仪器和药品

秒表;载玻片;正庚烷、正辛烷、1-溴萘、二碘甲烷、乙二醇和甲酰胺,均为分析纯。表1列出了探针液体的物理性质数据^[5,6]。

2.4 渗透量和毛细渗透曲线的测定

首先用饱和正庚烷作为渗透液,预接触形成双层膜,确保接触角 $\theta = 0^\circ$ 。称得预接触前后板的质量,可以计算得到吸附量。根据预接触前和渗透实验后板的质量,计算板的总空隙体积 V_t 。将薄板放在支座上,推进至与脱脂棉充分接触,同时启动记秒表计时,盖上玻璃罩,记录爬行距离 x 和时间 t ,根据公式(1)做 $x^2 \sim t$ 图,由其斜率可以求出各个薄板的有效半径 R_p 。

表1 溶剂的物理性质

Table 1 The physical properties of the liquids

probes	r_1 /mN · m ⁻¹	r_1^{LW} /mN · m ⁻¹	r_1^{AB} /mN · m ⁻¹	r_1^+ /mN · m ⁻¹	r_1^- /mN · m ⁻¹	η /mPa · s	ρ /g · cm ⁻³
<i>n</i> -heptane	20.30	20.30	0	0	0	0.3900	0.6840
1-bromonaphthalene	44.19	44.19	0	0	0	4.520	1.488
diiodomethane	50.80	50.80	0	0	0	2.760	3.320
ethylene glycol	48.30	29.30	19.00	1.920	47.00	17.40	1.116
formamide	58.20	39.00	19.00	3.500	25.50	3.340	1.134

3 实验结果与讨论

3.1 液体在粉体表面的接触角

整个实验在室温下进行。预接触实验表明, ϵ -CL-20 薄板对正庚烷蒸气的吸附量很小, 次级微孔体积 V_p 与 V_t 之比小于 5%, 故 V_p 相对于 V_t 可忽略不计。因此 ϵ -CL-20 不具有次级微孔, 其毛细渗透适用经典 Washburn 方程。图 2 给出了各种探针液体空白板的毛细渗透曲线。从图 2 可以看出, 渗透速度从大到小依次为: 甲酰胺、1-溴萘、二碘甲烷和乙二醇。从公式(1)可知, 渗透速度是由探针液体的黏度、探针液体的表面张力、探针液体与固体粉末的接触角以及薄板的仪器常数共同决定的。薄板的仪器常数差别不大, 每块板的 R_p 由正庚烷求得(见表 2)。表 2 同时列出了各种探针液体预接触和未预接触时所得接触角的余弦值, 分别为 $\cos\theta_i$ 和 $\cos\theta_a$, 两者平均值 $\cos\theta$ 为该探针液体与固体粉末的接触角余弦值。甲酰胺的表面张力最大, 而黏度居中, 所以渗透速度最快。1-溴萘相对于甲酰胺而言, 表面张力减小而且黏度增大, 所以渗透速度比甲酰胺慢。二碘甲烷相对于 1-溴萘而言, 表面张力稍大, 黏度稍小, 但是接触角却显著增大, 综合各个因素使得二碘甲烷的渗透速度比 1-溴萘慢。对于乙二醇而言, 其黏度明显大于其它探针液体, 所以渗透速度最慢。

图 3 所示为甲酰胺预接触和未预接触时的渗透曲线。结果发现, 预接触后薄板的渗透速度比未预接触快, 从而预接触测得的接触角余弦值大, 对应的接触角小。这是由于预接触过程在固体表面形成一个双层膜, 从而导致预接触后渗透液在双层膜上渗透铺展更加容易, 所以渗透过程进行得比较快。由渗透曲线计算得到的接触角列入表 2。表 2 表明室温条件下, ϵ -CL-20 表面探针液体的接触角 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 。可见探针液体和 ϵ -CL-20 粉末有不同程度的浸润。接触角越小, 浸润越好^[7,8]。在这四种测试液中, 浸润最好的是 1-溴萘, 最差的是甲酰胺。

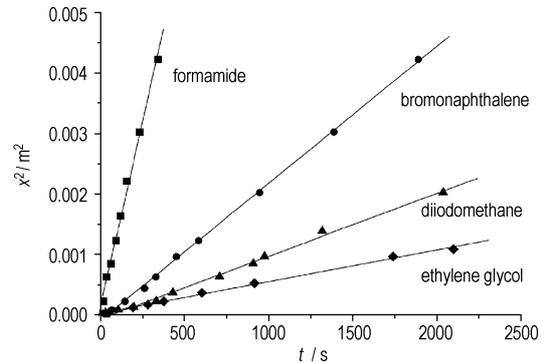


图 2 不同探针液体对 ϵ 晶型 CL-20 粉体的渗透曲线
Fig. 2 The distance squared for ϵ -CL-20 plates versus the time for different liquids

表 2 薄板的仪器常数以及接触角的余弦值

Table 2 The constants of the equipment and the cosine of the contact angles

probes	precontact		no-precontact		$\cos\theta$	$\theta/(^\circ)$
	$R_p/\mu\text{m}$	$\cos\theta_a$	$R_p/\mu\text{m}$	$\cos\theta_i$		
1-bromonaphthalene	1.544	0.9606	1.496	0.9826	0.9716	13.69
diiodomethane	1.228	0.8433	0.9599	0.9387	0.8910	27.01
ethylene glycol	0.9599	0.6975	1.230	0.7569	0.7272	43.37
formamide	1.702	0.5912	1.606	0.6054	0.5983	53.28

Note: R_p in first line is the constant of the equipment from precontact with heptane, and R_p in second line is the constant from no-precontact with heptane.

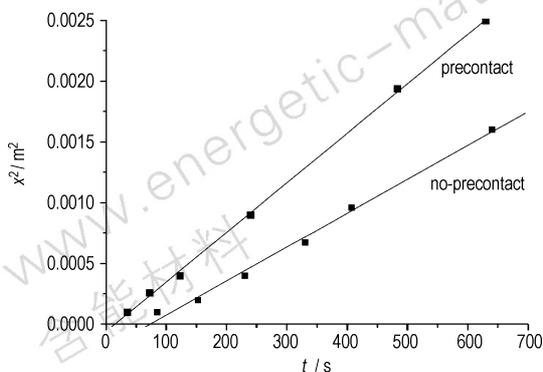


图 3 甲酰胺预接触和未预接触的渗透曲线

Fig. 3 The distance squared for ϵ -CL-20 plates versus the time: bare (no precontacted with formamide) and precontacted with the saturated vapor of formamide

3.2 固体表面能及其分量

根据不同探针液体在 ϵ -CL-20 粉体表面上的接触角, 可以求得 ϵ -CL-20 粉体表面能的分量。1-溴萘和二碘甲烷的表面张力较大且仅含有非极性成分, 可能显示非零接触角, 因而选为求取表面能非极性成分的探针液体, 其测定结果分别为 40.07 , $41.15 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 取其平均值作为 ϵ -CL-20 粉体表面能非极性成分的测定结果, 即 $r_s^{LW} = 40.61 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。乙二醇和甲酰胺的表面张力含有极性成分, 用于 ϵ -CL-20 粉体表面能极性成分的测定。其测试结果为 $r_s^{AB} = 2.040 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $r_s^+ = 0.3200 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $r_s^- = 13.02 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。所以 ϵ -CL-20 粉体的总表面能 $r_s^T = 42.65 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

从 1-溴萘和二碘甲烷获得的表面能非极性成分 r_s^{LW} 基本一致,偏差小于 2.8%。结果表明, ε -CL-20 表面张力中非极性成分占绝大多数,两性偏碱。

3.3 ε -CL-20 表面能的理论计算

克分子等张比容是一种理论估算表面张力的有用手段,它是一种可加量。假若已知基团对 P_s 和 V 的贡献,则可以从下式得到 r_s^T ^[9]:

$$r_s^T = \left(\frac{P_s}{V} \right)^4 = \left(\frac{\rho P_s}{M} \right)^4 \quad (6)$$

式中, P_s 是等张比容,由 Sugden 引入,他给出了一张原子贡献常用表。后来 Mumford 与 Philips 和 Quayle 对原子和基团的贡献值稍加了修正和改进^[9]。 V 为克分子体积, M 为分子量, ρ 为密度。 $M_{\varepsilon\text{-CL-20}} = 438.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho_{\varepsilon\text{-CL-20}} = 2.040 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。根据各基团 P_s 贡献值,计算得到 $r_s^T = 41.28 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。与薄层层析实验结果基本一致。

4 结 论

(1) 建立了 Washburn 薄层毛细渗透技术测定 ε 晶型 CL-20 粉末的表面能及其分量的方法。该方法相对其它的方法重复性好,成本低,可操作性强。

(2) 通过薄层毛细渗透技术测定了 ε 晶型 CL-20 的表面能及其各个分量的值: ε 晶型 CL-20 的总表面能为 $42.65 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$,与理论计算结果 $41.28 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 基本一致。其中非极性分量为 $40.61 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$,极性分量为 $2.042 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。而且在极性分量中碱性分量为 $13.02 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$,酸性分量仅为 $0.3204 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。结果表明 ε 晶型 CL-20 表面能主要是非极性分量,极性分量仅占很小的比例,并且两性偏碱。这对选取有

效的键合剂,提高力学性能,实现界面增强、增韧和体系增容有指导意义。

参考文献:

- [1] Lucyna Holysz, Emil Chibowski. Surface free energy components of α -alumina from thin-layer wicking [J]. *Langmuir*, 1992, 8(2): 717 - 721.
- [2] 崔正刚, Binks B P, Clint J H. 薄层毛细渗透技术测定多孔性固体颗粒的表面能力成分 [J]. 日用化学工业, 2004, 38(4): 207 - 210.
CUI Zheng-gang, Binks B P, Clint J H. Determination of contact angle and surface free energy components of the small particles by thin layer wicking technique [J]. *Daily Chemical Industry*, 2004, 38(4): 207 - 210.
- [3] Emil Chibowski, Lucyna Holysz. Use of the Washburn equation for surface free energy determination [J]. *Langmuir*, 1992, 8(2): 710 - 716.
- [4] Costanzo P M, Wu W, Giese R F, et al. Comparison between direct contact angle measurements and thin layer wicking on synthetic monosized cuboids hematite particles [J]. *Langmuir*, 1995, (11): 1827 - 1830.
- [5] Van Oss Carel J. *Interfacial Forces in Aqueous Media* [M]. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [6] Li Z, Giese R F, van Oss C J, et al. The surface thermodynamic properties of talc treated with octadecylamine [J]. *Colloid and Interface Sci*, 1993, 156: 279 - 284.
- [7] Chen J D. Experiments on a spreading drop and its contact angle on a solid [J]. *Colloid and Interface Sci*, 1988, 122(1): 60 - 72.
- [8] D Li et al. Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation [J]. *Journal of Colloid Science*, 1992, 148(1).
- [9] D W Van Krevelen. *Properties of Polymers-Their Estimation and Correlation with Chemical Structure* [M]. Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.

Determination of Surface Free Energy Components of ε -CL-20 by Thin-Layer Wicking Technique

DU Mei-na, LUO Yun-jun, LI Guo-ping

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

Abstract: The solid surface free energy components of ε -CL-20 were determined by the Washburn equation with the thin-layer wicking technique. The results show that the surface free energy components of ε -CL-20 from different liquids are in good agreement with each other. The total surface free energy r_s^T of ε -CL-20 is $42.65 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, which accords with the theoretic calculation result $41.28 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. The other determined values are dispersive component $r_s^{LW} = 40.61 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, polar component $r_s^{AB} = 2.042 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, electron acceptor component $r_s^+ = 0.32 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ and electron donor component $r_s^- = 13.02 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. The results also show that the apolar component is the main part in the surface free energy and ε -CL-20 is a bipolar solid, which is more basic than acid.

Key words: physical chemistry; ε -CL-20; Washburn wicking technique; surface free energy component