

文章编号: 1006-9941(2014)05-0664-05

F2314/AS 复合粘结剂与 TATB 界面作用的相关参数研究

林聪妹, 刘佳辉, 刘世俊, 黄忠, 李玉斌, 张娟, 潘丽萍, 张建虎

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为分析复合粘结剂的组成和配比对高聚物粘结炸药(PBX)界面作用的影响,基于不同理论模型,采用多个参数(参数 A 、 β 和有效体积分数 φ_e)评估了氟树脂 F2314/丙烯酸-苯乙烯共聚物(AS)复合材料与 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)的界面作用。结果表明,F2314/AS 复合粘结剂与 TATB 的界面作用与 F2314 和 AS 的相转变有关,随着温度升高呈现较大波动。TATB/F2314 和 TATB/AS 复合材料的界面作用参数 β 值分别为 0.969 和 0.840。20 °C 时炸药颗粒的有效体积分数 φ_e 和单个颗粒有效体积的相对值 B 随 F2314 含量增加而增加。随着 F2314 含量增加,PBX 中 TATB 炸药颗粒和粘结剂的界面作用增强。

关键词: 物理化学; 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB); 高聚物粘结炸药(PBX); 界面作用; 动态力学分析

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.016

1 引言

高聚物粘结炸药(polymer bonded explosive, PBX)是一种高填料含量的颗粒填充复合材料,炸药颗粒与粘结剂间的界面作用显著影响 PBX 的力学性能、起爆性能以及燃烧性能,因此受到许多学者的广泛关注^[1-2]。陈鹏万等^[3]结合实验对 HMX 基 PBX 的力学行为和细观力学现象进行了分析和讨论,认为 PBX 材料最主要的破坏机理是界面脱粘和粘结剂的成穴失效。宋华杰等^[4]用动态力学分析(DMA)技术评价 TATB/氟聚物复合材料界面,认为 PBX 药柱中界面作用与粘结剂在 TATB 颗粒间的分布状态有关,还与氟聚物的相态转变有关。国内外广泛使用复合粘结剂体系以获得具有良好力学性能和安全性能的 PBX 配方,但是目前 PBX 中炸药颗粒与粘结剂的界面作用研究主要针对单组分粘结剂体系,有关复合粘结剂对 PBX 界面作用影响研究的报道较少。因此需要对复合粘结剂体系与炸药颗粒间的界面作用进行深入研究。

为了研究复合粘结剂体系与炸药颗粒间的界面作用,本课题组采用 DMA 技术考察了氟树脂(F2314)/丙烯酸-苯乙烯共聚物(AS)复合粘结剂的组成和配比对其为粘结剂的 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)基 PBX 界面作用相关参数的影响,为高性能

混合炸药配方设计提供参考。

2 实验部分

2.1 原材料

TATB,平均粒径 14 μm ,比表面积 0.87 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,中国工程物理研究院化工材料研究所制备;F2314,氯含量为 26.3%,重均分子量为 $2.74 \times 10^5 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,多分散系数为 3.37,拉伸强度为 14 MPa,中昊晨光化工研究院生产;AS(丙烯酸-苯乙烯共聚物),重均分子量为 $1.63 \times 10^5 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,多分散系数为 1.86,拉伸强度为 65 MPa,上海高桥化工厂生产;乙酸乙酯、乙酸丁酯,分析纯,成都市联合化工试剂研究所提供。

2.2 样品制备

将 F2314、AS 以及密炼混合的 F2314/AS 复合粘结剂在微注塑机上注塑成型,制成 30 mm×10 mm×2 mm 的样条。四种试样(FA-1、FA-2、FA-3 和 FA-4)中 AS 的质量分数分别为 0%、10%、20% 和 100%。以上述四种试样为粘结剂,采用水悬浮法^[6]制备了 TATB 基 PBX(TATB 的体积分数为 95%),模压制成 30 mm×10 mm×2 mm 样条,分别命名为 PBX-1、PBX-2、PBX-3 和 PBX-4。

2.3 测试与表征

通过德国 Netzsch 公司的 DMA 242C 型动态力学分析仪测定动态力学温度谱,采用三点弯曲模式,测试频率为 1 Hz,试样尺寸为 30 mm×10 mm×2 mm,温度范围为 0~150 °C,升温速率为 1 °C·min⁻¹。

收稿日期: 2013-05-13; 修回日期: 2014-03-07

作者简介: 林聪妹(1985-),女,助理研究员,主要从事含能材料配方设计及性能研究。e-mail: lincmei2009@163.com

3 结果与讨论

3.1 粘结剂组成对 F2314/AS/TATB 动态力学行为的影响

四种粘结剂及四种 PBX 试样的损耗因子随温度变化结果如图 1 所示。从图 1a 可看出, F2314 和 AS 的玻璃化转变温度分别为 49.6 °C 和 115.6 °C。AS 分子链中含有刚性基团(苯环)和强极性基团(腈基), 链上可以内旋转的单键比例相对减少, 分子链的刚性增大, 同时分子间的相互作用增强, 因此, AS 的玻璃化转变温度(T_g)较高。复合粘结剂体系出现两个损耗峰, 低温峰对应于 F2314 的玻璃化转变, 而高温峰归属于 AS 的玻璃化转变。随着 F2314 含量增加, F2314 的损耗峰峰值逐渐增加, 而 AS 的损耗峰峰值逐渐降低。由图 1b 可知, 在 PBX-1 ~ PBX-3 中, 没有出现 AS 的玻璃化转变峰, 只是在 50 °C 附近出现 F2314 的玻璃化转变峰。F2314 和 AS 的拉伸强度分别为 14 MPa 和 65 MPa, 在 PBX-1 ~ PBX-3 中, 由于 AS 含量较少(0% ~ 20%), 力学强度较低, 在动态加载力的作用下, 于 120 °C 左右发生断裂, 所以没有出现 AS 的玻璃化转变峰。PBX-4 中只含有粘结剂 AS, 相应地在 125 °C

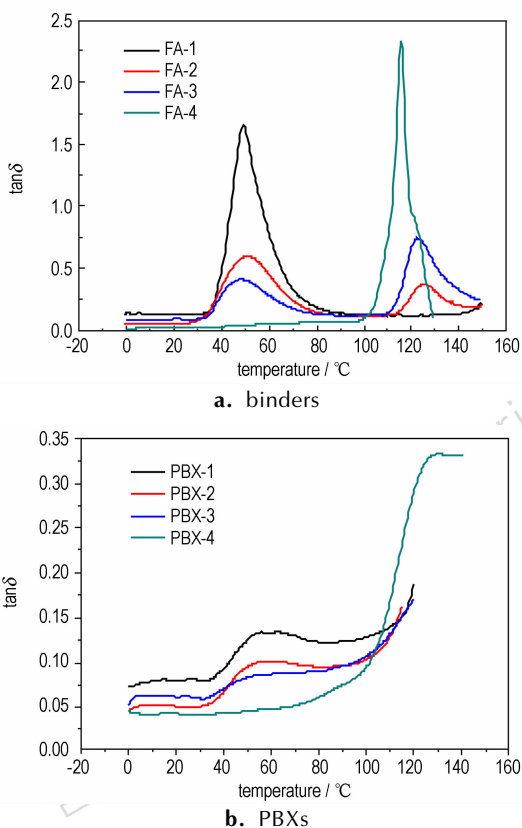


图 1 粘结剂和 PBX 的损耗因子 ($\tan\delta$) 与温度的关系

Fig. 1 Plots of loss factor ($\tan\delta$) versus temperature for binders and PBXs

附近出现 AS 的玻璃化转变峰。由于 AS 和 TATB 颗粒间的相互作用, 导致 AS 分子链段的运动受到很大限制, 运动较纯 AS 链段困难, 所以 PBX-4 中 AS 的玻璃化转变温度比纯 AS 提高。

3.2 评价 F2314/AS 复合粘结剂与 TATB 界面作用的 3 种参数

3.2.1 A 参数

基于填充型复合材料及其基体的动态力学行为, 许多学者提出了理论模型, 采用一些参数定量表征复合材料的界面作用强度。Chua 等^[7] 基于三相模型, 指出复合材料的损耗因子主要由三个方面贡献:

$$\tan\delta_c = \varphi_f \tan\delta_f + \varphi_i \tan\delta_i + \varphi_m \tan\delta_m \quad (1)$$

式中, $\tan\delta$ 为损耗因子, φ 表示体积分数, 下标 c、f、i、m 分别表示复合材料、填料、界面以及基体, 各相体积分数满足 $1 - \varphi_f = \varphi_i + \varphi_m$ 。相对于高分子这种黏弹性材料, 无机颗粒的力学损耗因子很低^[5], 因此, 假定炸药颗粒的不存在力学损耗(即 $\tan\delta_i \approx 0$)以及界面的体积分数很小(即 $\varphi_i \approx 0$), 那么:

$$\tan\delta_c \approx \varphi_f \tan\delta_f + \varphi_m \tan\delta_m \approx \varphi_f \tan\delta_f + (1 - \varphi_f) \tan\delta_m \quad (2)$$

对于所研究的 PBX 体系, 下标 c、f、i、m 分别表示 PBX、炸药颗粒、界面以及 F2314/AS 粘结剂。根据以上分析, 通过 PBX 的损耗因子 $\tan\delta_c$ 和复合粘结剂的损耗因子 $\tan\delta_m$ 可以计算得到界面损耗因子 $\tan\delta_i$, 如图 2 所示。从图 2a 中可以看出, 在低温 (<35 °C) 时, PBX-1 的力学损耗主要来源于界面损耗的贡献。这主要是因为 F2314 处于玻璃态, 受外力形变很小, 主要由键长和键角的变化引起, 形变速度很快, 几乎完全跟不上应力的变化, 所以损耗很小。在 35 ~ 80 °C 温度范围内, F2314 发生玻璃化转变, PBX-1 的力学损耗由界面损耗和 F2314 的力学损耗共同决定。温度高于 80 °C, F2314 完成玻璃化转变, 分子链段运动比较自由, 所以其损耗也很小, 此时界面损耗又起主导作用。图 2b 和图 2c 显示, PBX-2 和 PBX-3 的力学损耗与 F2314 和 AS 相态转变都有关系, 但 PBX 在 120 °C 左右发生断裂, 所以 AS 的玻璃化转变有关的界面损耗变化不明显。图 2d 表明, 当 AS 处于玻璃态时 PBX-4 的力学损耗主要贡献来自界面损耗; 在 AS 发生玻璃化转变的温度范围内(105 ~ 130 °C), PBX-4 的力学损耗由界面损耗和 AS 的力学损耗共同决定。

为了定量表征复合材料的界面作用强度, Kubat 等^[8] 在玻璃微珠填充聚乙烯复合体系中的界面能量损耗研究中引入 A 参数, 采用一种简单的方法评价界面区域对动态力学行为的影响。根据定义, $A =$

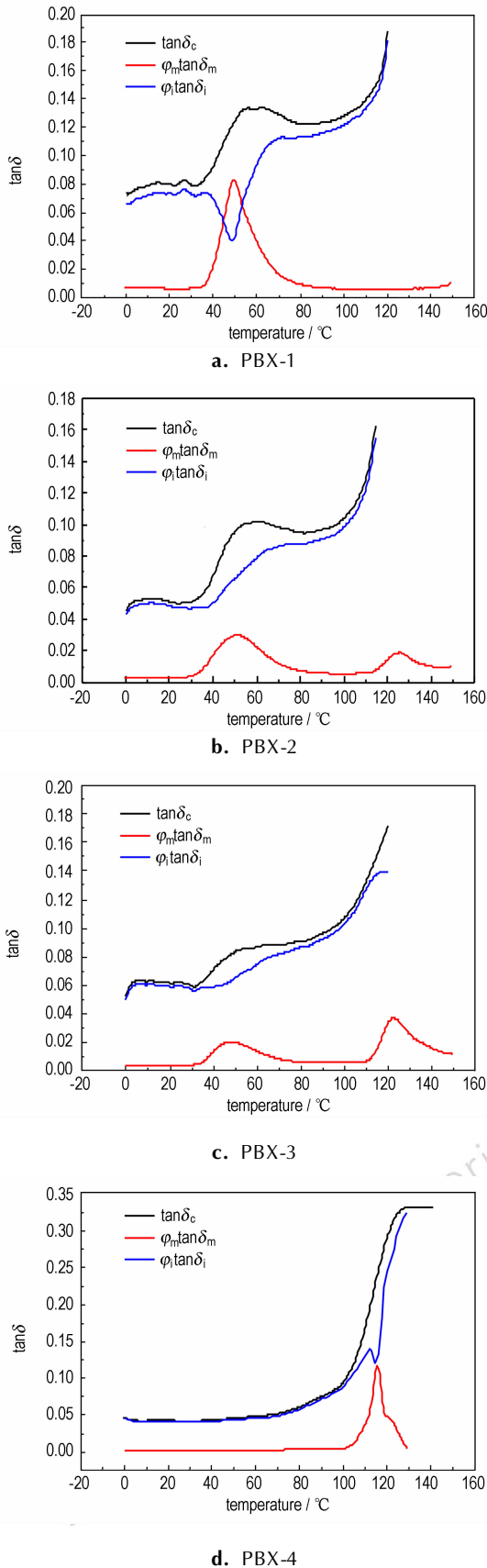


图2 PBX的损耗因子($\tan\delta$)与温度的关系
Fig.2 Plots of loss factor ($\tan\delta$) vs temperature for PBXs

$(\varphi_i \tan\delta_i) / (\varphi_m \tan\delta_m)$ 。如果基体和填料之间在界面处存在强的相互作用,那么与高聚物基体相比,填料表面邻近区域内大分子的活动性降低,导致 $\tan\delta_i$ 值降低,因此 A 值降低。即 A 值越小,界面处分子链运动受到的限制越大,表明界面作用越强。根据式(2)和 A 参数定义,可以得到

$$A = (\varphi_i \tan\delta_i) / (\tan\delta_c - \varphi_i \tan\delta_i) \quad (3)$$

将图2中相关数据代入式(3),可以得到 A 参数随温度变化曲线,如图3所示。由图3可见,PBX的 A 值随着温度升高而呈现出较大的波动。温度低于 80°C ,复合粘结剂体系中F2314含量越高, A 值越小,表明与TATB界面作用就越强,温度高于 80°C 时,各复合粘结剂体系与TATB界面作用差异变小。

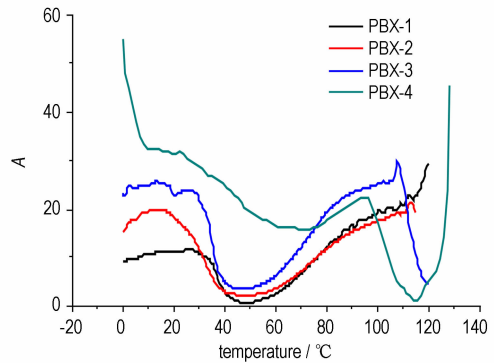


图3 不同温度下PBX的 A 参数曲线
Fig.3 Curves of parameter A for PBXs at different temperatures

由图3可以看出,温度低于 20°C 时,四个样品的 A 值基本保持不变。这主要是因为F2314和AS都处于玻璃态,分子链段运动被“冻结”,此时形变主要为分子链中键长和键角的变化,所以 A 值基本保持不变,也就是说此阶段界面相互作用恒定。随着温度升高,PBX-1、PBX-2和PBX-3的 A 值降低,在 50°C 左右, A 曲线达到最低值。这主要是因为F2314发生玻璃化转变,分子链段开始运动,而此时体系的粘度还很大,界面处链段运动时受到的摩擦阻力比较大,填料表面邻近的分子活动性降低,即界面作用增强。之后,随着温度进一步升高,由于界面粘结逐渐被破坏,界面作用降低,所以 A 值增大。同样,因为PBX-2、PBX-3和PBX-4中AS发生玻璃化转变,在 110°C 以上其 A 值开始降低。可见, A 值曲线和界面损耗因子 $\tan\delta_i$ 曲线都显示出界面作用与复合粘结剂中F2314和AS的相态密切相关。温度为 20°C 时, A 值大小顺序为PBX-1 < PBX-2 < PBX-3 < PBX-4。也就是说,F2314与TATB炸

药颗粒间界面作用比 AS 与 TATB 炸药颗粒间界面作用强。与 AS 相比, F2314 和 TATB 表面张力的极性分量更接近^[9], 根据粘结理论的极性规律, 当两相的极性相近时两相间可以获得最大的界面粘结强度, 粘结达到最佳状态, 所以 TATB/F2314 的界面作用比 TATB/AS 的界面作用强。

3.2.2 β 参数

复合材料的界面结合强度与其基体密切相关, β 参数是可以反映不同基体与炸药颗粒相互作用大小的一个指标。Ashida 等^[10] 指出复合材料动态力学内耗峰值 $(\tan\delta_{\max})_c$ 与基体动态力学内耗峰值 $(\tan\delta_{\max})_m$ 和界面结合强度之间存在如下关系:

$$(\tan\delta_{\max})_c / (\tan\delta_{\max})_m = 1 - \beta\varphi_f \quad (4)$$

β 值越大, 表明粒子与基体间的界面强度越高。表 1 列出了 PBX-1 和 PBX-4 复合材料的 β 值。从表 1 看出, TATB/F2314 复合材料 (PBX-1) 的 β 值比 TATB/AS 复合材料 (PBX-4) 大, 表明 TATB 炸药粒子与 F2314 粘结剂间的界面强度比 TATB 炸药粒子与 AS 粘结剂间的界面强度高。

表 1 PBX 的界面作用参数

Table 1 Interfacial interaction parameters for PBXs

sample	$(\tan\delta_{\max})_c$	$(\tan\delta_{\max})_m$	β
PBX-1	0.134	1.723	0.969
PBX-4	0.333	1.437	0.840

3.2.3 有效体积分数

Sumita 等^[11] 基于相对损耗模量 E''_c/E''_m , 提出一个评价界面作用强度理论模型。假定在填料的有效体积内能量不产生耗散, 根据相对损耗模量 E''_c/E''_m 计算有效体积分数。炸药颗粒的有效体积由高模量的炸药颗粒以及与界面相关的“固定”基体区域组成 (该区域对能量耗散不产生贡献)。有效体积分数 φ_e 可以通过下式计算:

$$E''_c/E''_m = 1 / (1 - \varphi_e) \quad (5)$$

若颗粒的体积在所有维度上都增大 Δr , 那么

$$E''_c/E''_m = 1 / (1 - \varphi_f B) \quad (6)$$

$$B = (1 + \Delta r/R_0)^3 \quad (7)$$

其中, R_0 为炸药颗粒半径, B 为单个颗粒有效体积相对值。将 DMA 试验获得的 20 °C 下四个样品的 E''_c 和 E''_m 数据代入式 (5) 和式 (6), 可以计算得到炸药颗粒的有效体积分数 φ_e 和单个颗粒有效体积相对值 B , 如图 4 所示。由图 4 可知, 随着 F2314 含量增加, φ_e 值

和 B 值增大。由于 PBX 中炸药颗粒的体积分数 φ_f 相同, 根据 $\varphi_e = \varphi_f B$, 那么与界面相关的“固定”基体区域 B 值增大。根据式 (7), B 值增大, Δr 增加, 也就是说单个炸药颗粒的有效体积相对值增加, 颗粒表面吸附的粘结剂分子链增多, 界面作用增强。因此, 随着 F2314 含量增加, 复合粘结剂与 TATB 炸药粒子的界面作用提高。

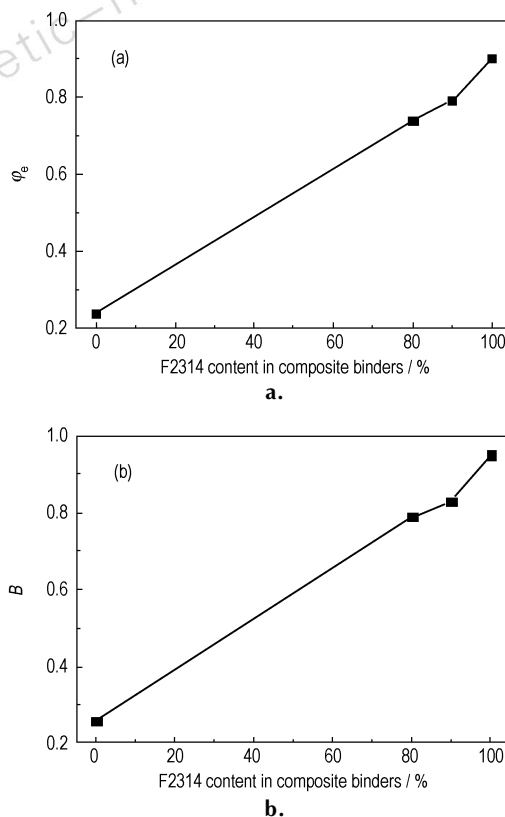


图 4 20 °C 下 PBX 的 φ_e 和 B 值与复合粘结剂中 F2314 含量的关系

Fig. 4 The dependence of φ_e (a) and B (b) values of PBXs on F2314 content in composite binders at 20 °C

4 结论

(1) 基于不同理论模型, 各种界面作用参数 (A 参数、 β 参数、炸药颗粒的有效体积分数 φ_e 和单个颗粒有效体积相对值 B) 的计算结果具有良好的一致性。试验结果表明, 随着 F2314 含量增加, PBX 中 TATB 颗粒与 F2314/AS 复合粘结剂的界面作用增强。

(2) A 参数曲线显示出界面作用与复合粘结剂中 F2314 和 AS 的相态转变密切相关: 当粘结剂处于玻璃态时 TATB 基 PBX 的力学损耗主要贡献来自界面损耗; 当粘结剂发生玻璃化转变时, TATB 基 PBX 的

力学损耗由界面损耗和粘结剂的力学损耗共同决定。 β 参数计算简单,但是需要同时获取 PBX 动态力学内耗峰值($\tan\delta_{\max}$)_c 与基体动态力学内耗峰值($\tan\delta_{\max}$)_m 才能得到计算结果。炸药颗粒的有效体积分数 φ_e 参数将炸药颗粒及其界面上吸附的粘结剂分子作为一个整体,理论模型简单,便于形象理解界面作用强度。

参考文献:

- [1] Gee R H, Maiti A, Bastea S, et al. Molecular dynamics investigation of adhesion between TATB surfaces and amorphous fluoropolymers[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 3422-3428.
- [2] Yeager J D, Dattelbaum A M, Orlor E B, et al. Adhesive properties of some fluoropolymer binders with the insensitive explosive 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 352: 535-541.
- [3] 陈鹏万, 丁雁生. 高聚物粘结炸药的力学行为及变形破坏机理[J]. 含能材料, 2000, 8(4): 161-164.
CHEN Peng-wan, DING Yan-sheng. Mechanical behaviour and deformation and failure mechanisms of polymer bonded explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(4): 161-164.
- [4] 宋华杰, 董海山, 郝莹, 等. TATB 基高聚物粘结炸药及其粘结剂的玻璃化温度与 DMA 测量频率关系的研究[J]. 含能材料, 2001, 9(1): 10-13.
SONG Hua-jie, DONG Hai-shan, HAO Ying, et al. Study of relationships between glass transition temperatures and test frequencies on TATB-based PBXs and their binders using DMA[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(1): 10-13.
- [5] 李文忠, 王黎钦, 古乐. PTFE 基复合材料动态力学性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(2): 49-52.
LI Wen-zhong, WANG Li-qin, GU Le. Dynamic mechanical properties of PTFE-based composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2005, 33(2): 49-52.
- [6] 金韶华, 于昭兴, 欧育湘, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷包覆钝感的探索[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 147-150.
JIN Shao-hua, YU Zhao-xing, OU Yu-xiang, et al. Investigation of coating-desensitization of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 147-150.
- [7] Chua P S. Dynamic mechanical analysis studies of the interphase[J]. *Polymer Composites*, 1987, 8(5): 308-313.
- [8] Kubat J, Rigdahi M, Welander M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic mechanical analysis[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 39: 1527-1539.
- [9] 刘永刚, 雷延茹, 余雪江, 等. TATB/氟聚合物塑料粘结炸药的表(界)面特性研究[J]. 粘接, 2003, 24(4): 6-9.
LIU Yong-gang, LEI Yan-ru, YU Xue-jiang, et al. Study on surface and interface properties of TATB/fluoropolymer PBX[J]. *Adhesion in China*, 2003, 24(4): 6-9.
- [10] Ashida M, Noduchi T. Effect of matrix's type on the dynamic properties of short fiber-elastomer composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30(3): 1011-1025.
- [11] Sumita M, Tsukihi H, Miyssaka K, et al. Dynamic mechanical properties of polypropylene composites filled with ultrafine particles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 29: 1523-1530.

Related Parameters of Interfacial Interaction between F2314/AS Composite Binder and TATB

LIN Cong-mei, LIU Jia-hui, LIU Shi-jun, HUANG Zhong, LI Yu-bin, ZHANG Juan, PAN Li-ping, ZHANG Jian-hu

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

Abstract: To analyze the effects of component and proportion of composite binder on the interfacial interaction of polymer bonded explosive (PBX), based on different theoretical models, the interfacial interaction between fluoropolymer F2314/acrylonitrile-styrene copolymer (AS) composite and 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) was evaluated using multiple parameters (parameters A , β and effective volume fraction φ_e). Results show that the interfacial interaction between F2314/AS composite binder and TATB is related to phase transition of F2314 and AS, with a fluctuation as temperature increases. The values of interfacial interaction parameter β of TATB/F2314 composite and TATB/AS composite are 0.969 and 0.840, respectively. With the F2314 content increasing at 20 °C, the effective volume fraction φ_e of explosive particles and the relative value of the effective volume per single particle B increase, and the interfacial interaction between explosive particles and composite binders in PBX can be enhanced.

Key words: physical chemistry; TATB; polymer bonded explosive; interfacial interaction; dynamic mechanical analysis

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.016