

文章编号: 1006-9941(2011)01-0098-04

HNS 与 NQ 的表面能研究

田宏远, 周文静, 马亚南, 周 诚, 商黎鹏, 王 琳

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 采用毛细渗透法和 Washburn 方程测定了六硝基芪(HNS)、硝基胍(NQ)和吸收药片在 10% 乙二醇、乙醇、30% 乙二醇、水中的接触角, 并通过 Young 方程及表面化学理论计算了它们的表面能及其分量。结果表明, 其值与理论计算值相符合, NQ 有较高的表面能为 $58.31 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 其中极性分量占主要成分为 $54.73 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$; HNS 的表面能为 $17.97 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 它的非极性分量与极性分量相当, 分别为 $8.27 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $9.70 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 吸收药片的表面能为 $21.96 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 非极性分量为 $17.28 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 极性分量为 $4.68 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

关键词: 分析化学; 毛细渗透法; 六硝基芪(HNS); 硝基胍(NQ); 吸收药片; 表面能; 接触角

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.023

1 引 言

火炸药中固体填料的存在, 使其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具有重要影响。六硝基芪(HNS)、硝基胍(NQ)是应用前景良好的不敏感单质炸药, 现阶段NQ应用三基药中, HNS 尚未广泛加入到推进剂组分中, 目前未见 HNS、NQ 与推进剂中其它组分表面-界面方面的研究报道, 因此, 开展 HNS、NQ 及推进剂常用原材料吸收药片的表面能研究, 对 HNS、NQ 在推进剂中的应用具有重要意义^[1-3]。

目前, 在表面-界面研究领域, 大多采用影像分析法测定物质的静态接触角^[4], 该法对粉体样品的表面状态要求较高, 需对样品进行压片或压制成型等处理, 对于一些易碎或不能压制的试样, 无法进行测定。近年来毛细渗透法测定粉体表面的接触角得到了广泛的应用, 其测定方法又可分为高度法^[5-7]、重力法^[8]和压力法^[9-10]三种。本实验采用毛细渗透法直接测定粉末样品的接触角, 研究了 HNS、NQ 及推进剂常用原材料吸收药片(双基组分)的表面能, 以期为推进剂中加入新型能量组分提供技术支持。

收稿日期: 2010-03-04; 修回日期: 2010-07-19

作者简介: 田宏远(1975-), 女, 工程师, 本科, 从事火炸药分析研究。
e-mail: thy199807@yahoo.com.cn

2 实验部分

2.1 试验原理

毛细作用使可润湿固体粉末表面的液体沿毛细管上升, 即在装有粉末的管中固体粒子间的间隙相当于一束毛细管, 毛细渗透法的理论基础是 Washburn 方程^[11](式 1):

$$h^2 = \frac{t \cdot r_{\text{eff}} \cdot \gamma_l \cos \theta}{2\eta} \quad (1)$$

式中, t 为润湿时间, s; r_{eff} 为毛细管有效半径, cm; h 为测试液体在毛细管内的润湿高度, cm; η 为测试液体粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; γ_l 为测试液体表面张力, $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$; θ 为测试液体与粉末的接触角, ($^\circ$)。

粉末在毛细管内, 测试液体上升润湿的液体质量, 其与润湿高度之间关系为:

$$m = \rho_l \varepsilon \pi R^2 h \quad (2)$$

式中, m 为测试液体上升润湿的液体质量, g; ρ_l 为润湿液体密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; ε 为颗粒填充床空隙率; R 为填充床的半径, mm; h 意义同式(1)。合并式(1)和式(2)得式(3):

$$m^2 = r_{\text{eff}}^2 \varepsilon^2 (\pi R^2)^2 \frac{\rho_l^2 \gamma_l \cos \theta}{2\eta} t \quad (3)$$

$$\text{令 } C = \frac{r_{\text{eff}}^2 \varepsilon^2 (\pi R^2)^2}{2} \text{ 则有式(4):}$$

$$\cos \theta = \frac{m^2}{t} \frac{\eta}{\rho_l^2 \gamma_l C} \quad (4)$$

式中, c 为毛细常数, 其他参数意义同上。正己烷的表面张力很低为 $18 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 与粉末形成的接触角 θ 可近似为 0° , 在该试验中选择正己烷来测定 c 值。

2.2 样品与仪器

HNS(纯度 98%, 粒度 $18 \mu\text{m}$), 204 所合成; NQ

(纯度 98%, 粒度 10^{-6} m), 204 所合成; 正己烷、乙醇、乙二醇, 均为分析纯; 蒸馏水, 实验室自制。表 1 列出了测试液体在 20°C 的物理性质^[12]。

DCA21 型表面/界面张力仪, 德国 Dataphysics 公司。

表 1 溶剂的物理性质^[12]

Table 1 Physical properties of the solvents

solvents	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\rho_1/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\gamma_1/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_{lv}^d/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_{lv}^p/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
hexane	0.30800	0.66030	18.43	18.43	0.00
10% ethylene glycol	1.28000	1.01080	69.36	21.23	48.13
ethanol	1.16000	0.78930	22.10	17.50	4.60
30% ethylene glycol	2.16000	1.03770	61.59	20.54	41.05
water	1.00200	0.99820	72.75	22.10	50.65

2.3 试验条件

室温 20°C , 样品步进速率 $1.00 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 称取一定量样品, 装入 Washburn 玻璃管中后不断振打, 直到其中滤料高度不再降低为止。需要注意的是滤料的填充和振打过程必须非常严格谨慎, 以使装填密度尽量一致, 确保实验结果的准确性和重现性。

2.4 实验步骤

以正己烷为测试液体测定毛细常数 c 值, 再利用已知的 c 值, 通过两种以上已知液体测定粉末与液体的接触角。实验原理见图 1。

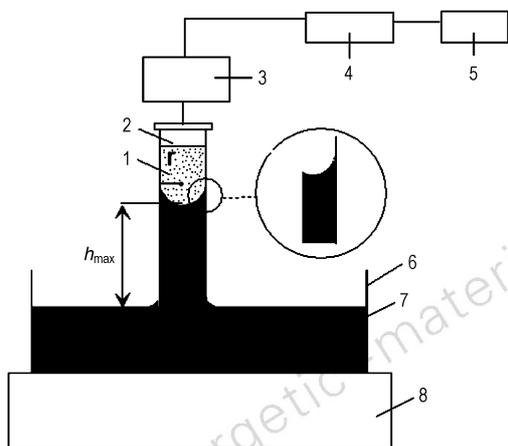


图 1 试验原理示意图

1—粉体柱, 2—玻璃管, 3—电子天平, 4—处理器, 5—计算机, 6—液槽, 7—测试液体, 8—低速直流马达

Fig. 1 Schematic diagram of measurement system

1—powder column, 2—glass pipe, 3—electronic balance, 4—processor, 5—computer, 6—liquid bath, 7—test liquid, 8—low speed direct current motor

3 结果与讨论

3.1 接触角的测试结果

采用 DCA21 型表面/界面张力仪, 按照 2.3 试验条件, 每个样品测定三次取平均值, 并根据公式(1)计算 HNS、NQ 和吸收药片的接触角, 其结果见表 2。

表 2 三种样品的接触角平均值

Table 2 Average values of contact angles for three samples

sample	solvents	contact angle/ $^\circ$	standard deviation/ $^\circ$
HNS	10% ethylene glycol	89.7	0.1
	ethanol	46.1	0.4
NQ	10% ethylene glycol	76.8	0.5
	30% ethylene glyco	74.9	0.3
paste	10% ethylene glyco	91.7	0.5
	water	93.1	0.2

从表 2 可知, NQ 用两种不同浓度的乙二醇为测试液体, 吸收药片用乙二醇和水为测试液体其接触角 θ 都非常接近, 但 HNS 用两种不同测试液体, 其 θ 值却相差较远。

3.2 接触角测试条件的确定

为了做到装填密度尽量一致, 样品质量: $0.5000 \sim 1.0000 \text{ g}$ (同一样品需称量若干份相同质量的试样备用, 在 $0.5000 \sim 1.0000 \text{ g}$ 之间确定一个质量值, 保证试样在玻璃管中的装填高度为 $2 \sim 3 \text{ cm}$), 样品装填高度: $2 \sim 3 \text{ cm}$ (同一样品相同质量的试样, 装填高度尽量相同, 以保证固体粉末间形成的毛细管束相同)。

3.3 表面能的计算

根据表面吸附理论气固界面张力 γ_{sv} 可由 Young

方程^[13]式(5)计算:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (5)$$

式中,下标 v、l、s 分别表示气、液、固相, γ 代表表面张力或界面张力, θ 表示接触角。

根据 Fowkes 的界面张力计算公式, 固液界面张力 γ_{sl} 可由式(6)计算:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_s^0 - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{lv}^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{lv}^p} \quad (6)$$

式中, d 和 p 分别是表面能的非极性分量和极性分量; γ_s^0 是固体在真空中的比表面能, 对于像炸药这样的低表面能有机分子有 $\gamma_s^0 \approx \gamma_{sv}^0$ ^[14]。

把式(6)代入式(5)可得式(7):

$$\gamma_{lv} (1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{lv}^p} \quad (7)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (8)$$

显然, 如果能找到两种已知 γ_{lv}^d 和 γ_{lv}^p 的液体, 并测出它们在固体表面的接触角, 那么就可以计算出固体的表面自由能。表 3 是 HNS、NQ、吸收药片分别用 10% 乙二醇、乙醇、30% 乙二醇和水已知 γ_{lv}^d 和 γ_{lv}^p 的液体, 通过测定接触角, 根据上述方程计算获得的表面能。

表 3 由 Young 方程得到的表面能

Table 3 Surface energies obtained from Young equation for three samples $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

sample	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
HNS	8.27	9.70	17.97
NQ	3.58	54.73	58.31
paste	17.28	4.68	21.96

从表 3 可知, NQ 有较高的表面能, 其中极性分量占主要成分, HNS 与吸收药片的表面能接近, 其中 HNS 的非极性分量与极性分量相当, 而吸收药片的非极性分量起主要作用。

3.4 HNS 和 NQ 表面能的理论计算

从等张比容 (ρ_s) 计算表面张力是一种理论估算的有效手段, 可以从式(9)得到表面能 γ_s :

$$\gamma_s = \left(\frac{\rho \rho_s}{M} \right)^4 \quad (9)$$

式中, ρ_s 是等张比容, 是一种可加量, 由 V Kreeven D W^[15] 给出一张原子贡献常用表, 从表中已知各基团对 ρ_s 的贡献经过加和, 可求得 ρ_s , M 为相对分子质量, ρ 为密度。 $M_{\text{HNS}} = 450.1$, $\rho_{\text{HNS}} = 1.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $M_{\text{NQ}} = 104.1$, $\rho_{\text{NQ}} = 1.715 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 根据各基团的 ρ_s 贡献值, 计算得到 $\gamma_{\text{HNS}} = 15.90 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma_{\text{NQ}} = 52.26 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。这两个计算值都与表 3 中的测试结果相当接近。

3.5 HNS、NQ 与吸收药片的粘附功计算

两个固体通过其界面两边分子的作用而存在吸附作用, 分离两相吸附作用所需的功成为粘附功 W_{adh} , 接触体系的粘附功越大, 对形成有效和高性能的粘结构越有利。该粘附功 W_{adh} 可通过表面能由 Dupré 关系式(10)得出:

$$W_{\text{adh}} = \gamma_{s_1} + \gamma_{s_2} - \gamma_{s_1 s_2} \approx 2 \left[(\gamma_{s_1}^d \gamma_{s_2}^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_{s_1}^p \gamma_{s_2}^p)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (10)$$

用式(10)计算的 HNS 和 NQ 与吸收药片之间的粘附功 W_{adh} 示于表 4。

表 4 HNS、NQ 与吸收药片的粘附功

Table 4 Interfacial adhesive works between HNS or NQ and paste $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

interfacial adhesive works	HNS/paste	NQ/paste
W_{adh}	37.38	47.74

比较表 4 的结果可知, HNS 与吸收药片的粘附功略小于 NQ 与吸收药片的粘附功。说明 NQ 与吸收药片的界面粘附作用较 HNS 与吸收药片的界面作用强。这是由于 NQ 中的一 NH_2 可以与吸收药片的一 NO_2 或脂基形成氢键, 结合的更紧密, 粘附性更强。

4 结论

(1) 通过毛细渗透法测定了 HNS、NQ、吸收药片的表面能及其分量, 与理论计算结果基本一致。

(2) 通过毛细渗透法测定, HNS 的总表面能为 $17.97 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, NQ 的总表面能为 $58.31 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, NQ 有较高的表面能, 其中极性分量占主要成分, HNS 的极性分量为 $9.70 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 非极性分量为 $8.27 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 与吸收药片的表面能接近, 它们的非极性分量与极性分量相当。

(3) 通过粘附功的计算表明, NQ 与吸收药片的粘附能力大于 HNS 与吸收药片的粘附能力。

参考文献:

- [1] 王文俊, 张占权. HMX 制造方法现状与展望[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(4): 36-40.
WANG Wen-jun, ZHANG Zhan-quan. Current situation and prospect of HMX manufacture process [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(4): 36-40.
- [2] 杜美娜, 罗运军. RDX 表面能及其分量的测定[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 36-39.
DU Mei-na, LUO Yun-jun. Determination of the surface free energy and its component of RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(2): 36-39.

- [3] 杜美娜, 罗运军, 李国平. Washburn 薄层毛细渗透法测定 ϵ 晶型 CL-20 的表面能及其分量[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 269 - 272.
DU Mei-na, LUO Yun-jun, LI Guo-ping. Determination of the surface free energy component of ϵ -CL-20 by thin-layer wicking technique[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 269 - 272.
- [4] 南海, 王晓峰. FOX-7 的表面能研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 388 - 390.
NAN Hai, WANG Xiao-feng. Surface energy of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 388 - 390.
- [5] 储鸿, 崔正刚. 粉体接触角的测定方法[J]. 化工时刊, 2004, 18(10): 44 - 47.
CHU Hong, CUI Zheng-gang. Determination to the contact angle of the small particles [J]. *Chemical Industry Times*, 2004, 18(10): 44 - 47.
- [6] Marmur A, Cohen R D. Characterization of porous media by the kinetics of liquid penetration: The vertical capillaries model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 189: 299 - 304.
- [7] Subrahmanyam T V, Monte M B M, Middea A, et al. Contact angles of quartz by capillary penetration of liquids and captive bubble techniques [J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(11): 1347 - 1357.
- [8] 杨斌武, 常青, 何超, 等. 采用 Washburn 动态法研究水处理滤料的亲油亲水性[J]. 环境科学学报, 2006, 26(11): 1792 - 1798.
YANG Bin-wu, CHANG Qing, HE Chao, et al. Using Washburn dynamic method to study the lipophilic & hydrophilic property of wastewater treatment filtermedia [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(11): 1792 - 1798.
- [9] 何应东, 常青, 未碧贵. 动态渗透压力法研究水处理滤料的润湿性[J]. 环境科学学报, 2009, 29(3): 555 - 560.
HE Ying-dong, CHANG Qing, WEI Bi-gui. The wettability of water treatment filter media measured by dynamic osmotic pressure [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(3): 555 - 560.
- [10] 未碧贵, 常青, 何应东, 等. 毛细压力法对水处理滤料亲油亲水比的研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5): 949 - 954.
WEI Bi-gui, CHANG Qing, HE Ying-dong, et al. Capillary pressure method for measuring the lipophilic hydrophilic ratio of filter media [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(5): 949 - 954.
- [11] Siebold A, Walliser A, Nardin M, et al. Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 186: 60 - 70.
- [12] Van Oss Care J. *Interfacial Forces in Aqueous Media* [M]. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [13] 顾惕人, 朱步瑶, 李外郎, 等. 表面化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [14] 杨继华, 张树海. 毛细渗透法测定固体表面能 [J]. 工业安全与环保, 2007, 33(1): 61 - 63.
YANG Ji-hua, ZHANG Shu-hai. Measure the surface free energy by wicking permeation [J]. *Industria Safety and Environmental Protection*, 2007, 33(1): 61 - 63.
- [15] Krevenlen D W Van. *Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure* [M]. Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.

Surface Energy of HNS and NQ

TIAN Hong-yuan, ZHOU Wen-jing, MA Ya-nan, ZHOU Cheng, SHANG Li-peng, WANG Lin

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

Abstract: The contact angles, surface free energies and dispersive, polar component of hexanitrostilbene (HNS), nitroguanidine (NQ) and the paste were determined and were calculated by the wicking permeation method and the Washburn equation. The surface free energy agrees well with the theoretical calculated result. The surface free energy of NQ is $58.31 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ and the dispersive component is the main parting of it. The dispersive component of NQ is $54.73 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. The surface free energy of HNS is $17.97 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. The dispersive component of HNS is $8.27 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. The polar component of HNS is $9.70 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. The surface free energy of paste is $21.96 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. The dispersive component of paste is $17.28 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. The polar component of HNS is $4.68 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

Key words: analytical chemistry; wicking permeation method; hexanitrostilbene (HNS); nitroguanidine (NQ); absorbent flake; surface energy; contact angle

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.023