

γ -(2,3-环氧丙基)氧化丙基三甲氧基硅烷 与 TATB 的界面作用

姬广富 罗顺火 廖鸿铭

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 成都 610003)

常海 高仁孝

(西安近代化学研究所, 西安 710061)

摘要 用 X-光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)技术研究了 TATB 与 γ -(2,3-环氧丙基)氧化丙基三甲氧基硅烷偶联剂的界面作用, 对其作用机理进行了探讨。

关键词 TATB γ -(2,3-环氧丙基)氧化丙基三甲氧基硅烷 偶联剂 界面作用

1 前言

TATB 是一种分子结构稳定的炸药, 因其具有钝感和耐热性能好等特点^[1,2]而引起炸药界的广泛注意, 但由于 TATB 存在很强的分子内和分子间氢键, 所以很难溶解于普通的溶剂中。一般情况下, TATB 难以粘结, 国外常采用氟橡胶(如 Kel-F800)之类的强极性粘结剂^[2]。然而, 要包覆完全也比较困难, 作者使用 γ -(2,3-环氧丙基)氧化丙基三甲氧基硅烷(EPOPTMOS)表面处理剂对 TATB 进行预处理, 以增强 TATB 和粘结剂的界面作用以及粘结剂对 TATB 的润湿能力, XPS 测定结果表明取得了一定的效果。

2 实验

2.1 试剂及样品

TATB 黄绿色粉末状, 化工材料研究所生产。

γ -(2,3-环氧丙基)氧化丙基三甲氧基硅烷, 市售工业品。

TATB 样品系先经过 XPS 测定, 再用 EPOPTMOS 进行表面处理制得。

2.2 仪器

X-光电子能谱仪(XPS): ESCA-5000 型, 美国 Perkin-Elmer 公司出品, 样品室真空度为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Pa, X-射线管高压为 14.0 kV、功率 250 W、阳极为镁靶、仪器分辨率为 0.2 ~ 0.3 eV。

扫描电子显微镜(SEM): JSM-840 型、日本 JEOL 公司制造, 按要求选择合适的加速电压、放大倍数, 真空度为 10^{-6} Pa。

2.3 实验结果与讨论

TATB 的晶体结构是一种风化岩状的层状结构(图 1a),并且有许多沟槽,而其聚集态则呈现花朵状结构(图 1b),在每个较大晶体的表面都粘附有细微的小晶体。很明显,用粘结剂难以使晶体表面完全包覆。若选用合适的偶联剂均匀润湿和辅展 TATB 表面,改变其表面状态,便可改善粘结效果。

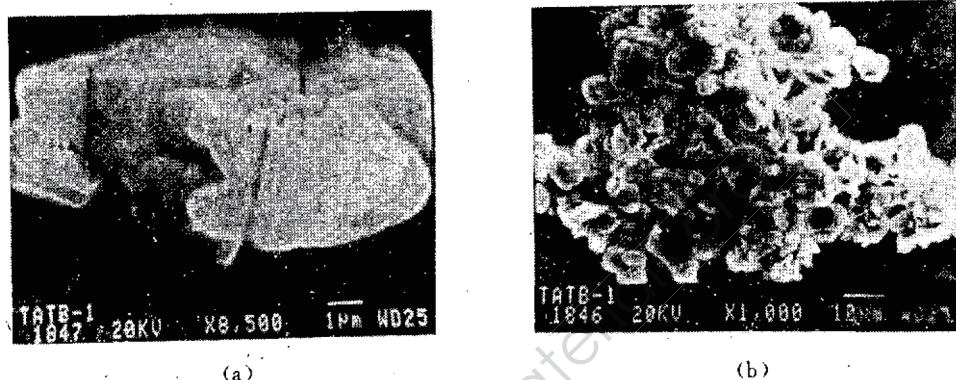


图1 TATB 晶体(a)及晶簇(b)的 SEM 图

Fig.1 SEM photograph of TATB crystal (a) and TATB crystal cluster (b)

材料表面经处理后,其表面某原子的谱线峰值(结合能)会发生变化,这种变化称为化学位移(一般认为变化 0.1eV 时作用显著),可由此表征材料表面处理效果。因此我们应用 XPS 测定了 TATB 的 XPS 图谱,如图 2 所示。可从图中 TATB 的氧原子的 1s 电子(O_{1s})的 XPS 谱看出: O_{1s} 谱在 531.8eV 处系由于 TATB 中含有的硝基的缘故; O_{1s} 谱在 535.0eV 处系由于 TATB 表面有水分中氧的缘故^[3],这在粘结 TATB 过程中是一个不利的因素。

N_{1s} 谱显示出 TATB 分子中含有 $-NH_2$ 基(399.1eV)及 $-NO_2$ 基(404.9eV),其中在 407.7eV 处的 $-NO_2$ 基半峰是由于复杂的激发过程所引起的。用 EPOPTMOS 处理后的 TATB 不但其各基团发生了化学位移(表 1),而且元素浓度比例也发生了变化。化学位移的产生说明 EPOPTMOS 和 TATB 之间发生了“键合”(为了简略,借用文献[4]的提法来说明基团之间的作用力,后面的氢键提法仿此)作用,元素浓度比例的变化表明偶联剂覆盖在 TATB 表面上。

在 XPS 图上还可以看出氨基与硝基的比例发生了变化,浓度比 C_{NO_2}/C_{NH_2} 在同样的测试条件下从 0.82 变为 0.73,即硝基在表面的含量相对降低。这表明 EPOPTMOS 中的甲氧基在 TATB 表面水解后产生的羟基与 TATB 表面的 $-NO_2$ 基氧结合形成了“氢键”,使得 EPOPTMOS 相对集中于 TATB 的硝基附近,而使硝基的表面浓度降低。

由 XPS 测得的表面浓度数据还表明,用 EPOPTMOS 处理后,TATB 表面硝基的浓度从 38.85%下降为 36.56%,而氨基在表面的浓度则相对从 47.29%上升为 49.76%,这说明 EPOPTMOS 偶联剂主要同 TATB 上的硝基发生作用,而对氨基的作用并不明显,即偶联剂上的环氧基同 TATB 实际上不发生作用,另一方面偶联剂水解后形成的羟基与 TATB 中的硝基氧形成“氢键”后,打开了 TATB 的分子内氢键,也改变了 TATB 的表面

结构。在 TATB 表面的偶联剂中的另一活性基团——环氧基则可能与聚合物发生粘合作用,这样偶联剂在 TATB 与粘结剂之间起到一个桥梁作用,从而有利于粘结剂对 TATB 的粘结。从图 3 可以明显看出 EPOPTMOS 偶联剂的处理效果。

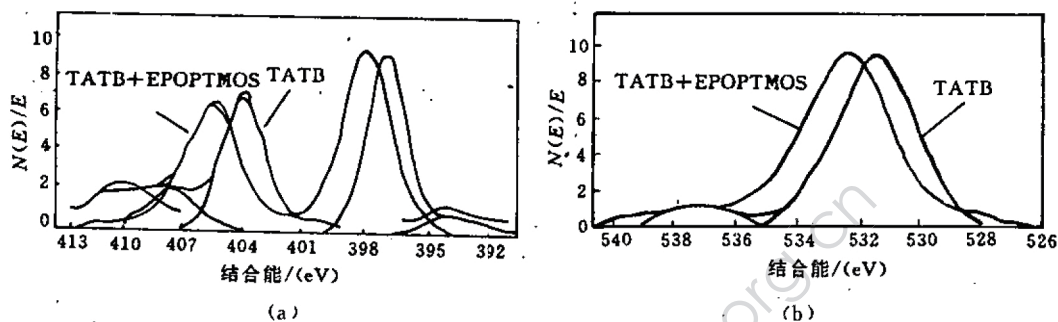


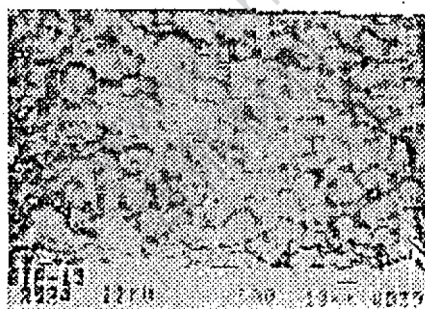
图 2 TATB 及 TATB+EPOPTMOS 的 N1s(a)及 O1s(b)XPS 曲线

Fig. 2 XPS curves of N1s(a) and O1s(b) of TATB and TATB+EPOPTMOS

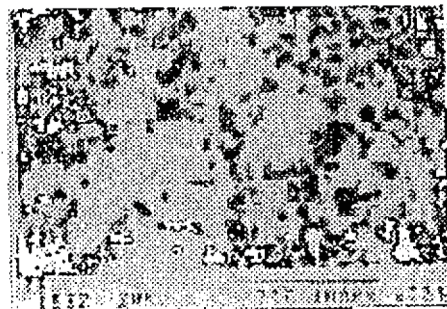
表 1 TATB 用 EPOPTMOS 处理后的化学位移

Table 1 Chemical shift of TATB+EPOPTMOS vs TATB

元素	N1s(NH ₂)		N1s(NO ₂)		O1s(NO ₂)	
	结合能/(eV)	位移/(eV)	结合能/(eV)	位移/(eV)	结合能/(eV)	位移/(eV)
TATB	399	0	404.7	0	531.8	0
TATB+EPOPTMOS	399.4	0.4	405	0.3	532.2	0.4



(a)



(b)

图 3 TATB+F₂₃₁₄及 TATB+EPOPTMOS+氟聚合物的 SEM 图

Fig. 3 SEM photograph of TATB+F₂₃₁₄(a) and TATB+EPOPTMOS+Fluoropolymer (b)

3 结 论

γ -(2,3-环氧丙基)氧化丙基三甲氧基硅烷偶联剂可以改善 TATB 的表面状态,偶联剂通过其上的羟基与 TATB 表面硝基的作用而覆盖在 TATB 表面上;又因另外活性基团——环氧基的粘合作用,对氟橡胶在 TATB 表面上的均匀铺展起促进作用,有助于进

一步改善包覆程度,亦有利于提高粘结效果。

参 考 文 献

- 1 Wang P S. Friction and Impact Sensitivity Test of Explosive and Plastic Bonded Explosives. 21st Explosive Safety and Engineering Conference, Department of Energy, Livermore, California, May, 1982.
- 2 UCRL-52662, 1979.
- 3 Wang P S, Wittberg T N. J. Materials Sci., 1989, 24(6):1533~1538
- 4 高学敏等. 粘结和粘结技术手册. 成都:四川科学技术出版社, 1990. 419

INTERFACIAL INTERACTION BETWEEN γ -(2,3-EPOXYPROPYL) OXYPROPYLTRIMETHOXYSILANE AND TATB

Ji Guangfu Luo Shunhuo Liao Hongming

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003)

Chang Hai Gao Renxiao

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xian 710061)

ABSTRACT Interfacial interaction between γ -(2,3-epoxypropyl) oxypropyltrimethoxysilane (EPOPTMOS) coupling agent and TATB was examined by means of high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscope (SEM), and its possible mechanism was discussed.

KEYWORDS TATB, γ -(2,3-epoxypropyl)oxypropyltrimethoxysilane, interfacial interaction, coupling agent.