

文章编号: 1006-9941(2014)04-0482-05

高氯酸铵疏水表面的制备及表征

吴昊, 李兆乾, 裴重华

(西南科技大学非金属复合与功能材料国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

摘要: 为降低高氯酸铵(AP)的吸湿性,采用聚苯乙烯(PS)和十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷(氟硅烷,FAS: $C_{14}F_{12}H_{20}SiO_3$)对其表面包覆。将高氯酸铵(AP)和聚苯乙烯(PS)复合,再用FAS处理得到AP/PS/FAS粒子和复合薄膜。通过吸湿率和接触角测试研究了其吸湿性。用扫描电镜-能谱(SEM-EDS)分析研究其微观形貌结构。结果表明,AP/PS/FAS复合薄膜的吸湿率最小,且基本不吸水。未处理AP的接触角为 0° ,AP/PS/FAS复合薄膜与水的接触角为 $(113 \pm 2)^\circ$ 。AP/PS/FAS复合薄膜表面具有类似荷叶表面的微观形貌结构,其表面含有氟硅烷分子,有利于AP疏水表面的形成。

关键词: 物理化学; 高氯酸铵; 吸湿性; 表面改性; 疏水性; 聚苯乙烯; 氟硅烷

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.011

1 引言

高氯酸铵(AP)是一种吸湿性很强的无机盐晶体,常作为氧化剂应用于推进剂中。由于AP在生产、储存、推进剂浇铸等过程中有较强的吸湿性,极易影响其使用性能^[1-2],因此亟需对AP进行表面改性以降低AP的吸湿性。目前,关于AP的表面改性通常是用无机或有机物对AP进行表面包覆^[3-11]以降低其吸湿率,而AP疏水表面的制备研究尚未见报道。疏水表面的研究以超疏水表面的微/纳二级结构为理论模型^[12],出现了许多关于疏水表面的制备方法,如等离子体处理法^[13-14]、刻蚀法^[15]、溶胶-凝胶法^[16-17]、异相成核法^[18-19]、气相沉积法^[20-21]、模板法^[22]、自组合法^[23-24]、溶剂-非溶剂法^[25]、直接成膜法^[26]等。以上文献关于疏水表面的制备仅局限于难溶于水的亲水性或者疏水性的固体材料,而对水溶性盐类粉体物质的疏水表面的制备研究较少。因此,本研究采用仿生超疏水表面结构的设计理念,将水溶性的AP混合于聚苯乙烯(PS)的溶液中,再用滴涂法制备出AP/PS薄

膜,最后用低表面能的氟硅烷(FAS)处理制得疏水的AP/PS/FAS复合薄膜,并通过接触角研究了其疏水性。

2 实验

2.1 试剂与仪器

试剂: 高氯酸铵,自制,平均粒径约 $5 \mu\text{m}$; 聚苯乙烯,分析纯,成都市松宇化工有限公司; 十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷,分析纯,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司; 四氢呋喃,无水乙醇,三氯甲烷,正己烷均为分析纯,成都科龙化工试剂厂。

仪器: MS 2000 激光粒度分析仪,英国马尔文仪器有限公司; HWS-150 型恒温恒湿培养箱,北京中兴伟业仪器有限公司; DSA30 型接触角测试仪,德国克吕士公司制造; 扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS),德国蔡司公司。

2.2 AP/PS/FAS粒子的制备

取 0.10 g PS小球溶解在 4.0 mL 三氯甲烷溶液中,搅拌溶解后加入 2.00 g AP,磁力搅拌 30 min 使AP在溶液中充分均匀分散,缓慢滴加 5.0 mL 正己烷(AP的非溶剂),然后过滤干燥,得到AP/PS粉体粒子,再加入 4.0 mL 的 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟硅烷的乙醇溶液,在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h ,制备出AP/PS/FAS粉体粒子。

2.3 AP/PS/FAS复合薄膜的制备

取 0.10 g PS小球溶解在 4.0 mL 四氢呋喃(THF)溶剂中,待溶解后加入 2.00 g AP,磁力搅拌 30 min 使AP在溶液中充分均匀分散;用滴管吸取

收稿日期: 2013-09-23; 修回日期: 2013-11-10

基金项目: 四川省非金属复合与功能材料国家重点实验室开放基金资助课题(11ZXFK26)

作者简介: 吴昊(1987-),男,硕士研究生,主要从事高氯酸铵防吸湿的研究。e-mail: wuhao_0614@126.com

通信联系人: 裴重华(1968-),男,教授,主要从事仿生结构与纳米复合材料的制备研究。e-mail: peichonghua@swust.edu.cn

1.0 mL AP 的 PS 溶液滴在洁净的载玻片上(25.4 mm(L)×76.2 mm(W)×1.0 mm(H)),并用另一块洁净的载玻片盖在 AP 与 PS 的混合物上朝一个方向滑过,使混合物在载玻片表面均匀成膜,室温放置 24 h,使 THF 溶剂挥发完全,得到覆盖于载玻片表面的 AP/PS 薄膜;再将 AP/PS 薄膜浸泡在 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟硅烷的乙醇溶液中,12 h 后取出并在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h,即得到 AP/PS/FAS 复合薄膜。

2.4 表征方法

采用 MS 2000 激光粒度分析仪测定 AP 的粒径;采用 HWS-150 型恒温恒湿培养箱测定样品的吸湿率,设定条件:常压,相对湿度(RH)90%,温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$;采用 DSA30 型接触角测试仪测定样品与水的接触角;采用扫描电子显微镜对样品表面进行形貌分析,用 X 射线能谱仪测定其表面元素种类。

3 结果与讨论

3.1 AP 粒度分析

图 1 是采用激光粒度分析得到的 AP 粒度分布曲线图。由图 1 可见,AP 的粒径分布范围为 $0.85 \sim 5.3 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{0.5}$ 为 $5.0 \text{ }\mu\text{m}$,即 AP 的平均粒度为 $5.0 \text{ }\mu\text{m}$,表明粒度分布范围较窄,粒径较为均一。尺寸小、粒径分布均匀的 AP 有利于其疏水薄膜制备。

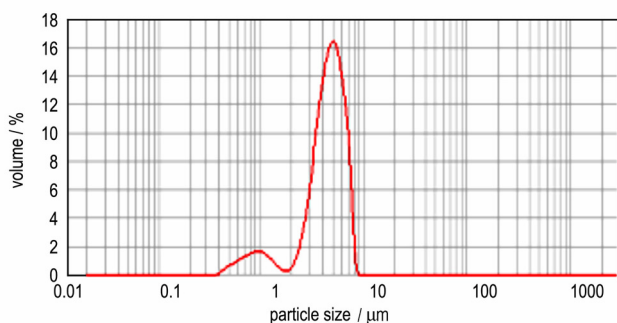


图 1 AP 的粒度分析曲线(分散剂:乙醇)

Fig.1 Particle size distribution of AP with agent of ethanol

3.2 吸湿性分析

AP、AP/PS 粉体粒子、AP/PS/FAS 粉体粒子和 AP/PS/FAS 复合薄膜的吸湿率变化曲线如图 2 所示。从图 2 可知,AP、AP/PS 粉体粒子和 AP/PS/FAS 粉体粒子吸湿率随着时间的增加而增加,吸湿 48 h 后,吸湿率分别为 0.57% 、 0.50% 和 0.34% ,说明 AP/PS/FAS 粉体粒子的吸湿率小于 AP 和 AP/PS 粉体粒子。而 AP/PS/FAS 复合薄膜随着时间的增加其吸湿率基

本不变,且吸湿率大小接近于 0,说明 AP/PS/FAS 复合薄膜的吸湿性非常小,基本不吸水。

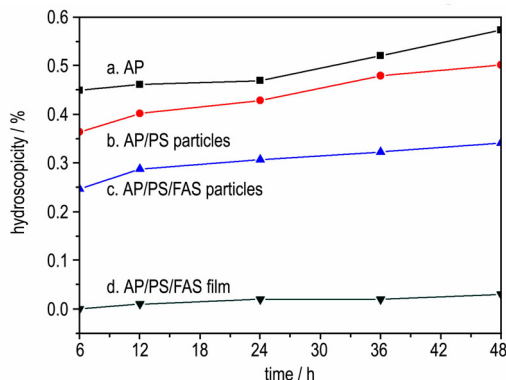


图 2 AP 复合物的吸湿率

Fig.2 Moisture absorption rate of AP sample

3.3 接触角分析

图 3 为 AP 处理前后与水的接触角(WCA)。从图 3a 可见,AP 处理前与水的接触角为 0° ,也可能是因为 AP 易溶解于水,在其压片成型后其表面水能够很快溶解渗透 AP 的缘故。图 3b 是 AP/PS/FAS 粉体粒子压片后的接触角,为 $(9 \pm 1)^\circ$ 。由于 AP/PS/FAS 粉体粒子经过压片包覆结构可能被破坏,而且粒子间可能存在微小孔隙,水分子会渗透其中,所以导致其接触角较小。

图 3c 是 AP/PS 薄膜表面与水的接触角,为 $(96 \pm 3)^\circ$ 。AP 与 PS 复合制备出了接触角 $>90^\circ$ 的疏水表面,主要是由于 AP 与疏水性的 PS 结合使其表面具有疏水性。图 3d 是 AP/PS/FAS 复合薄膜的接触角,为 $(113 \pm 2)^\circ$,明显大于 AP/PS 薄膜的接触角。这是因为在粗糙材料表面上修饰低表面能的氟硅烷,其表面组装了一层长链含氟烷基,而含氟烷基的表面张力小,水不容易在其表面润湿,这就会增强 AP/PS 复合物表面的疏水性。

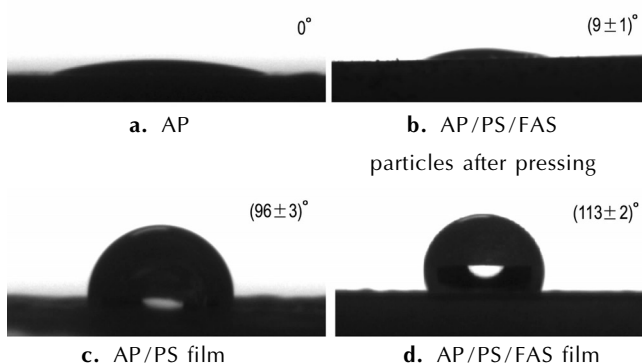


图 3 不同样品水的接触角

Fig.3 The water contact angle (WCA) of different AP samples

3.4 扫描电子显微镜及能谱分析

实验所制备的 AP、AP 压片及 AP/PS/FAS 复合薄膜的微观表面形貌如图 4a ~ 图 4c 所示。从图 4a 可见, AP 颗粒均匀, 粒径与图 1 中的粒度分布相符。从图 4b 可知, 压片 AP 表面由微米级的颗粒紧密排列在一起, 而且单个 AP 粒子的表面有许多微小的孔洞, 这些孔洞结构为水分子的进入提供了通道; 其次, AP 的表面自由能较高, 水滴在 AP 表面能迅速铺展开, 因此使得 AP 具有超亲水性, 所以其接

触角也非常小。从图 4c 可知, AP/PS/FAS 复合薄膜有一些微米级的突起, 这些突起即是微米级的表面包覆有 PS 和 FAS 的 AP 颗粒。这些突起类似于荷叶微观表面的微米级乳突结构^[12], 有利于疏水表面的形成。图 4d 是图 4c 的局部放大图, 从图 4d 可看出, AP 是通过 PS 连结在一起的, 且 AP 的表面覆盖了 PS, 表面也无微小孔洞结构, 由于 AP/PS 复合之后形成了微观粗糙结构, 在 AP/PS 薄膜表面修饰低表面能的氟硅烷, 这能增加其表面的疏水性(图 3d)。

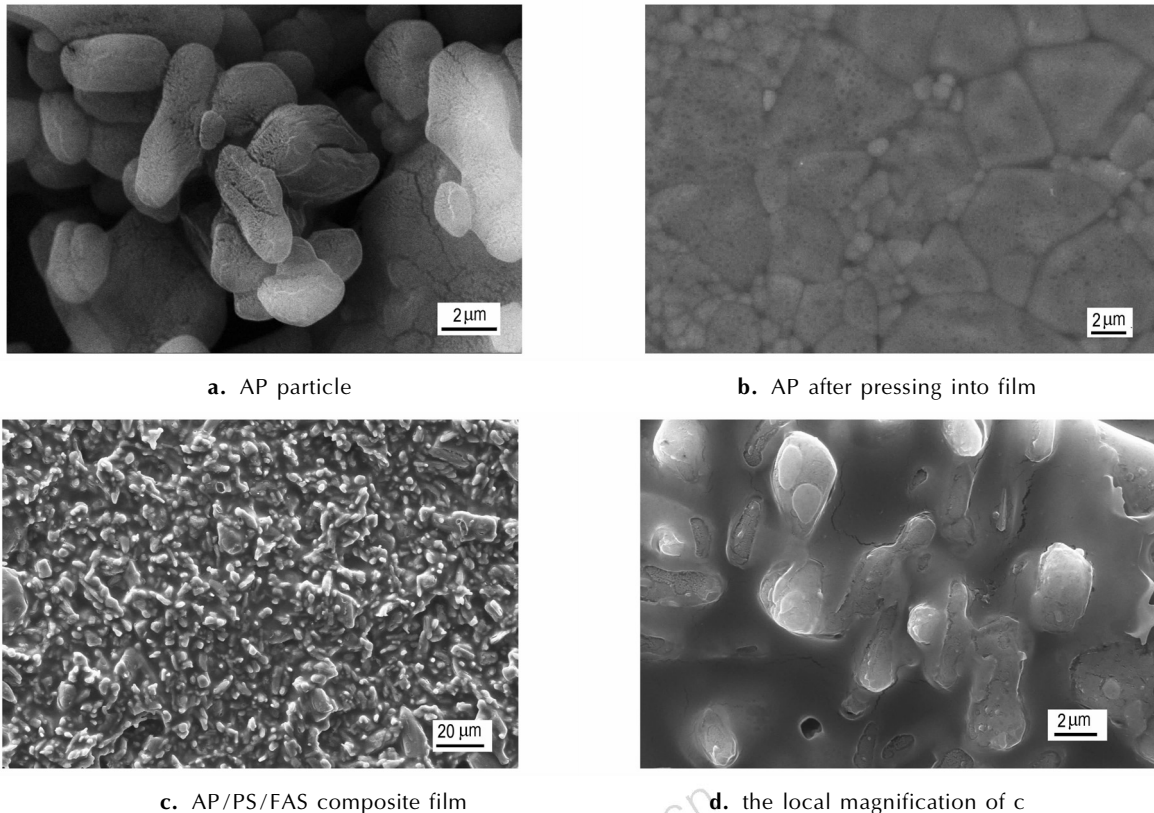


图 4 AP、AP 压片与 AP/PS/FAS 复合薄膜的电子显微照片

Fig. 4 SEM images of pure AP, AP after pressing into film, AP/PS/FAS composite film

AP/PS/FAS 复合薄膜的 EDS 谱图如图 5 所示。由图 5 可知, AP/PS/FAS 复合薄膜表面含有 C、O、F、Si 元素, 且质量分数分别为: 89.87%, 4.68%, 2.99%, 2.46%。由于 PS 和 FAS 分子及基底导电胶上中都含有 C 元素, 所以 C 元素含量比较高。F 和 Si 元素的存在说明 AP/PS 复合膜表面包覆了氟硅烷。

3.5 高氯酸铵疏水表面改性机理分析

AP 疏水表面的制备采用仿生超疏水表面结构的设计理念, 而超疏水表面的制备一般通过两类技术路线: 一类是在低表面能的疏水材料表面上构建微米/纳米级粗糙结构; 另外一类是用低表面能物质在微米/纳米级粗糙结构上进行修饰处理。由于 PS 是疏水

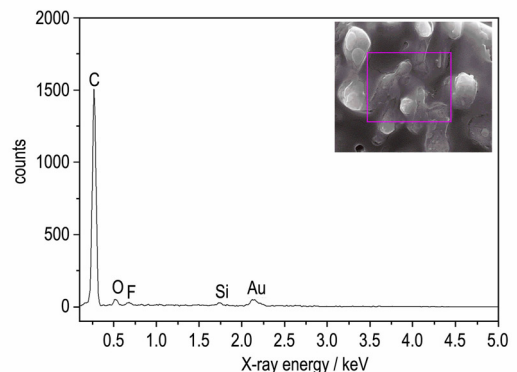


图 5 AP/PS/FAS 复合薄膜的 EDS 谱图

Fig. 5 EDS spectrum of AP/PS/FAS composite film

性较强的高分子有机物,不仅可以作为推进剂中的粘结剂,而且通过与 AP 复合后能形成疏水的 AP/PS 薄膜粗糙表面;再用低表面能的氟硅烷处理 AP/PS 薄膜粗糙表面后,在其表面组装了一层长链含氟烷基,使其表面张力减小,这两个条件有利于 AP 疏水表面的形成,所以 AP/PS/FAS 复合薄膜表疏水性增强。

4 结 论

(1) 将水溶性的 AP 混合于聚苯乙烯(PS)的溶液中,用滴涂法制备出 AP/PS 薄膜,最后用低表面能的氟硅烷(FAS)处理制得疏水的 AP/PS/FAS 复合薄膜,处理后的 AP 疏水性增强,吸湿率大幅减小,且基本不吸水。AP/PS 薄膜的接触角为 $(96 \pm 3)^\circ$, AP/PS/FAS 复合薄膜接触角增大至 $(113 \pm 2)^\circ$,疏水性更强。AP/PS/FAS 粉体粒子的吸湿率小于 AP/PS 粉体粒子和 AP。而且 AP/PS/FAS 复合薄膜的接触角大于 AP/PS/FAS 粉体粒子压片后的接触角。

(2) AP 的疏水表面的制备在推进剂中的防吸湿研究具有参考作用,也对水溶性盐类物质的疏水性转变提供了新的研究方法。

参考文献:

- [1] 王伟. 固体推进剂用氧化剂防吸湿,防结块技术研究[D]. 南京:南京理工大学,2008.
WANG Wei. A research on solid propellant with oxidant moisture proof anti-caking technology[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology,2008.
- [2] 王玉峰,洪亮,李高春. 固体推进剂受潮对其力学性能的影响[J]. 海军航空工程学院学报,2008,23(5):524-526.
WANG Yu-feng, HONG Liang, LI Gao-chun. Experiment research on effect of wetting on the solid propellants' mechanical properties[J]. *Journal of Naval Aeronautical and Astronautical University*, 2008, 23(5): 524-526.
- [3] 沙恒,李凤生. 超细高氯酸铵表面改性及对高燃速推进剂性能的影响[J]. 含能材料,1995,3(2):26-30.
SHA Heng, LI Feng-sheng. Surface modification of ultra-fine AP and its influence on the high burning rate propellant[J]. *Chinese Journal Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(2): 26-30.
- [4] 邓国栋,刘宏英. 超细高氯酸铵的防聚结技术[J]. 火炸药学报,2009,32(1):9-12.
DENG Guo-dong, LIU Hong-ying. Anti-aggregation technology of the superfine powder of AP[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 9-12.
- [5] 裴浩. 超细高氯酸铵表面包覆及其性能研究[D]. 南京理工大学,2013.
PEI Hao. Surface Coating of ultra-fine ammonium perchlorate and its performance study[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [6] 吴俊,耿兴国,张瑶,等. 超细高氯酸铵团聚状态表征的毛细渗透速度技术研究[J]. 固体火箭技术,2010,33(6):703-707.
WU Jun, GENG Xing-guo, ZHANG Yao, et al. Novel technique of capillary penetration on characterizing agglomerative state of ultra-fine AP[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(6): 703-707.
- [7] 曾建红,李军峰. 高氯酸铵晶体结块影响因素初探[J]. 化学推进剂与高分子材料,2009,7(5):54-56.
ZENG Jian-hong, LI Jun-feng, YAO Qi-chun. Exploration of Anti-static Anti-caking Agents for Ammonium Perchlorate [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(4): 85-88.
- [8] 欧修龙,耿兴国,贾小锋,等. 超细 AP 团聚表征研究[J]. 固体火箭技术,2009,31(6):617-620.
OU Xiu-long, GENG Xing-guo, JIA Xiao-feng, et al. Agglomeration characterization of ultrafine AP[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 31(6): 617-620.
- [9] 刘克健. 防结块超细高氯酸铵的制备及其应用研究[D]. 南京:南京理工大学,2009.
LIU Ke-jian. Preparation of ultra-fine and anti-caking ammonium perchlorate and its application research[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [10] 王保国,张景林,陈亚芳,等. 含超细高氯酸铵核-壳型复合材料的制备[J]. 火炸药学报,2006,29(3):54-56.
WANG Bao-guo, CHEN Ya-fang, ZHANG Jing-lin, et al. Preparation of core-shell composite materials containing ultra-fine AP [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*. 2006, 29(3): 54-56.
- [11] 王晗,樊学忠,周文静,等. AP/Al/CMDB 推进剂表面和界面性能研究[J]. 含能材料,2010,18(6):685-688.
WANG Han, FAN Xue-zhong, ZHOU Wen-jing, et al. Surface and interface properties of composite modified double-base propellant containing ammonia perchlorate and aluminum[J]. *Chinese Journal Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 685-688.
- [12] Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces; from natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [13] Matsumoto Y, Ishida M. The property of plasma-polymerized fluorocarbon film in relation to CH_4/C_4F_8 ratio and substrate temperature[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2000, 83(1): 179-185.
- [14] Chen W, Fadeev A Y, Hsieh M C, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces; some comments and examples [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 1999, 15(10): 3395-3399.
- [15] Öner D, McCarthy T J. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2000, 16(20): 7777-7782.
- [16] Venkateswara Rao A, Bhagat S D, Hirashima H, et al. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 300(1): 279-285.
- [17] Venkateswara Rao A, Kulkarni M M, Amalnerkar D, et al. Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 330(1): 187-195.
- [18] Onda T, Shibuichi S, Satoh N, et al. Super-water-repellent fractal surfaces [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 1996, 12(9): 2125-2127.

- [19] Shibuichi S, Onda T, Satoh N, et al. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(50): 19512–19517.
- [20] Lau K K, Bico J, Teo K B, et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(12): 1701–1705.
- [21] Li S, Li H, Wang X, et al. Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(36): 9274–9276.
- [22] Feng L, Jiang L. Preparation and investigation of super-hydrophobic nanoscale interfacial materials[J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 2005, 22(1): 106–109.
- [23] Genzer J, Efimenko K. Creating long-lived superhydrophobic polymer surfaces through mechanically assembled monolayers[J]. *Science*, 2000, 290(5499): 2130–2133.
- [24] Jisr R M, Rmaile H H, Schlenoff J B. Hydrophobic and ultrahydrophobic multilayer thin films from perfluorinated polyelectrolytes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(5): 782–785.
- [25] Erbil H Y, Demirel A L, Avc Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface[J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1377–1380.
- [26] Vogelaar L, Lammertink R G, Wessling M. Superhydrophobic surfaces having two-fold adjustable roughness prepared in a single step[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2006, 22(7): 3125–3130.
- [27] Tuteja A, Choi W, Ma M, et al. Designing superoleophobic surfaces[J]. *Science*, 2007, 318(5856): 1618–1622.

Preparation and Characterization of Hydrophobic Surface of Ammonium Perchlorate

WU Hao, LI Zhao-qian, PEI Chong-hua

(State Key Laboratory Cultivation Base and Nonmetal Composites and Functional Materials, School of Materials Science & Engineering, Southwest University of Science & Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: To reduce the hygroscopicity of ammonium perchlorate (AP), the surface of AP was coated by polystyrene (PS) and fluorosilane (FAS: $C_{14}F_{12}H_{20}SiO_3$). AP/PS/FAS composite particles and AP/PS/FAS composite film were prepared via composite of AP and PS and processing of FAS. Their hygroscopicities were studied by moisture absorption rate and water contact angle test, and their micromorphology structures were investigated by scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS) analysis. Results show that the moisture absorption rate of AP/PS/FAS film is the lowest, and it almost does not absorb moisture. The contact angle of untreated AP and AP/PS/FAS film with water are 0° and $(113 \pm 2)^\circ$, respectively. The surface of AP/PS/FAS film is similar to the micromorphology structure of lotus leaf surface, and FAS molecules exist in the surface of AP/PS/FAS film, it is advantageous to form hydrophobic surface.

Key words: physical chemistry; ammonium perchlorate; hygroscopicity; surface modification; hydrophobicity; polystyrene; fluorosilane

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.011