

文章编号:1006-9941(2005)01-0026-03

## 反相气相色谱法表征氟橡胶与黑索今酸/碱性质

郭 炜<sup>1</sup>, 吴文辉<sup>1</sup>, 卓 萍<sup>1</sup>, 张 勇<sup>2</sup>, 董海山<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用反相气相色谱法(IGC)用8种探针分子对氟橡胶(F<sub>246G</sub>, F<sub>2463</sub>, F<sub>2314</sub>, F<sub>2311</sub>)和黑索今(RDX)进行表面测定, 计算其表面自由能作用参数、酸性作用参数及碱性作用参数。结果表明: 四种氟橡胶为碱性物质, 黑索今为酸性物质, 四种氟橡胶与黑索今之间可形成酸碱相互作用。

**关键词:** 物理化学; 反相气相色谱法(IGC); 氟橡胶; 黑索今; 表面自由能; 酸/碱性质

**中图分类号:** TJ55; O647

**文献标识码:** A

### 1 引言

高聚物与炸药两相界面间粘附作用主要是由分子色散力和包括氢键在内酸碱作用组成。分子色散力作用在所有体系中普遍存在, 且不同体系色散力对粘附功所作的贡献基本相同。而不同体系酸碱作用效果相差较大, 界面间具有的酸碱作用体系, 其酸碱相互作用大大增强了粘附功, 使界面粘附效果大大增强<sup>[1,2]</sup>。

氟橡胶具有优良的热稳定性, 抗老化性, 对炸药的爆轰能量衰减系数小等特性, 在高聚物粘结炸药中被广泛用作粘结剂。本研究从黑索今和氟橡胶界面酸碱性质入手, 采用反相气相色谱法表征了黑索今和氟橡胶的酸碱性质<sup>[3,4]</sup>, 其结果为PBX配方设计中合理运用粘结剂提供理论依据。

### 2 实验

#### 2.1 样品

氟橡胶 F<sub>246G</sub>, F<sub>2463</sub>, F<sub>2314</sub>, F<sub>2311</sub>: 工业品级; RDX: 微米级, 北京理工大学; 101 硅烷化白色担体: 60 ~ 80 目, 上海试剂一厂产品; 乙酸乙酯, 丙酮, 乙醇, 正庚烷, 正壬烷, 二氯甲烷, 三氯甲烷, 甲苯: 北京化工厂产品。上述试剂均为分析纯。

#### 2.2 仪器

采用重庆川仪九厂生产的 SC-2000 气相色谱仪,

热导检测器, 与 SSC-982 色谱数据处理机相联接。以 99.99% 纯氮气作载气, 用皂膜流量计测量载气流量。

#### 2.3 实验方法

采用浸湿法涂布固定相氟橡胶或 RDX。将氟橡胶或 RDX 在乙酸乙酯中溶解后, 加适量担体, 控制涂布量为 8%, 在红外灯下使溶剂挥发干燥至恒重。固定相质量由装柱前后称重得到。色谱柱在 120 °C 下老化 8 ~ 12 h。柱温和汽化室温度控制精度为 ±0.1 K, 溶剂进样量为 0.3 ~ 0.5 μL。重复进样 3 ~ 5 次, 测定保留时间, 取平均值。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 探针分子在氟橡胶表面净保留时间数据及分析

IGC 法是将已知酸碱性质的探针分子与被测填充物表面(高聚物或 RDX)发生相互吸附作用, 所记录的色谱峰出现最大值的时间即为探针分子在被测物表面的保留时间( $t_N$ ), 根据净保留时间可以分析被测物质表面的酸碱性质。

在下列条件(汽化室温度 150 °C, 流速 15 ml · min<sup>-1</sup>, 温 70 ~ 120 °C)下, 选用不同的酸性、碱性、中性及两性探针分子, 对四种氟橡胶表面进行测定, 色谱峰均为单峰形曲线, 实验数据见表 1 ~ 表 4。由表中数据可知, 以中性正庚烷作参比, 乙醇等碱性探针分子在氟橡胶表面净保留时间比正庚烷等中性探针分子净保留时间短, 说明两者作用力较弱, 氟橡胶显示一定的弱酸性; 而四种氟橡胶与氯仿和二氯化碳等酸性探针分子净保留时间却比中性正庚烷长, 说明两者作用力较强, 即四种氟橡胶显示一定的路易斯碱性。温度升高, 保留时间有所增加, 说明在此温度范围内氟橡胶发生了相变<sup>[5]</sup>。

收稿日期: 2004-05-17; 修回日期: 2004-07-12

基金项目: 国家自然科学基金与中国工程物理研究院联合基金资助项目(10076001)

作者简介: 郭炜(1978 -), 男, 硕士, 主要从事材料科学与应用研究。

e-mail: baggiouwei@sina.com

吴文辉, 副教授。

表 1 探针分子在 F<sub>246G</sub> 表面的净保留时间Table 1 Smoothed retention time ( $t_N$ ) of various probe molecules on a F<sub>246G</sub> column

probes	column temperature/K					
	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15	393.15
ethyl acetate	66.9	48.5	45.6	45.3	36.3	34.2
acetone	54.0	65.9	74.0	60.2	53.9	57.9
ethanol	6.6	5.9	7.4	4.2	4.2	3.9
<i>n</i> -heptane	57.8	36.3	33.9	36.3	30.0	29.6
<i>n</i> -nonane	73.1	54.5	50.9	50.3	39.6	42.3
1,2-dichloroethane	60.5	65.0	74.3	68.9	48.2	54.8
chloroform	54.0	65.9	74.0	60.2	53.9	57.9
toluene	53.4	44.4	44.4	40.7	48.0	42.0

表 2 探针分子在 F<sub>2463</sub> 表面的净保留时间Table 2 Smoothed retention time ( $t_N$ ) of various probe molecules on a F<sub>2463</sub> column

probes	column temperature/K					
	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15	393.15
ethyl acetate	62.0	48.4	39.8	42.8	41.0	35.8
acetone	19.8	15.4	12.2	11.0	10.0	9.6
ethanol	7.8	6.0	5.8	5.8	5.2	5.0
<i>n</i> -heptane	20.8	13.8	11.6	10.6	10.2	9.2
<i>n</i> -nonane	53.4	52.6	51.6	47.0	44.8	38.6
1,2-dichloroethane	63.2	51.4	48.2	53.2	52.2	52.0
chloroform	59.8	62.8	55.0	52.6	52.0	51.6
toluene	62.0	51.4	51.6	47.4	45.4	40.6

表 3 探针分子在 F<sub>2311</sub> 表面的净保留时间Table 3 Smoothed retention time ( $t_N$ ) of various probe molecules on a F<sub>2311</sub> column

probes	column temperature/K					
	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15	393.15
ethyl acetate	59.2	50.6	45.8	44.6	42.6	41.4
acetone	51.2	38.6	14.4	13.2	11.0	11.0
ethanol	6.6	5.8	6.0	5.8	5.4	5.4
<i>n</i> -heptane	15.6	15.0	13.8	13.2	11.2	11.4
<i>n</i> -nonane	45.6	60.6	56.6	50.8	46.6	45.4
1,2-dichloroethane	57.0	60.8	54.0	50.2	46.8	45.4
chloroform	57.2	57.2	57.0	56.2	55.8	55.2
toluene	58.2	55.8	51.8	46.0	41.2	42.4

表 4 探针分子在 F<sub>2314</sub> 表面的净保留时间Table 4 Smoothed retention time ( $t_N$ ) of various probe molecules on a F<sub>2314</sub> column

probes	column temperature/K					
	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15	393.15
ethyl acetate	63.2	36.2	35.8	34.8	37.2	36.8
acetone	12.0	8.4	7.6	8.27	8.0	7.8
ethanol	6.0	5.2	4.8	5.0	4.8	5.0
<i>n</i> -heptane	19.6	18.6	11.6	11.4	10.2	9.8
<i>n</i> -nonane	55.0	46.0	41.4	48.0	46.6	43.4
1,2-dichloroethane	55.0	55.8	50.4	53.6	52.8	49.4
chloroform	71.6	64.8	58.6	57.6	59.2	53.4
toluene	50.4	40.0	45.8	47.0	44.2	43.0

### 3.2 反相气相色谱推算氟橡胶及 RDX 表面自由能色散作用参数, 及酸性和碱性参数

Schultz 等人<sup>[6]</sup>提出了一种确定固体表面自由能中色散成分的计算方法, 该方法基于热力学粘功  $W_A^{ij}$  在无限稀释时反相气相色谱的吸附或解吸自由焓有如下关系成立:

$$\Delta G_A^0 = NaW_A^{ij} \quad (1)$$

式中,  $N$  为阿伏加德罗常数;  $a$  为探针分子的表面积。

在反相气相色谱中下列关系式成立:

$$\Delta G_D^0 = -\Delta G_A^0 = RT \ln(V_n p_0 / sg \pi_0) \quad (2)$$

式中,  $V_n$  为净保留体积;  $\pi_0$  为气相参考态  $p_0$  时吸附膜德铺展压;  $s$  为比表面积;  $g$  为被测物的质量。

对于选定的参考态, 方程(2)可简化为

$$\Delta G_A^0 = RT \ln V_n + K \quad (3)$$

式中,  $K$  为与参考态有关的常数。对于只有色散作用的情况, 粘功等于自由能的负值

$$W_A^{ij} = -\Delta G_A^0 = 2 \sqrt{\gamma_i^{lw} \gamma_j^{lw}} \quad (4)$$

由方程(1)(3)(4)得

$$RT \ln V_n = 2Na \sqrt{\gamma_i^{lw} \gamma_j^{lw}} \quad (5)$$

式中,  $\gamma_i^{lw}$  为聚合物表面自由能的色散成分;  $\gamma_j^{lw}$ <sup>[7]</sup> 为探针分子表面自由能的色散成分。

将柱温及检测室温度调至 200 °C, 其余条件不变, 选一系列正构烷烃作为探针分子测量四种氟橡胶及黑索今的  $t_N$ , 并计算出  $V_n$ 。由  $\ln V_n \sim \sqrt{\gamma_i^{lw}}$  作图, 斜率为  $\gamma_i^{lw}$ , 截距为常数  $C$ 。实验数据见表 5。

表 5 探针分子在氟橡胶表面的净保留时间及净保留体积

Table 5 Smoothed retention time ( $t_N$ ) and volume ( $V_n$ ) of probes on F<sub>246G</sub>, F<sub>2463</sub>, F<sub>2311</sub>, F<sub>2314</sub> and RDX column

sample	probes	<i>n</i> -hexane	<i>n</i> -heptane	<i>n</i> -octane	<i>n</i> -nonane
F <sub>246G</sub>	$t_N/s$	1.2	2.4	5.0	7.8
	$V_n/mL$	0.5	0.7	1.6	2.9
F <sub>2463</sub>	$t_N/s$	1.8	3.0	5.2	7.8
	$V_n/mL$	0.7	1.1	1.7	2.9
F <sub>2311</sub>	$t_N/s$	0.6	1.2	11.4	32.4
	$V_n/mL$	0.2	0.5	4.3	12.2
F <sub>2314</sub>	$t_N/s$	1.2	3.6	5.8	9.0
	$V_n/mL$	0.5	1.4	1.9	3.4
RDX	$t_N/s$	1.3	4.2	7.2	15.6
	$V_n/mL$	0.5	1.6	2.8	5.9

用 IGC 法表征聚合物表面的酸碱性质  $\gamma_i^+$ ,  $\gamma_i^-$  的关键是选择一系列能够代表电子给体-受体行为的探针分子, 对同一被测固定相, 比较不同吸附质的净保留时间来度量相对酸碱性具有酸碱作用的粘功  $W_A^{ij}$  为:

$$W_A^{ij} = -\Delta G_A^{ij} = 2(\sqrt{\gamma_i^{lw} \gamma_j^{lw}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_i^-}) \quad (6)$$

由方程(1)、(3)、(6), 可得

$$RT\ln V_n = 2Na(\sqrt{\gamma_i^w \gamma_j^w} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_i^-}) - K \quad (7)$$

由表 6 选择两种已知  $\gamma^w, \gamma^+, \gamma^-$  和  $a$  的酸性、碱性探针分子进行测定。实验数据代入式(5)、(7)进行计算,结果见表 7。

表 6 探针分子表面自由能色散成分、酸性、碱性参数和表面积

probes	$\gamma^w$ /mJ · m <sup>-2</sup>	$\gamma^+$ /mJ · m <sup>-2</sup>	$\gamma^-$ /mJ · m <sup>-2</sup>	$a \times 10^{10}$ /m <sup>2</sup>
<i>n</i> -hexane	18.4	0	0	51.5
<i>n</i> -heptane	20.3	0	0	57.0
<i>n</i> -octane	21.3	0	0	62.8
<i>n</i> -nonane	22.7	0	0	68.9
chloroform	27.2	3.8	0	44.0

表 7 氟橡胶及 RDX 表面自由能色散成分、酸性和碱性参数

sample	$\gamma_i^w$ /mJ · m <sup>-2</sup>	$\gamma_i^+$ /mJ · m <sup>-2</sup>	$\gamma_i^-$ /mJ · m <sup>-2</sup>
F <sub>246G</sub>	14.903	0.17	5.58
F <sub>2463</sub>	24.895	0.25	15.8
F <sub>2314</sub>	8.221	0.48	25.0
F <sub>2311</sub>	12.230	0.13	18.1
RDX	15.933	5.29	0.4

四种氟橡胶的碱性参数较大,其中 F<sub>2314</sub> 的碱性最强。RDX 的酸性参数较大,说明 RDX 的酸性较强。这说明四种氟橡胶与 RDX 之间形成了酸碱相互作用。

## 4 结 论

(1) 酸、碱及中性探针分子与四种氟橡胶表面的净保留时间说明四种氟橡胶(F<sub>246G</sub>, F<sub>2463</sub>, F<sub>2314</sub>, F<sub>2311</sub>)是两性偏碱物质。

(2) 由四种氟橡胶与黑索今(RDX)的表面自由

能色散作用参数  $\gamma_i^w$ , 酸性参数  $\gamma_i^+$ , 碱性参数  $\gamma_i^-$  可知黑索今是酸性物质, 四种氟橡胶是碱性物质, 其中 F<sub>2314</sub> 的碱性最强。

### 参考文献:

- [1] 徐容, 左玉芬, 刘春, 等. 塑料粘结炸药中的酸碱作用研究[J]. 火炸药学报, 2001(4): 17-19.  
XU Rong, ZUO Yu-fen, LIU Chun, et al. Study on acid-base action in plastic bonds explosive[J]. *Huozhayao Xuebao*, 2001(4): 17-19.
- [2] 宋华杰, 董海山, 郝莹. TATB、HMX 与氟聚合物的表面能研究[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 104-107.  
SONG Hua-jie, DONG Hai-shan, HAO Ying. Study on the surface energies of TATB, HMX and fluoropolymers[J]. *HANNENG CAILIAO*, 2000, 8(3): 104-107.
- [3] 杨学稳, 郑俊萍, 苏正涛, 等. 反相气相色谱法表征氟硅橡胶酸/碱性性质[J]. 高分子材料科学与工程, 2002(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(3): 190-192.
- [4] 苏正涛, 潘大海, 蔡宝连. 一种测量聚合物固体表面自由能酸碱成分的方法[J]. 高分子材料科学与工程, 1998(3): 135-137.  
SU Zheng-tao, PAN Da-hai, CAI Bao-lian. Determination of acid-base surface free energy of polymersolid by inverse gas chromatography[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1998(3): 135-137.
- [5] FENG Yuan-yuan, YE Ru-qiang, LIU Hong-lai. Measurement of infinite diluted activity coefficient of solvents in polymer by inverse gas chromatography method[J]. *Chinese J. of Chem. Eng.*, 2000(8): 167-170.
- [6] Schultz, Hamieh. New approach to characterize physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution I. Some new methods to determine the surface areas of some molecules adsorbed on solid surfaces[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002(969): 17-25.
- [7] Odon Planinsek, Andrijana Trojak, Stane Srcic. The dispersive component of the surface free energy of powders assessed using inverse gas chromatography and contact angle measurements [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2001(221): 211-217.

## Indication of the Surface Acid-base Properties of Fluoro Rubber and RDX by Inverse-gas-chromatography

GUO Wei<sup>1</sup>, WU Wen-hui<sup>1</sup>, ZHUO Ping<sup>1</sup>, ZHANG Yong<sup>2</sup>, DONG Hai-shan<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The surface free energy properties of fluoro rubber(F<sub>246G</sub>, F<sub>2463</sub>, F<sub>2311</sub>, F<sub>2314</sub>) and RDX were measured by inverse-gas-chromatography (IGC). Parameters of chromatic dispersion, acid property, base property of fluoro rubber and RDX were calculated by ten known acid, base and natural probe molecules. The results show that fluoro rubber is basic and RDX is acidic. Fluoro rubber and RDX have acid-base action.

**Key words:** physical chemistry; inverse-gas-chromatography(IGC); fluoro rubber; RDX; surface free energy; acid/base property