

文章编号: 1006-9941(2000)02-0083-03

## 氟聚合物溶液对 TATB 的润湿效果研究

聂福德, 孙杰, 张凌

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 用 TY-82 接触角测定仪, 测试了几种氟聚合物溶液与三氨基三硝基苯(TATB)药片的接触角。结果表明: 偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物  $F_{2602}$ 、 $F_{2603}$  溶液对 TATB 接触角较小; 偏二氟乙烯与三氟氯乙烯的共聚物  $F_{2314}$  溶液浓度为 8% 时, 由于批次不同, 润湿效果不同; 随着浓度的降低, 接触角变小; 乙酸丁酯作溶剂时,  $F_{2314}$  溶液对 TATB 表面具有较好的润湿作用。

**关键词:** 氟聚合物; 三氨基三硝基苯(TATB); 接触角; 润湿

**中图分类号:** TQ560; O647.11

**文献标识码:** A

### 1 引言

以 TATB 为基的高聚物粘结炸药(PBX)多采用氟聚合物作粘结剂。氟原子具有很高的电负性, 电子结合能达到 699.5 eV, 易对 TATB 中显碱性的氨基进攻, 生成  $-N-H \cdots F$  键。从而增强粘结剂与 TATB 间的界面作用<sup>[1]</sup>。但在炸药造型粉制造过程中, 由于不同氟聚合物粘结性质不同, 或造粒时所使用的溶剂不同, 浓度不同, 都可能影响氟聚合物溶液对 TATB 的浸润性, 影响氟聚合物对 TATB 颗粒的粘结和包覆效果, 进而影响到 PBX 的性能。

在本研究中, 我们通过测接触角来研究氟聚合物溶液对 TATB 的润湿作用, 这种方法简便易行, 数据可信<sup>[2]</sup>, 可为粘结剂、溶剂及浓度的选择提供依据。

### 2 理论依据

TATB 属低能表面固体, 难于粘接, 它与氟聚合物的粘结作用是以界面区内的离子、原子或分子间作用力为基础, 主要包括由主价键力形成的化学吸附和次价键力形成的物理吸附, 其力场作用范围不超过 1 mm, 产生最强吸附力的范围为 0.3 ~ 0.5 mm<sup>[3]</sup>。因此, 从微观力场形成粘附力的条件出发, 要求粘结剂分子必须对炸药具有良好的润湿作用, 使炸药与粘结剂

分子尽可能接近。

粘结剂液体与炸药表面接触时, 其体系自由能的变化为:

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (1)$$

式中:  $\gamma_{SL}$  和  $\gamma_{SV}$  分别是单位面积固-液、固-气的界面自由能, N/cm。要想使粘结剂液体浸润固体表面, 必须满足一定的热力学条件, 即:  $\Delta G \leq 0$ <sup>[4]</sup>。当粘结剂液体在固体表面处于平衡状态时, 在气、液、固三相接触的交界点 O 处, 形成一接触角  $\theta$ , 如图 1 所示, 其三个界面张力满足 Young 方程(式 2), 其中  $\gamma_{LV}$  为单位面积液-气界面自由能(N/cm)。

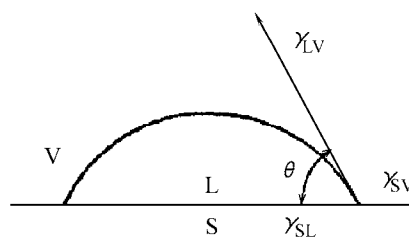


图 1 液滴在固体表面上的接触角

Fig. 1 Contact angle of liquid on the solid surface

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)则得:

$$\Delta G = -\gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (3)$$

当  $\theta < 90^\circ$  时,  $\Delta G < 0$ , 浸润过程可自发进行,  $\theta$  越接近于  $0^\circ$ , 表示浸润越好;  $\theta > 90^\circ$ ,  $\Delta G > 0$ , 难润湿, 甚至完全不浸润。

收稿日期: 1999-12-07; 修回日期: 2000-03-27

基金项目: 中国工程物理研究院基金资助项目(980334)

作者简介: 聂福德(1969-), 男, 硕士, 从事含能材料配方及性能研究, 发表论文数篇。

### 3 实验

#### 3.1 实验准备

将 TATB 压制成  $>20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  药片,使其相对密度大于 98%,注意保持药片表面平整、干净。

将氟聚合物溶于不同的溶剂配制成不同浓度的溶液。所用的溶剂有:乙酸乙酯(EA)、乙酸丁酯(BA)、四氢呋喃(THF)、溶剂 A(体积比 1/1 的 EA/BA)、溶剂 B(体积比 1/1 的 EA/THF)、溶剂 C(体积比 1/1 的 THF/BA)、溶剂 D(体积比 1/1.5/1 的 EA/BA/THF)。

#### 3.2 接触角的测定

用 TY-82 接触角测定仪测出不同溶液与 TATB 表面的接触角,每种溶液重复测 3 次。

### 4 结果与讨论

将不同批次的  $F_{2314}$  (偏二氯乙烯与三氟氯乙烯的 1/4 共聚物)溶于溶剂 D 及乙酸丁酯中,配成不同浓度的溶液,测其在 TATB 表面上的接触角,结果见表 1。

表 1 不同批次的  $F_{2314}$  在不同浓度下的接触角

Table 1 Contact angles of different batch of

$F_{2314}$ solution		批 次		
溶剂	浓度/%	93-13	93-10	93-19
溶剂 D	8	68	55	28
溶剂 D	4	15	16	17
乙酸丁酯	8	25	25	22
乙酸丁酯	4	11	12	8

由表 1 可看出:(1)在溶剂 D 中,不同批次的  $F_{2314}$  在浓度 8% 时与 TATB 表面的接触角差别较大,当其浓度从 8% 降为 4% 时,与 TATB 的接触角显著变小,不同批次间的差别也减小。这是由于聚合物在溶液中的分散性与其分子量分布有关,不同批次的  $F_{2314}$  平均分子量差别较大,93-10 和 93-13 批的平均分子量是 93-19 的两倍(见表 2),浓度为 8% 时,高分子量的  $F_{2314}$  大分子在 D 溶液中处于蜷曲状,彼此相互缠结,分子链不能充分伸展,分散不均匀、溶液粘度大,因此对 TATB 的润湿性较差。随着溶液浓度由 8% 下降至 4%,长链分子的伸展性大为改善,蜷曲交缠结构减少,有利于分子相互滑移,因此溶液粘度降低,接触角变小,溶液对 TATB 润湿性提高。(2)以乙酸丁酯作溶剂时,接触角变小,不同批次间的差别也较小,这可能

是因为乙酸丁酯是  $F_{2314}$  的优良溶剂,不同批次的  $F_{2314}$  尽管分子量差别较大,但在乙酸丁酯中均能较充分溶解,长链大分子比在溶剂 D 中能较好地伸展和均匀分散之故。当浓度从 8% 降为 4% 时,接触角变化与在溶剂 D 中具有相似规律,表明无论何种溶剂,当溶液浓度降低时,对 TATB 的接触角都变小,对 TATB 有较好的润湿性。

表 2  $F_{2314}$  的数均分子量和重均分子量

Table 2 Number and weight average molecular weight of  $F_{2314}$

批 次	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$
93-13	234458	482756
93-10	248373	549805
93-19	70978	251420

为了比较  $F_{2314}$  在不同溶剂中对 TATB 的润湿效果,将 93-19 批的  $F_{2314}$  溶于不同的溶剂中,配制成不同浓度的溶液,测其在 TATB 上的接触角,结果见表 3。

表 3 不同溶剂的  $F_{2314}$  溶液在 TATB 表面上的接触角

Table 3 Contact angles of  $F_{2314}$  solution in

different solvent (°)

溶剂	浓度/%	
	8	4
乙酸乙酯	75	37
乙酸丁酯	22	8
四氢呋喃	94	43
溶剂 A	25	16
溶剂 B	58	22
溶剂 C	25	11
溶剂 D	28	17

由表 3 可看出,当使用乙酸丁酯作溶剂时,无论是高浓度还是低浓度,  $F_{2314}$  溶液在 TATB 表面上的接触角都较小,说明  $F_{2314}$  的乙酸丁酯溶液能较好地润湿 TATB。在几种混合溶剂中,不含乙酸丁酯的溶剂 B 在浓度为 8% 时,在 TATB 表面上的接触角较大,但比单独的四氢呋喃或乙酸乙酯要好,表明二者的混合溶剂对 TATB 具有较好的润湿性。当混合溶剂中含有乙酸丁酯时(如 A、C、D),  $F_{2314}$  溶液在 TATB 表面的接触角变小,说明使用乙酸丁酯作溶剂可改善  $F_{2314}$  溶液对 TATB 的润湿性。同时发现若降低  $F_{2314}$  溶液的浓度,接触角都变小,有利于改善其润湿性,因此在高聚物粘结炸药造粒过程中,选用合适的溶剂和浓度能提高炸

药与粘结剂的粘结作用。

我们还将几种不同种类氟聚合物的溶液, 包括  $F_{2602}$ 、 $F_{2603}$  (偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物, 二者粘度不同)、 $F_{2313}$  (偏二氟乙烯与三氟氯乙烯的 1/3 共聚物)、 $F_{2463}$  (偏二氟乙烯、四氟乙烯与全氟丙烯的共聚物) 和  $F_{2314}$  溶液在 TATB 表面的接触角进行了对比, 其中溶剂为乙酸丁酯, 浓度分别为 8% 和 4%。结果见表 4。

表 4 不同氟聚合物的乙酸丁酯溶液的接触角

Table 4 Contact angles of different fluoropolymer solution (°)

氟聚合物	浓度/%	
	8	4
$F_{2602}$	15	7
$F_{2603}$	18	10
$F_{2463}$	35	21
$F_{2313}$	21	8
$F_{2314}$	22	8

由表 4 可看出:  $F_{2602}$ 、 $F_{2603}$  的乙酸丁酯溶液浓度为 8% 时比  $F_{2314}$ 、 $F_{2463}$  的接触角略小, 浓度为 4% 时接触角与  $F_{2314}$  相当,  $F_{2602}$  溶液的接触角略小于  $F_{2603}$ , 这是由于  $F_{2602}$  比  $F_{2603}$  的粘度略小之故。此外, 具有相同结构单元但摩尔比不同的  $F_{2313}$  和  $F_{2314}$  溶液在 TATB 表面的接触角相当。而  $F_{2463}$  溶液的接触角较大, 说明该聚合物对 TATB 的润湿效果较差。综上所述, 选用结构适宜、

分子量适中的氟聚合物, 用乙酸丁酯作溶剂, 并配制较低浓度溶液 (4% 左右), 对 TATB 的润湿效果较好,

## 5 结 论

- (1) 浓度较低的氟聚合物溶液对 TATB 润湿效果较好。
- (2) 用乙酸丁酯作溶剂的氟聚合物溶液, 对 TATB 润湿效果最好, 用四氢呋喃作溶剂时最差。
- (3) 不同的氟聚合物溶液对 TATB 润湿效果不同,  $F_{2463}$  溶液的润湿性最差,  $F_{2602}$  和  $F_{2603}$  溶液对 TATB 的润湿性比  $F_{2314}$  溶液略好。

致谢: 本研究得到了姚庭义、姜继勇、夏红、王献忠、古忠云等的帮助, 特此致谢。

### 参考文献:

- [1] NIE Fu-de, SUN Jie, ZHOU Yu-qi, et al. Surface characterizations of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene and its moulding powders [C]. Proceedings of the 3rd International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Chengdu China, 1999.
- [2] 陈明华, 黄艳, 沈健. 接触角法研究聚合物表面的酸碱性[J]. 南京大学学报, 1992, 28(1): 174-178.
- [3] 陈根座. 胶粘应用手册 - 胶粘剂设计与应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 1994.
- [4] 顾惕人, 朱口瑶, 李外郎, 等. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

## Study of Soaking Effect of Fluoropolymer Solution to TATB

NIE Fu-de, SUN Jie, ZHANG Ling

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The contact angles of several batches of  $F_{2314}$  solution and other fluoropolymer solution to 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) pellet were measured by TY-82 contact angle instrument. The results show that the contact angles on TATB are small to the solution of the copolymer of difluoroethylene and hexafluoropropene  $F_{2602}$ ,  $F_{2603}$ . To the copolymer of difluoroethylene and trifluorochloroethylene  $F_{2314}$ , the contact angles vary with the change of the batch when the solution content is 8%, at the same time the contact angles will decrease when the solution content is lowered.  $F_{2314}$  solution has good soaking effect on TATB when butyl acetate is used as solvent.

**Key words:** fluoropolymer; 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB); contact angle; soaking effect