

文章编号: 1006-9941(2004)01-0006-04

树形分子键合剂包覆 AP 及其相互作用研究

潘碧峰, 罗运军, 谭惠民

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 运用扫描电镜(SEM), X射线光电子能谱(XPS)和显微红外光谱(MIR)技术研究了树形分子键合剂(DBA)对AP晶体的包覆性能及其界面相互作用机理。实验表明, 树形分子键合剂可以在高氯酸铵(AP)表面形成一层吸附层, 具有良好的包覆性能, 显微红外光谱的数据也表明键合剂与AP的N—H基团形成了氢键, 从而证实了DBA作为AP键合剂的有效性。

关键词: 有机高分子材料; 树形分子键合剂(DBA); 高氯酸铵(AP); 包覆性能; NEPE推进剂
中图分类号: O63 **文献标识码:** A

1 引言

90年代初, 美国加利福尼亚州立大学的Kim等人^[1]针对NEPE体系的特点, 以崭新的思路研制出一种新型的中性高分子键合剂(neutral polymeric bonding agent, NPBA)。Kim等人认为^[2], 与键合剂相比, 复合推进剂的粘合剂(如HTPB)的极性相对较小, 因此, 醇胺、多元胺、海因等极性小分子很容易吸附到极性的填料颗粒表面上。但当体系中含有极性大的增塑剂(如硝基化合物、硝酸酯等)时, 上述键合剂由于在极性增塑剂中的溶解度太大而失效。若固体填料是硝胺晶体(如RDX、HMX)时, 键合剂的吸附变得更不可能, 因为硝胺与粘合剂基体的内聚能密度相近。一些填料颗粒甚至变软, 这在某种程度上是由于它们微溶于极性增塑剂中。

以聚酰胺(Polyaminoamide, PAMAM)树形分子为骨架的树形分子键合剂(Dendritic Bonding Agent, DBA)具有较大的分子量($10^3 \sim 10^5$)并含有大量的末端基官能团, 其中包括极性较大的胺基和能够与粘合

剂网络形成主化学键的羟基, 这样可以保证键合剂在NEPE推进剂的极性增塑剂(如硝基化合物、硝酸酯等)中能有效地吸附在固体填料颗粒表面上, 起到键合效果^[3]。一般而言, 树形分子键合剂先是聚集并通过氢键等作用力吸附在填料颗粒的表面, 树形分子键合剂上又含有多个羟基, 既能与固化剂多异氰酸酯发生交联反应, 在固体填料表面上形成一层坚韧的包覆层, 同时又能与粘合剂以化学键的方式形成网络结构, 从而大大提高了推进剂的力学性能^[4]。

本工作的目的是研究树形分子键合剂对AP的包覆性能, 并进一步在分子水平上研究了键合剂与AP晶体表面之间的相互作用机理。

2 实验部分

选用了含有不同末端基CN和OH数目的1.0和2.0代PAMAM树形分子为骨架的键合剂, 各种样品的代数(Generation)以及每个树形分子键合剂中的CN和OH数目在表1列出。

表1 样品参数

Table 1 Parameters of DBA samples

DBA Sam	1152	1125	1107	1260	1233	1206	2152	2125	2107	2260	2233	2206
Generation	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
CN	2	5	7	0	3	6	2	10	14	0	6	12
OH	1	1	1	2	2	2	2	2	2	4	4	4
N content/%	-	19.79	23.92	11.15	-	-	-	-	-	12.52	16.53	21.18

收稿日期: 2003-03-30; 修回日期: 2003-07-23

作者简介: 潘碧峰(1977-), 男, 博士生, 研究领域为固体推进剂力学性能的改善。e-mail: panbifeng@163.net

样品制备:根据文献[3],称取 0.2 g 树形分子键合剂加入装有 3.8 ml 无水甲醇的烧杯中,搅拌至完全溶解后,将 1 g 左右 AP 加入烧杯中,搅拌 1 h,搅拌均匀后过滤,用无水甲醇洗涤 3 次,自然风干后得到样品。

X 射线光电子能谱仪的型号为 Perkin-Elmer $\Phi 5300$,该系统配有灵敏检测器(PSD)。使用 $MgK\alpha$ 靶(1253.6 eV),功率为 250W(12.5 kV \times 20 mA)。以 $Ag3d5/2$ 峰为标准,在 300 W 及 4.5 eV 通能下,分辨率(半高宽 FWHM)及灵敏度(每秒脉冲计数)分别可达 0.8 eV 及 80000 cps。系统专用微机 PE7500 备有数据采集加工软件(平滑、去卷积、X 射线伴线扣除、本底扣除、归一化、曲线拟合等)。以曲线拟合所得到的碳污染峰($C1s = 285.0$ eV)作为定标标准,扣除荷电效应的影响,结合能数据误差 ± 0.2 eV。

3 结果与讨论

3.1 扫描电镜(SEM)

图 1,2,3 给出了 AP 晶体被树形分子键合剂包覆前后的放大 20000 倍的扫描电镜微观图像,本实验选择了样品 DBA-2152 和 DBA-2107 包覆 AP 后进行显微观察,SEM 显微照片对观察微粒表面的形态提供了许多有用的信息,首先从没有被包覆的 AP 的显微照片(图 1)可以看出,颗粒的表面是疏松的多孔结构,从图中测量得到孔洞的平均尺寸大约为 $0.2\mu m$ 。与图 1 相对比,用树形分子键合剂 DBA-2152、DBA-2107 包覆后的 AP 的显微照片(图 2,3)表面的网络结构已经被覆盖掉一部分,出现了表面覆盖层,图像的明亮区域为键合剂形成的覆盖层,从图中测量得到的 AP/DBA-2152 样品中覆盖层的宽度大约为 $0.5\mu m$,由于树形分子键合剂是粘稠状液体,所以吸附后的 AP 表面就会有一块块的液滴状的 DBA 键合剂。从图上看,AP 表面有些地方被薄层覆盖,有的地方则没有,这表明 DBA 粘稠液体在 AP 表面的展布并不是均匀的。就图 2 和 3 再作一次对比,发现样品 AP/DBA-2107 的表面要比 AP/DBA-2152 样品表面的覆盖层区域的面积更大,表明键合剂对 AP 的包覆度有所增加,这直观地证明了 AP 对 DBA-2107 样品比 DBA-2152 样品有更强的吸附能力,这个结果与后来的 XPS 能谱分析所计算得到的包覆度随 CN 数目增大而提高的结论相一致,在 AP 表面吸附的键合剂越多,包覆度也就越大。

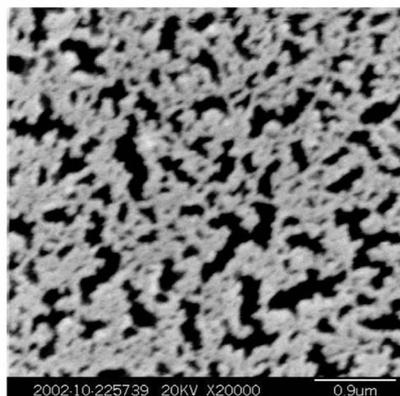


图 1 AP 晶体放大 20000 倍扫描电镜照片
Fig. 1 SEM Photo of AP

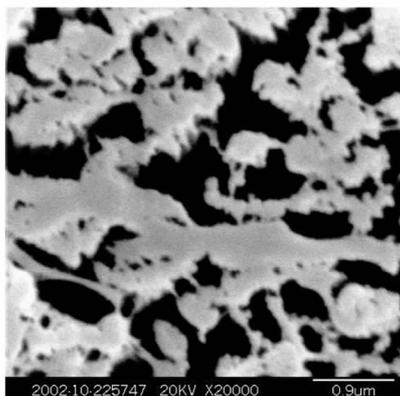


图 2 AP/DBA-2152 放大 20000 倍照片
Fig. 2 SEM Photo of AP/DBA-2152

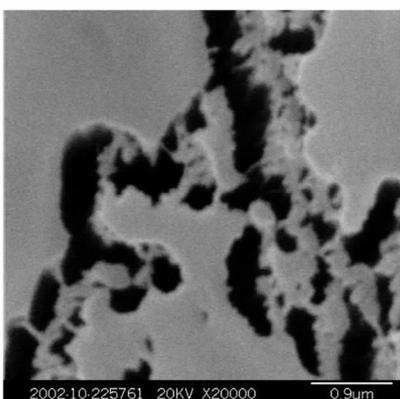


图 3 AP/DBA-2107 样品放大 20000 倍照片
Fig. 3 SEM Photo of AP/DBA-2107

3.2 光电子能谱分析(XPS)

根据文献[5],对所有样品进行能谱测试后,对 XPS 谱图进行处理,可得各样品表面元素的原子质量

百分数,由样品表面的 N 原子质量百分数进而计算包覆度 R ,计算包覆度 R 的公式如下:

$$N_{AP}(1 - R) + N_{DBA}R = N_{sam}$$

其中, N_{AP} 为 AP 的表面含氮百分数,表 2 中所测定的值为 6.01%;

N_{DBA} 为 DBA 分子的含氮百分数,通过分子式分别算出它的值在表 1 中给出;

N_{sam} 为 DBA 包覆 AP 后样品的氮百分含量,等于 XPS 谱图中 N1s 峰面积所占的百分数,列于表 2。

包覆 AP 的 XPS 测试结果及包覆度 (R) 计算结果见表 2。

表 2 各样品的包覆度

Table 2 Coating degree of different samples

Sample	C1s /%	O1s /%	N1s /%	Cl2p /%	R /%
AP	50.61	36.13	6.01	7.26	0
AP/DBA-1260	30.26	45.21	7.37	17.16	26.58
AP/DBA-1125	35.05	41.84	10.63	12.48	33.53
AP/DBA-1107	31.90	43.14	13.58	11.38	42.27
AP/DBA-2260	49.60	34.33	7.92	8.15	29.34
AP/DBA-2233	40.82	38.01	10.84	10.34	45.91
AP/DBA-2206	47.58	31.02	13.18	8.22	47.26

从表 2 可以看出,把 1.0 代 DBA 样品 1260、1125 和 1107 对 AP 的包覆度作一个对比发现,随着 CN 数目的增加(分别为每个 DBA 分子含有 0、5 和 7 个 CN 基团),DBA 对 AP 的包覆程度逐渐增加(分别为 26.58%、33.53% 和 42.27%)。2.0 代 DBA 样品 AP 包覆情况也与 1.0 代 DBA 样品的相似,样品 2260、2233 和 2206 对 AP 的包覆度随 CN 含量的增加(分别为每 DBA 分子含 0、6 和 12 个 CN 基团)而增加,其包覆度分别为 29.34%、45.91% 和 47.26%,说明了含极性 CN 基团的键合剂能与 AP 的表面形成良好的表面浸润以致更能够承受无水甲醇三次洗涤而不被洗脱。而从不同代数的 DBA 键合剂对 AP 的包覆性能来对比,2.0 代的 DBA 样品对 AP 的包覆度稍微大于 1.0 代的 DBA 样品,例如 AP/DBA-2260 的包覆度为 29.34% 而 AP/DBA-1260 的包覆度为 26.58%。综合上面的分析,包覆度的主要影响因素仍然是 CN 基团的含量,CN 含量越高,包覆度则越大。

3.3 显微红外光谱(MIR)

在 AP 的显微红外谱图 4、5、6 中,3293 cm^{-1} 是 N—H 键的伸缩振动,当被 2107 键合剂样品包覆之后,谱峰向低波数位移了 5 cm^{-1} 到达 3288 cm^{-1} ,而被

2152 键合剂样品包覆之后,却没有产生太大的化学位移,吸收峰在 3292 cm^{-1} 的位置。在图 4 中,1424 cm^{-1} 是 N—H 键的变形振动吸收峰,被两种键合剂样品包覆之后,均没有产生化学位移,AP/DBA-2152 样品的为 1424 cm^{-1} 而 AP/DBA-2107 样品的为 1423 cm^{-1} 。在 AP 颗粒的 1083 cm^{-1} 的吸收峰处,吸附了 DBA-2107 样品后吸收峰位移到 1070 cm^{-1} ,吸收峰位置向低波数位移达到 13 cm^{-1} ,证实了 DBA 样品与 AP 颗粒存在相互作用,相对而言,AP 吸附 DBA-2152 样品后却没有产生大的化学位移,仍然为 1082 cm^{-1} 。综合上面的化学位移分析,可以知道 2107 样品与 AP 的相互作用比 2152 样品强,而证实了 CN 基团的存在使 AP 的 NH 伸缩振动和面内弯曲振动吸收峰产生了化学位移,但是没有使 NH 的变形振动峰产生化学位移,于是我们可以推导出 $\text{C}\equiv\text{N}$: 上的孤对电子与 AP 的 N—H 键形成氢键,如图 7 所示。

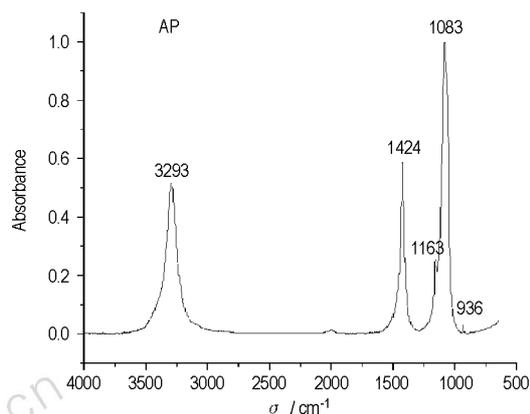


图 4 AP 晶体的显微红外光谱

Fig. 4 Micro IR Curves of AP

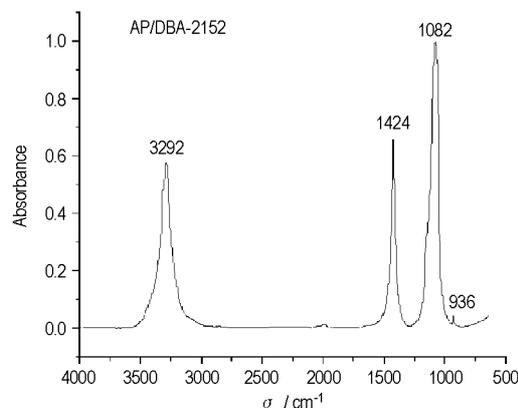


图 5 AP/DBA-2152 的显微红外光谱

Fig. 5 Micro IR Curves of AP/DBA-2152

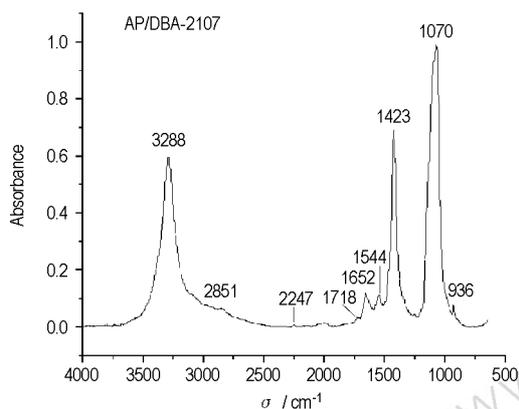


图6 AP/DBA-2107 样品的显微红外光谱

Fig. 6 Micro IR Curves of AP/DBA-2107

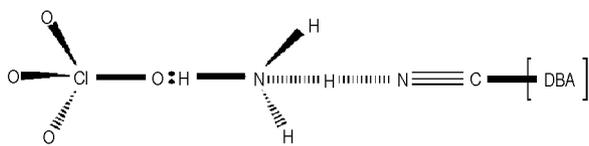


图7 AP 与 DBA 之间的氢键示意图

Fig. 7 H-bond between AP and DBA

4 结论

(1) 树形分子键合剂 DBA 被证实可以有效地作为 AP 填料的包覆剂。键合剂对 AP 的包覆可以通过

扫描电镜 (SEM), X 射线光电子能谱 (XPS) 以及显微红外光谱 (MIR) 进行分析。

(2) 从 SEM 的图像可以明显的看到键合剂能够在 AP 晶体的表面形成吸附层。

(3) XPS 分析表明 DBA 的包覆性能受到 CN 含量影响, 端基 CN 含量高, 则 DBA 具有良好的包覆性能。

(4) 利用显微红外光谱高灵敏技术, 发现键合剂包覆后的 AP 粉末 NH 的伸缩振动和面内弯曲振动均出现了化学位移, 证实了 AP 的 N—H 基团与 DBA 分子上含有孤对电子的 $\text{—C}\equiv\text{N}$: 形成了氢键, 氢键在 AP 表面上沿 N—H 键轴方向取向排列。

参考文献:

- [1] Kim C S. Filler reinforcement of polyurethane binder using a neutral polymeric bonding agent [P]. US Patent 4915755. 1990.
- [2] Kim C S. Development of neutral polymeric bonding agents for propellants with polar composites filled with organic nitramine crystals[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 38.
- [3] 姚维尚. 固体推进剂力学性能相关参数的表征及界面技术的研究[D]. 北京理工大学博士学位论文. 1997.
- [4] 田德余, 彭网大. 固体火箭推进剂性能研究[M]. 北京: 宇航出版社, 1992.
- [5] 刘云飞. 包覆固体填料改善复合固体推进剂燃烧和力学性能的研究[D]. 北京理工大学博士学位论文. 1998.

Study on Interaction between AP and Dendritic Bonding Agent

PAN Bi-feng, LUO Yun-jun, TAN Hui-min

(Department of Material Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A dendritic bonding agent (DBA) that can coat ammonium perchlorate (AP) filler successfully is reported. The coating properties are characterized by scanning electronic microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Micro-infrared. DBA forms a viscous film on the surface of AP; the coating degree can be up to 47% from XPS analysis, the coating degree increases by increasing of CN group content. Micro-infrared analysis indicates that H-bond is formed between DBA and N—H groups, and it proves that DBA is available for coating AP.

Key words: polymer based composite; dendritic bonding agent (DBA); ammonium perchlorate (AP); coating property; NEPE propellant