

文章编号: 1006-9941(2006)03-0174-04

## TATB/AU 复合薄膜的温台原位 AFM 分析

官德斌, 程克梅, 左玉芬, 周建华

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 在长时间受热条件下, 采用原子力显微镜 (AFM) 对 TATB/AU (双组分聚氨酯胶粘剂) 复合薄膜的微区形貌变化和相位变化进行了原位观测。实验所选探针为  $0.38 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  的 DFM20N, 扫描模式为 Tapping, 样品台温度为  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , 图像采样频率为  $0.15 \text{ fps}$ 。试验结果表明, TATB/AU 包覆颗粒的膨胀是非线性的, 聚氨酯在受热过程中先局部解聚再发生重聚, 并且可能改变 TATB 的颗粒形态。

**关键词:** 物理化学; TATB 聚氨酯; 复合薄膜; 原位 AFM

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

### 1 引 言

含能材料与其接触材料之间的相容性是影响武器系统安全性和可靠性的重要因素, 备受武器设计者和维护者的关注。聚酯型的双组分聚氨酯胶粘剂 (AU) 与 TATB 就构成了一类重要的材料接触体系<sup>[1]</sup>。在相容性研究中, 大量使用热分析数据作宏观的相容性判定, 但难以从本质上揭示“相容性机理”。微观尺度上的缓慢变化过程能更直观地反映材料接触体系的内在变化, 有助于从微观角度理解材料间的关系。

原子力显微镜 (AFM) 是材料微观行为研究的重要手段, 它利用探针与材料间弱的相互作用获取材料表面的形貌图 (Topo Graph) 或相位图 (Phase Graph), 动态力成像 (DFM) 和相位成像技术可在轻敲模式 (Tapping Module) 或粘弹模式 (VE-DFM) 下进行扫描, 通过反馈振动微悬臂的相位变化检测材料表面组分、粘附性、摩擦、粘弹性等性质的变化, 具有对柔软、粘附、易损伤或松散结合样品成像的优点, 因而在纳米复合材料的表面性质研究中有重要作用。AFM 在分子领域的应用主要包括高聚物薄膜的表面形貌、聚合物膜粘弹性及膜导电性等方面的研究<sup>[2]</sup>。在恒温过程中, 利用 AFM 原位观察含能材料与高聚物复合薄膜在持久低热状态下的微观变化还未见报道。

本文利用原子力显微镜的 DFM 模式对 TATB/AU 复合薄膜进行了温台原位研究, 考察其在模拟加速老

化过程中的微区形貌及表面性质的变化, 为 TATB/AU 接触体系的微观相容性研究提供重要证据。

### 2 实验部分

#### 2.1 TATB/AU 薄膜的制备

双组分聚氨酯 (AU) 的配制: 将 101 聚氨酯的组分 I 和 II 按一定比例混合均匀即得 AU; 其中, 组分 I 为端羟基的弹性体 (线型聚酯/异氰酸酯), 组分 II 为含端异氰酸根的改性甲苯二异氰酸酯。

TATB/AU 复合薄膜的制备: 按固形物 1:1 的比例将 TATB 粉末均匀分散在聚氨酯中。将玻璃基片用去离子水在超声波中清洗干净并烘干水分后, 滴入少量 TATB/AU 混合胶液。在 GYRSET (RC8) 匀胶机中, 以  $1500 \sim 3500 \text{ rpm}$  的转速铺展胶液, 并以  $3500 \sim 5000 \text{ rpm}$  的转速甩胶 20 s, 置于真空烘箱中于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  脱除溶剂, 得到 TATB/AU 复合薄膜。用台阶仪测得膜厚约为  $4.5 \sim 5.0 \text{ }\mu\text{m}$ 。

#### 2.2 AFM 的温台原位显微扫描

仪器: 日本 SII SPI3800N/SPA300HV, 探针为 DFM20N,  $f=0.38 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

测试方法: 将 SPA300HV 原配样品台更换为有精密控温和测温装置的热台, 并将薄膜样品置于其上。用激光聚焦显微镜对探针和样品测点进行定位和聚焦。测得正常的品质因子曲线 (Q-Curve) 后, 选择薄膜表面有代表性的区域进行微区扫描。扫描面积逐步缩小至  $< 1 \text{ }\mu\text{m}^2$ , 最终定位在 TATB/AU 复合包覆微粒上。打开热台控制器, 按预设升温程序升温至  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , 开始恒温, 并以  $0.15 \text{ fps}$  的速度持续采集图像。

收稿日期: 2005-07-06; 修回日期: 2005-11-29

基金项目: 中国工程物理研究院面上基金项目 (20030545)

作者简介: 官德斌 (1974 -), 男, 工程师, 主要从事材料化学及含能材料性能表征研究。e-mail: debine@263.net

### 3 结果与讨论

#### 3.1 TATB/AU 包覆颗粒的基本形态

图 1 为含能材料 TATB 的分子结构。实验所用的

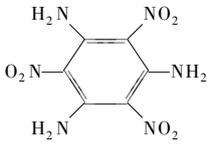


图 1 TATB 分子结构

Fig. 1 Molecular structure of TATB

由于组分 II 具有三个反应活性的异氰酸根,形成三个交联结点。在聚合过程中,理论上会发生三个方向上的化学交联,从而易形成网状结构,并将 TATB 超细颗粒包埋在网络中。

图 3 为 AU 胶的聚合反应模型及 TATB 包覆示意图。A、B、C 在室温条件下无需引发剂即发生聚合反应,其中每个交联剂分子可以结合三个预聚体的端羟基,每个预聚体的另一端羟基又各结合一个交联剂分子,形成网络包笼结构的复合颗粒。

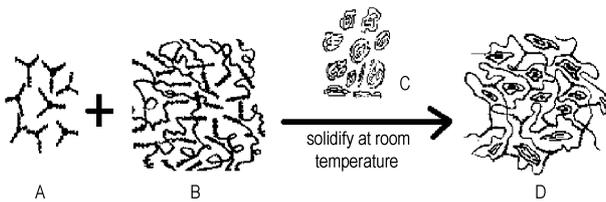


图 3 AU 胶的聚合反应模型及 TATB/AU 包覆结构

A—带 3 个端异氰酸根的交联剂, B—线性聚酯预聚体, C—TATB 层状晶体超细颗粒, D—网络包笼 TATB/AU 颗粒

Fig. 3 Polymerization model of adhesive AU and network coating structure of TATB/AU

A—cross-linking agent with 3 end-isocyanate,

B—linear polyester prepolymer, C—super-fine particle of TATB,

D—network coating particle of TATB/AU

#### 3.2 TATB/AU 的微区形貌变化分析

在 75 °C 恒温条件下,通过对 TATB/AU 复合薄膜微区的定位连续监测,采集得到 AFM 形貌动态变化图,如图 4 所示。可以看出,TATB 颗粒被高聚物完全包覆,呈不规则的扁平层状或扁粒状。

颗粒在受热的 19 h 内表现为局部轻微变形。在第 19 h 后,材料包覆层开始发生明显的膨胀和延展,且包覆颗粒发生“分彙”现象。到 22 h,包覆颗粒表面形成了许多微小的卵状突起。24 h 后,突起的小粒又重新收缩并聚集成大颗粒状态。

TATB 是亚微米粒径,层状晶体结构,受分子间作用力和静电力影响,易聚集表现出无定形态<sup>[3]</sup>。图 2 为 AU 胶组分 I 和 II 的结构,将二者按比例调配即得聚酯型聚氨酯胶粘剂,即 AU 胶<sup>[4]</sup>。

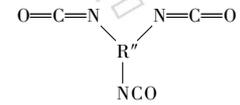
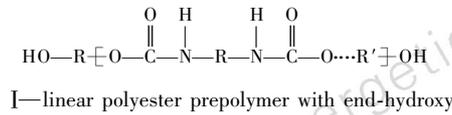


图 2 AU 胶组分 I 和 II 的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of component I and II in adhesive AU

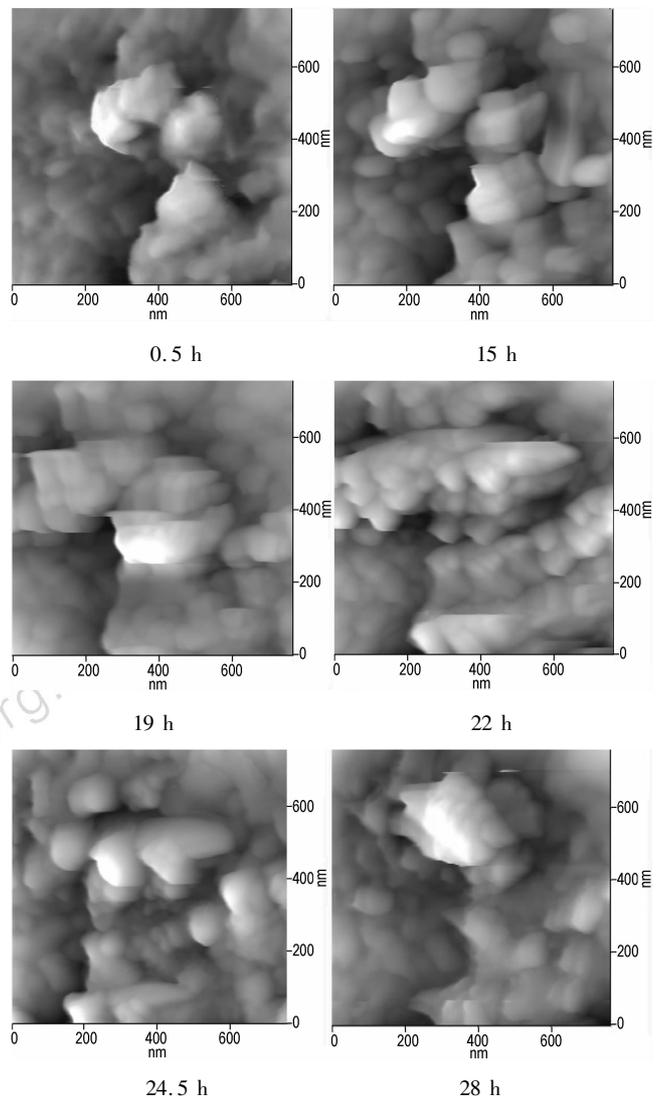


图 4 不同时间采集的微区形貌(Topo)图像

Fig. 4 Topo images in microzone gathered at different moments

为更准确地掌握包覆颗粒在受热中的变化,用图像分析工具(见图 5)对包覆颗粒的变化过程进行了测量。

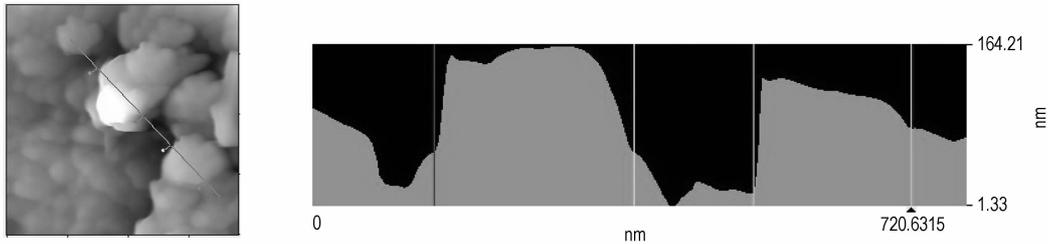


图5 包覆微粒的定位和尺寸变化监测

Fig.5 Locating and size monitoring on coating micrograin

结果表明,在前10 h内 TATB/AU 的微区形貌缓慢形变过程中,颗粒形变很小。到第11 h开始,颗粒的直径略为变小,而高度和与相邻颗粒的间距则略为增加(见图6)。这可能与聚氨酯胶受热较长时间后开始发生后固化有关。但到了15 h后颗粒又转而变粗,说明聚氨酯开始膨胀。到19 h后,直径增加到最大,表面聚合物开始分裂。到22 h后,直径增加到最大,表面聚合物开始分裂。对被测颗粒局部微区的表面分裂数量进行统计(见图7),可以看出表面聚合物层存在先分裂后聚集的过程,其中,在第22 h分裂达到高峰。

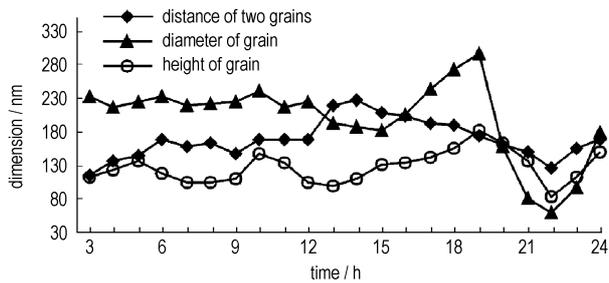


图6 被测微粒的形态变化

Fig.6 Morphovariation of micrograins

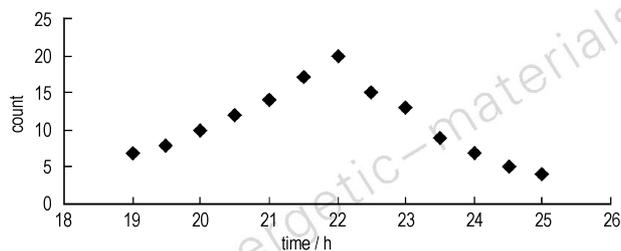


图7 局部微区的表面分裂计数图

Fig.7 Cleavage count on the surface of local micro-zone

显然,观测结果反映出 TATB/AU 复合薄膜的微区形貌在恒热下的变化是非线性的,随时间增长,存在收缩-膨胀-收缩和聚集-分散-再聚集的反复现象。根据图3的聚合反应及产物模型,可推测在长时间受热过程中,包覆 TATB 的聚合物网络发生了部分的断链和解聚,但由于解聚所产生的片段本身存在反应活性基团,因而很快

又发生重聚,形成新的网络包覆结构。

### 3.3 TATB/AU 的相位变化分析

在探针扫描获取形貌图同时,得到了受热过程中微区表面性质的变化图(见图8),其中颜色越浅代表粘性越大或表面越柔软,反之则是弹性越大或表面越硬。

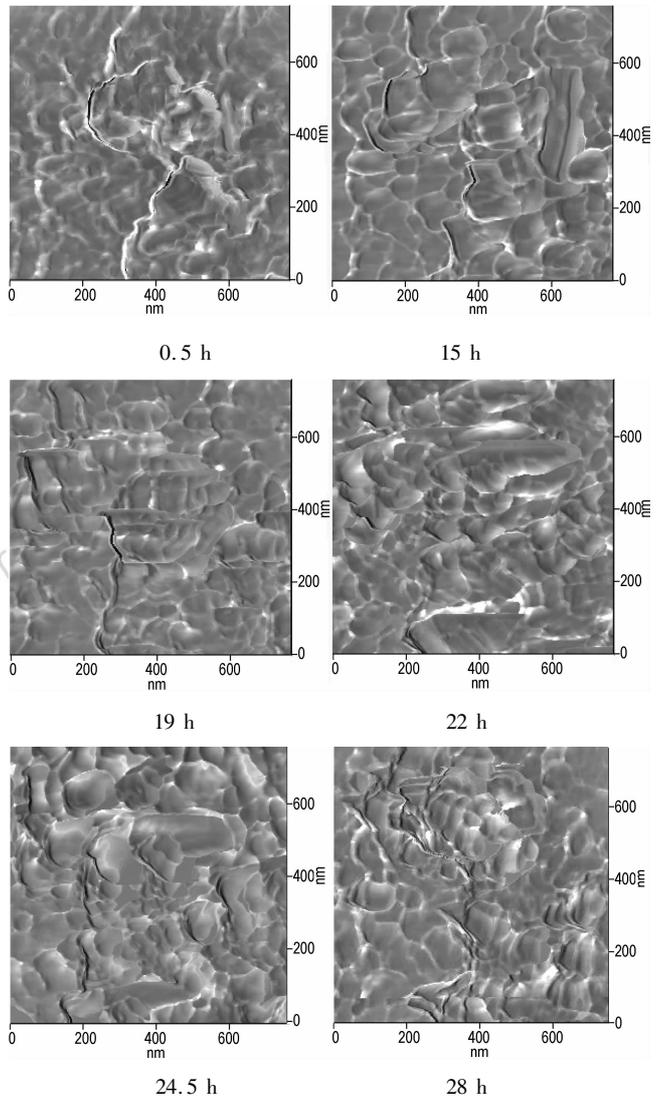


图8 不同时间采集的微区形貌(Phase)图像

Fig.8 Phase images in microzone gathered at different moments

从图 8 可以看出,在受热早期,复合颗粒的表面及颗粒间隙的聚合物较为明显,颗粒的直径也较大,反映了原始包覆状态。15 h 时,包覆层的聚合物后固化,粘性降低,表现为软质减少,硬质面积增大。19 h 后,受“分裂”的影响,硬质部分也开始变得很“细碎”,产生许多小颗粒。在第 22 h,小颗粒表观数量达到最大,并且新聚合产生的聚合物包裹了小颗粒,软质面积有所增加。其后小颗粒开始重新聚集成大颗粒。但观测结果表明,虽然形成了部分较大颗粒,软质面积也增加明显,但无法回到最初的状态。

从相位图的分析中可以看出,聚合物解聚和重聚的过程对 TATB 颗粒形态有一定的作用力。在较长时间的受热作用下,TATB 中晶间极少量的挥发性杂质逸出,可能造成 TATB 结晶颗粒破裂为更细的颗粒,而聚合物解聚和重聚对 TATB 的分裂具有促进作用,加剧了 TATB 颗粒的分裂。

#### 4 结论

(1) TATB/AU 包覆颗粒的受热膨胀过程是非线性的,存在缩-胀-缩-胀的间歇过程。

(2) 聚合物(聚酯胶)层在长时间受热状态下会局部解聚,也会发生重新聚合。

(3) 聚合物的解聚和重聚过程对 TATB 晶体颗粒的分裂可能有促进作用。

#### 参考文献:

- [1] 廖宏,赵祺,李光宪. 炸药用粘胶的研究进展[J]. 火工品,2003,(1): 29-32.  
LIAO Hong,ZHAO Qi,LI Guang-xian. Progress of study on adhesives used for explosive[J]. *Initiators & Pyrotechnics*,2003,(1): 29-32.

- [2] 屈小中,史焱,金熹高. 原子力显微镜在聚合物领域的应用[J]. 功能高分子学报,1999,12(2): 219-224.  
QU Xiao-zhong, SHI Yi, JIN Xi-gao. Application of atomic force microscopy on polymer science[J]. *Journal of Functional Polymers*, 12(2): 219-224.
- [3] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [4] 张春森. 端异氰酯聚酯在推进剂中的应用研究[J]. 推进技术,1994,(6): 68-75.  
ZHANG Chun-sen. An application of isocyanate terminated prepolymer in solid propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*,1994,(6): 68-75.
- [5] 李剑颖,杨吉,张颖. 聚酯型聚氨酯结构与性能关系的研究[J]. 天津理工学院学报,1997,13(3): 58-64.  
LI Jian-ying, YANG Ji, ZHANG Ying. The research on the relations of constructions and properties of polyester polyurethanes[J]. *Journal of Tianjin Institute of Technology*,1997,13(3): 58-64.
- [6] 李立民,黄象安. 应用原子力显微镜研究热塑性聚氨酯的生相分离[J]. 东华大学学报(自然科学版),2004,30(2): 9-14.  
LI Li-min, HUANG Xiang-an. Studies on micro-phase separation of thermoplastic polyurethane by Atomic Force Microscope (AFM) [J]. *Journal of Donghua University*,2004,30(2): 9-14.
- [7] 姚同玉,刘庆纲,刘卫东,等. 用原子力显微镜观察聚丙烯酰胺膜的结构形貌[A]. 纳米和表面科学与技术全国会议论文集[C],2003.
- [8] 张平余,刘维民,薛群基. 薄膜形貌的 AFM 观察[J]. 电子显微学报, 2000,19(4): 593-594.
- [9] Barrow M S, Jones R L, Park J O, et al. Physical characterization of microporous and nanoporous polymer films by atomic force microscopy, scanning electron microscopy and high speed video microphotography[J]. *Spectroscopy*,2004,18: 577-585.
- [10] Tamer Farhan, Omar Azzaroni, Wilhelm T S Huck. AFM study of cationically charged polymer brushes: Switching between soft and hard matter[J]. *The Royal Society of Chemistry*,2005,1: 66-68.
- [11] Gotsmann B, Schmidt C, Seidel C, et al. Resolution of an organic monolayer by dynamic AFM[J]. *Eur Phys J B*,1998,4: 267-268.

### In-situ AFM Analysis on Thermal Stage for TATB/AU Films

GUAN De-bin, CHENG Ke-mei, ZUO Yu-fen, ZHOU Jian-hua

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

**Abstract:** Micro-zone morphologic and phase changes of TATB/AU films were studied with in-situ AFM on a thermal stage in long-duration. The fixed-frequency of selected probe, DFM20N, was  $0.38 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , and the scan module was Tapping Mode. The other parameters were  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  stage and 0.15 fps for sampling images. Nonlinear expansion was observed in this experiment. Depolymerization and reaggregation of polyester type of urethane (AU) coating TATB were presumed by analyzing images. The coated TATB grain does not change its shape before 15 h, but it is split quickly after 19 h. The results show that the cut-throat shape variation of adhesive (AU) accelerates the cleavage of TATB crystal fine grains.

**Key words:** physical chemistry; TATB urethane; compound film; in-situ AFM