

文章编号: 1006-9941(2004)04-0199-04

CL-20 与树形分子键合剂的粘附性能研究

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: 通过使用扫描电镜(SEM), X射线光电子能谱(XPS)技术来研究树形分子键合剂(DBA)对 CL-20 晶体的粘附性能及其界面相互作用机理。实验表明了树形分子键合剂可以在 CL-20 表面形成一层吸附层, 具有良好的粘附性能, X射线光电子能谱的化学位移也表明了键合剂与 CL-20 的 N 元素发生诱导效应。

关键词: 材料学; 树形分子键合剂(DBA); CL-20; 粘附性能

中图分类号: TQ564; O643; V512

文献标识码: A

1 引言

CL-20 为近年研究成功的笼形硝胺化合物, 是一种高能量密度化合物的代表, 在高能推进剂、高威力炸药中有巨大的潜在应用价值, 目前正处于应用研究阶段。作为高能炸药应用于固体推进剂将可显著提高推进剂的能量水平, 因此迫切需要适合于此类硝胺颗粒的键合剂^[1]。

一般而言, 树形分子键合剂通过氢键等作用力吸附在填料颗粒的表面, 含有的多个羟基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抗撕裂层, 同时与粘合剂以化学键的方式形成网络结构, 从而极大地提高了推进剂的力学性能^[2]。以聚酰胺(Polyaminoamide 简称 PAMAM) 树形分子为骨架的树形分子键合剂(Dendritic Bonding Agent 简称 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, 其中包括胺基、酯基和能够与粘合剂网络形成主化学键的羟基, 保证了键合剂在 NEPE 推进剂的极性增塑剂(如硝基化合物、硝酸酯等) 中有效吸附在固体填料颗粒表面上, 起到键合作用^[3]。

本文研究了树形分子键合剂对 CL-20 的粘附性能, 并在分子水平上进一步研究了键合剂与 CL-20 晶体表面之间的相互作用机理。

2 实验部分

本研究选用了含有不同末端基 COOCH_3 、CN 和

OH 数目的 1.0、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 COOCH_3 、CN 和 OH 数目在表 1 列出。

表 1 DBA 样品的性能参数

Table 1 Parameters of DBA Samples

DBA samples	1107	1260	1233	2107	2260	2233
generation	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0
the number of CN	7	0	3	14	0	6
the number of $-\text{COOCH}_3$	0	6	3	0	12	6
the number of OH	1	2	2	2	4	4
N content/%	23.92	11.15	-	-	12.52	16.53

样品制备: 称取 0.2 g DBA 键合剂, 置于 50 ml 的烧杯中, 加入 3.8 ml 的蒸馏水, 搅拌使 DBA 完全溶解, 然后称取 1.0 g 的 CL-20 粉末, 放入 DBA 水溶液中, 在室温下振荡 1 h, 之后用蒸馏水洗涤样品 3 次, 在 60°C 水烘箱中 0.1 mmHg 真空度下放置 2 天去除水份, 样品置于干燥器中保存待测。被 DBA 处理后的 CL-20 样品即为 CL-20/DBA 样品, 如 CL-20/1107 即是被 1107 号 DBA 处理后的 CL-20 颗粒。

3 结果与讨论

3.1 扫描电镜(SEM) 观察

采用扫描电子显微镜观察 CL-20 颗粒粘附 DBA 前后的形态变化, 考察 DBA 分子与 CL-20 晶体的粘附状况。图 1、2 和 3 分别表示 CL-20、CL-20/1107 和 CL-20/1260 样品的 SEM 照片。照片清楚地看到完整的 CL-20 菱形晶体具有八面体的结构, 除了结晶体之外,

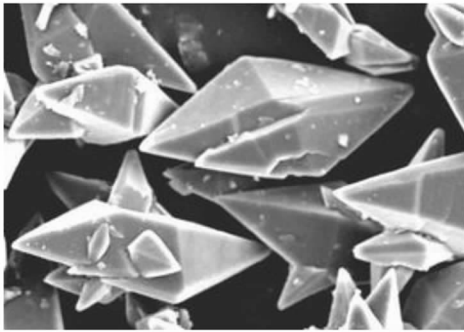
收稿日期: 2003-09-23; 修回日期: 2004-03-01

作者简介: 潘碧峰(1977-), 男, 博士后, 从事纳米复合材料的研究。e-mail: panbifeng@163.net.

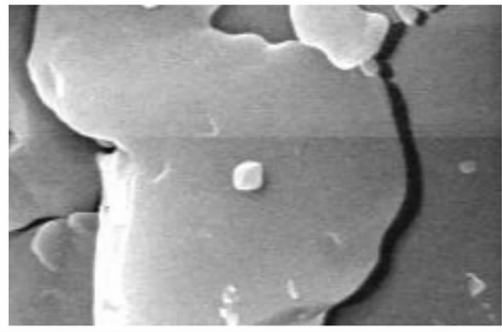
还有许多碎末分散在菱形晶体的附近,说明了 CL-20 自身颗粒度并不均一。

CL-20 晶体与 CL-20/1107、CL-20/1260 对比后发现,CL-20 晶体附近的碎末数量要远远少于 CL-20/1107 和 CL-20/1260,说明了后两者在吸附了一层 DBA 分子之后,使得大颗粒表面能够粘附一些细小的颗粒。把它们的表面分别放大到 4800 倍来观察,发现 CL-20 晶体的表面形态呈平板状,表面粘附的颗粒数目少,光泽暗淡(图 1b)。相比之下,CL-20/1260 的

表面形态就显得更加有光泽,表面粘附的小颗粒数目多,表面也能够看到有一层粘流层,所以从 SEM 照片就可以直观地观察到 DBA 分子对 CL-20 的粘附状况,并且,SEM 照片也表明,CL-20/1260(图 3b)表面的光泽要比 CL-20/1107(图 2b)表面光泽好,粘流层状膜更加明显,于是可以认为 1260 样品晶体的粘附要优于 CL-20/1107 样品,即酯基含量高的 DBA 样品与 CL-20 粘附能力较好。这个结论与后来用 XPS 分析粘附度的结论一致。



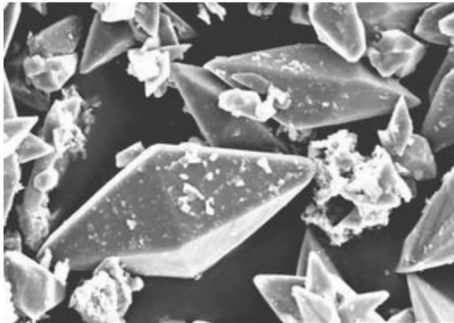
a



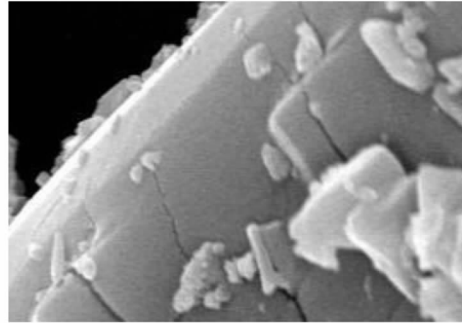
b

图 1 CL-20 晶体放大 480 倍(a)和 4800 倍(b)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of CL-20 powder amplified by 480 times (a) and 4800 times (b)



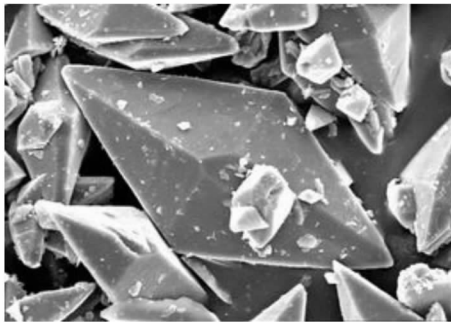
a



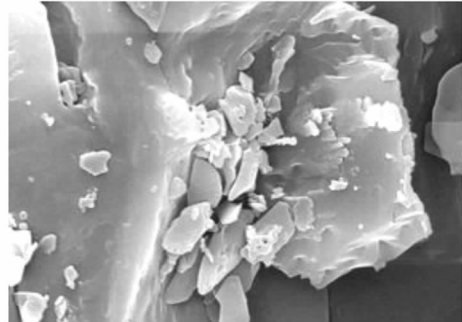
b

图 2 CL-20/1107 放大 480 倍(a)和 4800 倍(b)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of CL-20/1107 powder amplified by 480 times (a) and 4800 times (b)



a



b

图 3 CL-20/1260 放大 480 倍(a)和 4800 倍(b)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of CL-20/1260 powder amplified by 480 times (a) and 4800 times (b)

3.2 X 射线光电子能谱(XPS)分析

根据文献[4],对所有样品进行能谱测试后,对 XPS 谱图进行处理,得各样品表面元素的原子浓度,由于 N 元素的原子浓度与质量百分数相同,因而通过样品表面的 N 原子质量百分数计算粘附度 R,公式如下^[4]:

$$R = (\text{DBA 分子 N1s 光电子峰面积} / \text{样品 N1s 光电子峰总面积}) \times 100\%$$

由 XPS 测得样品的 N1s 能谱峰的化学位移及粘附度列于表 2。

表 2 CL-20/DBA 样品的 N1s 谱峰归属及其含量

Table 2 N1s band of CL-20/DBA samples and their contents

sample	functional group	band /eV	content /%	R/%
CL-20	-NO ₂	407.27	49.61	0
	>N-	401.68	50.39	
CL-20/2260	-NO ₂	408.25	36.60	22.87
	>N-(NO ₂)	402.63	40.54	
	-CO-NH-, >N-	400.13	22.87	
CL-20/2233	-NO ₂	408.8	40.52	19.28
	>N-(NO ₂)	402.53	40.19	
	-CO-NH-, >N-, -CN	400.30	19.28	
CL-20/2107	-NO ₂	407.57	44.06	12.52
	>N-(NO ₂)	402.03	43.41	
	-CO-NH-, >N-, -CN	400.05	12.52	
CL-20/1260	-NO ₂	407.97	41.41	16.81
	>N-(NO ₂)	402.38	41.78	
	-CO-NH-, >N-	399.93	16.81	
CL-20/1233	-NO ₂	407.87	45.14	8.34
	>N-(NO ₂)	402.08	46.52	
	-CO-NH-, >N-, -CN	400.13	8.34	
CL-20/1107	-NO ₂	407.77	50.69	10.06
	>N-(NO ₂)	402.18	39.52	
	-CO-NH-, >N-	400.13	10.06	

以 CL-20 和 CL-20/2260 样品为例说明 N1s 能谱峰的变化,如图 4 和图 5。

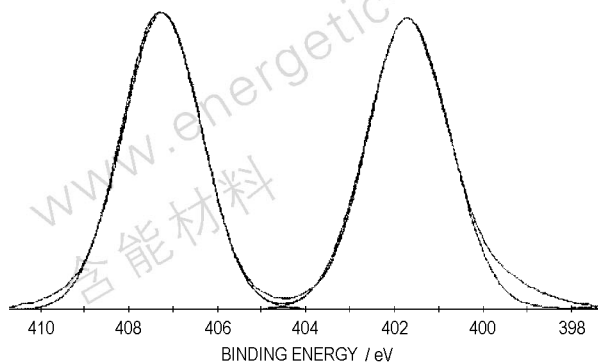


图 4 CL-20 样品的 N1s 能谱拟合曲线
Fig. 4 N1s spectrum of CL-20 sample

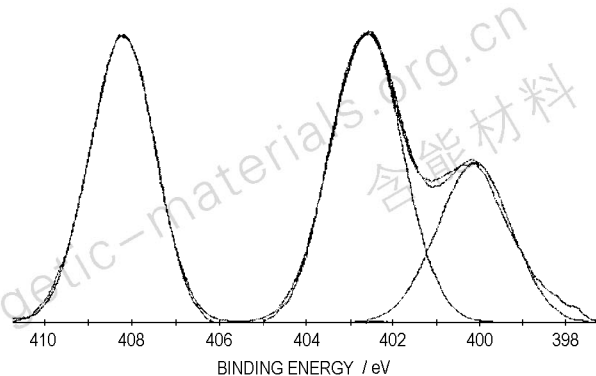


图 5 CL-20/2260 样品的 N1s 能谱拟合曲线
Fig. 5 N1s spectrum of CL-20 sample

图 4、5 的 N1s 谱峰拟合曲线及表 2 表明,CL-20 样品有明显的两个 N1s 峰,407.27 eV 和 401.68 eV,它们分别来自 -NO₂ 基团和 >N- 基团的 N1s 的贡献,两者的结合能相差约 5.6 eV。理论上这两者的含量各占 50%,实际测定的含量分别为 49.61% 和 50.39%。CL-20 粘附了 DBA 分子之后,N1s 能谱峰发生了如下的变化:

(1) -NO₂ 的 N1s 结合能有所增加,结合能的增加量由大到小排列为: CL-20/2260 > CL-20/2233 > CL-20/2107,表明酯基数目的含量增加,使 -NO₂ 上 N1s 电子结合能增加。这是由于酯基上含有丰富的 O 原子,O 原子的电负性导致 N1s 电子结合能的增加。相对而言,脘基团上的 N 原子电负性则较小,因而 N1s 电子结合能增加量较小。

(2) CL-20 上 >N- 的 N1s 谱峰有所增加。CL-20/2260、CL-20/2233 和 CL-20/2107 样品 >N- 的 N1s 谱峰分别为 402.63 eV, 402.53 eV 和 402.03 eV,结合能增加量分别为 0.95 eV, 0.85 eV 和 0.35 eV,这是由于 DBA 分子的影响,酯基上 O 原子的电负性强,使 N1s 电子结合能增加。

(3) DBA 分子的 N1s 结合能,位于 400 eV 的位置上,它包含了酰胺上的 N 原子、脘基上的 N 原子和叔 N 原子,由于仪器分辨率的原因,没有将这三种 N 原子的结合能再细分。然而 CL-20/1107 样品的粘附度比 CL-20/1233 的粘附度高些,由于光电子聚焦的样品点太小,导致局部粘附度与整体粘附度存在一定偏差。根据以上的 N1s 光电子峰的分析,可以推断酯基与 CL-20 上的 N 元素发生了作用,酯基上有电负性强的 O 元素,吸引了 CL-20 晶体的 N 元素的价电子,其作用示意图如下(箭头表面电子云移动的方向):

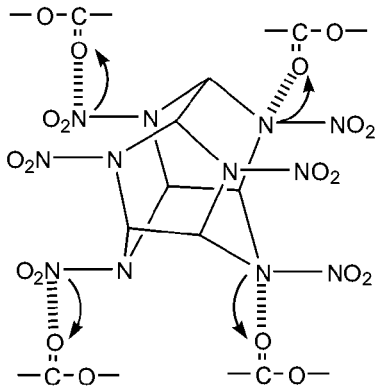


图6 DBA分子与CL-20的作用示意图

Fig.6 Schematic diagram of interaction between DBA and CL-20

CL-20/DBA样品的粘附度数据表明酯基含量高的DBA分子对CL-20具有较好的粘附性能,与前面扫描电镜照片(SEM)结论一致。

4 结论

(1)从SEM的图像可以看到键合剂能够在CL-20晶体的表面形成吸附层。

(2)XPS分析表明DBA分子上的C=O基团与CL-20分子上的N元素发生诱导作用,DBA的粘附性能受到末端基团的影响,端基COOCH₃含量高,则DBA分子对CL-20晶体具有良好的粘附性能。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
TIAN De-yu, PENG Wang-da. Study on Properties on Solid Propellant[M]. Beijing: Astronautics Publishing Company,1992.
- [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: 北京理工大学,1997.
YAO Wei-shang. Study on interfacial technology and characterization of relative parameter of solid propellant mechanical properties[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology,1997.
- [4] 刘云飞. 粘附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: 北京理工大学,1998.
LIU Yun-fei. Study on improvement of combustion and mechanical properties of solid propellant by adhering solid filler[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1998.

Study on Interaction between CL-20 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 adhere to CL-20 effectly is reported. The adhesive properties are characterized by scanning electronic microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). DBA forms a layer of viscous film on the surface of CL-20; the adhesive degree measured by XPS analysis can be up to 22.87%, the adhesive degree increases by increasing of COOCH₃ group content due to the inducing interaction between N and O.

Key words: material science; dendritic bonding agent (DBA); CL-20; adhesive property