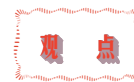


DOI:10.11943/CJEM2020164

文章编号:1006-9941(2021)01-0002-05



## 软物质物理视角探究PBX的结构稳定性

### 1 PBX的软物质特性与结构稳定性

软物质物理学是近年来兴起的凝聚态物理与化学、材料、生命科学密切结合的热点研究领域。软物质(聚合物、胶体、液晶、蛋白质、颗粒体系等)最显著的特征是能自组织形成多层次的复杂结构,易在外界微小作用下产生显著的宏观效果。例如,天然橡胶与微量的硫(碳/硫原子比约200)发生反应而形成空间网络结构,其力学性能会发生突变;处于自组织临界状态的沙堆,外界扰动可能导致沙堆发生整体性的连锁反应而坍塌(陆坤权,刘寄星.软物质物理学导论[M].北京:北京大学出版社,2006.)。

不论是高聚物黏结炸药(PBX)的基础研究还是工程应用,如何保持、提高PBX的结构稳定性历来都是重点关注的问题。研究人员通常从三个方面探究PBX的结构稳定性:一是从损伤力学角度入手,分析损伤随变形的演化,并最终导致破坏过程中的力学规律(陈鹏万,黄风雷.含能材料损伤理论及应用[M].北京:北京理工大学出版社,2006.);二是从材料组分入手,研究黏结剂在温度作用下的结晶、降解、有机物挥发行为,以及对PBX力学性能的影响(韦兴文,李敬明,涂小珍,等.热老化对TATB基高聚物粘结炸药力学性能的影响[J].含能材料,2010,18(2):157-161.);三是从界面调控入手,提高PBX中炸药晶体与黏结剂的结合强度(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.)。笔者在近年的学科交叉研究中,发现PBX的结构稳定性与软物质领域中的一些典型物理现象存在紧密的联系。

从材料组份来看,PBX是一类以聚合物为连续相、炸药晶体为分散相的高填充复合材料。PBX的力学性能与聚合物——最常见的软物质——的物性休戚相关。在PBX中黏结剂的厚度跨越纳米至微米量级,受限黏结剂的性质并不等同于黏结剂本体的性质(Russell T P. Polymers find plenty of wiggle room at the bottom [J]. Science, 2013, 341: 1351-1352.),黏结剂分子链的熵弹性、相畴结构、运动能力对PBX的结构稳定性具有潜在影响。从结构特点来看,PBX是由造型颗粒压制而成的颗粒体系,颗粒含量可达90%以上。颗粒系统是自然界中广泛存在的软物质(如沙堆、雪堆),其主要作用是颗粒与颗粒、颗粒与器壁间的摩擦、碰撞和支撑,进而产生“成拱效应”、“粮仓效应”、“雷诺膨胀”等独特的物理现象(陆坤权,刘寄星.颗粒物(上)[J].物理,2004,33(9):629-635.)。

在当前的研究中,多数研究者重视通过化学方法提高PBX的结构稳定性(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):577-588.)。在软物质物理视角下,更加重视探究受限黏结剂的基本物性以及与其周边介质的相互作用,更加重视从颗粒系统整体理解PBX的结构稳定性。在现有PBX研究中忽略的问题,例如玻璃化转变、相互作用、力链结构等,在软物质物理中却是至关重要的。例如,当黏结剂的厚度降低至纳米尺度后,其黏度、模量、玻璃化转变温度( $T_g$ )等物性参数

将会与本体发生偏离;固体和液体可以均匀地传递载荷,但是颗粒系统载荷的传递非常复杂,且不能用普通流体力学方程描述颗粒的特性。下面针对 PBX 中几个软物质物理问题和现象展开论述。

## 2. 黏结剂分子链的熵弹性

对于一个理想的高分子链,如果链两端受到力的作用而伸长,则链的熵降低,其自由能正比于链端距的平方,由此可推导出高分子链的平均伸长正比于作用力,反比于温度(De Gennes P G. *Scaling concepts in polymer physics*[M]. London: Cornell University Press, 1979: 29-53.)。高分子链的这种行为等效于弹簧谐振子,也称之为熵弹性。

在 PBX 压制成型过程中,黏结剂发生塑性变形和流动,复杂的应力导致黏结剂分子链伸长(熵降低)。外力撤销后,熵增大的自发过程将使分子链重新回到卷曲状态(也称为松弛)。已有研究表明,将 PBX 在 55~75 °C 长期贮存,有助于改善 PBX 的蠕变性能,延长其蠕变断裂时间(周红萍,何强,李明,等. 长期热老化下一种 PBX 的拉伸性能和蠕变性能(英)[J]. 含能材料, 2016, 24(9): 826-831.)。相比于原始 TATB 基 PBX,热处理后的样品具有更为优异的力学性能,抗压强度提升近 1 倍(Tian Y, Wang H, Zhang C S, et al. *Compressive behavior of TATB grains inside TATB-based PBX revealed by in-situ neutron diffraction* [J]. *Chinese Physics Letter*, 2017, 34(6): 066101.)。这是因为经受过剧烈形变的黏结剂是热力学不稳定的,温度越高,熵力越大,松弛时间就越短,通过高温退火有助于降低内应力,提高 PBX 的结构稳定性。

如果不能对熵弹性进行有效的控制,熵弹性很可能导致 PBX 的几何尺寸发生变化以及界面脱粘。因此,有必要建立 PBX 压制工艺-热处理-宏观物性的关系,寻找有效控制熵弹性的技术方法。

## 3. 受限黏结剂的玻璃化转变

玻璃化转变行为一直都是高分子物理领域中最具有挑战性的科学难题。聚合物薄膜表面的分子链运动能力强,随厚度降低,表面层占整个薄膜的相对体积增加,因此,  $T_g$  随厚度减小而降低(自由表面效应)。更多情况下,聚合物薄膜与基底存在相互作用,薄膜厚度越小,  $T_g$  受到界面区域分子链的影响越显著(界面效应)。以聚苯乙烯薄膜(PS)为例,10 nm 厚 PS 薄膜的  $T_g$  比其本体  $T_g$  低 10~50 °C(与测试方法有关)(左彪,何婷婷,李俊燕,等. 聚合物薄膜玻璃化转变及其分子松弛行为的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2015, 45: 139-157.)。

在 PBX 中,氟橡胶和聚氨酯是 PBX 的常用黏结剂,受限与炸药晶体颗粒之间,该结构可简化为夹在两衬底之间的聚合物薄膜。由于炸药晶粒形状的各向异性以及应力的非均匀传递,某些局部区域中黏结剂的厚度可小于 100 nm,因此  $T_g$  表现出明显的厚度依赖关系。氟橡胶 F<sub>2314</sub>(偏氟乙烯和三氟氯乙烯摩尔比为 1:4 的共聚物)的  $T_g$  约 30~40 °C(付海涛. 偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物的结晶、结构及形态[D]. 上海: 上海复旦大学, 2004.) ,如果因为厚度减小使得氟橡胶的  $T_g$  降低几十度,那么在常温下,氟橡胶的弹性模量将会显著下降,甚至失去承载能力。

鉴于玻璃化转变行为的重要性,深入研究受限黏结剂的玻璃化转变行为是大有裨益的。由于无法直接测量 PBX 内部纳米尺度黏结剂的  $T_g$ ,因此可单独开展黏结剂薄膜玻璃化转变行为的研究,揭示薄膜厚度、衬底类型对  $T_g$  的影响,进而可以判断受限黏结剂的玻璃化转变与 PBX 结构稳定性的关系。

## 4. 黏结剂与气体分子的作用

PBX 在使用过程中,可能会接触高湿环境和有机气体。聚氨酯在高湿环境中,其聚酯、聚醚等极性基团易与水分子结合。聚酯型聚氨酯的吸湿量可以达到5%~10% (Pissis P, Apekis L, Christodoulides C, et al. *Water effects in polyurethane block copolymers. Journal of Polymer Science Part B*, 1996, 34(9): 1529-1539.)。Estane 5703 (一种聚酯型聚氨酯,简称为 Estane)黏结剂与湿热空气长期作用后,物理交联点数量和力学强度均显著下降 (Tian Q, Krakovsky I, Yan G, et al. *Microstructure changes in polyester polyurethane upon thermal and humid aging. Polymers*, 2016, 8(5): 197.)。湿热老化对氟橡胶(F<sub>2314</sub>)结晶度的影响大于单一温度老化(程克梅, 舒远杰, 周建华, 等. F2314 的结晶度及结晶度的增长[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 232-234.)。相比于水分子,有机小分子与黏结剂的亲和性更好。当氟橡胶和聚氨酯吸附有机气体分子后,软段( $T_g < 0\text{ }^\circ\text{C}$ )和硬段( $T_g > RT$ )分子链与有机溶剂的相互作用将决定黏结剂相结构和性能的演化,若有机气体分子与硬段分子链存在吸引作用,那么硬段分子链会被溶胀,进而失去固有的交联强度,导致PBX的力学性能和稳定性下降。

在PBX的服役过程中,其内部的黏结剂被气体小分子侵蚀后,会发生怎样的组织结构和性能演化,仍是研究盲区。建议系统研究黏结剂与溶剂(液态、气态)的相互作用,使用多种技术分析硬段-软段-溶剂的相互作用机制,获知相互作用参数、溶剂退火对相分离结构的影响。

## 5. 共混黏结剂的界面偏聚

在很多PBX配方中,主黏结剂中添有增塑剂、增强剂、硝化纤维素等有机物以改善PBX的力学和爆轰性能。依据Flory-Huggins的热力学理论,共混聚合物的相混合/分离取决于混合焓与混合熵的竞争。然而在PBX中,黏结剂-炸药的界面面积的比例大,在某些体系中可占总界面面积的90% (Mang J T, Hjelm R P. *Small-angle neutron scattering and contrast variation measurement of the interfacial surface area in PBX 9501 as a function of pressing intensity[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 439-445.)。因此,共混黏结剂的相结构还会受到炸药界面的影响。已有研究表明,Estane中的增塑剂倾向于向奥克托今(HMX)界面扩散,硝化纤维素与HMX在界面可形成约5 nm厚的混合界面层 (Yeager J D, Watkins E B, Higginbotham Duque A L, et al. *The thermal and microstructural effect of plasticizing HMX-nitrocellulose composites[J]. Journal of Energetic Materials*, 2018, 36(1): 13-28.)。共混黏结剂的界面偏聚通常发生在老化过程中,可显著影响PBX的力学性能。

受制于技术手段,目前尚没有技术方法可以直接探测PBX内部共混黏结剂的界面偏聚。因此有必要开展共混黏结剂薄膜的分解研究,使用光学反射、椭偏仪等技术表征共混黏结剂薄膜的厚度演化、偏聚行为,揭示偏聚的动态过程以及表面、界面偏聚的影响因素。

## 6. PBX的力链网络

颗粒物具有许多不同于其它物质的奇特性质,其基本规律还没有被认识清楚。施加于PBX造型颗粒的垂直负载,并不会沿着力的方向均匀传递,而是产生有力链结构的网状应力场,力链网络上颗粒的应力很强,而力链网络外的颗粒受力很弱,甚至不受力,处于力链上任何微小的结构改变,都可能引发力链崩塌(类

似于雪崩)。一方面,力链网上的黏结剂受力大、变形剧烈,进而熵弹性大, $T_g$ 也可能降低;力链网上炸药颗粒受到的应力大,可能产生穿晶开裂。另一方面,力链的结构是不确定的,即使采用相同工艺制备的两个 PBX 样品,其力链结构也会差别迥异,这种行为对 PBX 保持自身的结构稳定性和质量控制是非常不利的(陆坤权,刘寄星. 颗粒物质(下)[J]. 物理, 2004, 33(10): 714-721.)。理解并能控制 PBX 中的力链分布是提高 PBX 结构稳定性的理想策略。

如何测试、定量描述颗粒系统中力的分布仍然面临挑战(Liu C H, Nagel S R, Schecter D A, et al. Force Fluctuations in Bead Packs[J]. Science, 1995, 269: 513-515.)。已有学者使用压缩刚度法(李明, 黄明, 徐瑞娟, 等. RDX 晶体颗粒聚集体压缩刚度曲线的振荡分析[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 483-486.)和 X 射线微层析成像技术(张伟斌, 田勇, 雍炼, 等. TATB 造型颗粒温等静压成形 X 射线微层析成像[J]. 含能材料, 2018, 26(9): 779-785.)对炸药晶体颗粒和 PBX 的力链性质和结构进行了初步的探索。近年来,随着同步辐射和新型测试技术的发展,为 PBX 力链结构的研究提供了新的实验方法。

## 7. 结语

PBX 中典型的物理问题如图 1 所示。从软物质物理视角探究 PBX 的结构稳定性,为深入理解 PBX 微结构演化和损伤形成机制提供了新的思路,与现有的 PBX 研究方法具有很强的互补性。在未来的研究中,笔者认为应重点关注三个方面:

(1) 受限黏结剂的物性变化。分子链熵弹性的增加和  $T_g$  的降低,均会导致黏结剂分子链运动能力增加,是 PBX 保持结构稳定性的不利因素。

(2) 受限黏结剂与周边介质的物理相互作用。外来气体分子或残留溶剂通常会降低黏结剂的宏观松弛性能;受限黏结剂与炸药晶面的作用究竟如何影响 PBX 的结构稳定性有待进一步验证。

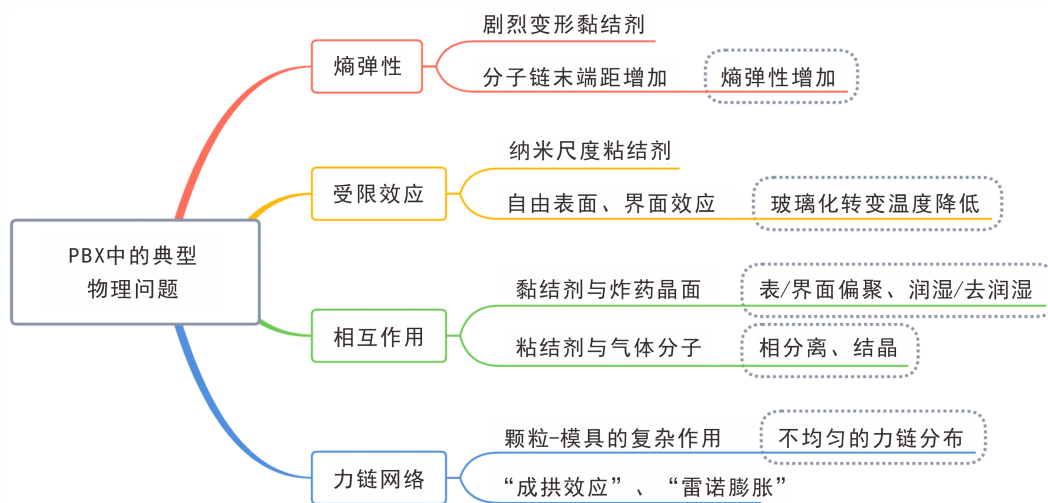


图 1 PBX 中典型的物理问题

(3) 力链网络在 PBX 中的分布。力链结构的不均匀性和随机性,很可能就是 PBX 在低载荷下就异常开裂的本质原因。

在具体的研究中,建议加强物理、化学、材料的多学科交叉,借鉴软物质物理中已有的原理研究 PBX 的

结构稳定性, 潜在的研究内容包括:

(1) 从黏结剂薄膜(纳米~微米厚度)的分解研究入手, 研究受限黏结剂分子链的回转半径、 $T_g$ 、热膨胀系数等基本物性参数的演化规律; 研究溶液浇铸和溶剂退火对黏结剂(嵌段聚合物)薄膜微相分离结构的影响。

(2) 在微结构演化与机理研究方面, 使用分子动力学理论计算结合中子反射技术研究分子间相互作用力对共混黏结剂界面偏聚、润湿/去润湿行为的影响, 发展集气氛-温度-力学于一体的原位测试技术(动态热机械分析、光/X射线/中子散射等), 动态表征黏结剂薄膜的相分离、结晶动力学过程。

(3) 在PBX的整体研究方面, 使用高分辨X射线微层析成像、微聚焦X射线小角散射成像等技术, 表征PBX在微米尺度的结构起伏(间接反映力链的分布), 并将测试结果与PBX的压制、退火工艺和宏观力学性能关联, 目标是在安全阈值范围内, 实现力链网络结构的调控。

**田 强**

西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验  
e-mail: tqsuperego@163.com

**刘佳辉**

中国工程物理研究院化工材料研究所  
e-mail: huihui@163.com