

文章编号: 1006-9941(2006)05-0388-03

# FOX-7 的表面能研究

南海, 王晓峰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 通过接触角、Young-Good-Girifalco-Fowke 方程测定研究了 FOX-7 的表面能以及氟聚合物溶液对 FOX-7 的润湿性能。理论计算表明 FOX-7 的表面能及其与氟聚合物的界面作用力均与 TATB 相当, 氟聚合物可对 FOX-7、TATB 形成良好的润湿与包覆, 且对 TATB 效果略好于 FOX-7; 在界面间酸碱作用中, FOX-7 分子的碱性作用较大, 给电子能力强。实际包覆结果显示, 氟聚合物对 FOX-7、TATB 的包覆性能基本属于同一水平。

**关键词:** 应用化学; FOX-7; 表面能; 接触角; 润湿

**中图分类号:** TJ55; O647

**文献标识码:** A

## 1 引言

目前国外已经合成出多种新型不敏感单质炸药, 其中 FOX-7 是应用前景良好的不敏感单质炸药<sup>[1,2]</sup>。FOX-7 的研究主要集中于感度、热性能等方面。而 FOX-7 的颗粒表面性质的研究鲜见报道。本文通过接触角法并结合 Young-Good-Girifalco-Fowke (YGGF) 方程研究了 FOX-7 的表面能以及氟聚合物溶液对 FOX-7 的润湿性能。

## 2 实验部分

### 2.1 固体表面能的测量方法

物体表面分子受力情况与非表面区分子处于各向受力平衡的情况不同, 会产生一种向内收缩的力或势能, 即表面张力或表面能。目前除液相、液-液相表面张力可通过界面张力仪直接测量外, 表征固相、液固相表面张力或表面能都是通过测量液体在固体表面上接触角  $\theta$ , 利用公式计算得到。

由于高聚物与炸药均为低表面能固体。根据计算固体表面能的公式 Young-Good-Girifalco-Fowke 方程, 简称 YGGF 方程<sup>[3]</sup>, 如式(1):

$$r_l(\cos\theta + 1) = 2((r_s^{lw} r_l^{lw})^{1/2} + (r_s^A r_l^A)^{1/2} + (r_s^B r_l^B)^{1/2}) \quad (1)$$

其中,  $l$  表示液体,  $s$  表示固体;  $r^{lw}$  为与范德华作用有关的表面能分量;  $r^{AB}$  为与酸碱作用有关的表面能分量;  $r^A$  和  $r^B$  分别为与物质酸性和碱性有关的表面能分量。

根据 YGGF 方程, 可用三种已知  $r_1, r_1^{lw}, r_1^{AB}, r_1^A, r_1^B$  的测试液对固体进行接触角测定, 将测定的接触角  $\theta$  及已

知  $r_1, r_1^{lw}, r_1^{AB}, r_1^A, r_1^B$  代入式(1), 建立方程组, 通过式(2)~(5)求解固体表面能及固体与粘结剂间的粘附功。

$$r_s = r_s^{lw} + r_s^{AB} \quad (2)$$

$$W_a = W_a^{lw} + W_a^{AB} \quad (3)$$

$$W_a^{lw} = 2(r_s^{lw} r_l^{lw})^{1/2} \quad (4)$$

$$W_a^{AB} = 2(r_s^A r_l^A)^{1/2} + 2(r_s^B r_l^B)^{1/2} \quad (5)$$

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

### 2.2 参照溶液的选择

接触角测量要满足 YGGF 方程的要求, 测试液必须具备以下要求: 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  $r_1$  值以确保接触角  $\theta \geq 10^\circ$ 。本实验采用的测试液见表 1, 其  $r_1$  值均较高。

表 1 用于测定接触角的液体表面张力

Table 1 Surface tensions of the three liquid reagents

liquid reagents	used in YGGF equation					mJ · m <sup>-2</sup>
	$r_1$	$r_1^{lw}$	$r_1^{AB}$	$r_1^A$	$r_1^B$	
water	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5	
glycerin	64.0	34.0	30.0	3.92	57.4	
diiodinemethane	50.8	50.8	0.0	0.0	0.0	

### 2.3 试验样品

FOX-7 由实验室制得, 纯度大于 98%, 粒度小于 1.5 mm, 同时选择 TATB 作为 FOX-7 表面性质的对比物<sup>[4]</sup>。粘结剂选用为 F<sub>2603</sub>、F<sub>2462</sub>。

为了保证接触角测量的准确性, 试验要求待测固体表面光滑, 避免出现接触角“滞后”现象, 为此将 FOX-7、TATB 分别压制成为  $\Phi 15$  mm × 15 mm 小药柱, 并使其相对密度大于 96%, 确保在测量时间内参照液停留表面或不立刻渗入。F<sub>2603</sub>、F<sub>2462</sub> 两种高聚物溶于

收稿日期: 2006-01-17; 修回日期: 2006-04-05

作者简介: 南海(1980-), 男, 研究生, 从事混合炸药研究。

e-mail: walese\_2000@yahoo.com

适当溶剂中,浓度为质量比 1% ~ 2%,待全溶后,将溶剂小心地倒在表面洁净的玻璃片上,在低于溶剂沸点 5 ~ 10 °C 下烘 4 ~ 5 h,然后放在干燥器中待测。

## 2.4 接触角的测量

接触角的测量采用冰德实验机厂 JY-82 接触角测定仪,每种参照液在样品表面的接触角测量重复 3 遍,每次左右各读数 1 次,接触角取值为 6 次测量值的平均数。

## 3 结果与讨论

### 3.1 表面能分析

#### 3.1.1 表面张力分析

TATB、FOX 接触角的测量结果见表 2。根据表 2 的数据,采用 YGGF 方程计算出单质炸药以及粘结剂的表面张力,结果如表 3 所示。

表 2 接触角平均值数据

Table 2 Average contact angles (°)

contact angle	FOX-7	TATB	F <sub>2603</sub>	F <sub>2462</sub>
water	65.6	79	92.5	97.2
glycerin	60.0	46.4	82	86
diiodinemethane	24.0	25.5	68.6	70.5

表 3 由 YGGF 方程得到的表面能

Table 3 Surface energies obtained from YGGF equation mJ · m<sup>-2</sup>

	$r_s^{lw}$	$r_s^A$	$r_s^B$	$r_s^{AB}$	$r_s$
FOX-7	46.48	0.0098	14.31	0.74	47.22
TATB	45.97	3.16	0.29	1.90	47.87
F <sub>2603</sub>	23.66	0.357	3.23	2.14	25.80
F <sub>2462</sub>	22.59	0.239	2.02	1.38	23.97

由表 3 可以看出,FOX-7 有较高表面张力( $r_s$ ),其数值与 TATB 相当;两种粘结剂的表面张力不高,且远小于单质炸药的表面张力。只当粘结剂的表面张力远远低于单质炸药的表面能时,粘结体系才对炸药表面产生良好的润湿性和包覆性能。理论计算数据说明 F<sub>2603</sub>、F<sub>2462</sub> 可对 FOX-7、TATB 产生良好的包覆浸润效果。

比较酸碱性表面能分量,发现 FOX-7 具有较大的碱性表面分量值( $r_s^B$ )与较小酸性表面分量( $r_s^A$ ),这说明当界面酸碱作用产生时,FOX-7 的碱性作用远大于酸性作用,即给电子的能力很强。这种现象可从 FOX-7 的分子结构得到解释,如图 1 所示。FOX-7 是一种推-拉式烯烃含能化合物,含有强极性的碳碳双键以及两个供电子基团的氨基和两个吸电子基团的硝基,较强的极性造成分子内电子的强供给与强吸收,从而引起分子中电荷极不对称<sup>[5]</sup>,使得  $r_1^A$  和  $r_1^B$  数值相差很大。电子的转移同时减弱了分子对氨基氢原子的束缚,增强氢原子的活

性,容易发生亲核取代反应<sup>[6]</sup>,因此当 FOX-7 与其它物质发生反应时,氨基的活性高于双键、硝基<sup>[7,8]</sup>。

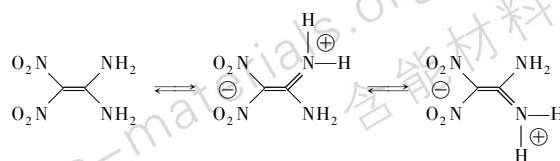


图 1 FOX-7 分子内电荷分布

Fig. 1 Electric charge in the FOX-7 molecule

#### 3.1.2 粘附功分析

在液-固接触体系中,界面受到两边分子力的作用而存在吸附作用,分离两相吸附作用所需的功称为粘附功  $W_a$ ,接触体系的粘附功越大,对形成有效和高性能的粘结结构越有利,表 4 为 FOX-7、TATB 与两种粘结剂的界面粘附功计算结果。

表 4 FOX-7、TATB 与两种粘结剂的界面粘附功计算结果

Table 4 Calculated results of interfacial adhesive work between

FOX-7 or TATB and two fluoropolymers mJ · m<sup>-2</sup>

formulation	$W_a^{lw}$	$W_a^{AB}$	$W_a$
FOX-7/F <sub>2603</sub>	66.32	4.88	71.20
FOX-7/F <sub>2462</sub>	64.81	3.98	68.79
TATB/F <sub>2603</sub>	65.96	7.03	72.99
TATB/F <sub>2462</sub>	64.45	5.58	70.03

炸药颗粒与氟聚合物的界面粘附功从热力学上反映了二者界面的单位面积作用大小。由表 4 可看出,FOX-7 与氟聚合物 F<sub>2603</sub>、F<sub>2462</sub> 均具有较高的界面粘附功,其中主要以范德华作用为主,而酸碱作用不是十分明显。但是 FOX-7/F<sub>2603</sub> 的范德华作用以及酸碱作用都大于 FOX-7/F<sub>2462</sub>,因此 FOX-7/F<sub>2603</sub> 的润湿性更好。

比较 TATB 与氟聚合物界面粘附功可知,FOX-7、TATB 与两种氟聚合物之间的单位面积界面作用相接近,但总体上 TATB 与氟聚合物界面粘附功略大于 FOX-7。

### 3.2 颗粒包覆分析

为了进一步验证上述分析,我们分别将 FOX-7、TATB 与氟聚合物 F<sub>2603</sub>、F<sub>2462</sub> 按照质量比为 95:5 的比例,采用水悬浮法混合造粒,并通过扫描电镜对颗粒进行形貌表征,结果如图 2、3 所示。

由图 2 可知,F<sub>2603</sub> 完全包覆在 FOX-7 颗粒表面,覆盖了颗粒棱角,使得表面相对圆润光滑。FOX-7/F<sub>2462</sub> 的颗粒表面有部分氟聚合物的脱落,没有产生有效的包覆,颗粒棱角比较清晰,因此其整体效果没有 F<sub>2603</sub> 好。尽管如此,在粘结剂的作用下,FOX-7/F<sub>2462</sub>、FOX-7/F<sub>2603</sub> 的炸药颗粒聚结成团形成较大的颗粒簇团。

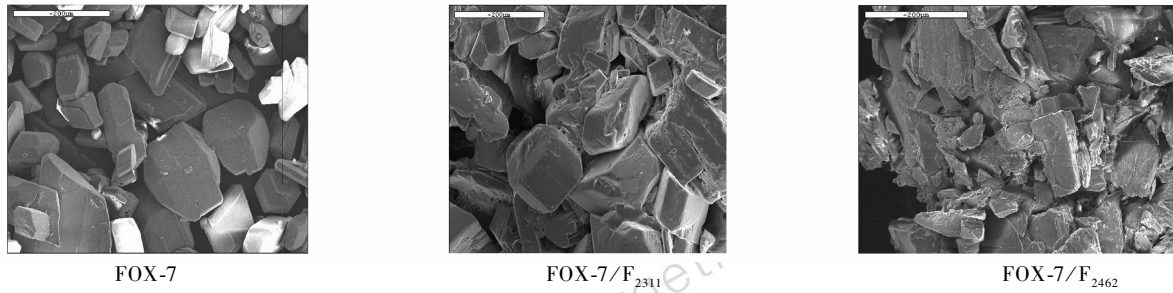


图2 FOX-7、FOX-7/ $F_{2311}$  and FOX-7/ $F_{2462}$ 的扫描电镜图  
Fig.2 SEM photographs of FOX-7, FOX-7/ $F_{2311}$  and FOX-7/ $F_{2462}$

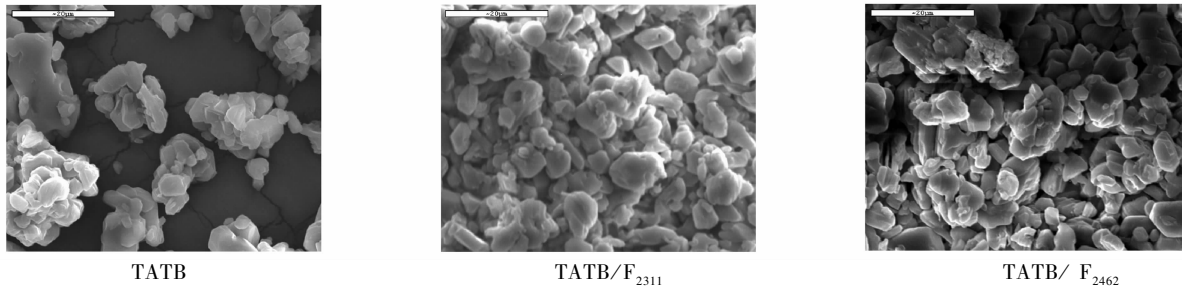


图3 TATB、TATB/ $F_{2311}$  and TATB/ $F_{2462}$ 的扫描电镜图  
Fig.3 SEM photographs of TATB, TATB/ $F_{2311}$  and TATB/ $F_{2462}$

由图3可知,两种氟聚合物都对TATB产生了良好包覆。除表面能之外,由于TATB具有均匀而较小的颗粒度,造成比表面增大,接触面积增加,因此在相同造粒条件下,提高了粘结剂对炸药颗粒表面的包覆效果。特别是小颗粒在粘结剂作用下,形成紧密的颗粒团。

整体上TATB与氟粘结剂的包覆效果要好于FOX-7。但是客观地讲,试验使用FOX-7的颗粒粒度较TATB大,分布不均匀,而且颗粒形状不规则。如果能够将FOX-7颗粒球形化细小化,其包覆的效果可能会更好。考虑到以上因素,氟聚合物对FOX-7、TATB的包覆性能基本属于同一水平。

#### 4 结论

(1) 理论计算表明FOX-7的表面张力及其与氟聚合物的界面作用力均与TATB相当。氟聚合物可对FOX-7、TATB形成良好的润湿与包覆,且对TATB效果略好于FOX-7。

(2) 在界面间酸碱作用中,FOX-7分子的碱性作用较大,给电子能力强。

(3) 实际包覆结果显示, $F_{2603}$ 对FOX-7局部包覆效果比 $F_{2462}$ 明显,整体上两种氟聚合物效果相当。此外,氟聚合物对FOX-7、TATB的包覆性能基本属于同一水平。

#### 参考文献:

[1] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药[J]. 含能材料,

2003,11(4): 227-230.

WANG Zhen-yü. Development on some new insensitive individual explosives abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 227-230.

[2] Östmark H, Langlet A, Bergman H, et al. FOX-7: A new explosive with low sensitivity and high performance[A]. Proc. 11th Detonation (Int.) Symposium[C], Snowmass, CO, 1998.

[3] 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 fluor-polymers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 104-107.

[4] 聂福德,孙杰,张凌. 氟聚合物溶液对TATB的润湿效果研究[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 83-85.

NIE Fu-de, SUN Jie, ZHANG Ling. Study of soaking effect of fluoropolymer solution to TATB[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 83-85.

[5] 宋华杰,董海山,郝莹. 计算固体表面能的Young-Good-Girifalco-Fowkes方程的理论基础. 粘结[J]. 2000, 21(5): 1-5.

SONG Hua-jie, DONG Hai-shan, HAO Ying. Theoretic function of Young-Good-Girifalco-Fowkes equation use for solid surface energy calculation[J]. *Adhesion in China*, 2005, 21(5): 1-5.

[6] Latypov N V, Bemm J, Langlet A, et al. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11525-11536.

[7] Grégoire Hervé, Guy Jacob, Nikolaj Latypov. The reactivity of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)[J]. *Tetrahedron*, 2005, 61: 6743-6748.

[8] Anthony J Bellamy, Patrick Goede, Camilla Sandberg, et al. Substitution reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)[A]. 32th Int. Annu. conf. ICT[C], 2001.

(下转 396 页)

## Separation and Identification of the Impurity *N,N'*-Dibenzyl-oxalamide in Hexabenzylhexaazaisowurtzitane

HU Feng-xia<sup>1</sup>, SHI Yan-shan<sup>1</sup>, CHEN Hua-xiong<sup>1</sup>, CHEN Shu-sen<sup>1</sup>, LUO Xiao<sup>2</sup>

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

2. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** The impurity *N,N'*-dibenzyl-oxalimide in 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazateracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>] dodecanes (HBIW) prepared by glyoxal and benzylamines was separated by column chromatography and identified by FTIR, <sup>1</sup>HNMR, MS and elemental analysis. Furthermore, *N,N'*-dibenzyl-oxalamide was synthesized with benzylamines and oxalyl chloride, and identified by spectrometric analysis which verified that the impurity was the *N,N'*-dibenzyl-oxalamide.

**Key words:** organic chemistry; separation; HBIW; *N,N'*-dibenzyl-oxalamide

(上接 390 页)

## Surface Energy of FOX-7

NAN Hai, WANG Xiao-feng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The surface energy of FOX-7 and the soaking effect of fluoropolymer FOX-7 were studied in comparison with TATB by using the contact angles and Young-Good-Girifalco-Fowkes (YGGF) equation. The calculation results show the interfacial energy and interaction of FOX-7 with fluoropolymer are close to that of TATB. Fluoropolymers have good soaking effect on FOX-7 and TATB, and the effect on TATB is better than that on FOX-7. FOX-7 has strong alkalescence that offers electron easily on the acid-base interaction. The particle of FOX-7 with two fluoropolymers (F<sub>2603</sub> and F<sub>2642</sub>) were studied by SEM as well. The results show the soaking of FOX-7/F<sub>2603</sub> is much better than that of FOX-7/F<sub>2642</sub> on particle scale, however, it can be expected that the fluoropolymer can make the almost same effect on FOX-7 and TATB on the whole.

**Key words:** organic chemistry; FOX-7; surface energy; contact angle; soaking effect



## 《爆破》杂志征订启事

《爆破》杂志 1984 年创刊。是爆破学科的全国性季刊,大 16 开,96 页,国内外公开发行,刊号为 ISSN1001-487X, CN42-1164/TJ,由湖北省爆破学会与武汉理工大学联合主办。办刊宗旨:交流爆破领域的新成果、新技术,促进爆破事业的发展。主要内容:理论研究、矿岩爆破、拆除爆破、水压爆破、特种爆破、爆破安全、测试技术、爆破加工、爆破器材等。读者对象:相关专业科研院所科技工作者,大中专院校师生,企业技术人员及管理人员。本刊还注重为青年学者、博士生、硕士生科研服务。

《爆破》杂志论文大多结合我国重大建设工程和爆破界关注的课题,其读者和作者遍布全国各省区,覆盖水利、电力、冶金、煤炭、有色金属、建材、铁路、公路、建筑、地质、石油化工、军工等多个行业。具有很高的学术影响力,中国科学技术信息研究所 2005 年版的《中国科技期刊引证报告》中,《爆破》杂志的影响因子为 0.504,学科排名第一。

《爆破》杂志是中国科学引文数据库、中国科技论文统计源和中国学术期刊综合评价数据库来源期刊,荣获《CJA-CD 规范》执行优秀奖。在“万方数据-数字化期刊群”全文上网,被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录。2006 年获第五届湖北省优秀期刊称号。

本刊每逢季末月 26 日发行。国内邮发代号 38-425;2007 年每册定价(含邮费)RMB ¥10(国内)或 US \$10(国外),全年 RMB ¥40 或 US \$40。从全国各地邮局订阅,直接到编辑部订阅者,请直接汇款(请在汇款单上写明购买具体年期号)。

汇款地址:武汉理工大学马房山西院,430070 收款人:《爆破》编辑部 电话:027-87654177 传真:027-87651817

E-mail: chinablasting@sina.com.cn; BOPO@chinajournal.net.cn http://public.whut.edu.cn/blasting; http://bopo.chinajournal.net.cn