

文章编号: 1006-9941(2000)03-0104-04

TATB、HMX 与氟聚合物的表面能研究

宋华杰, 董海山, 郝莹

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 在接触角实验基础上, 分别用几何方程、调和方程、YGGF 方程计算了 TATB、HMX 与 F₂₃₁₄ 等四种氟聚合物的相应表面能数据。比较而言, 用 YGGF 方程得到的表面能数据更为可靠。计算得到的 TATB 与四种氟聚合物的热力学界面作用能表明: F₂₃₁₄ 与 TATB 间潜在的范德华作用最强。

关键词: TATB; HMX; 氟聚合物; 表面能

中图分类号: TQ564.4; O647.11

文献标识码: A

1 引言

高聚物粘结炸药(PBX)是以炸药为填料的高聚物复合材料,其力学性能除取决于两个本体相之外,还和炸药颗粒的表面特性及其与粘结剂的界面作用有关。为了考察 TATB、HMX 与氟聚合物的界面作用,首先要弄清 TATB、HMX 与氟聚合物的界面热力学参数。

液体的热力学表面自由能(即表面张力)的测定,方法很多^[1];但固体的单位面积表面自由能需通过测试液体在固体上的接触角来进行计算^[2]。根据 Zisman^[3]提出的临界表面张力概念, Kolb 等人^[4]测定了 TATB 的临界表面张力。Simon Torry 等人^[5]利用反相色谱得到了 HMX 表面能色散分量约为 42 mJ/m²。

本工作以接触角数据为基础,运用界面热力学理论,对 TATB、HMX 与 F₂₃₁₄、F₂₃₁₁、F₂₆₀₃ 和 F₂₄₆₃ 四种氟聚合物的表面和界面热力学性质进行研究。其中 F₂₃₁₄ 和 F₂₃₁₁ 由三氟氯乙烯(CTFE)和偏二氟乙烯(VF₂)分别按 4/1 和 1/1 共聚而成。F₂₆₀₃ 由 VF₂ 和六氟丙烯按 4/1 共聚而成。F₂₄₆₃ 则由 VF₂、四氟乙烯及六氟丙烯按 65/20/15 共聚而成。

2 TATB、HMX 与氟聚合物表面能测定方法的依据

对于低表面能固体(表面能 $\gamma_s < 100 \text{ mJ/m}^2$ 或接触角 $\theta \geq 10^\circ$)^[2], 铺展压 $\pi_e \approx 0$ 。由于氟聚合物和 TATB、HMX 均为低表面能固体,因此有: $\gamma_s \approx \gamma_{sv}$, γ_s 是固体在真空中的表面能, γ_{sv} 为固体与测试液的饱和蒸汽达到平衡时的表面能。

通常采用几何方程、调和方程^[2]或 Young-Good-Girifalco-Fowkes 方程(简称 YGGF 方程)^[6], 由接触角数据来获得固体表面能。几何方程、调和方程和 YGGF 方程分别为:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2[(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2}] \quad (1)$$

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 4[(\gamma_s^d \gamma_L^d)/(\gamma_s^d + \gamma_L^d) + (\gamma_s^p \gamma_L^p)/(\gamma_s^p + \gamma_L^p)] \quad (2)$$

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2[(\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_s^A \gamma_L^B)^{1/2} + (\gamma_s^B \gamma_L^A)^{1/2}] \quad (3)$$

在(1)和(2)两式中,上标 d 和 p 分别表示色散作用和包括氢键作用在内的“极性”作用。(3)式中, γ^{LW} 表示与范德华作用有关的表面能分量; γ^A 和 γ^B 分别为与物质的酸性和碱性有关的表面能分量。

表面能 γ 与有关表面能分量间的关系依不同的方程而不同,对于几何方程与调和方程均有^[2]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (4)$$

对于 YGGF 方程有^[6]:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (5)$$

$$\gamma^{AB} = 2(\gamma^A \gamma^B)^{1/2} \quad (6)$$

从上面几个式子可知:如果采用几何方程或调和方程来计算固体表面张力及其有关分量,只要有两种测试液的接触角数据即可;若采用 YGGF 方程,则需

收稿日期: 2000-03-15; 修回日期: 2000-06-06

基金项目: 中国工程物理研究院行业科学技术预先研究基金资助(990564)

作者简介: 宋华杰(1969-),男,硕士,助理工程师,研究方向为武器系统及应用工程。

要有三种测试液的接触角数据。

对测试液有一定要求:不能较快地溶解待测固体;粘度和挥发性都不宜过高;具有较高的 γ_L 值,从而确保接触角 $\theta \geq 10^\circ$,以保证式(1)、(2)和(3)在适用范围内。

我们选用水、甘油、二碘甲烷和二甲基亚砷做为测试液,因为这几种测试液的表面张力及相关分量值可由有关文献中得到。

对于 YGGF 方程,水、甘油和二碘甲烷用于计算固体表面能及其有关分量,二甲基亚砷用于检验计算值。表 1 列出了用于 YGGF 方程的测试液的表面张力及其分量的文献值。

表 1 用于 YGGF 方程中的测试液的表面张力^[7,8]

Table 1 Surface tensions of the four liquid reagents used in YGGF equation mJ/m^2

| 测试液 | γ_L | γ_L^{LW} | γ_L^{AB} | $\gamma_L^{\text{A}^{(2)}}$ | $\gamma_L^{\text{B}^{(2)}}$ |
|-------|------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 水 | 72.8 | 21.8 | 51.0 | 25.5 | 25.5 |
| 甘油 | 64.0 | 34.0 | 30.0 | 3.92 | 57.4 |
| 二碘甲烷 | 50.8 | 50.8 | 0.0 ¹⁾ | 0.0 | 0.0 |
| 二甲基亚砷 | 44.0 | 41.0 | 3.0 | 0.0 ¹⁾ | 35.0 |

注:1) 二碘甲烷酸性很弱,在下面的有关计算中将忽略其弱酸性。认为二甲基亚砷只有碱性。

2) 水的 γ_L^{A} 、 γ_L^{B} 值是人为确定的参考值(假设水的 $\gamma_L^{\text{A}}/\gamma_L^{\text{B}} = 1$),其它化合物的 γ^{A} 和 γ^{B} 分别相对于这个参考值而言。

对于几何方程和调和方程,只需水和二碘甲烷就可计算固体表面能及其有关分量。表 2 列出了用于几何方程与调和方程的测试液的表面张力及其分量的文献值。

表 2 几何方程和调和方程中的二碘甲烷和水的表面张力数据^[2]

Table 2 Surface tensions of water and diiodinemethane used in geometric equation and harmonic equation mJ/m^2

| γ_L | 几何方程 | | 调和方程 | |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | γ_L^{d} | γ_L^{p} | γ_L^{d} | γ_L^{p} |
| 水 | 72.8 | 21.8 | 51.0 | 22.1 |
| 二碘甲烷 | 50.8 | 49.5 | 1.3 | 44.1 |

3 接触角实验结果

在接触角实验中,如果待测固体表面不光滑,会产生严重的接触角“滞后”效应^[1,2],使接触角数据具有很大的分散性。我们根据表 3 中六种材料的具体情况,采用不同的方法来获取光滑的平面,以尽量减少

“滞后”效应的影响。

接触角测定在 JY-82 型接触角测定仪上进行。测试液液滴的直径控制在 1~2 mm。每一种接触角的测定至少有五次平行实验,以便消除“滞后”效应。表 3 给出的数据为五次测试结果的平均值。

表 3 接触角平均值数据

Table 3 Averages of contact angle ($^\circ$)

| | TATB | HMX | F ₂₃₁₄ | F ₂₃₁₁ | F ₂₆₀₃ | F ₂₄₆₃ |
|-------|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 水 | 78.0 | 63.0 | 96.0 | 105.0 | 107.5 | 101.5 |
| 甘油 | 47.0 | 59.5 | 88.0 | 98.0 | 117.0 | 108.0 |
| 二碘甲烷 | 12.0 | 35.0 | 58.0 | 68.0 | 89.5 | 70.5 |
| 二甲基亚砷 | 平铺 | 15.5 | 45.0 | 57.5 | 71.5 | 38.5 |

4 待测固体表面能的计算

4.1 三个计算表面能方法的结果比较

根据接触角实验数据(表 3),分别用上述三个方程得到 TATB、HMX 与四种氟聚合物的表面能(见表 4 和表 5)。

表 4 由几何方程和调和方程得到的表面能

Table 4 Surface energies obtained from geometric equation and harmonic equation mJ/m^2

| | 几何方程 | | | | | | 调和方程 | | | |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| | γ_s^{d} | | γ_s^{p} | | γ_s | | γ_s^{d} | | γ_s^{p} | γ_s |
| | γ_s^{d} | γ_s^{p} | γ_s^{d} | γ_s^{p} | γ_s^{d} | γ_s^{p} | γ_s^{d} | γ_s^{p} | γ_s | |
| TATB | 47.2 | 2.8 | 50.0 | 41.2 | 9.0 | 50.2 | | | | |
| HMX | 36.0 | 12.2 | 48.2 | 30.9 | 18.5 | 49.4 | | | | |
| F ₂₃₁₄ | 28.6 | 1.1 | 29.7 | 27.0 | 4.5 | 31.5 | | | | |
| F ₂₃₁₁ | 23.7 | 0.4 | 24.1 | 25.3 | 1.8 | 27.1 | | | | |
| F ₂₆₀₃ | 11.8 | 1.8 | 13.6 | 12.8 | 5.1 | 17.9 | | | | |
| F ₂₄₆₃ | 21.6 | 1.1 | 22.7 | 21.5 | 4.0 | 25.5 | | | | |

表 5 由 YGGF 方程得到的表面能

Table 5 Surface energies obtained from YGGF equation mJ/m^2

| | γ_s^{LW} | γ_s^{A} | γ_s^{B} | γ_s^{AB} | γ_s |
|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------|
| TATB | 49.7 | 2.2 | 0.5 | 2.1 | 51.8 |
| HMX | 42.0 | 0.1 | 17.7 | 2.7 | 44.7 |
| F ₂₃₁₄ | 29.7 | 0.1 | 2.8 | 1.1 | 30.8 |
| F ₂₃₁₁ | 24.0 | 0.2 | 1.6 | 1.1 | 25.1 |
| F ₂₆₀₃ | 12.9 | 1.5 | 8.7 | 7.2 | 20.1 |
| F ₂₄₆₃ | 22.6 | 2.2 | 8.2 | 8.5 | 31.1 |

4.2 三个计算表面能方程的适用性讨论

用 YGGF 方程、几何方程及调和方程分别预测二甲基亚砜在上述固体表面形成的接触角,并与实测结果对比(见表 6)。

表 6 三个方程预测的二甲基亚砜的接触角与实测值的比较
Table 6 Comparison of the contact angles for DMSO calculated by different equations with the experimental data (°)

| | 实测值 | YGGF 方程 | 几何方程 | 调和方程 |
|-------------------|------|---------|------|------|
| TATB | 平铺 | 平铺 | 平铺 | 平铺 |
| HMX | 15.5 | 13.8 | 平铺 | 33.2 |
| F ₂₃₁₄ | 45.0 | 47.8 | 50.3 | 49.9 |
| F ₂₃₁₁ | 57.5 | 56.9 | 62.2 | 58.4 |
| F ₂₆₀₃ | 71.5 | 68 | 83.9 | 86.6 |
| F ₂₄₆₃ | 38.5 | 38.5 | 64.2 | 64.0 |

注:几何方程和调和方程所用的二甲基亚砜的相关表面能分量为: $\gamma_L^d = 41.0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_L^p = 3.0 \text{ mJ/m}^2$ 。

从表 6 中可以看出:

(1) 对于 TATB、F₂₃₁₄ 和 F₂₃₁₁,用三个方程预测的接触角相对差值均在 10% 以内;

(2) 对于 HMX、F₂₆₀₃ 和 F₂₄₆₃,只有 YGGF 方程预测的接触角相对差值在 10% 以内;

(3) 用几何方程或调和方程预测有些物质的接触角,其结果与 YGGF 方程的预测结果较一致,比如: TATB、F₂₃₁₄ 和 F₂₃₁₁,它们的 γ^A 或 γ^B 值都较小;而对于另外一些物质,几何方程和调和方程的预测与 YGGF 方程差别很大,如: HMX、F₂₆₀₃ 和 F₂₄₆₃,它们的 γ^A 或 γ^B 值都较大。

这可能是由于: γ^A 和 γ^B 与分子中的不对称电荷分布密切相关^[9]。因此我们推测:产生这种结果的关键原因可能是 YGGF 方程考虑了分子中不同元素亲电性的差异而产生的不对称电荷分布,而几何方程与调和方程均未考虑这种状况。

由此,我们认为: YGGF 方程比调和方程和几何方程有较好的适用性。

5 TATB、HMX 与氟聚合物的热力学界面作用

无定型的氟聚合物是一种凝固的液态,根据粘功的有关热力学公式^[9],则 TATB 与氟聚合物之间的热力学界面 W_{TF} (下标 T 代表 TATB, F 代表氟聚合物)为:

$$W_{TF} = W_{TF}^{LW} + W_{TF}^{AB} \quad (7)$$

$$W_{TF}^{LW} = 2(\gamma_T^{LW} \gamma_F^{LW})^{1/2} \quad (8)$$

$$W_{TF}^{AB} = 2(\gamma_T^A \gamma_F^B)^{1/2} + (\gamma_F^A \gamma_T^B)^{1/2} \quad (9)$$

其中, W_{TF}^{LW} 和 W_{TF}^{AB} 分别表示粘功的范德华分量和酸碱作用分量。

利用表 5 中关于 TATB、HMX 与四种氟聚合物的有关表面能数据,运用(7)、(8)、(9)三个方程计算得到 TATB、HMX 与四种氟聚合物的热力学界面粘功,结果如表 7 所示。

表 7 TATB、HMX 与四种氟聚合物的界面粘功计算结果
Table 7 Calculated results of interfacial adhesive work between TATB or HMX and four fluoropolymers

| 界面类型 | W_{TF}^{LW} | W_{TF}^{AB} | W_{TF} |
|------------------------|---------------|---------------|----------|
| TATB/F ₂₃₁₄ | 76.8 | 5.4 | 82.2 |
| TATB/F ₂₃₁₁ | 69.1 | 4.4 | 73.5 |
| TATB/F ₂₆₀₃ | 50.6 | 10.4 | 61.0 |
| TATB/F ₂₄₆₃ | 67.0 | 10.6 | 77.6 |
| HMX/F ₂₃₁₄ | 70.6 | 3.7 | 74.3 |
| HMX/F ₂₃₁₁ | 63.5 | 4.6 | 68.1 |
| HMX/F ₂₆₀₃ | 46.6 | 12.2 | 58.8 |
| HMX/F ₂₄₆₃ | 61.6 | 14.3 | 75.9 |

炸药颗粒与氟聚合物的界面粘功从热力学上反映了二者界面的单位面积作用大小。

由表 7 可看出: TATB/F₂₃₁₄ 的单位面积界面作用最大,这主要是 F₂₃₁₄ 与 TATB 之间的范德华作用(即 W_{TF}^{LW})为最大的缘故。而 TATB 与四种氟聚合物的单位面积酸碱作用总体上来说并不显著(即 W_{TF}^{AB} 值均不高)。

对于 HMX 与氟聚合物的界面, HMX/F₂₃₁₄ 的界面范德华作用最大, F₂₄₆₃ 与 HMX 的总界面作用与 HMX/F₂₃₁₄ 相当,这是因为 F₂₄₆₃ 与 HMX 存在着可能稍大的酸碱作用及具有较高的范德华作用。

从表 5 的表面能数据可知: 四种氟聚合物的表面能均比 TATB 和 HMX 小,故从热力学而言,四种氟聚合物都可在 TATB 和 HMX 表面铺展开。但这种铺展会受到动力学、各种外界因素(如工艺条件)和氟聚合物本身的因素(如分子量、粘度等)的影响,所以不同氟聚合物与 TATB 或 HMX 的界面接触有差异。这种界面接触对范德华作用及类似于氢键的短程酸碱作用有重大的影响。很明显,这种界面接触也将影响到 TATB、HMX 与氟聚合物的实际界面作用。

另外,在 TATB 与氟聚合物的实际界面作用中,还

可能受到不属于分子间作用范畴的界面机制的影响^[10]。

6 结 论

(1) 用 YGGF 方程计算得到 TATB、HMX 的表面能数据比调和方程和几何方程更可靠。

(2) 在四种氟聚合物中, F_{2314} 与 TATB 的界面范德华作用最大; 从热力学来说 TATB 与四种氟聚合物的酸碱作用并不显著。

(3) 从热力学而言, F_{2314} 与 HMX 的界面范德华作用最大; HMX/ F_{2463} 和 HMX/ F_{2603} 存在着可能稍大的酸碱作用; HMX/ F_{2463} 的总界面作用与 HMX/ F_{2314} 相当。

(4) 四种氟聚合物均可在 TATB 与 HMX 上进行热力学铺展。

致谢: 感谢姚伟、王献忠和马玉珍等同志对本工作的大力支持。

参考文献:

- [1] 张开. 高分子界面科学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- [2] WU Sou-heng. Polymer Interface and Adhesion [M]. MARCEL DEKKER INC. New York, 1982.
- [3] Zisman W A. Advances in Chemistry Series(ACS) [M]. 1964.
- [4] Kolb J R, Pruneda C O. The surface chemistry and energy of untreated and thermally treated TATB and plastic bonded TATB composites[R]. UCRL - 82623, 1979.
- [5] Simon Torry, Anthony Cunliffe, David Tod. Surface characteristics of HMX and RDX as studied by inverse gas chromatography [C]. 30th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1999.
- [6] Van Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. Monopolar surfaces[J]. Advance in Collid and Interface Science, 1987, 28: 35.
- [7] Van Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. The mechanism of phase separation of polymers in organic media-apolar and polar systems[J]. Separation Science and Technology, 1989, 24: 15.
- [8] Good R J, Srivatsa N R, Islam M, et al. Theory of the acid-base hydrogen bonding interactions, contact angles, and the hysteresis of wetting: application to coal and graphite surfaces [J]. Adhesion Sci. Technol., 1990, 4 (8): 607.
- [9] 宋华杰, 董海山, 郝莹. 计算固体表面能的 Young-Good-Girifalco-Fowkes 方程的理论综述 [J]. 粘接, 2000, 待发表.
- [10] 宋华杰. TATB/氟聚合物复合材料的界面作用和力学性能研究[D]. 中国工程物理研究院, 2000.

Study on the Surface Energies of TATB, HMX and Fluor-polymers

SONG Hua-jie, DONG Hai-shan, HAO Ying

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: On the basis of contact angle experiments, surface energies of TATB, HMX and four fluor-polymers were calculated by geometric equation, harmonic equation and Young-Good-Girifalco-Fowkes (YGGF) equation respectively. The values of surface energies obtained by YGGF equation are more credible than those obtained by the others. The calculated interfacial energies between TATB and fluor-polymers show that the latent Van der waal's interaction between F_{2314} and TATB is the most powerful.

Key words: TATB; HMX; fluoro-polymer; surface energy