

文章编号: 1006-9941(2001)01-0010-04

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

宋华杰, 董海山, 郝莹, 李敬明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 用动态力学分析(DMA)方法,研究了四种TATB基PBX及其粘结剂(氟聚物)的测量频率与玻璃化温度的关系。结果显示:在这四种氟聚物 F_{2314} 、 F_{2311} 、 F_{2463} 和 F_{2603} 中,只有 F_{2314} 存在明显的二次转变,这是由于 F_{2314} 分子中具有较多的C—Cl键所引起的。从测量频率与玻璃化温度之间的关系,得到PBX及其粘结剂的活化能数据。经比较发现:TATB基PBX中,极高填充量的TATB颗粒的存在会对粘结剂链段的构象运动产生明显的限制作用。

关键词: 高聚物粘结炸药(PBX); 动态力学分析(DMA); 活化能; 三氨基三硝基苯(TATB)

中图分类号: TQ560.72; O343

文献标识码: A

1 引言

TATB基的高聚物粘结炸药(PBX)具有很好的安全性和安定性。因此,倍受含能材料研究者关注。对于高聚物,用动态力学测得的玻璃化温度(T_g)通常要比静态的膨胀计测得的要高,而且许多动态力学数据表明^[1]: T_g 随着测量频率而升高。

用DMA方法,得到了四种TATB基PBX及其粘结剂的 T_g 与DMA测量频率的关系。研究的四种TATB基PBX为:PBX-T1、PBX-T2、PBX-T3和PBX-T4,所用的粘结剂为氟聚物,依次是: F_{2311} 、 F_{2463} 、 F_{2603} 和 F_{2314} 。这四种PBX中TATB颗粒的含量均为95%(重量比)。

2 实验

四种氟聚物 F_{2311} 、 F_{2463} 、 F_{2603} 和 F_{2314} 为成都晨光化工研究院制品。

采用PE公司的DMA7e动态力学分析仪测定上述PBX和氟聚物在不同频率下的DMA谱。对于PBX,采用三点弯曲实验,氟聚物采用平行板实验。所

实验中,升温速率均为 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

由于高分子材料及含有高分子粘结剂的PBX具有粘弹性,以一定频率对样品施加周期性应力 $\sigma(t)$ 时,样品将产生周期性形变 $\varepsilon(t)$ 。但是,由外力产生的能量有一部分在形变时以热能的形式消耗掉,故应变 $\varepsilon(t)$ 滞后于 $\sigma(t)$,应变和应变力之间有一相位差 δ ,即损耗角。其正切 $\text{tg}\delta$ 称为损耗因子,它是表征材料粘弹性的一个重要参数,可由DMA方法测试得到。

对实验得到的四种氟聚物损耗因子谱图进行比较,发现 F_{2314} 损耗因子曲线与另三种氟聚物有明显不同。 F_{2314} 的损耗因子曲线(如图1所示)表明: F_{2314} 存在两种松弛,即 α 松弛和 β 松弛。其中, α 松弛所对应的即为玻璃化转变温度,这是其它三种氟聚物所共有的; β 松弛为二次转变,只在 F_{2314} 中存在,具有一较宽的温度范围。

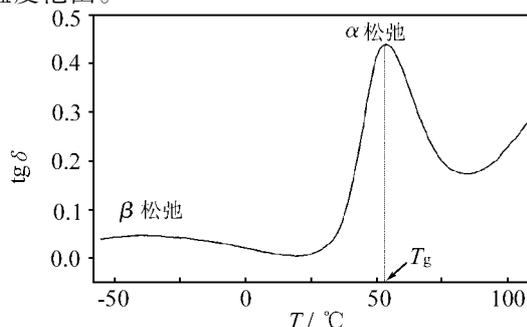


图1 F_{2314} 的损耗因子曲线(1 Hz)

Fig. 1 Curve of loss tangent for F_{2314} at 1 Hz

收稿日期: 2000-10-11; 修回日期: 2000-11-24

基金项目: 中国工程物理研究院行业科学技术预先研究基金资助(990564)

作者简介: 宋华杰(1969-),男,硕士,现从事材料测试研究,助理研究员。

这种松弛在聚氯乙烯和三氟氯乙烯中也可发现^[2]。人们对这种二次转变进行了深入的研究,已确定是氯原子参与了某种运动,我们认为: F_{2314} 存在明显的 β 松弛是因为在应力作用下键段之间的“C—Cl”

作用被破坏,并导致能量耗散。

在不同测量频率 ν 下测得的四种氟聚物和 PBX 的 T_g 如表 1 所示。

表 1 测试频率与 T_g 实验数据

Table 1 Experimental data on test frequency (ν) and glass transition temperature (T_g)

PBX - T1		PBX - T2		PBX - T3		PBX - T4		F_{2314}		F_{2311}		F_{2603}		F_{2463}	
ν	T_g	ν	T_g	ν	T_g	ν	T_g	ν	T_g	ν	T_g	ν	T_g	ν	T_g
/Hz	/°C	/Hz	/°C	/Hz	/°C	/Hz	/°C	/Hz	/°C	/Hz	/°C	/Hz	/°C	/Hz	/°C
0.5	8.6	0.25	-6.3	0.25	-8.7	0.25	56.3	0.5	53	0.5	10.4	0.25	-11.4	0.25	-5.7
1	10.7	1	-4.8	1	-9.0	0.5	56.9	1	54	1	11.7	1	-8.4	1	-3.3
7	16.7	5	0	5	-5.8	1	57.7	7	61.7	7	18	5	-3.0	5	1.2
20	19.7	20	4.2	20	-0.6	5	59.4	15	65.3	15	20	20	3.4	20	6.3
						7	59.8	20	66.2						

3 实验结果分析与讨论

根据文献[1],测量频率 ν 与 T_g 的关系遵循 WLF 方程。而 Nielsen L E 指出^[2]: 当 ν 提高 10 倍时, T_g 的变化可用下式表达:

$$(1/T_{g1} - 1/T_{g2}) = 2.303R/\Delta E \quad (1)$$

其中, T_{g1} 和 T_{g2} 分别为 ν 和 10ν 时的 T_g , R 为气体常数, ΔE 为活化能,与高分子链段运动密切相关。这种关系仅仅是 WLF 方程的一种近似,对表 1 实测 ν 和 T_g 可按(2)式进行拟合。

$$\lg \nu = a - b/T_g \quad (2)$$

式中, a 和 b 为待定常数。拟合得到常数 b 的值及相关系数 r 如表 2 所示。根据表 2 列出的 b 和 r 按式(3)计算活化能,计算结果也列入表 2。

$$\Delta E = 2.303rb \quad (3)$$

表 2 TATB 基 PBX 和氟聚物的线性回归结果及所得活化能

Table 2 Results of linear regression and activation energy (ΔE) calculated for the TATB-based PBXs and the fluoropolymers

材料名称	b	r	$\Delta E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
PBX - T1	12.295 41	0.998 38	235.4
F_{2311}	13.062 02	0.999 25	250.1
PBX - T2	12.639 28	0.984 77	242.0
F_{2463}	11.547 33	0.986 55	221.1
PBX - T3	13.723 60	0.903 14	262.8
F_{2603}	9.248 31	0.991 09	177.1
PBX - T4	44.863 72	0.999 5	859.0
F_{2314}	12.758 47	0.995 87	244.3

从表 2 可看出, PBX - T4 的活化能较其粘结剂 F_{2314} 有显著地增加; PBX - T1 的活化能与其粘结剂相当; 而 PBX - T2 和 PBX - T3 的活化能的变化程度则介于前两种之间。显然,由这四种 PBX 与其相应粘结剂比较得到的活化能变化程度存在着较大的差异。

由于活化能与高分子链段运动有关,因此上面得到的 PBX 活化能数据反映了 PBX 中粘结剂本体相链段运动的受阻性。这种“活化能变化程度差异”意味着: 含量为 95% 的 TATB 炸药颗粒的存在对 PBX 中粘结剂(氟聚物)的链段运动阻碍程度不同。因此,在 PBX - T4 中,高填充量 TATB 的存在使得粘结剂本体相的链段运动受阻性增加最大; 而 PBX - T1 中的粘结剂本体相的链段运动受阻性基本不变; PBX - T2 和 PBX - T3 中粘结剂本体相的链段运动受阻性介于前两者之间。

由于这四种 PBX 的 TATB 含量相同,因此我们认为高填充量的 TATB 颗粒对 PBX 中的氟聚物本体相链段运动的阻碍程度与氟聚物在 PBX 药柱中的分布状态有关。为此,我们用图 2 所示的模型来解释。

图 2(a) 表示当粘结剂在 PBX 药柱中充分铺展,并连续地贯穿在紧密的 TATB 颗粒间时,粘结剂本体相分子的链段运动受颗粒阻碍程度的机会提高; 图 2(b) 表示粘结剂在 PBX 药柱中铺展不充分,在小区域内有较厚的粘结剂存在,在 TATB 颗粒间连续贯穿不显著,本体相中的链段运动受 TATB 颗粒阻碍不明显。

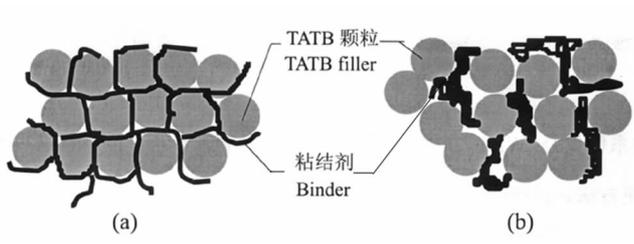


图2 PBX中本体相粘结剂活化能提高现象的解释示意模型

Fig. 2 Model accounting for increment of activation energy for bulk binder in PBX

从4 000倍的PBX-T1和PBX-T4断口扫描电镜照片^[3](图3和图4)可以推断: F_{2314} 粘结剂在TATB颗粒中的铺展效果最好,处于图2(a)所描述的状态;而 F_{2311} 最差,处于图2(b)所描述的状态。

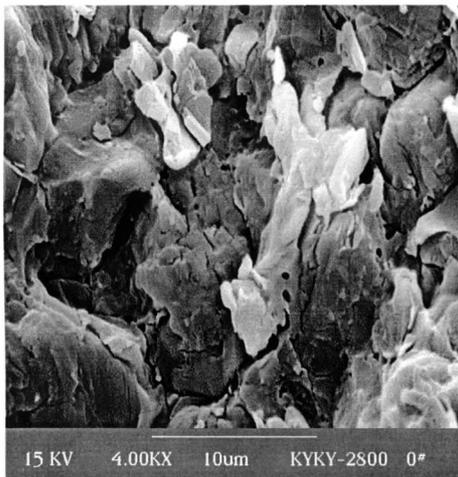


图3 PBX-T1断口的SEM照片

Fig. 3 SEM photo of fractured surface of PBX-T1

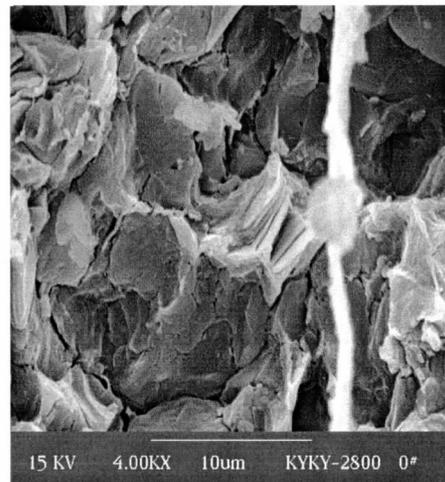


图4 PBX-T4断口的SEM照片

Fig. 4 SEM photo of fractured surface of PBX-T1

4 结束语

(1) F_{2314} 存在明显的二次转变,氟聚物的“C—Cl”键的存在对分子间作用力有着重要的贡献。

(2) TATB基PBX药柱中,高量TATB颗粒的存在会对粘结剂本体相中的链段构象运动产生明显地限制作用,并与PBX药柱中粘结剂在TATB颗粒间的分布状态有关。

(3) 当TATB颗粒不发生聚集,TATB的含量越高,颗粒越细,粘结剂越易在TATB颗粒间铺展并在颗粒间贯穿形成连续结构。

参考文献:

- [1] 何曼君,陈维孝,董西陔. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社,1997.
- [2] Nielsen L E. 高分子和复合材料的力学性能[M]. 丁佳鼎. 北京: 轻工业出版社,1981.
- [3] 宋华杰. TATB/氟聚物复合材料的界面作用与力学性能研究[D]. 中国工程物理研究院,2000.

Study of Relationships between Glass Transition Temperatures and Test Frequencies on TATB-based PBXs and Their Binders Using DMA

SONG Hua-jie, DONG Hai-shan, HAO Ying

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

Abstract: Relationship between test frequency and glass transition temperature was studied for four TATB-based PBXs and their binders (fluoropolymers), by using dynamic mechanical analysis (DMA) method. Results showed that of the four fluoropolymers, F_{2314} , F_{2311} , F_{2463} and F_{2603} , only F_{2314} has an apparent secondary transition, which is ascribed to the fact that there are much more C—Cl bonds attached to a F_{2314} molecule. Meantime, the activation energies of the PBXs and their binders were calculated from the relationship between test frequency and glass transition temperature for the PBXs and their binders. It followed from comparisons between the activation energies of the PBXs and their binders that present of high contented TATB particles in the PBX may cause an obvious limitation in conformational movement of polymeric segment. A simple model, which had been confirmed by SEM photos of some PBXs, was presented to explain this phenomenon.

Key words: polymer bonded explosive (PBX); dynamic mechanical analysis (DMA); activation energy; triaminotrinitrobenzene (TATB)