

文章编号: 1006-9941(2017)12-1046-05

HMX/TiO₂ 复合颗粒制备及其浸润性可逆转变

肖春, 祝青, 谢虢, 刘涛, 罗观, 李尚斌

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了实现奥克托今(HMX)表面浸润性的可逆调控,改善其与液体粘结剂的相容性,采用静电沉积法在 HMX 表面包覆 TiO₂ 纳米颗粒,然后通过表面修饰超疏水有机物(十六烷基三甲氧基硅烷),得到浸润性可逆转变的 HMX/TiO₂ 复合材料。采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)对复合颗粒进行表面形貌、晶型结构、表面元素组成分析,结果表明:在 HMX 表面形成具有粗糙结构的 TiO₂ 包覆层;复合颗粒 XRD 谱图中的特征峰分别归属于 β -HMX 和锐钛矿 TiO₂,XPS 谱图中具有较强的 Ti2p 信号,证明 TiO₂ 对 HMX 良好的包覆效果。对包覆前后的复合颗粒进行热失重-差示扫描量热分析(TG-DSC),发现包覆后 HMX 的相转变温度提高了 8.4 °C,TiO₂ 包覆层可以提高 HMX 的热稳定性。采用十六烷基三甲氧基硅烷对 HMX/TiO₂ 复合颗粒经进行表面修饰后,与水的接触角为 160.4°,达到超疏水状态;经紫外光照射 45 min 后水接触角变为 0°,转变为超亲水状态;再经 80 °C 加热暗处理 17 d 后又回复到 147.9°,实现了表面浸润性的可逆转变。

关键词: 奥克托今(HMX)/TiO₂ 复合材料; 浸润性; 可逆转变; 包覆; 静电沉积

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.12.013

1 引言

浸润性是固体材料表面的重要特征之一,一般把与水的接触角大于 150°的固体表面称为超疏水表面,与液体的接触角小于 10°的固体表面称为超亲水表面^[1]。近年来,研究人员发现一些特殊的官能团或材料可通过外界条件刺激改变其浸润特性^[2],且可实现浸润性的可逆转换,形成“智能开关”的效应。这种“智能开关”可根据需求有效调控固-液间的浸润性,在日常生活^[3]、工业生产^[4]、国防、航空^[5]等领域具有重要意义。浇注型聚合物粘结炸药(PBX)中炸药颗粒与液体粘结剂的浸润性直接影响浇注过程的流变性能和混合均匀性,进而影响 PBX 的工艺性能、力学性能等综合性能^[6-8]。将可逆转变浸润性引入主体炸药中,可使材料具有可控的表面浸润性,通过外界条件刺激,使材料满足不同 PBX 体系所需的浸润性,提高浇注 PBX 的工艺性能和组分均匀性。

收稿日期: 2016-04-21; 修回日期: 2017-05-24

基金项目: 化工材料研究所科技创新基金(KJ CX2014-01); 中国工程物理研究院院长基金(YZ2015010)

作者简介: 肖春(1990-),男,助理研究员,主要从事炸药表面改性及精密装药技术研究。e-mail: xiaochun1990@caep.cn

通信联系人: 祝青(1985-),女,助理研究员,主要从事炸药表面浸润性及界面增强研究。e-mail: zhuqing@caep.cn

研究表明, TiO₂^[9]、ZnO^[10]、WO_x^[11]、聚异丙基丙烯酰胺^[12]及其复合物具有可逆转变的浸润特性。TiO₂作为重要的紫外光响应材料,其来源广泛,无毒,具有良好的化学稳定性及耐腐蚀性,在特殊浸润性材料的设计和应用中具有重要应用。为获得 TiO₂超疏水表面,目前多采用水热合成^[13]、高温烧结^[14]等方法制备形貌各异的 TiO₂纳米薄膜或准一维纳米 TiO₂^[15],然后修饰一层可降低其表面能的物质,如氟化物、硅烷偶联剂等。这些纳米结构的制备都是在硅片等平面基体上进行的,对于尺寸为微米级的颗粒状炸药显然不适用,并且制备方法对亚稳态的炸药也具有一定的安全风险。

基于此,本研究以环四亚甲基四硝胺(奥克托今, HMX)为基体,采用静电沉积法^[16]在基体材料表面包覆 TiO₂纳米颗粒,然后通过表面修饰十六烷基三甲氧基硅烷,得到浸润性可逆转变的 HMX/TiO₂复合材料。根据 TiO₂的光敏特性,对材料进行紫外光照射和暗处理,使材料表面浸润性实现可逆转变,以期改善 HMX 与 PBX 炸药中液体组分的相容性,为拓宽其应用范围打下理论基础。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

奥克托今(HMX),甘肃银光化学工业公司,40 ~

60 目;二氧化钛(TiO₂),平均粒径 25 nm,德固赛(中国)有限公司; γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(γ -APS),纯度 97%,十六烷基三甲氧基硅烷,纯度 \geq 85%(GC),阿拉丁(上海)有限公司;十二烷基磺酸钠、正己烷、无水乙醇,化学纯,成都市科龙化工试剂厂;冰醋酸,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司。

2.2 样品制备

(1) HMX 表面氨基化处理

配制 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(γ -APS)浓度为 50 mmol/L 的正己烷溶液 50 mL,称取 3.0 g HMX 加入 γ -APS 正己烷溶液中,在 65 °C 下浸泡 2h,过滤分离出 HMX,80 °C 烘干,得到表面氨基化的 HMX^[17]。

(2) 静电沉积法制备 HMX/TiO₂ 复合颗粒

称取 1 g 表面氨基化的 HMX 分散于 20 mL 水中,逐滴加入冰醋酸,调节 pH 值至 3,使 HMX 颗粒表面带正电荷;另称取 0.2 g TiO₂,超声分散于 20 mL 水中,再加入 0.04 g 十二烷基磺酸钠,充分搅拌溶解,使 TiO₂ 颗粒表面带负电荷;将上述两种混合液快速混合,静置 5 min,使 HMX 与 TiO₂ 的发生静电沉积反应,离心分离出溶液底部沉淀,经洗涤、过滤、干燥后,得到 HMX/TiO₂ 复合颗粒。

(3) HMX/TiO₂ 复合颗粒的表面疏水化处理

配制十六烷基三甲氧基硅烷浓度为 20 mmol/L 的乙醇溶液 50 mL,称取 1 g HMX/TiO₂ 复合颗粒加入其中,室温下浸泡 1.5 h,过滤分离出复合颗粒,80 °C 烘干,得到表面疏水化处理的 HMX/TiO₂ 复合颗粒。

2.3 样品表征

表面形貌表征:场发射扫描电子显微镜(SEM),美国 CamScan 公司 Apollo300 型。

XRD 表征:X 射线衍射仪,美国 Bruker 公司 D8 advance 型,2 θ 测量范围 10°~80°,步长为 0.02°。

XPS 表征:X 射线光电子能谱,Thermo ESCA-CAB250,测试条件为:全谱能 100 eV,窄谱能 20 eV,扫描 5 次,停留时间 0.05 s。

TG-DSC 表征:差示扫描量热仪(DSC),NETZSCH STA 449C,测试在常压下进行,采用氮气气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹,测试温度区间为室温~500 °C。

接触角测试:静态接触角仪,DSA30S(KRÜSS),将适量样品置于载玻片上,轻轻压平,测试液体为去离子水,液滴体积为 3 μ L。

3 结果与讨论

3.1 HMX 和 HMX/TiO₂ 复合颗粒的 SEM 表征

对原料 HMX 和 HMX/TiO₂ 复合颗粒进行形貌表征,其 SEM 测试结果如图 1 所示。由图 1 可见,原料 HMX 的表面除有少量凹坑等缺陷外,大部分区域较为平整,与 TiO₂ 纳米颗粒发生静电自组装后,表面包覆了一层很薄的 TiO₂,且形成了一定的粗糙结构,这种结构为材料的特殊浸润性打下了基础。

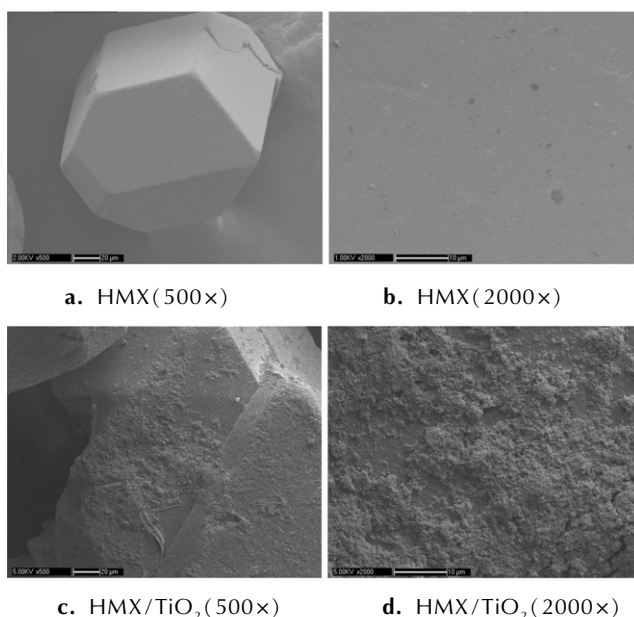


图 1 原料 HMX 和 HMX/TiO₂ 复合颗粒的 SEM 图

Fig.1 SEM images of the raw HMX and HMX/TiO₂ composites

3.2 HMX/TiO₂ 复合颗粒的 XRD 表征

图 2 为 HMX/TiO₂ 复合颗粒的 X 射线衍射结果,由图 2 可知,2 θ 值为 14.70°, 16.03°, 18.30°, 20.54°, 22.06°, 23.04°, 26.18°, 27.20°, 29.66°, 31.91°, 37.27°, 50.78° 的特征峰属于 β -HMX(JCPDS 42-1768) 的特征峰,2 θ 值为 25.30°, 36.94°, 37.79°, 48.0°, 53.88°, 55.06° 的特征峰属于锐钛矿晶型 TiO₂(JCPDS 99-0008) 的特征峰。HMX(*) 和 TiO₂(\blacklozenge) 的特征峰均出现在复合颗粒中,表明 TiO₂ 纳米颗粒包覆于 HMX 表面。

3.3 HMX/TiO₂ 复合颗粒的 XPS 表征

对原料 HMX 和 HMX/TiO₂ 复合颗粒进行 X 射线光电子能谱(XPS)表征,得到两种颗粒表面的元素含量如表 1 所示。由表 1 可见,经包覆处理后,复合颗粒表面的 N 元素含量从 39.37% 降低至 20.09%,同时

新增了 Ti 和 Si 两种元素,这是因为 HMX 颗粒表面被 TiO_2 包裹,导致检测到的 N 元素含量降低,用 γ -APS 进行氨基化处理过程在 HMX 表面引入了 Si 元素,而 Ti 元素则来自于包覆在 HMX 表面的 TiO_2 。

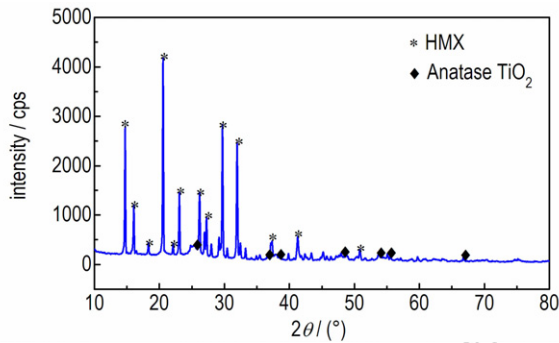


图2 HMX/ TiO_2 复合颗粒的XRD图

Fig.2 XRD patterns of the HMX/ TiO_2 composites

图3为 HMX/ TiO_2 复合颗粒的XPS谱图,从图3a可以看出其表面存在 C、O、N、Ti、Si 等元素;C1s 谱图(图3b)显示了典型的 C—Si (282.98 eV)、C—C (284.44 eV)和 C—N (285.93 eV)等特征峰;O1s 谱图(图3c)中的 529.38 eV 和 531.72 eV 分别代表 Ti—O—Ti 和 Si—O—Si 结构;Ti2p 谱图(图3d)显示了 Ti2p_{1/2} (465.96 eV)和 Ti2p_{3/2} 两处特征峰,但 Ti2p_{3/2} 处的特征峰并不对称,可分裂为 458.35 eV 和 456.95 eV 两个特征峰,其中 458.35 eV 为 Ti^{4+} 的特征峰,456.95 eV 为 Ti^{3+} 的特征峰^[18]。 Ti^{3+} 的出现是由于 TiO_2 的价带电子容易被激发到导带,导带电子迁移至表面与 Ti^{4+} 结合形成 Ti^{3+} ^[19]。Ti2p 较强的信号表明 TiO_2 对 HMX 颗粒的包覆取得较好的效果。

表1 HMX 和 HMX/ TiO_2 复合颗粒表面元素含量

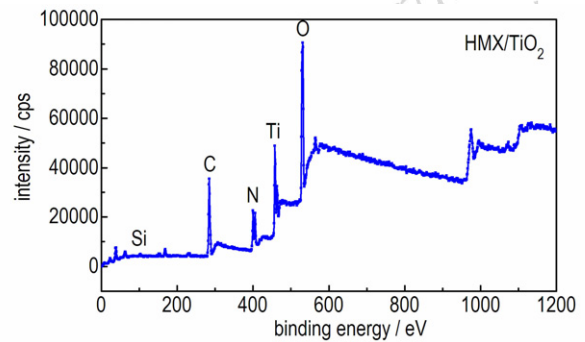
Table 1 Averaged element content of the HMX and HMX/ TiO_2 composites surface %

sample	C	O	N	Ti	Si
HMX	26.74	33.89	39.37	0	0
HMX/ TiO_2	37.32	32.43	20.09	7.95	2.21

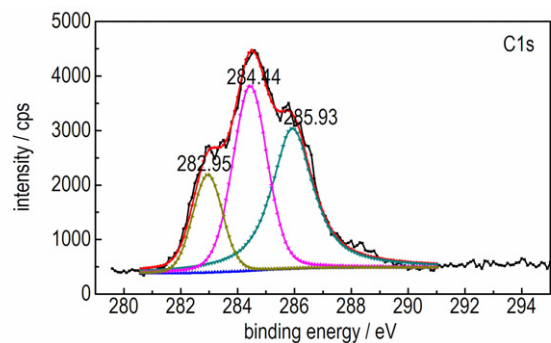
3.4 HMX 和 HMX/ TiO_2 复合颗粒的热分析

原料 HMX 和 HMX/ TiO_2 复合颗粒的 DSC 曲线和 TG 曲线如图4所示。由图4a可见,HMX 在 187.5 °C 处有一个吸热峰,该吸热峰是 HMX 在加热过程中由 β 晶型转变为 δ 晶型时产生,而在 HMX/ TiO_2 复合颗粒的 DSC 曲线中,这一相转变温度提高至 195.9 °C,提高了 8.4 °C,表明 TiO_2 包覆使 HMX 的转晶温度提高,原因可能是 TiO_2 包覆层抑制了 HMX 的

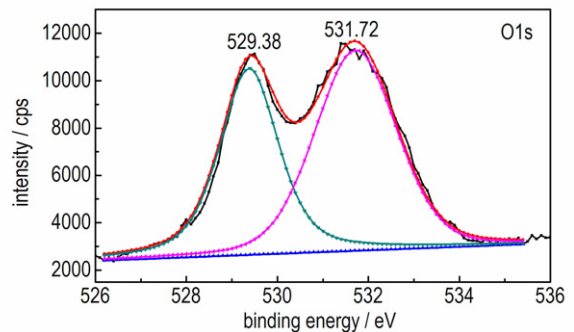
体积膨胀,从而延缓其转晶过程。由图4b可见,在温度升至 500 °C 时,HMX 完全分解,HMX/ TiO_2 复合颗粒剩余质量为 1.60%,表明 TiO_2 包覆层较薄。



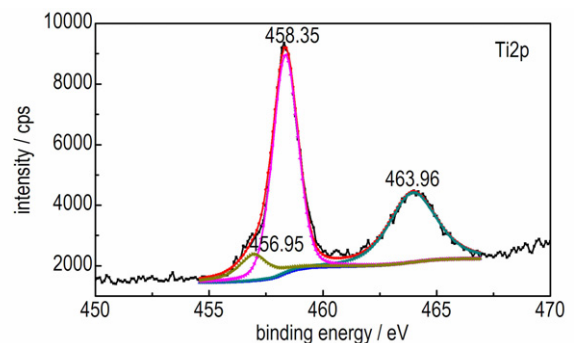
a. survey



b. C1s



c. O1s



d. Ti2p

图3 HMX/ TiO_2 复合颗粒的XPS谱图

Fig.3 XPS spectra of the HMX/ TiO_2 composites

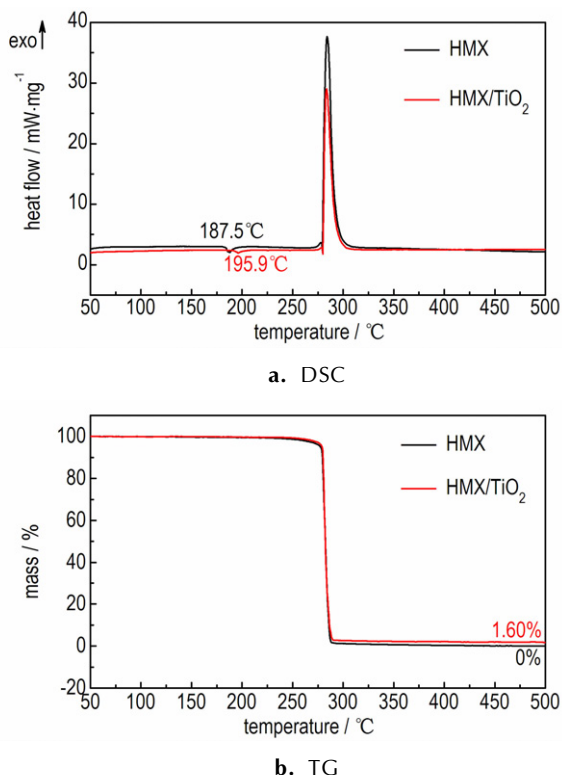


图4 HMX和HMX/TiO₂复合颗粒的TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC curves of the HMX and HMX/TiO₂ composites

3.5 HMX/TiO₂复合颗粒的浸润性可逆转变

图5示出了HMX/TiO₂复合颗粒的浸润性变化情况,采用十六烷基三甲氧基硅烷对HMX/TiO₂复合颗粒进行表面修饰后,测试其与水的接触角为160.4°(图5a),实现了超疏水特性,再用功率为500 W的紫外灯对复合颗粒进行照射后,水接触角变小,疏水性减弱,紫外光照射45 min时,复合颗粒与水完全浸润,接触角达到0°(图5b)。将达到超亲水的复合颗粒置于黑暗环境及80 °C条件下加热处理17天后,水接触角回到147.9°(图5c),基本回复到超疏水状态。

HMX/TiO₂复合颗粒的浸润性可逆转变主要与表面包覆的TiO₂有关。在紫外光照射下,一方面TiO₂催化表面吸附的十六烷基三甲氧基硅烷分解成H₂O和CO₂^[20];另一方面,TiO₂价带电子被激发到导带,电子和空穴迁移至表面形成电子-空穴对,电子与Ti⁴⁺结合形成Ti³⁺,空穴则与表面的桥氧离子结合形成氧空位,空气中的水分在氧空位上解离吸附,成为化学吸附水,并可进一步吸附水分形成物理吸附水层^[18]。上述两方面因素的共同作用使复合颗粒变为超亲水。加热暗处理后,复合颗粒表面的H₂O挥发完全,显露出十六烷基三甲氧基硅烷疏水层,同时TiO₂表面氧空位吸附的水被空气中的O₂取代,使复合颗粒恢复超疏水特性。

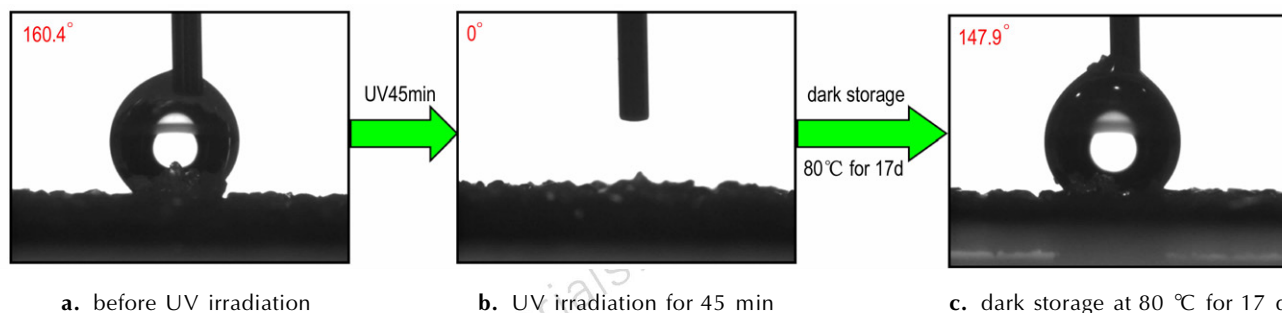


图5 HMX/TiO₂复合颗粒与水接触角的可逆转变

Fig.5 Reversible transition of water contact angles to the HMX/TiO₂ composites

4 结论

(1)将表面氨基化处理的HMX与TiO₂混合液进行静电沉积反应制得HMX/TiO₂复合颗粒,对其进行SEM观察表明HMX表面包覆了一层很薄的TiO₂,XRD测试表明复合颗粒中同时存在β-HMX和锐钛矿型TiO₂,XPS的测试结果则进一步证明了TiO₂包覆层的存在。

(2)HMX/TiO₂复合颗粒的相转变温度比HMX提高了8.4 °C,表明TiO₂包覆层可以提高HMX的转晶温度。

(3)HMX/TiO₂复合颗粒表面具有粗糙结构,经疏水物质表面修饰后的水接触角为160.4°,达到超疏水状态,紫外光照射后变为超亲水,再经加热暗处理后接触角回复至147.9°,重新达到超疏水状态,实现了表面浸润性的可逆转变。

参考文献:

- [1] Ueda E, Levkin P A. Emerging applications of superhydrophilic-superhydrophobic micropatterns [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 1234–1247.
- [2] Sun R, Nakajima A, Fujishima A, et al. Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(10): 1984–1990.
- [3] Yuan L, Dai J, Fan X, et al. Self-cleaning flexible infrared nanosensor based in carbon nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 4007–4013.
- [4] Zhu Q, Pan Q. Mussel-inspired direct immobilization of nanoparticles and application for water-oil separation [J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 1402–1409.
- [5] 潘永强, 白涛, 田玉珺. 紫外光辐照对 TiO₂ 薄膜光学性能的影响[J]. *应用光学*, 2013, 34(1): 128–132.
PAN Yong-qiang, BAI Tao, TIAN Yu-jun. Influence of UV irradiation on optical property of TiO₂ thin film[J]. *Journal of Applied Optics*, 2013, 34(1): 128–132.
- [6] 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 fluoro-polymer solution to TATB[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 83–85.
- [7] 林聪妹, 刘佳辉, 刘世俊, 等. F2314/AS 复合粘结剂与 TATB 界面作用的相关参数研究[J]. *含能材料*, 2014, 22(5): 664–668.
LIN Cong-mei, LIU Jia-hui, LIU Shi-jun, et al. Related parameters of interfacial interaction between F2314 /AS composite binder and TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 664–668.
- [8] Zhu Q, Xiao C, Li S, et al. Bioinspired fabrication of insensitive HMX particles with polydopamine coating[J]. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2016, 41: 1092–1097.
- [9] Stepien M, Saarinen J, Teisala H, et al. ToF-SIMS analysis of UV-switchable TiO₂-nanoparticle-coated paper surface [J]. *Langmuir*, 2013, 29: 3780–3790.
- [10] Tian D, Zhang X, Zhai J, et al. Photocontrollable water permeation on the micro/nanoscale hierarchical structured ZnO mesh films[J]. *Langmuir*, 2011, 27: 4265–4270.
- [11] Kwak G, Lee M, Yong K. Chemically modified superhydrophobic WO_x nanowire arrays and UV photopatterning[J]. *Langmuir*, 2010, 26: 9964–9967.
- [12] Zhang X, Lee M H, Pint C L, et al. Optically- and thermally-responsive programmable materials based on carbon nanotube-hydrogel polymer composites [J]. *Nano Letters*, 2011, 11: 3239–3244.
- [13] Feng X J, Zhai J, Jiang L. The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(32): 5115–5118.
- [14] Li S, Li H, Wang X, et al. Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubers[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(36): 9274–9276.
- [15] 郝茜, 董兵海, 王世敏, 等. 超疏水 TiO₂ 纳米棒阵列薄膜的电浸润性[J]. *胶体与聚合物*, 2015, 33(2): 55–58.
HAO Xi, DONG Bing-hai, WANG Shi-min, et al. Electrowetting of superhydrophobic TiO₂ nanorod array films[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2015, 33(2): 55–58.
- [16] Chen R F, Zhang L, Song X Q, et al. Synthesis of iron(III)-doped nanostructure TiO₂/SiO₂ and their photo-catalytic activity[J]. *Rare Metals*, 2007, 26: 565–571.
- [17] Guo R, Yue W, Ren Y, et al. Hierarchical structured graphene/metal oxide/porous carbon composites as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 73: 102–110.
- [18] Zhao J, Xing W, Li Y, et al. Solvothermal synthesis and visible light absorption of anatase TiO₂ [J]. *Materials Letters*, 2015, 145: 332–335.
- [19] Takata Y, Hidaka S, Masuda M. Pool boiling on a superhydrophilic surface [J]. *International Journal of Energy Research*, 2003, 27(2): 111–119.
- [20] 卞振锋, 阮大明, 李和兴. Pt 负载对 TiO₂ 光催化氧化还原的影响[J]. *中国科技论文*, 2016, 11(18): 2091–2095.
BIAN Zhen-feng, RUAN Da-ming, LI He-xing. Effect of platinum loaded TiO₂ on photocatalytic redox performance [J]. *China Scienpaper*, 2016, 11(18): 2091–2095.

Preparation of HMX/TiO₂ Composites and Its Reversible Wettability

XIAO Chun, ZHU Qing, XIE Xiao, LIU Tao, LUO Guan, LI Shang-bin

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to improve the compatibility of HMX to liquid bonding agents, octogen (HMX) /TiO₂ composites with reversible wettability were prepared by electrostatic deposition method and then modified by hexadecyltrimethoxysilane. The morphology, polymorph of HMX/TiO₂ composites and the element content on the surface of HMX/TiO₂ composites were tested by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy, respectively. Results show TiO₂ coating with rough structure is constructed on the surface of HMX. The characteristic peaks of HMX/TiO₂ composites in the XRD spectra are attributed to the β -HMX and anatase TiO₂, and strong Ti2p signal appears on the XPS spectra, which further proves that TiO₂ coats on the surface of HMX. The analysis of thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) indicates the phase transition temperature of HMX is increased by 8.4 °C after coated by TiO₂, and the TiO₂ coating can improve the thermostability of the HMX particles. The water contact angles of HMX/TiO₂ composites treated by hexadecyltrimethoxysilane is 160.4°, which achieves superhydrophobicity. More interesting, the water contact angles turns to 0° after ultraviolet radiation for 45min, and reversed to 147.9° after dark storage at 80 °C for 17 d. So, reversible transformation of surface wettability of HMX/TiO₂ composites is achieved.

Key words: octogen(HMX) /TiO₂ composites; wettability; reversible transformation; coating; electrostatic deposition

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.12.013