

文章编号:1006-9941(2020)06-0576-11

基于聚多巴胺的仿生界面设计在含能材料中的应用研究进展

林聪妹¹,何伟²,巩飞艳¹,何冠松¹,刘佳辉¹,曾诚成¹,杨志剑¹,严启龙²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999; 2. 西北工业大学燃烧、热结构与内流场重点实验室,陕西 西安 710072)

摘要: 界面结构对含能材料的力学性能、安全性能、热稳定性均具有重要的影响。聚多巴胺(PDA)是一种能使绝大多数基体功能化的表面化学材料,具有制备简单易控,反应温和,操作安全,可再进一步功能化等优点。近年来,仿生PDA包覆广泛应用于含能材料领域并取得良好进展。本文就PDA基仿生可控界面对含能材料结构和性能影响进行了综述。从PDA粘结机理出发,介绍了PDA对含能材料和功能填料进行表面功能化的方法,重点阐述了PDA表面改性对炸药的安全性能、热稳定性、力学性能和导热性能的影响规律。总结了PDA在含能材料结构设计和性能调控中的独特优势,指明目前存在的问题,建议进一步探明PDA与含能材料、粘结剂间作用机理,设计规整可控的界面结构,引入功能性高分子,并拓展含能材料用表面功能化材料种类。

关键词: 含能材料;聚多巴胺(PDA);仿生界面

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019279

1 引言

高聚物粘结炸药(Polymer Bonded Explosive, PBX)是由炸药晶体和少量高聚物粘结剂组成的含能复合材料。作为一种典型的高填料填充聚合物基复合材料,它既保持了高能炸药的爆轰性能,又可以充分利用高聚物易于成型和加工的优点,在武器系统中得到广泛应用^[1]。为了获得较高的爆轰能量,PBX中高能量单质炸药的用量必须维持在较高的水平(90%~95%),少量的粘结剂集中分布在炸药晶体表面上。因此,表界面结构是影响PBX各项性能(如爆轰、安全、力学、热物理性能等)的最关键因素之一^[2-3]。在炸药表面设计并构建一个功能针对性强、微结构精细化可调、力学强度高、通用性强的包覆结构成为混合炸药微结构调控和性能提升的首要策略和关键技术。

在多学科交叉领域,结构仿生材料的研究引起了广泛重视和关注。通过研究生物材料的结构特点和构效关系,从分子设计和结构设计等方面获得了新型高性能材料。例如,通过研究自然界生物体中的特殊表面浸润性能,揭示了表面超疏水性的形成机理,为超疏水表面的构筑提供新方法,具有广泛的应用前景^[4]。受孔雀羽毛、蝴蝶翅膀和天然贝壳的特殊多层结构启发,多层聚合物复合材料的逐层组件允许纳米控制样品厚度,广泛应用于界面散热、电磁屏蔽、催化、光学、能量、膜和生物医学领域^[5]。近期,通过设计合成具有 β -折叠和 α -螺旋以及无规线团结构的仿蜘蛛丝蛋白,获得了可与世界上最韧的蜘蛛丝相媲美的超高韧性纤维^[6]。

在众多的仿生材料中,聚多巴胺(PDA)是一种能使绝大多数基体功能化的表面化学材料^[7]。自2007年首次报道以来,由于聚合条件简单、过程可控、表面包覆后可以再进行功能化官能团和界面结构设计等优点,PDA在表面修饰领域的应用已经成为其研究的一个重要方向,广泛应用于生物医学、能源、工业等领域^[8-9]。近年来,中国工程物理研究院化工材料研究所和西北工业大学等研究机构^[10-11]将仿生学理念引入含能材料领域,通过仿生PDA包覆为含能晶体的表面修饰和性能调控提供了全新的方法,并开辟了具有普适性的结构设计及性能增强的新途径,具有明显的

收稿日期: 2019-11-04; 修回日期: 2020-02-13

网络出版日期: 2020-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(51703211, 21875232), 中国工程物理研究院院长基金(YZJLX2016005)

作者简介: 林聪妹(1985-),女,助理研究员,主要从事压装PBX结构设计和性能研究工作。e-mail: lincmei2009@caep.cn

通信联系人: 杨志剑(1986-),男,副研究员,主要从事压装PBX设计与应用工作。e-mail: zhijianyang@caep.cn

引用本文: 林聪妹,何伟,巩飞艳,等. 基于聚多巴胺的仿生界面设计在含能材料中的应用研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(6):576-586.

LIN Cong-mei, HE Wei, GONG Fei-yan, et al. Research Progress of Bioinspired Interface Design in Energetic Materials Based on Polydopamine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(6):576-586.

优势和良好的应用前景。本文介绍了PDA的粘结构理,归纳了PDA对含能晶体和功能填料表面改性方法,总结了PDA包覆对含能材料的感度、相变、界面作用、力学性能、导热性能的影响机制,对现存问题进行了分析,并对今后的发展趋势进行了展望,以期为高性能复合含能材料结构设计提供研究思路和技术途径。

2 聚多巴胺的粘结构理

海洋生物贻贝在巨浪冲刷下仍然能够紧密附着于礁石、船体等材料表面。生物学家研究发现,贻贝可以分泌一种黏液,在海水中凝固成足丝,于基体表面形成一层生物膜。黏液的主要功能成分是具有邻苯二酚基团的多巴和含有氨基基团的赖氨酸^[12]。假定儿茶酚结构(多巴)和氨基(赖氨酸)基团是粘结构理的关键特征基团,在贻贝的启发下,从仿生角度出发,获得了一个含有这两种特征基团的小分子化合物——多巴胺,并发展了一种简单易行的材料表面功能修饰方法。作为多巴的重要衍生物,多巴胺是一种生物神经递质。在碱性水溶液条件下,多巴胺可以发生自聚合,通过共价键、 π - π 共轭、氢键等强作用力在材料表面包覆上PDA薄膜,进而紧密黏附在不同基体表面,包括金属、半导体、陶瓷、玻璃、碳材料和有机高分子材料^[13-19],如图1所示^[12]。

PDA的粘结构理取决于表面形貌和基体性能。Lu等^[20]采用表面力仪测试了不同贻贝足丝蛋白(mfp-1、mfp-3、mfp-5)与四种不同基体(云母、SiO₂、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS))的分子相互作用。粘结构理强度取决于贻贝足丝蛋白mfp类型、基体表面化学性质和接触时间。这三种贻贝足丝蛋白对亲水和疏水基体都表现出多功能粘结构理作用。相互作用机制包括静电相互作用、氢键、疏水相互作用、阳离子- π 、 π - π 堆积、金属配位。对于足丝蛋白而言,芳族和疏水侧链、多巴上两个羟基基团的距离、链柔顺性影响了足丝蛋白对基体的粘附强度。对于基体表面而言,关键影响因素为粗糙度、电荷以及基体表面功能团O—O距离^[20]。Kwon等^[21]将PDA薄膜从基体表面剥离出来,在此基础上研究不同基体与PDA层的界面作用及粘附性能。尽管PDA纳米薄膜的粗糙度在纳米尺度,PDA纳米薄膜与基体的界面作用仍强烈依赖于PDA纳米薄膜的均方根粗糙度,均方根梯度和基体材料的弹性。

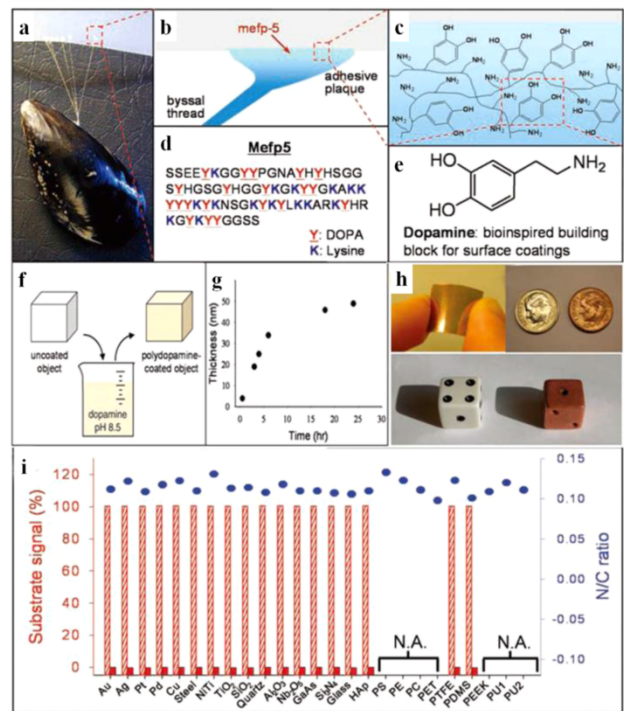


图1 (a) 贻贝在聚四氟乙烯(PTFE)上粘附照片;(b, c) 界面粘附足丝蛋白Mefp-5和简化分子基团示意图;(d) Mefp-5的氨基酸序列;(e) 多巴胺分子结构,含有Mefp-5中发现的氨基和儿茶酚结构基团;(f) 多巴胺在基体表面沉积过程示意图;(g) 多巴胺膜厚度随沉积时间的变化趋势;(h) 聚多巴胺包覆基体的化学镀;(i) 多巴胺沉积前后25种基体的XPS特征信号分析^[12]

Fig.1 (a) Photograph of a mussel attached to commercial polytetrafluoroethylene (PTFE). (b and c) Schematic illustrations of the interfacial location of Mefp-5 and a simplified molecular representation of characteristic amine and catechol groups. (d) The amino acid sequence of Mefp-5. (e) Dopamine contains both amine and catechol functional groups found in Mefp-5. (f) Schematic illustration of deposition process of polydopamine thin film. (g) The thickness of polydopamine film with increasing deposition time. (h) Electroless metallization of polydopamine coated substrates. (i) XPS analysis of characteristic substrate signal for 25 different substrates before and after polydopamine deposition^[12]

3 聚多巴胺在含能材料研究中的应用

3.1 聚多巴胺对含能材料的表面功能化

3.1.1 聚多巴胺包覆含能晶体

含能晶体是混合炸药的重要组成部分,决定了材料的能量水平和爆轰性能。多巴胺自聚合反应在水溶液中进行,反应温和,操作安全,避免了有机溶剂以及高温对炸药的溶解和转晶的影响,且对材料表面

的改性一步到位,是一种理想的含能材料改性方法。

能量与安全是含能材料固有的内在矛盾,影响其在军事领域的应用^[22]。祝青等^[23-24]研究表明,PDA包覆对高能炸药奥克托今(HMX)具有较好的降感效果。PDA包覆后,HMX表面凹槽和其他不规整的缺陷消失,减少了热点的形成,特性落高提高一倍以上(从33.4 cm提高到69.4 cm),且将HMX表面特性转变为超亲水性。

多数含能晶体具有多种晶型,在受热、溶剂等刺激下容易发生相变。伴随相变,含能晶体产生微缺陷和孔穴,在受到撞击、摩擦时,这些缺陷会成为热点,增加含能晶体的感度^[25]。巩飞艳等^[10]利用仿生多巴胺的强界面作用来抑制含能晶体相变,制备方法如图2所示。PDA包覆量仅0.5%就可将HMX的 β - δ 相变温度提高约28℃。在200℃下加热30 min后,HMX的撞击感度从5 J下降到2 J,而HMX@PDA的撞击感度不变(5 J),表明HMX在热损伤后的感度增加,相变延迟有利于多晶炸药的安全性。进一步地,含能晶体的等温和非等温动力学特性研究表明,成核是相变过程中的限速步骤^[26]。PDA包覆显著降低了相变速率,尤其是成核速率。密度泛函理论计算和试验结果显示,相变抑制起源于PDA的聚合物链与HMX晶体表面的官能团之间的强烈相互作用,PDA包覆阻碍了晶体表面 δ -核的形成,如图3所示^[26]。

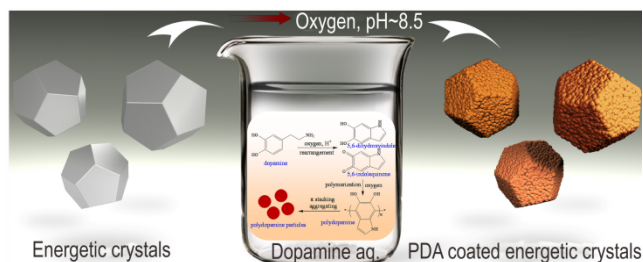


图2 PDA自聚合包覆含能晶体示意图^[10]

Fig.2 Possible deposition process of PDA on energetic crystals^[10]

相比于传统炸药晶体(如HMX、黑索今RDX),1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)晶体为平面层状 π -堆积结构,具有特殊的各向异性结构,使得其本身表现出明显的粘弹性^[27],热作用下TATB的体积膨胀以及外界力作用下TATB单层晶体的滑移导致TATB具有显著的变形^[28]。PDA包覆对各向异性含能晶体的不可逆热膨胀具有良好的抑制作用,如图4所示^[29]。包覆1.5%PDA后,TATB@PDA不可逆膨胀应变比纯TATB下降27.7%(从0.520%下降到0.376%)。与TATB/普通聚合物粘结剂(如含氟聚合物和聚氨酯共

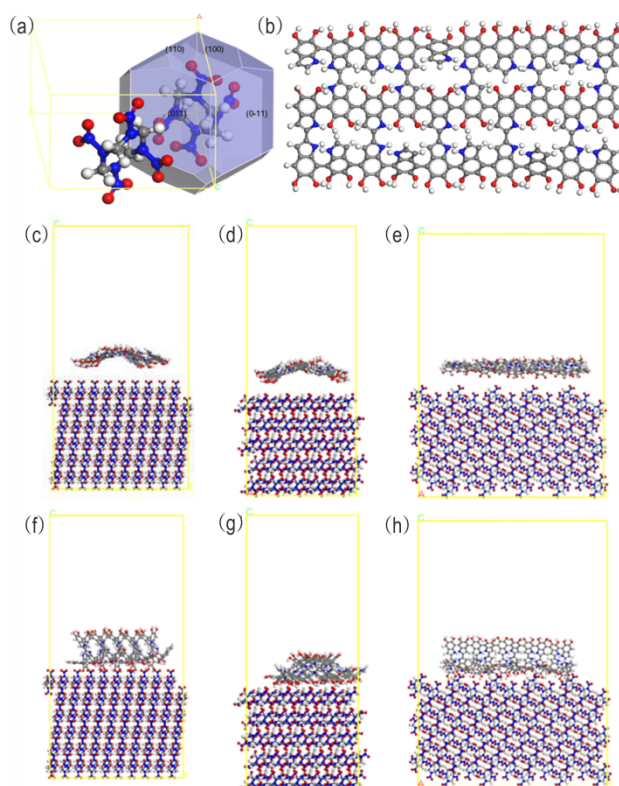


图3 交联PDA和HMX晶体表面的界面相互作用模拟:(a) β -HMX颗粒典型形貌;(b) 交联PDA聚合物链段模型;(c-h) HMX晶体表面和交联PDA链段的界面模型,其中(c-e)为包覆前界面模型,(f-h)为包覆后界面模型,(c, f)为(1 0 0)晶面,(d, g)为(0 1 1)晶面,(e, h)为(1 1 0)晶面^[26]

Fig.3 Simulation of the interfacial interactions between cross-linked PDA and HMX crystal surfaces. (a) Typical morphology of β -HMX particle. (b) Model for the cross-linked PDA polymer segments. (c-h) The interfacial model between HMX crystal surfaces and cross-linked PDA segments before (c-e) and after (f-h) the simulation for (1 0 0) (c, f), (0 1 1) (d, g), and (1 1 0) (e, h)^[26]

聚物等)相比,采用原位聚合方法在TATB表面形成了致密、刚性的PDA交联网络以及强烈的化学粘附作用,TATB@PDA复合材料的耐蠕变性能显著改善^[30]。可见,PDA包覆在一定程度上有助于降低热力作用下变形对材料应用的影响,对提高各向异性含能材料的形稳性具有重要意义。

界面脱粘是PBX损伤破坏的主要机制之一,成为影响其力学性能的重要环节^[31]。传统界面改性方法,如添加键合剂或偶联剂,与炸药和粘结剂间相互作用并不是很牢固,作用机理有待验证,且不能有效调控其界面结构^[32]。为了解决这一难题,何冠松等^[33]将仿生PDA引入PBX中,报道了一种全新的高效界面改性方法来提高PBX的力学性能,如图5所示。PDA的引入

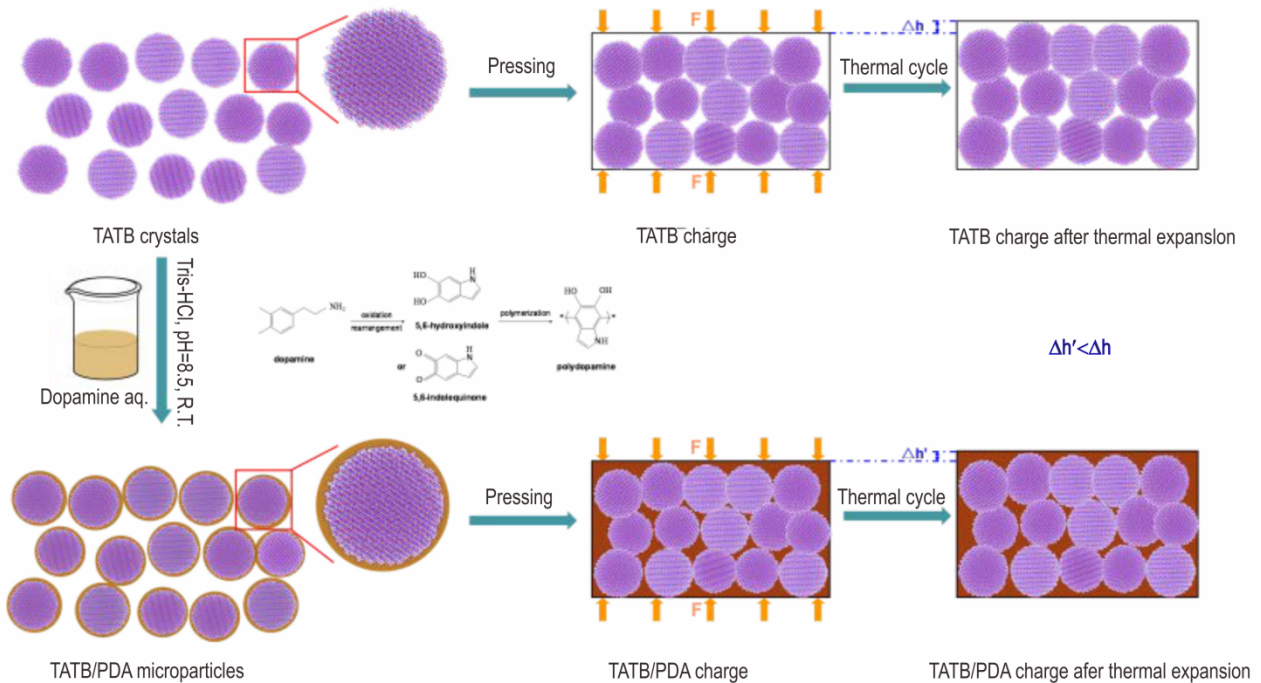


图4 TATB@PDA核壳粒子的制备、成型和热膨胀示意图^[29]

Fig.4 Schematic depiction of the processes of TATB@PDA core-shell microparticles formation, pressing, and thermal expansion^[29]

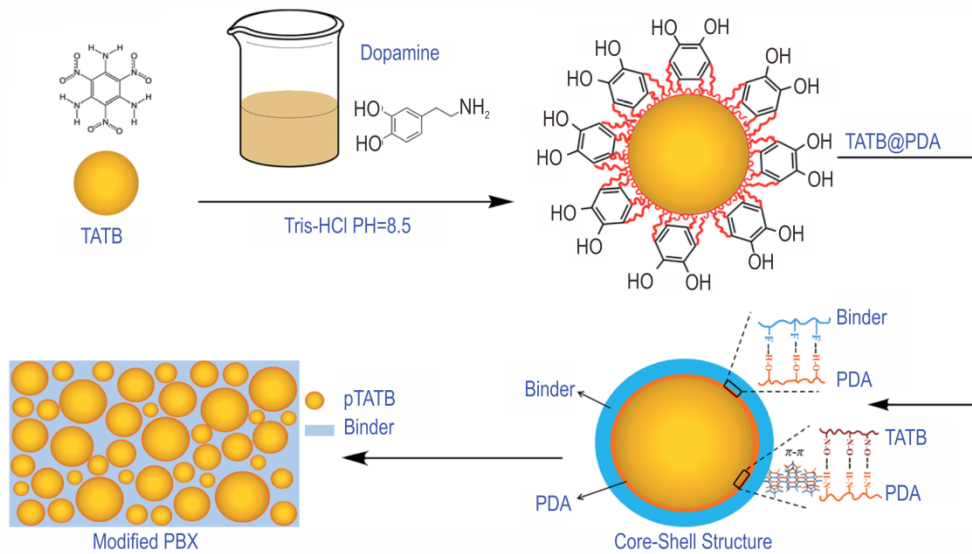


图5 核壳结构TATB@PDA的制备以及PDA、TATB和氟聚合物的相互作用示意图^[33]

Fig.5 The schematic illustration of the preparation of core-shell structured TATB@PDA and the supposed interaction between PDA, TATB, and the fluoropolymer^[33]

增强了TATB和粘结剂界面相互作用,显著提高了PBX的拉伸、压缩强度和应变,并改善了耐蠕变性能。基于界面化学“相互作用键合”与物理“互锁”相结合的新模型,给出了界面增强效应的机理:氢键的形成和其它超分子间的相互作用(包括 π - π 堆积和电荷转移)增强了TATB晶体与含氟聚合物粘结剂之间的界面结合。此外,PDA包覆增加了炸药晶体表面粗糙度,与

粘结剂分子形成物理“互锁”作用。同样,基于PDA包覆HMX晶体,改性PBX的储能模量、力学强度和韧性以及耐蠕变性能明显提高。此外,改性HMX基PBX的 β - δ 相变温度提高了16 $^{\circ}$ C,摩擦感度从84%降低到40%,在一定程度上解决了HMX基PBX的相变、力学性能差、感度高等问题^[34]。

一核双壳结构结合了两个具有不同特征的壳层,

产生强烈的协同效应,从而获得独特的性能^[35]。采用PDA与其他包覆材料协同应用,构筑具有一核双壳结构的PBX,可以结合两个壳层的优点。例如,林聪妹等^[36]构筑了一核双壳结构以协同提高含能材料的热稳定性、安全性能和力学性能。以纳米钝感炸药TATB为内壳层,以PDA为外壳层,获得HMX@TATB@PDA微粒,其 β - δ 相变温度从197 °C(纯HMX)提高到213 °C。与HMX炸药和HMX/TATB物理混合物(5J)相比,在TATB和PDA共同包覆下,撞击感度 E_{BAM} 显著增加到10 J。基于HMX@TATB@PDA微粒的PBX力学性能明显增强。通过双壳层表面改性,实现了PBX复合材料的增强和增韧。热力载荷作用下试样的微观断裂模式由界面脱粘转变为粘结剂的大量变形和拉丝断裂。理论模拟(图6)结果显示,具有一核双壳结构的PBX-CS-6h抗拉伸断裂能力最佳,明显优于相应地单核壳结构PBX-CS和物理共混物PBX-Mix。

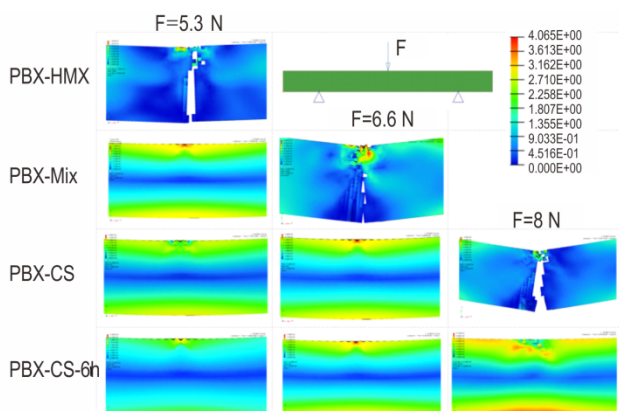


图6 具有双核壳结构的PBX-CS-6h、单核壳结构PBX-CS、物理共混物PBX-Mix以及未改性PBX-HMX在力加载下的应力分布和断裂行为模拟^[36]

Fig. 6 Stress distribution and fractures under force loading for PBX-CS-6h with core@double-shell structure, PBX-CS with core@single-shell structure, PBX-Mix with physical mixture, and raw PBX-HMX^[36]

为了获得良好的包覆结构和较低的机械感度,纳米TATB壳层的含量至少需要10%^[37]。高的纳米TATB含量增加了成本。为了解决上述问题,选用热稳定性高、成本低的石蜡(Wax)作为钝感剂,可以将包覆层含量降低至1%。基于石蜡和PDA双壳层包覆可以获得荔枝型核壳结构HMX@Wax@PDA,如图7所示^[38]。石蜡熔点低、润滑性能好,HMX@Wax@PDA具有较低感度。HMX炸药的撞击感度和摩擦感度分别为5 J和92%,而HMX@Wax@PDA的撞击感度

和摩擦感度可达13 J和16%。通过PDA表面改性,由于化学和物理界面相互作用,补偿了石蜡对界面作用的劣化效应,在降低感度的同时实现PBX复合材料的增强效果。HMX@Wax@PDA基PBX的力学性能明显优于相应的HMX@Wax基PBX,与HMX基PBX相当甚至更高。与低熔点石蜡(LPW)相比,由于高熔点石蜡(HPW)具有较高的熔融焓、优化的成型工艺以及较强的界面作用,可以获得较低的机械感度和较高的力学强度。同时,PDA对HMX具有强烈的表面抑制作用,与HMX相比,HMX@Wax@PDA粒子的 β - δ 相变温度提高了11.3 °C。这种特殊的设计思路还可以拓展应用到HMX@石墨烯@PDA等结构设计上,协同改善含能材料的导热性能和力学性能。

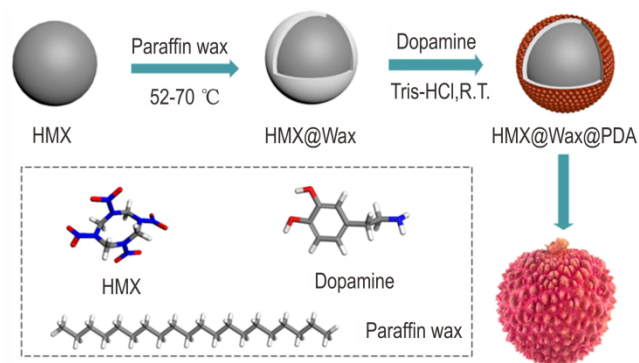


图7 荔枝型核壳HMX@石蜡@聚多巴胺制备示意图^[38]

Fig. 7 The schematic illustration of the preparation of荔枝-like core-shell structured HMX@paraffin wax@polydopamine^[38]

3.1.2 聚多巴胺包覆功能填料

为了改善PBX的导热性能或做功能力,常添加一些功能填料,如导热填料或铝粉^[39-40]。在PBX中功能填料的表面开展多巴胺仿生界面设计,可以改善填料的分散,增强填料与基体的相互作用,充分发挥其功能。例如,在三种碳纳米填料(碳纳米管、石墨烯和石墨烯纳米片GNPs)表面包覆一层均匀的PDA膜,可以破坏其固有结构,如图8所示^[41]。与未改性PBX和PBX/碳纳米复合材料相比,基于PDA包覆碳纳米材料的PBX可以在改善材料力学性能的同时,显著提高导热性能。PDA包覆导热填料通过三方面有效降低界面热阻:1)PDA层具有良好的苯环共轭结构,该结构有利于界面层导热性能的提高,如共轭的聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩的导热系数是普通高聚物的10倍以上;2)PDA的苯环可与石墨烯等碳纳米材料形成 π - π 共轭,既促进界面相互作用又有利于声子传递;3)PDA的多巴和氨基结构可通过共价键或氢键等作用力实现与氮

聚物粘结剂基体之间的强黏附,提高界面相互作用,促进声子耦合,减少散射。

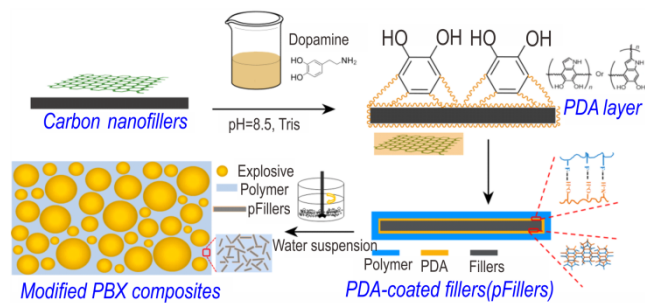


图8 PDA包覆碳纳米材料及其改性PBX的制备示意图^[41]
 Fig. 8 The schematic illustration for the preparation of PDA-coated carbon nanofillers and modified PBX composites^[41]

含铝炸药具有较高的爆热和较强的作功能力,但铝粉密度高,在燃料空气炸药的液相组分中容易沉降,导致装药的局部密度和组分相差较大。PDA可以在材料表面形成强烈键合和致密包覆,对铝粉具有保护功能^[42]。肖春等^[24,43]采用PDA包覆铝粉,由于空间位阻、表面粗糙度以及与端羟基聚丁二烯(HTPB)基体相互作用提高,改善了铝粉在HTPB中的分散稳定性。何伟等^[11]通过多巴胺的自聚合在铝粉表面包覆了一层PDA薄膜,并通过该包覆层作为粘结层与聚四氟乙烯(PTFE)的相互作用,制备得到了亚稳态分子间复合物 $n\text{-Al@PDA/PTFE}$ 。实验结果显示PDA包覆层能够有效地抑制纳米铝粉在空气中的氧化,并大幅提高体系的分散均一性和安全性。同时,作者通过调控聚多巴胺层的厚度实现了对 $n\text{-Al@PDA/PTFE}$ 反应活性的调控并对其反应机理进行了分析,如图9所示。

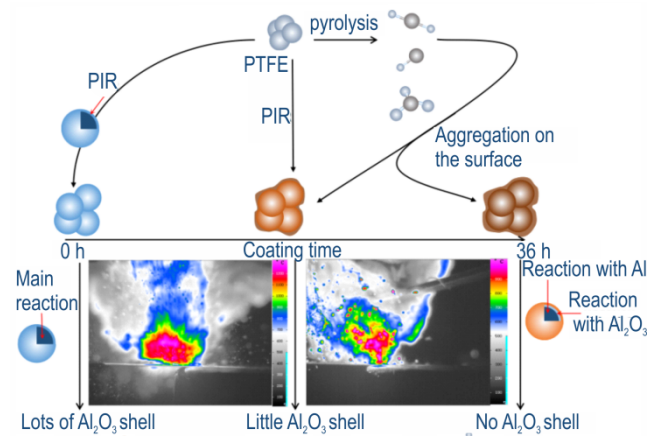


图9 聚四氟乙烯(PTFE)和包覆不同厚度PDA的纳米铝粉($n\text{-Al}$)间作用机制示意图^[11]

Fig. 9 Schematic illustration of reaction mechanisms between PTFE and $n\text{-Al}$ with different coating thickness of PDA^[11]

综上所述,PDA可在含能晶体以及功能材料表面构建新的界面层,实现对基体表面全方位包覆,并改善与粘结剂的界面相互作用,解决PBX复合材料中炸药表面能低、包覆不全、炸药与粘结剂界面相互作用弱的问题,改善功能填料的分散,增强与基体界面相互作用,有助于提升PBX综合性能。同时,多巴胺包覆含能晶体和功能填料后表面存在大量活性基团—OH和—NH₂,为进一步功能化官能团和界面结构设计提供了反应平台。

3.2 基于聚多巴胺二级平台进一步表面功能化

3.2.1 接枝聚合物

PDA包覆后在材料表面引入大量的羟基和胺基官能团,作为二级反应平台^[44],有利于功能分子或官能团的锚定,可用于接枝反应以进一步调节界面结构和相互作用。曾诚成等^[45]将三种线型聚叠氮缩水甘油酯(GAP)、聚乙二醇(PEG)和聚四氢呋喃醚乙二醇(PTMEG)接枝到经PDA桥接的TATB晶体上。改性PBX表现出优异的性能,尤其是PTMEG接枝样品。接触角测试表明,PTMEG接枝物具有与氟聚物相似的极性组分,表现出优异的润湿性。此外,制备了多个PTMEG接枝样品,接枝厚度与力学性能呈正相关性。但是,线型聚合物于200℃左右开始分解,比TATB和氟聚物粘结剂明显提前,不利于PBX的热稳定性。进一步地,以多巴胺表面羟基为反应位点,将两种具有脂肪族和芳香族结构的超支化聚酯(HBP)接枝到TATB晶体表面,如图10所示^[46]。体型聚合物HBP,尤其是芳香族结构的HBP在保持PBX热稳定性方面发挥了关键作用。通过HBP对炸药晶体与氟聚合物界面的增强作用,显著提高了PBX复合材料的耐蠕变性能、力学

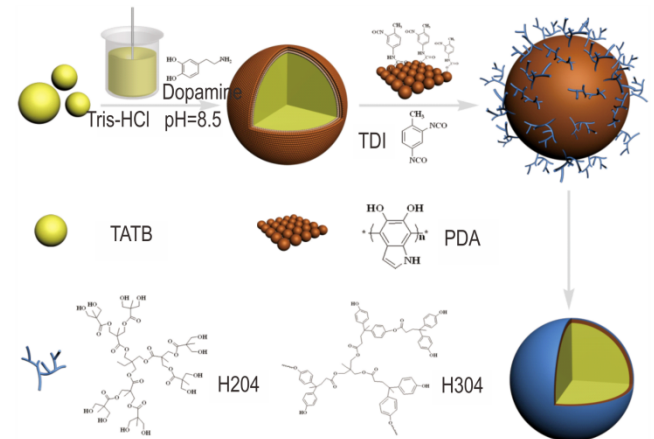


图10 TATB@HBP核壳粒子制备示意图^[46]

Fig. 10 Schematic diagram of preparation process for TATB@HBP powder^[46]

强度和应变。在不降低热稳定性能的基础上, PBX的拉伸应力和延伸率分别提高了 26.5% 和 26.9%。

3.2.2 锚定功能助剂

利用多巴胺仿生材料将 TiO_2 锚定在 HMX 晶体表面形成 HMX@PDA@TiO_2 复合物, 在 TiO_2 纳米粒子与 HMX@PDA 之间形成共价键, 可以大幅降低 HMX 的起始分解温度及峰温 (分别降低了 60°C 和 35°C)^[47]。

基于仿生界面工程策略, 设计制备了一种多维

pGNPs@Ag 纳米杂化填料^[48], 其结构如图 11 所示, 其中 pGNPs 表示 PDA 包覆 GNPs。Ag 纳米颗粒均匀地修饰在二维 pGNPs 填料的边缘和表面, 不发生团聚和脱粘, 起到导热“桥梁”的作用, 连接各组成部分, 促进界面间的传热。理论模型计算表明, pGNPs@Ag 填料降低了界面热阻, 提高了复合材料的导热系数。利用该结构设计策略制备的 PBX 复合材料在低、高填充量下均表现出高效的导热性能增强。

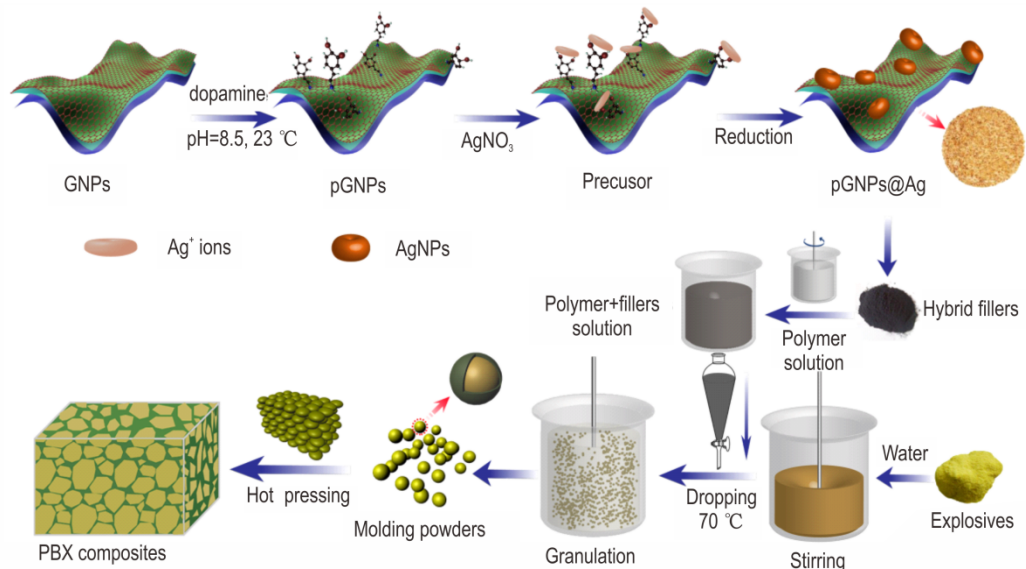


图 11 pGNPs@Ag 填料及其改性 PBX 的制备示意图^[48]

Fig.11 The schematic illustration of the preparation of pGNPs@Ag fillers and the based PBX composites^[48]

3.2.3 诱导晶体生长

如前所述, PDA 包覆层能够赋予基体材料表面多种活性基团 (如 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$), 这些基团可以与过渡金属离子发生配位或者螯合反应, 从而作为成核中心, 诱导晶体生长。何伟等^[49]在 PDA 包覆铝粉后, 利用水热反应在其表面生长了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 CuO 晶体, 得到核壳型 $n\text{-Al@PDA@Cu}(\text{OH})_2$ 和 $n\text{-Al@PDA@CuO}$ 复合物 (图 12)。通过热分析及燃烧测试发现, 聚多巴胺诱导生长的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 CuO 晶体和中心铝粉具有高界面接触面积, 从而具有很高的反应活性和燃烧效率。但是中心铝粉与氧化物外壳的反应需要突破聚多巴胺界面层的束缚, 因而该体系具有高点火温度和低燃烧速率。在此基础上, 通过该方法在铝粉表面原位生长了含能金属有机框架晶体 (EMOFs), 通过调整配体、金属离子以及有机溶剂的方法得到了不同形貌和反应活性的亚稳态分子间复合物 $n\text{-Al@PDA@EMOFs}$, 并实现了对该复合物点火温度的调控^[50]。实验结果表明, 该复合物具有多级能量释放过程: EMOFs 分解放热

并提供 Cu 源 (分解产物); 铝粉与 EMOFs 分解产物发生铝粉反应进行二级放热 (图 13)。该多级反应过程的协同作用大大提高了体系的放热量 ($4142\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)。

可见, 基于 PDA 反应平台进一步功能化, 有效丰富了调节含能材料和功能材料表面性质的途径。但是目前研究仍处于起步阶段, 需要结合高分子学科中的最新进展, 进一步拓展含能材料表面功能化设计手段。

除了多巴胺外, 还有一些具有相似官能团的其它仿生材料也可以用于含能材料表面修饰, 茶多酚就是其中的一种。茶多酚是一种混合物, 其中含量最多的物质为表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG)。EGCG 的分子结构中也含有邻苯二羟基结构, 能在中性或者微碱性的溶液中自聚合, 且聚合机理与多巴胺的聚合机理相似^[51], 因此茶多酚也能用于含能材料的表面改性。唐得云等^[52]在利用茶多酚包覆纳米铝粉后, 通过简单的化学沉淀法以其为核原位生长了 $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ 晶体, 如图 14 所示。经过 DSC 表征发现, 茶多酚的包覆作用可以有效减缓铝粉在长期储存期间的氧化过程。

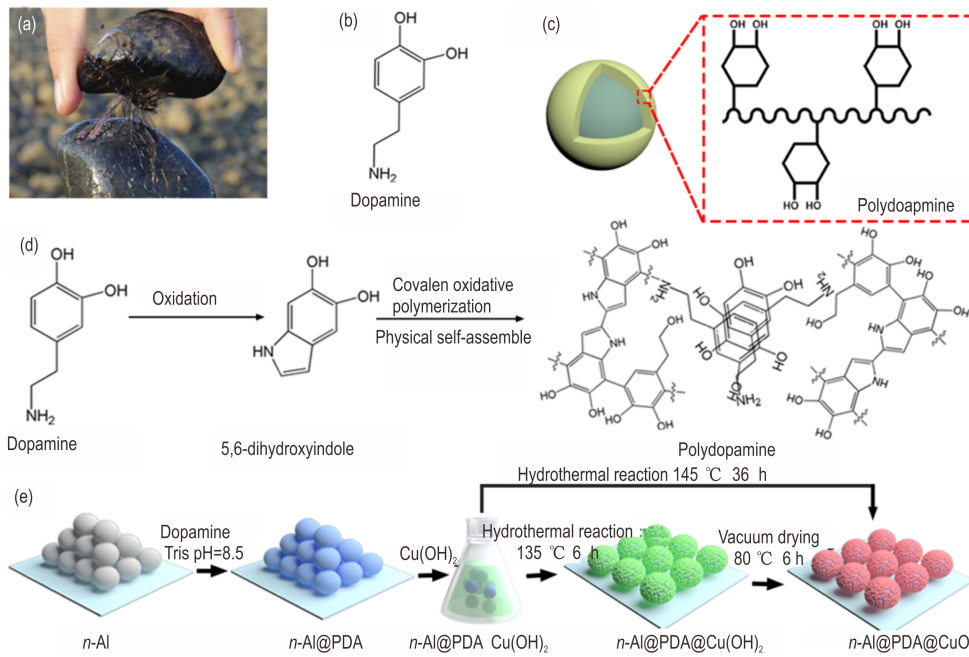


图 12 (a)带有强黏附能力足丝的贻贝图片,(b)多巴胺分子式,(c)聚多巴胺包覆层分子结构,(d)多巴胺自聚合过程,(e) $n\text{-Al@PDA@CuO}$ 的制备过程^[49]

Fig.12 (a) The picture of mussel, showing the strong adhesive of the byssus, (b) The molecular structure of dopamine, (c) The structure of polydopamine film binding on the particle surface, (d) The polymerization of dopamine, (e) Schematic description of the fabrication of $n\text{-Al@PDA@CuO}$ MICs constructed by dopamine-nucleated crystal growth^[49]

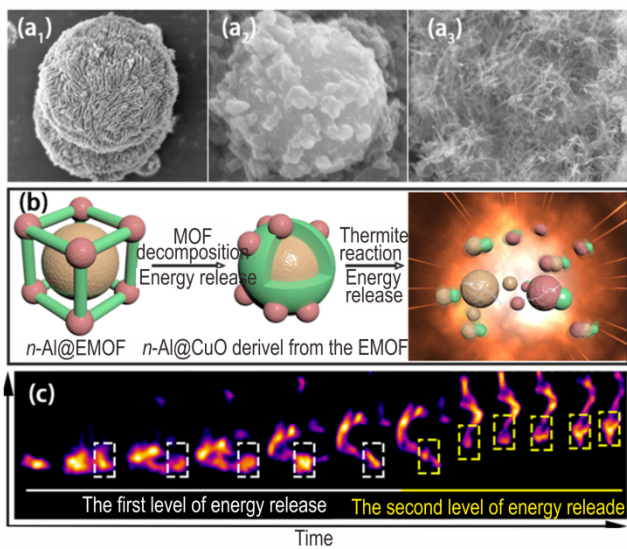


图 13 $n\text{-Al@PDA@EMOF}$ 能量释放过程及在该过程中不同阶段的形貌变化:(a) $n\text{-Al@PDA@EMOF}$ (a₁), $n\text{-Al@}$ 金属氧化物 (a₂), 最终产物 (a₃) 的形貌;(b) 能量释放过程示意图;(c) 高速红外相机拍摄的火焰结构照片^[50]

Fig.13 The energy release processes during combustion of $n\text{-Al@EMOF}$ and the morphology of their condensed products: (a) the morphology of the $n\text{-Al@EMOF}$, $n\text{-Al@}$ metal oxide, and the products; (b) schematic illustrates the whole reaction processes of the $n\text{-Al@EMOF}$; (c) sequential snapshots of $n\text{-Al@EMOF}$ burning captured by the high-speed infrared camera^[50]

茶多酚包覆后的纳米铝粉表面具有更多活性官能团, 能通过氢键或者共价键与表面的 $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ 紧密结合, 使得 $n\text{-Al@TP@Bi}(\text{IO}_3)_3$ 中的氧化剂与燃料接触更紧密, 传热传质距离更小。 $n\text{-Al@TP@Bi}(\text{IO}_3)_3$ 较普通的机械混合方式制备的 $n\text{-Al/TP@Bi}(\text{IO}_3)_3$ 表现出更高的燃烧效率、更快的燃烧速率、增强的热活性等优异的性能。

此外, 相转变溶菌酶是一类区别于传统淀粉样蛋

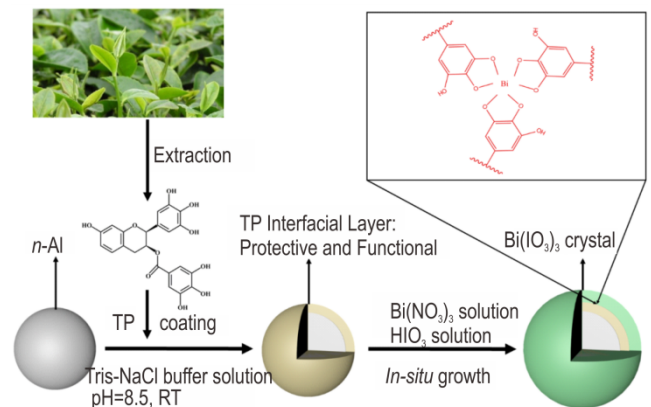


图 14 利用茶多酚为界面层制备核壳型 $n\text{-Al@TP@Bi}(\text{IO}_3)_3$ 亚稳态分子间复合物示意图^[52]

Fig.14 Schematic diagram of the preparation of $n\text{-Al@TP@Bi}(\text{IO}_3)_3$ metastable intermixed composites with employment tea polyphenols as an interfacial layer^[52]

白质积聚的新的类淀粉样蛋白质组装体系,分子结构中具有丰富的官能团,如羟基、羧基、氨基、巯基、胍基等,可通过多重键合机理在金属、无机、聚合物等材料表面上形成粘附牢固的包覆层^[53-54]。借助表面功能化基团提供的反应位点,可对原材料表面进一步进行功能化反应,如引发表面活性接枝聚合、仿生矿化、无电沉积等^[55-56]。相转变溶菌酶组装包覆具有条件温和和可控和速度快等特点^[57],在含能材料表面改性方面也具有潜在应用前景。

4 展望

综述了PDA在含能材料领域的应用进展,总结了PDA对炸药晶体或者功能填料表面功能化方法、性能影响和作用机理。相比于传统的表面包覆方法,基于PDA构筑新型仿生界面结构,具有安全性高、界面作用强、调控空间大以及效果显著等优势。

目前,许多学者对PDA在含能材料领域的应用开展了大量的探索性研究工作,但是存在以下问题:(1)由于PDA无法溶解,含量不易测试,是目前公认的难题;(2)当前PDA的表面包覆主要是微粒逐渐沉积的包覆形式,尚未完全实现连续的片层包覆;(3)含能材料包覆PDA后,其表面亲水性值得关注,可能改变应用状态(比如不利于造粒时成粒);(4)PDA包覆的弱碱性环境对纳米铝粉等材料可能有一些影响;(5)PDA为水相包覆,因此不适合水溶性原料,如离子盐(高氯酸铵AP、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐TKX-50)等。

在今后的研究工作中,笔者认为应重点关注如下几点:(1)结合新型表征技术,从微观尺度探明PDA与含能材料、功能助剂、粘结剂等作用机理,建立界面结构和材料宏观性能的关系。(2)基于PDA二级反应平台,结合高分子学科中的最新进展,引入可控聚合方法,获得结构规整可调的晶体表面,将为研究其结构与性能提供更具说服力的实验体系和证据,并为炸药材料设计与制备提供参考;(3)基于PDA二级反应平台,将含能材料与功能性高分子结合,可以获得具有多功能性的PBX,为PBX设计带来新的思路。例如,新型机械力响应性高分子材料通过机械力(拉伸、压缩、超声等)作用下共价键的断裂来实现高分子材料的响应性能,将其引入PBX中,有望在分子水平上实现PBX损伤的检测。又如,引入新型可逆共价型自修复高分子材料,使PBX微结构损伤在加热作用下实现自动愈

合,有利于保持其结构的完整性。(4)进一步拓展适用于含能材料的表面功能化材料种类。含能材料特殊的操作安全性要求,限制了表面功能化材料的应用。将具有普适性的表面功能化材料(如茶多酚、溶菌酶等)应用于含能材料,将为其表面改性带来新的契机,丰富复合含能材料改性技术手段。

参考文献:

- [1] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂.《军用混合炸药》, 兵器工业出版社, 1995.
- [2] 何冠松, 林聪妹, 刘佳辉, 等. TATB基PBX界面粘结改善研究进展[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 306-314.
HE Guan-song, LIN Cong-mei, LIU Jia-hui, et al. Review on interfacial bonding improving of TATB-based PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 306-314.
- [3] Xiao J, Huang H, Li J, et al. Computation of interface interactions and mechanical properties of HMX-based PBX with Estane 5703 from atomicsimulation [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(17): 5685-5691.
- [4] Wang S, Liu K, Yao X, et al. Bioinspired surfaces with superwettability: New insight on theory, design, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(16): 8230-8293.
- [5] Zhang X, Xu Y, Zhang X, et al. Progress on the layer-by-layer assembly of multilayered polymer composites: Strategy, structural control and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 89: 76-107.
- [6] Gu L, Jiang Y, Hu J. Scalable spider-silk-like supertough fibers using a pseudoprotein polymer [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(48): 1904311.
- [7] Schanze K S, Lee H, Messersmith P B. Ten years of polydopamine: Current status and future directions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7521-7522.
- [8] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry formultifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [9] Ryu J H, Messersmith P B, Lee H. Polydopamine surface chemistry: A decade of discovery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7523-7540.
- [10] Gong F, Zhang J, Ding L, et al. Mussel-inspired coating of energetic crystals: A compact core-shell structure with highly enhanced thermal stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 140-150.
- [11] He W, Liu P J, Gong F, et al. Tuning the reactivity of metastable intermixed composite n-Al/PTFE by polydopamine interfacial control [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(38): 32849-32858.
- [12] Liu Y, Ai K, Lu L H. Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(9): 5057-5115.
- [13] Tran N T, Flanagan D P, Orlicki J A. Polydopamine and polydopamine-silane hybrid surface treatments in structural adhesive applications [J]. *Langmuir*, 2018, 34(4): 1274-1286.
- [14] Xu L Q, Yang W J, Neoh K G, et al. Dopamine-induced reduction and functionalization of graphene oxide nanosheets

- [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(20):8336–8339.
- [15] Ning N Y, Ma Q, Liu S, et al. Tailoring dielectric and actuated properties of elastomer composites by bioinspired poly(dopamine) encapsulated graphene oxide [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(20): 10755–10762.
- [16] Maerten C, Garnier T, Lupattelli P, et al. Morphogen electrochemically triggered self-construction of polymeric films based on mussel-inspired chemistry [J]. *Langmuir*, 2015, 31(49): 13385–13393.
- [17] Yang C, Ding X, Ono R J, et al. Brush-like polycarbonates containing dopamine, cations, and PEG providing a broad-spectrum, antibacterial, and antifouling surface via one-step coating [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(43): 7346–7351.
- [18] Shanmugam L, Feng X, Yang J. Enhanced interphase between thermoplastic matrix and UHMWPE fiber sized with CNT-modified polydopamine coating [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 174: 212–220.
- [19] Zhu J, Ji X, Yin M, et al. Poly(vinylidene fluoride) based percolative dielectrics with tunable coating of polydopamine on carbon nanotubes: Toward high permittivity and low dielectric loss [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 144: 79–88.
- [20] Lu Q, Danner E, Waite J H, et al. Adhesion of mussel foot proteins to different substrate surfaces [J]. *Journal of The Royal Society Interface*, 2013, 10(79): 20120759.
- [21] Kwon I S, Tang G, Chiang P J, et al. Texture-dependent adhesion in polydopamine nanomembrane [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7681–7687.
- [22] Yang Z, Li J, Huang B, et al. Preparation and properties study of core-shell CL-20/TATB composites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 51–58.
- [23] Zhu Q, Xiao C, Li S, et al. Bioinspired fabrication of insensitive HMX particles with polydopamine coating [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(6): 1092–1097.
- [24] 祝青, 吴束力, 肖春, 等. 仿生聚多巴胺对 HMX、TATB 和铝粉的界面性能改性 [J]. *含能材料*, 2019, 27(11): 949–954.
- ZHU Qing, WU Shu-li, XIAO Chun, et al. Bioinspired improving interfacial performances of HMX, TATB and aluminum powders with polydopamine coating [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 949–954.
- [25] Willey T M, Lauderbach L, Gagliardi F, et al. Mesoscale evolution of voids and microstructural changes in HMX-based explosives during heating through the β - δ phase transition [J]. *Journal Applied Physics*, 2015, 118(5): 055901–055906.
- [26] Gong F, Yang Z, Qian W, et al. Kinetics for inhibited polymorphic transition of HMX crystal after strong surface confinement [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(17): 11011–11019.
- [27] 李明, 温茂萍, 何强, 等. TATB 基高聚物粘结炸药的蠕变特性研究 [J]. *含能材料*, 2005, 13(3): 150–154.
- LI Ming, WEN Mao-ping, HE Qiang, et al. The compressive creep behavior of PBX based on TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 150–154.
- [28] Zhang C. Investigation of the slide of the single layer of the 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene crystal: Sliding potential and orientation [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(51): 14295–14298.
- [29] Lin C, Cheng B, Zhang H, et al. Tailoring the irreversible thermal expansion of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene crystals by bioinspired polydopamine coating [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 137: 48695.
- [30] Lin C, Gong F, Yang Z, et al. Bio-inspired fabrication of core@shell structured TATB/polydopamine microparticles via in situ polymerization with tunable mechanical properties [J]. *Polymer Testing*, 2018, 68: 126–134.
- [31] Drodge D R, Williamson D M, Palmer S J P, et al. The mechanical response of a PBX and binder: Combining results across the strain-rate and frequency domains [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 43(33): 335403.
- [32] Liu Y, Chen Y, Shi L, et al. Synthesis of three novel laurylamine-derived long-chain alkyl bonding agents and their interactions with RDX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(1): 69–76.
- [33] He G, Yang Z, Pan L, et al. Bioinspired interfacial reinforcement of polymer based energetic composites with a high loading of solid explosive crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(26): 13499–13510.
- [34] Lin C, Gong F, Yang Z, et al. Core-shell structured HMX@polydopamine energetic microspheres: Synergistically enhanced mechanical, thermal, and safety performances [J]. *Polymers*, 2019, 11(3): 568.
- [35] Khobragade P S, Hansora D P, Naik J B, et al. Core-double shell hybrid nanocomposites as multi-functional advanced materials [J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(11): 4681–4700.
- [36] Lin C, Huang B, Gong F, et al. Core@double-shell structured energetic composites with reduced sensitivity and enhanced mechanical properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33): 30341–30351.
- [37] Huang B, Hao X, Zhang H, et al. Ultrasonic approach to the synthesis of HMX@TATB core-shell microparticles with improved mechanical sensitivity [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(4): 1349–1357.
- [38] Lin C, Zeng C, Gong F, et al. Litchi-like core-shell HMX@HPW@PDA microparticles for polymer-bonded energetic composites with low sensitivity and high mechanical properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(3): 4002–4013.
- [39] Lin C, He G, Liu J, et al. Construction and thermal properties of nanostructured polymer bonded explosives with graphene [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(119): 98514–98521.
- [40] Gong F, Guo H, Zhang J, et al. Highly thermal stable TATB-based aluminized explosives realizing optimized balance between thermal stability and detonation performance [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(12): 1424–1430.
- [41] He G, Liu J, Gong F, et al. Bioinspired mechanical and thermal conductivity reinforcement of highly explosive-filled polymer composites [J]. *Composites Part A*, 2018, 107: 1–9.
- [42] Karthik N, Arunkumar V, Sethuraman M G. Enhancement of protection of aluminum through dopamine impregnation into hybrid sol-gel monolayers [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(23): 7970–7978.
- [43] 肖春, 祝青, 谢斌, 等. PDA 包覆铝粉及其在 HTPB 中的分散稳

- 定性[J]. 火炸药学报, 2017, 40(3): 60–63.
- XIAO Chun, ZHU Qing, XIE Xiao, et al. Polydopamine coated on aluminum powders and its disperse stability in HTPB [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3): 60–63.
- [44] Jiang B, He Y, Li B. Polymer-templated formation of polydopamine-coated SnO₂ nanocrystals: Anodes for cyclable lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(7): 1869–1872.
- [45] Zeng C, Yang Z, Zhang J, et al. Enhanced interfacial and mechanical properties of PBX composites via surface modification on energetic crystals[J]. *Polymers*, 2019, 11(8): 1308.
- [46] Zeng C, Lin C, Zhang J, et al. Grafting hyperbranched polyester on the energetic crystals: Enhanced mechanical properties in highly loaded polymer based energetic composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 184: 107842.
- [47] Zhu Q, Xiao C, Xie X, et al. Thermal decomposition enhancement of HMX by bonding with TiO₂ nanoparticles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(4): 438–446.
- [48] He G, Tian X, Dai Y, et al. Bioinspired interfacial engineering of polymer based energetic composites towards superior thermal conductivity via reducing thermal resistance [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 493: 679–690.
- [49] He W, Tao B, Yang Z, et al. Mussel-inspired polydopamine-directed crystal growth of core-shell n-Al@PDA@CuO metastable intermixed composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1093–1101.
- [50] He W, Ao W, Yang G, et al. Metastable energetic nanocomposites of MOF-activated aluminum featured with multi-level energy releases[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122623.
- [51] Chen Z, Wang C, Chen J, et al. Biocompatible, functional spheres based on oxidative coupling assembly of green tea polyphenols [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(11): 4179–4182.
- [52] Tang D, Chen S, Liu X, et al. Controlled reactivity of metastable n-Al@Bi(IO₃)₃ by employment of tea polyphenols as an interfacial layer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122747.
- [53] Wu Q, Gao A, Tao F, et al. Understanding biomolecular crystallization on amyloid-like superhydrophobic biointerface [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(6): 1701065.
- [54] Qin R, Liu Y, Tao F, et al. Protein-bound freestanding 2D metal film for stealth information transmission [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(5): 1803377.
- [55] Li C, Lu D, Deng J, et al. Amyloid-like rapid surface modification for antifouling and in-depth remineralization of dentine tubules to treat dental hypersensitivity [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(46): 1903973.
- [56] Liu R, Zhao J, Han Q, et al. One-step assembly of a biomimetic biopolymer coating for particle surface engineering [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(38): 1802851.
- [57] Li C, Xu L, Zuo Y, et al. Tuning protein assembly pathways through superfast amyloid-like aggregation[J]. *Biomaterials science*, 2018, 6(4): 836–841.

Research Progress of Bioinspired Interface Design in Energetic Materials Based on Polydopamine

LIN Cong-mei¹, HE Wei², GONG Fei-yan¹, HE Guan-song¹, LIU Jia-hui¹, ZENG Cheng-cheng¹, YANG Zhi-jian¹, YAN Qi-long²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. Science and Technology on Combustion, Internal Flow and Thermo-structure Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The interface structure has an important influence on the mechanical properties, safety properties, and thermal stability of energetic materials. Polydopamine (PDA) is a surface chemistry that can functionalize surfaces of most materials. PDA has the advantages of simple preparation, easy control, mild reaction, safe operation and further functionalization. In recent years, bioinspired PDA has been widely applied in energetic materials. In this paper, the influences of the bioinspired controllable interface constructed by PDA on the structure and properties of energetic materials are reviewed. Firstly, the bonding mechanism of PDA is introduced. Secondly, the surface functionalization method of PDA for energetic materials and functional fillers are summarized. Thirdly, the influences of surface modification with PDA on the safety, thermal stability, mechanical properties, and thermal conductivity of explosives are mainly described. Then, the unique advantages of PDA in the structural design and performance control of energetic materials and the existing problems are pointed out. At last, four key research directions are stated: further exploration of the mechanism of interfacial interaction between PDA and energetic materials or binders, design of regular and controllable interface structure, introduction of functional polymers, as well as expansion of surface functional materials for energetic materials.

Key words: energetic materials; polydopamine(PDA); bioinspired interface

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019279

(责编:高毅)