文章编号：1006-9941(2016)03-0306-09

TATB 基 PBX 界面粘结改善研究进展

何冠松，林聪妹，刘佳辉，刘世俊，刘永刚
(中国工程物理研究院化工材料研究所，四川 绵阳 621999)

摘　要： 对近年来提高和改善 TATB 基高聚物粘结炸药(PBX)界面粘结的方法进行了综述，从 TATB 特殊的分子结构出发，讨论了粘结剂的选择以及界面之间相互作用的评估，从理论模拟的角度分析了氟聚合物与 TATB 间的相互作用。重点阐述了炸药表面改性、偶联剂对界面改善的影响。指出了重点发展的三个方向：粘结剂结构设计、偶联剂加入、新型包覆方法。

关键词： 界面粘结；TATB；高聚物粘结炸药(PBX)；氟聚合物
中图分类号： TJ55；O64　　**文献标志码：** A　　**DOI：** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.017

1 引　言

高聚物粘结炸药(Polymer Bonded Explosive，PBX)是由炸药晶体和少量的高聚物粘结剂组成的复合材料[1]，具有高能炸药的爆炸性能、易于成型和加工的优点。在 PBX 配方设计中主炸药的种类及含量对能量水平和爆轰性能起决定作用。常见的主炸药 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)因其热安定性优良，钝感、能量高，已广泛应用于核武器和常规武器中[2-3]，如美国利弗莫尔国家实验室(LLNL)和洛斯阿拉莫斯国家实验室(LANL)分别开发的 LX-17 和 PBX-9502。PBX 在装药、运输和使用过程中，要承受各种外部应力和内部缺陷的作用，要求其具有良好的力学性能[4]。由于 PBX 本质上是一种炸药颗粒高度填充的高分子基复合材料(填充量通常在 90% 以上)，其力学性能主要取决于内部粘结剂和炸药与粘结剂之间界面特性，一旦材料的组成和相形态确定，界面将成为影响高分子基复合材料的决定因素[5]。已有研究表明，炸药颗粒与粘结剂之间的界面作用不强，界面脱粘是诱导 PBX 部件运输和使用过程中发生开裂的主要原因[6-9]。因此提高 PBX 力学性能的关键是增强粘结剂与炸药界面强度[10-13]。为此，本研究综述了近年来 TATB 基 PBX 的损伤机制，以及粘结剂、TATB 表面改性、偶联剂对界面改善的影响的相关研究进展，并对今后的发展趋势进行展望，以期对 PBX 结构设计和改性提供帮助。

收稿日期： 2015-01-27；**修回日期：** 2015-04-21

作者简介： 何冠松(1986-)，男，博士，中国工程物理研究院化工材料研究所，助理研究员，研究方向为 PBX 结构设计与性能研究。
e-mail：515956422@qq.com

2 PBX 炸药断裂损伤机制

PBX 配制过程中，为了维持较高的爆轰能量，高分子粘结剂的使用量通常在 10% 以内(质量分数)，粘结剂与炸药晶体的界面作用不强易使造型粉粘结剂包覆不全或粘结不牢，形成初始微缺陷。在压制成型过程中，在较高压力下 PBX 颗粒发生破碎，造成损伤和微裂纹，因此 PBX 在制备过程中已有少量损伤[14-15]。在随后复杂的载荷和环境下进一步发展成不同形式的损伤。陈鹏万[16]和 Palmer[17]在对 PBX 炸药的径压缩实验实时显微观察中发现了颗粒断裂、界面脱粘、粘结剂基体开裂、变形孪晶及剪切带等多种破坏形式，并从理论上近似分析了 PBX 炸药发生晶体断裂和界面脱粘的临界应力。李俊玲[18]采用巴西实验作为间接拉伸加载方法，研究了某 PBX 炸药拉伸作用下的断裂损伤特性，获得了断裂损伤形貌演变的过程，试样在应力强度较小时出现微裂纹，裂纹倾向于沿着大颗粒晶体的直界面扩展发生界面脱粘(见图 1)；接着随着应力增大，大颗粒晶体开始发生损伤、断裂。根据观测结果，运用晶体穿晶断裂和临界脱粘理论对 PBX 炸药的拉伸断裂模式进行分析，认为脱粘裂纹在加载早期即可成核，计算得到炸药晶体临界脱粘应力为 0.218 MPa，说明在很小的外界应力就发生脱粘；随着外载荷的增加，较大尺寸的晶体颗粒承受的拉伸应力达到其临界应力(2.47 MPa，接近于样品的实际拉

伸强度),穿晶断裂,可见界面是 PBX 炸药最薄弱的部分,脱粘是首要的断裂方式。鉴于界面作用对 PBX 材料性能的重要影响,很多研究者开展了大量研究来提高炸药与高分子粘结剂之间的界面粘结强度。

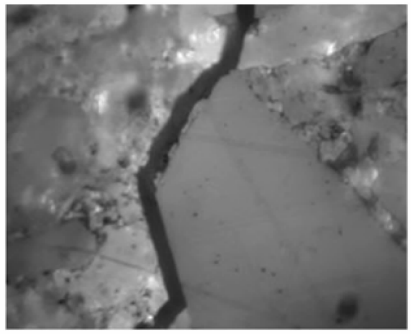

图 1 PBX 中微裂纹扩展路径[18]

Fig. 1 Propagation path of micro-cracks in PBX[18]

3 粘结剂的选择

TATB 是一种钝感、高能、低易损的炸药,具有极好的热安定性和钝感性,是美国能源部(DOE)炸药安全委员会批准的唯一单质钝感炸药[19-21]。其分子内部含有对称分布的三个酸性的硝基(—NO_2)和三个碱性的胺基(—NH_2)(见图 2)。TATB 偶极矩为零,分子内和分子间的硝基和胺基均可以形成氢键,难溶于普通溶剂,只溶于浓硫酸[22]。对于 TATB 的二聚体来说,有两种晶体堆砌和生长方式(如图 3 所示):第一种是 *a*-*c* 型的堆砌,依靠垂直于分子平面的 π-π 键作用;第二种是 *a*-*b* 型的平面生长方式,依靠平面内分子间的氢键作用。因此,TATB 呈现一种类似石墨的层状结构,层内分子间有氢键作用,层间是范德华

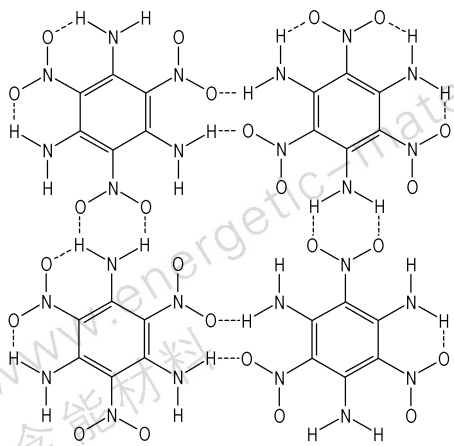

图 2 TATB 分子内和分子间氢键[22]

Fig. 2 Scheme of the intramolecule and intermolecule hydrogen bond in TATB[22]

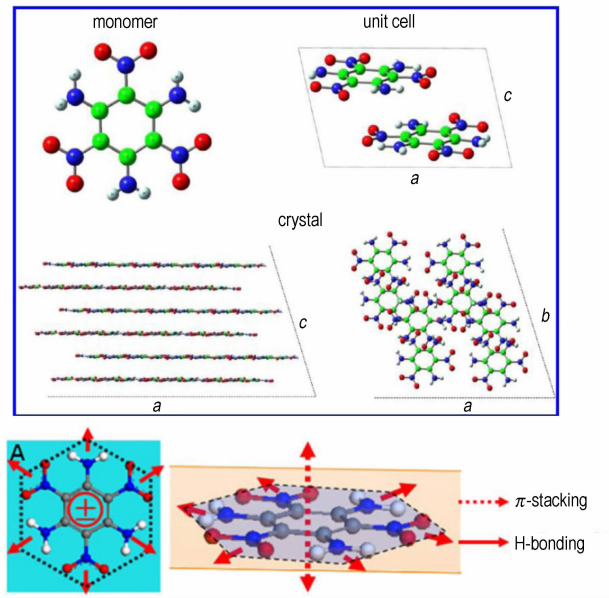

图 3 TATB 分子,晶胞和晶体中层的排列(六个红色箭头和一个双箭头指向由分子结构决定的晶体生长方面)[22-23]

Fig. 3 TATB monomer, unit cell and arrangement of layers in crystal (Six red arrows and a double-headed arrow point at the crystal growth orientations determined by the TATB molecular structure)[22-23]

力,这种结构虽然赋予其极好的钝感特性,但会使界面变得不活泼,与粘结剂的亲和性变差,选择一种合适的粘结剂是改善 TATB 基 PBX 界面相互作用简单而快速的方法[23-24]。

3.1 TATB 与粘结剂相互作用的试验研究

PBX 中的粘结剂应具备以下特点:良好的物理、化学稳定性、对氧、热和水有良好的安定性和耐老化性,密度高;与 PBX 中其它组分有良好的化学、物理相容性,可起到较好钝感作用;良好的工艺性、塑性和溶解性,此外,还应与炸药之间具有良好的界面相互作用。氟聚合物热稳定性高、对酸、碱和溶剂的化学惰性、介电常数低、吸水率低、氧化性良好和老化性,在航天技术、工程应用、光学仪器和微电子技术中有许多重要应用[25]。TATB 属于低表面能固体,难于粘结。以 TATB 为基 PBX 多采用综合性能优异的氟聚合物作为粘结剂,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···F键[26],此外 PBX 爆炸过程中 C—F 键断裂,生成 HF,对爆轰能量有所贡献。近年来研究人员采用测试接触角的方法对比不同粘结剂与 TATB 的表面能或极性,筛选与 TATB 亲和力较强的聚合物作为粘结剂,对 TATB 与粘结剂的表面特性进行了相关研究。

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

Thomas 和 Michael[27]将一薄悬挂片浸入已知表面张力的液体中，再根据从液体中取出的作用力来直接测试浸润功或脱粘功，结果表明聚苯乙烯与 TATB 具有最高的粘附功，Kel-F800 与 TATB 粘附功次之。Yeager[28]采用静态接触角测量法对多种具有应用前景的粘结剂的表面特性进行了研究，表面能和粘附功的测量和计算方法如图 4 所示。他发现含氟共聚物 Oxy-461™和偏二氟乙烯与三氟氯乙烯共聚物Kel-F™对 TATB 表面的润湿效果最佳，具有最大的粘附功。另外，界面粘结并不是决定 PBX 中粘结剂优劣的唯一因素，粘结剂的热物理和力学性能在 PBX 整体力学性能中起到更为重要的作用，因此，美国 TATB 基炸药配方中一直用 Kel-F800 作为粘结剂。

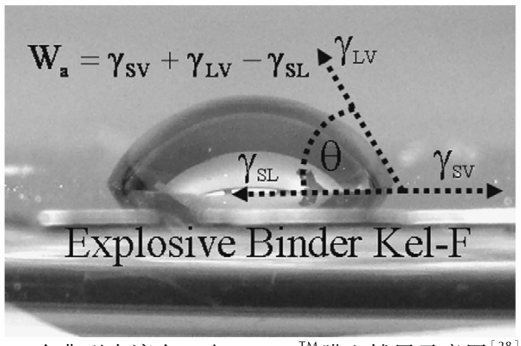

图 4 一个典型水滴在 Kel-F 3700™膜上铺展示意图[28]

Fig. 4 A typical deionized water droplet on Kel-F 3700™ film[28]

聂福德等[26]测试了几种氟聚合物溶液 TATB 的接触角，发现偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 F2602、F2603 溶液与 TATB 接触角的较小；随着氟聚物浓度的降低，接触角变小；乙酸丁酯作溶剂时，F2314（偏二氟乙烯与三氟氯乙烯摩尔比为 1∶4 共聚物）溶液对 TATB 表面具有较好的润湿作用，说明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。宋华杰[29]采用几何方程、调和方程、YGGF 方程计算了 TATB、HMX 与 F2314 等四种氟聚合物的相应表面能数据。结果表明，用 YGGF方程得到的表面能数据更为可靠。F2314 与 TATB 间潜在的范德华作用最强。孙杰[30]发现，TATB 与氟聚合物间界面张力及粘附功的大小主要由它们的极性匹配情况决定，极性越匹配，则界面张力越小，粘附功越大，粘结越牢固。刘永刚[31]等也证实了使用 F2314 作粘结剂可实现与 TATB 的较佳粘结，它们之间的界面作用主要为范德华力，而且 TATB/F2314 造型粉经过热压成型后，其界面作用增强。

针对低表面能 TATB 难于粘结的特点，以 TATB 为基的 PBX 采用氟聚合物作为粘结剂可以达到较好的粘结效果，实验表明 F2314 与 TATB 之间的范德华力最强，界面粘附功最大。但是，高分子与炸药晶体的表面能并不总能合适的匹配，单独通过改变高分子粘结剂的组分调节 PBX 炸药界面结构和界面作用的能力还比较有限。

3.2 TATB 与粘结剂相互作用的计算模拟研究

与量子化学（QM）方法相比，分子动力学（MD）方法用实验或计算获得的力场参数及以经典的牛顿运动方程，因而计算量更小，适用体系更大[32]。近年来，一些更完备且精确的力场和更有效的分子动力学技术及结构优化方法使分子力学、分子动力学得到了发展，分子动力学中的约束（constrain）技术更适宜作局域化研究，大幅度减少了计算量[33]。COMPASS（Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies）力场就是其中代表之一，它以第一原理获得的结果作为参数进行相关的计算。

张朝阳[34]采用分子动力学（COMPASS 力场、正则系综（NVT）方法对两种氟聚合物在 TATB 不同晶面上吸附行为进行模拟和结构优化后发现：二者相互作用时，TATB 晶面原子位置变化的大小次序为：(010)>(100)>(001)，而氟聚合物的展开程度按以上次序增加，可用氟橡胶（F2311）、氟树脂（F2314）来包覆 TATB 晶体，且 F2314 对 TATB 晶体的包覆效果要优于 F2311；TATB 不同晶面吸附能力的大小次序为(010)>(001)>(100)。黄玉成等[35]用分子动力学（MD）方法，模拟计算了四种氟聚合物：聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚三氟氯乙烯（PCTFE）、F2311、F2314 与 TATB 晶体的相互作用。发现四种氟聚物与 TATB 的结合能大小排序为 PVDF>F2311>F2314>PCTFE，氟聚物在 TATB 不同晶面上的结合能大小排序为(001)>(010)>(100)，结合能主要由分子间氢键决定。胡应杰[36]用分子动力学（MD）方法，模拟计算了 TATB 与氟聚合物构成的高聚物粘结炸药的力学性能沿 TATB 不同晶面与氟聚物“粘结”，构成 PBX 的力学性能有所不同，改善力学性能的整体效应为(010)≈(100)>(001)，说明(100)晶面的吸附效果要好于(001)晶面。聂福德[25]对氟聚合物在 TATB 不同晶面的分子动力学模拟结果也显示(100)晶面的吸附作用比(001)晶面强。

Gee[37]同样采用 COMPASS 力场的方法对四种氟聚合物（Kel-F800、Teflon AF、Hyflon AD and

Cytop)在 TATB 两个晶面(001)和(100)的吸附性能进行了研究,发现除 Hyflon,其它三种聚合物都能够稳定地在 TATB 两个晶面润湿,Hyflon 仅仅能够润湿(100)晶面。对于同一种氟聚合物来说,同样发现(100)晶面的粘附效果要比(001)晶面好,(100)晶面可以接触的表面要大于(001)晶面。如图 5 所示,(001)晶面是一个由许多 TATB 分子构成的近似于平面的层,该层内 TATB 分子内和分子间都存在氢键,含氟聚合物只能在一个方向上与 TATB 形成十分有限的相互作用;而(100)晶面由一条条“槽”构成,与聚合物链形成相互作用的可能性要大于(001)晶面,同时可增大氟聚物与 TATB 之间的范德华力,有利于加强二者相互作用,使体系能量降低,获得更大的吸附能。

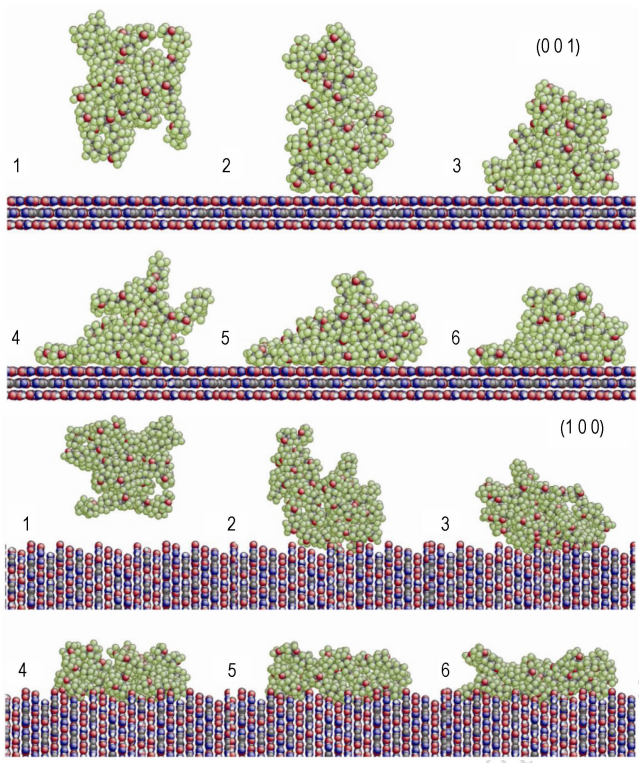

图 5 一个 Cytop 分子链以 60ps 为间隔时在 TATB 界面演变的快照(标识 1=0 ps;标识 2=60 ps;标识 3=120 ps;标识 4=180 ps;标识 5=240 ps;标识 6=300 ps)[37]

Fig. 5 Snapshots of the time evolution of a single Cytop polymer chain at the TATB interface at 60 ps intervals (label 1=0 ps; label 2 =60 ps; label 3=120 ps; label 4=180 ps; label 5=240 ps; label 6=300 ps)[37]

聚合物在界面上的构象可以分为:平铺型(train)、环型(loop)和尾型(tail)。在平铺型(train)构象中聚合物链段的各个链单元直接与界面接触;若只有链段的两端与界面接触而中间的链单元伸展到远离界面的空间中则形成环型(loop)构象;对于只有一端与界面接触,链的一端伸展在离开界面的空间中,则形成尾型(tail)构象。聂福德等[25,38]对 VDF(偏氟乙烯)/CTFE(三氟氯乙烯)共聚物在 TATB 表面吸附的构象进行了详细地研究,结果表明,单体比为 1∶1 的交替共聚物吸附效果最佳,链以 trains 型构象吸附于 TATB 表面(如图 6 所示);随着共聚物链段中CTFE 链节的增加,在 TATB 表面吸附能力变差、吸附能降低,尾型(tail)或环型(loop)链构象数增多。聂福德进一步研究温度等因素对交替共聚物吸附行为的影响,结果表明交替共聚物的吸附能力和链的构象形式对环境温度有很大的依赖性,其最佳吸附温区为 300 ~320 K,此时共聚物链的吸附点多,以 train 型构象为主。

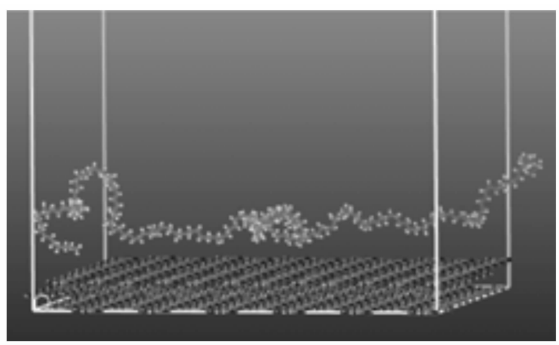

图 6 VDF/CTFE 共聚物在 TATB 表面吸附的 MD 模拟结构[38]

Fig. 6 Structure model of VDF/CTFE copolymer chain adsorbed at surface of TATB crystal[38]

近年来,在分子动力学基础上发展起来了一种介观尺度上的数值模拟方法——耗散粒子动力学(Dissipative Particle Dynamics, DPD)方法[39-40]。DPD 中系统由一些离散的被粗粒化的粒子组成。粗粒化是以每颗粒子的运动代表实际流体中一小块区域的集体行为,内部包含大量的分子(或原子)。因此,耗散粒子动力学中粒子之间的相互作用势相当“软”,DPD 方法通过这种粒子间的“软”相互作用获得系统的微观构象和分子聚集状态,得到一些宏观性质。张艳丽等[41-42]利用 DPD 对四种 TATB 基 PBX 的介观结构及其演变过程进行了研究,图 7 给出了这四种 PBX 微观结构的计算模拟结果,四种聚合物都聚集成球状,球与球之间由高分子链连接,四种聚合物均在单质炸药 TATB 中形成了网状结构,TATB 就分散在由聚合物织成的网状结构中,而且,随着三氟氯乙烯重复单元在聚

合物中含量比例的增加，聚合物在 TATB 中的扩散越来越容易。研究结果表明与 TATB 亲和性好的偏氟乙烯珠子主要聚集在聚合物球的表面，而与 TATB 亲和性差的三氟氯乙烯珠子则主要聚集在球的内部，类似于表面活性剂的作用机理（偏氟乙烯链是亲 TATB 基团，而三氟氯乙烯链是亲高分子基团）。最后张艳丽等以 F2311/TATB 为例，研究了该介观结构的温度效应，随着温度的升高，氟聚合物形成蜂窝状结构，TATB 被包覆在内，提高造粒温度有助于聚合物在 TATB 中的扩散，以及聚合物与 TATB 的混溶性的增高。

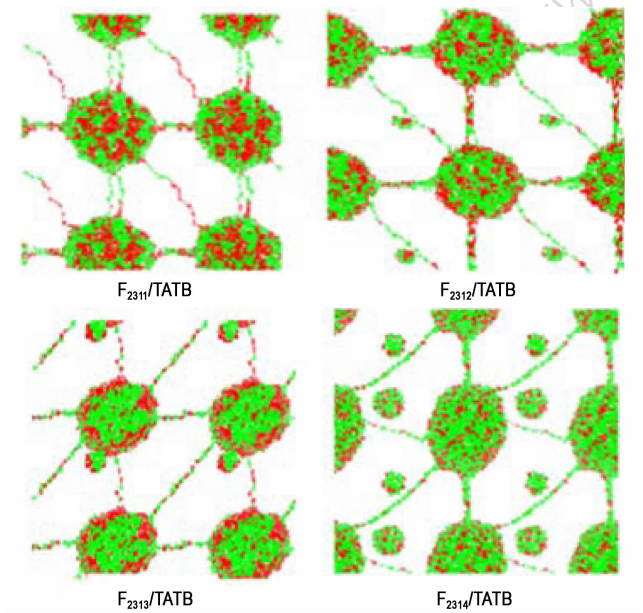

图 7 298 K 四种粘结炸药的模拟介观结构图，其中红色、绿色和白色区域分别代表 VDF，CTFE 和 TATB[41]

Fig. 7 The aggregate structures of fluoropolymers with the ball and stick representation obtained from simulations at 298 K, where the red, green and white regions refer to VDF, CTFE and TATB beads, respectively, with TATB beads removed for clarity[41]

由此可以看出，采用分子动力学方法（COMPASS 力场）、耗散粒子动力学方法可以分别从分子尺度和介观尺度上对粘结剂与 TATB 之间的界面相互作用进行模拟，建立了理论研究 TATB 基 PBX 界面粘结的新方法，进一步丰富了对氟聚合物粘结剂与 TATB 界面相互作用的认识，但是采用不同方法进行模拟所得到的的结论并不完全统一，有些尚存在争议，并且缺乏实验数据的支撑。今后这些理论结果若能够与实验结果相结合，则可以更好揭示粘结剂与 TATB 的相互作用。

4 TATB 表面改性研究

由于 TATB 界面性质不活泼，对 TATB 晶体进行表面改性以提高其表面活性来增强与粘结剂的相互作用是提高界面粘结强度的又一个思路。王晓川等[43]利用紫外光辐照的方法对 TATB 炸药的表面进行处理，使 TATB 粉末表面被部分活化，活性中心偏移，TATB 分子中—NO_2 的部分空轨道被电子填充，增强了—NO_2 与粘结剂间的作用；TATB 粉末在 H_2O_2 条件下进行 UV 光辐射后，经超声波处理的效果最好，TATB 与粘结剂的粘结性能进一步提高；当用高能粒子微波对 TATB 进行处理时发现表面性能得到改善，吸附、润湿性能增强，与粘结剂的作用力提高，原因在于微波可以对 TATB 的表面进行“刻蚀”，使表面粗糙度增大，新生表面积扩大。为进一步研究微波处理对 TATB 结构变化的影响，郁卫飞等[44]研制了一种安全的远程辐照操作装置，研究了微波辐照对 TATB 的影响。结果表明，微波辐照不会引起 TATB 产品的燃烧，分解和爆炸，以及结构的明显变化；湿氨法合成得到的 TATB 经微波辐照后，在表观、水分、挥发组分含量、氯含量、纯度、平均粒径、灰分、PH 值等方面没有明显差异。微波辐照的安全风险评估[45]表明，整个实验操作过程安全和可控，存在辐照过程中温度会随着 TATB 用量和时间不断上升的危险，需关注散热。

Cranfield 大学的 Connors[46]在研究了 γ 射线辐照对 TATB 基 PBX 的影响时发现，随着辐射剂量的增加，TATB 的颜色由黄色逐渐变为黄绿色，到 100 kGy 时 TATB 呈深绿色（如图 8 所示），且 TATB 的冲击感度和电火花感度也增加。分析表明 TATB 可能发生了某种程度上的分解，生成一种单呋咱衍生物和水（如图 9 所示），这是导致 TATB 感度增加的主要原因。

综上所述，这种通过高能辐照手段对炸药表面进行处理的方法实际上很难有效控制其处理效果，炸药本身是出于一种亚稳的状态，控制不当会破坏其平衡态，带来风险；此外很难确保炸药表面能够得到均匀的辐照，相比于调节粘结剂的分子结构，高能辐照处理 TATB 是一条高风险、难控制的路线。

图 8 不同剂量辐射后 PBX 的照片[46]

Fig. 8 Picture showing the PBX Brazilian discs after irradiation[46]

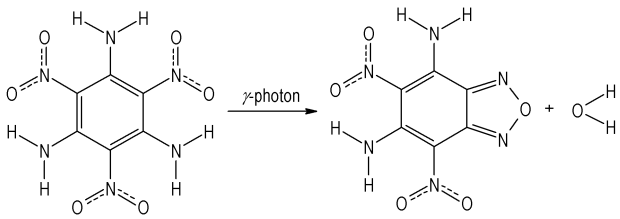

图 9 TATB 在 γ 射线作用下反应生成单呋咱衍生物和水[46]

Fig. 9 Reaction of TATB with a γ-photon to form a mono-furazan derivative and water[46]

5 偶联剂对界面改善的影响

在炸药和粘结剂之间引入偶联剂是改善界面的常用办法,而且这种方法不影响炸药本身的平衡状态。偶联剂的官能团可与 TATB 表面的硝基或胺基发生氢键作用,另一部分与粘结剂分子形成相互作用,通过“桥梁”增强 TATB 与粘结剂的界面相互作用。

刘永刚等[31]采用接触角法评价硅烷偶联剂和复合型偶联剂对 TATB 的改性效果,结果表明,经过硅烷偶联剂 A151 和复合型偶联剂 LY-2 处理后的 TATB 表面张力及其极性分量都有所提高,可见这两种偶联剂的加入能够改善其与粘结剂的极性作用,提高其粘结能力;计算表明偶联剂使 TATB 与氟聚合物的粘附功有所提高,界面得到改善。刘佳林[47]研究发现硅烷偶联剂可改善 TATB 的界面性质,XPS 分析发现在界面处偶联剂水解形成的羟基可以与 TATB 的硝基形成氢键,而且加入微量 Lewis 酸之后,氢键数量显著增加。刘学涌[48]研究发现偶联技术可以改善 TATB 造型粉的力学性能和氟橡胶对 TATB 的粘附,其中硅烷偶联剂 KH550 效果最佳,侧基中含有—NH_2,属于 Lewis 碱,可以与氟橡胶中的 F 形成氢键作用,明显改善 TATB 造型粉力学性能,且程度也最高;其中加入 KH550 的造型粉压缩破坏强度提高了 12.4%,巴西间接拉伸强度提高 10.3%。李凡[49]等合成了一系列新型含硼偶联剂:硼酸三正辛酯(CA-1)、硼酸/KH500 混合偶联剂(CA-2)、硼酸三乙醇氨酯(CA-3)、脂肪酸二乙醇胺硼酸酯(CA-4),并研究了其对 TATB 与粘结剂界面的影响。结果发现硼原子可和粘结剂中的 F 原子键合,另一端的氨基可与 TATB 中的—NO_2形成氢键(如图 10 所示),界面粘结性能得以改善。其中一个含硼偶联剂体系 CA-4 可使 TATB 基 PBX 的断裂强度提高约 6.5%,其他体系(CA-1、CA-2、CA-3)对力学性能几乎没有影响,可见该偶联剂对力学性能的改善程度比较有限。

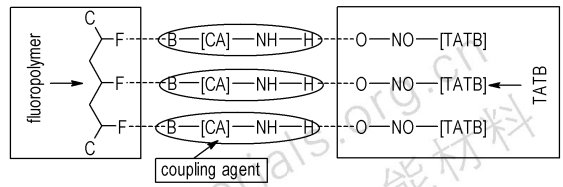

图 10 含硼偶联剂对氟聚合物与 TATB 界面影响的示意图[49]

Fig. 10 Schematic illustration of the effect of coupling agent on fluoropolymer/TATB composite[49]

一般认为偶联剂加入 PBX 中,存在于 TATB 与粘结剂的界面位置,通过“桥梁”的作用可改善界面粘结。然而,张艳丽[50]报道了不同的研究结果,她采用耗散粒子动力学模拟研究了加入偶联剂的四种 TATB 基 PBX 的介观结构,并与未加入偶联剂的 PBX 进行对比,结果如图 11 所示,其中 VDF 和 CTFE 分别用红色和绿色表示,硅烷偶联剂用粉色表示。由图 11 可以看出加入偶联剂后,粘结剂的分散效果更好,说明能够改善粘结剂的表面性质,促进了粘结剂与 TATB 的混溶性。研究还得到了偶联剂改善 TATB 基 PBX 界面特性的新机理:偶联剂并不存在于粘结剂和 TATB 的界面上,偶联剂与三氟氯乙烯单元的结合能力很强,同时在与 TATB 混合后将部分偏氟乙烯(与 TATB 亲和

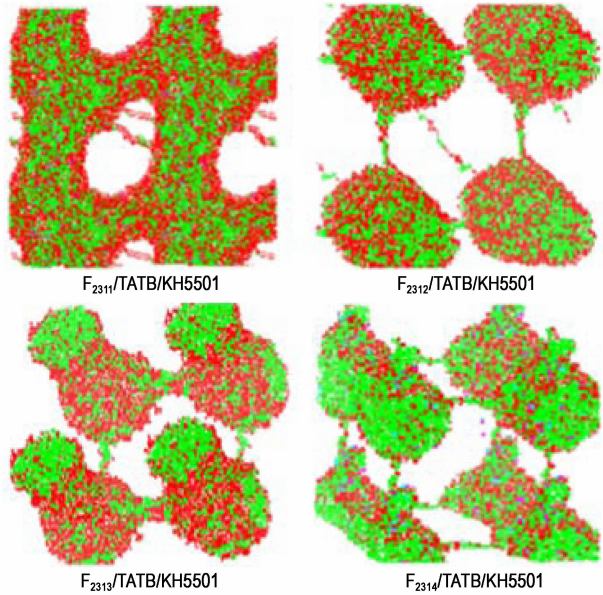

图 11 298 K 时,偶联剂作用下四种粘结炸药的模拟介观结构图[50]

Fig. 11 The colour figures of morphologies of the four types of TATB-based PBXs with the coupling agents obtained from simulations at 298 K[50]

力较强的结构单元）推到粘结剂的外围，改善了氟聚合物粘结剂包覆 TATB 的能力，这一发现拓展了对偶联剂作用机理的新认识。

通过引入偶联剂的手段能够在一定程度上改善 TATB 与粘结剂的界面，提高粘结性能，但是单纯依靠偶联剂在界面作用的调节仍然有局限性，氢键的结合强度不高，而且作用机理和能否形成有效的氢键尚存在争议。此外，在 PBX 水悬浮造粒过程中，部分水溶性的偶联剂不能完全包覆炸药，导致对力学性能的改善效果十分有限，因此还需要解决偶联剂对炸药的包覆问题。

6 展 望

界面粘结是影响 TATB 基 PBX 力学性能的关键因素之一，针对 TATB 非常惰性的界面特征，许多学者为提高其与粘结剂的界面相互作用开展了研究，成果丰富，但是存在以下问题：

（1）TATB 与氟聚合物相互作用的机理不明确，结论不一致，而且界面可调节空间很小。（2）偶联剂在一定程度上对 TATB 与粘结剂之间的界面粘结有所改善，但是作为“桥梁”作用的偶联剂与 TATB 和粘结剂之间的相互作用并不是很牢固，作用机理有待验证，偶联剂调节界面的能力有一定的局限性。

展望未来，武器新的需求发展也对 PBX 的力学性能提出了更高的要求，在今后的研究工作中，笔者认为应该侧重这几个方面：（1）粘结剂的结构与性能对界面的相互作用有着决定性的影响，设计与开发新型含氟聚合物粘结剂可以为进一步改善界面奠定良好的基础，其分子结构中既含有电负性很高的与 TATB 的—NH_2相互作用的 F 原子，又带有能与 TATB 的—NO_2相互作用的—OH 或—NH_2等基团；（2）进一步研究 TATB 与粘结剂相互作用以及加入偶联剂后的作用机理，探讨官能团或原子间相互作用机理、有效氢键的形成等问题。需要特别注意的是 TATB 分子内和分子间存在强烈的氢键，不仅对粘结剂惰性，而且对偶联剂也十分不活泼，偶联剂在 TATB 表面形成有效氢键并包覆均匀比较困难，这给偶联剂的选择带来了挑战；（3）新型界面改善技术方法的运用，如果能够在 TATB 表面进行原位聚合或接枝高分子，将会对改善界面粘结性起到非常积极有效的作用，这或许也是今后 PBX 改善界面最快捷和有效的技术手段，但也需要关注原位聚合或接枝的高分子与粘结剂的界面相容性问题，避免重新引入一个新的薄弱界面。

参考文献：

[1] 孙业斌，惠君明，曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京：兵器工业出版社，1995：204-205.

[2] 涂小珍，张波，韦兴文，等. TATB 基高聚物粘结炸药高温力学性能[J]. 含能材料，2013，21(3)：306-309.
TU Xiao-zhen，ZHANG Bo，WEI Xing-wen，et al. Mechanical properties of TATB based PBX at high temperature[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*（*Hanneng Cailiao*），2013，21(3)：306-309.

[3] Brigitta M D. The insensitive high explosive triaminotrinitrobenzene（TATB）：development and characterization-1888 to1994[R]. LA-13014-H.1995.

[4] Wang X，Ma S，Zhao Y，et al. Observation of damage evolution in polymer bonded explosives using acoustic emission and digital image correlation[J]. *Polym Test*，2011，30(8)：861-866.

[5] Pukánszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials：past，present，future[J]. *Eur Polym J*，2005，41(4)：645-662.

[6] Drodge D R，Williamson DM，Palmer，S J P，et al. The mechanical response of a PBX and binder：combining results across the strain-rate and frequency domains[J]. *J Phys D Appl Phys*，2011，43(33)：335403/1-7.

[7] Zhou Z，Chen P，Duan Z，et al. Study on fracture behavior of a polymer-bonded explosive stimulant subjected to uniaxial compression using digital image correlation method[J]. *Strain*，2012，48(4)：326-332.

[8] An Q，Goddard III W A，Zybin S V，et al. Highly shocked polymer bonded explosives at a non-planar interface：hot-spot formation leading to detonation[J]. *J Phys Chem C*，2013，117(50)：26551-26561.

[9] Yeager J D，Dubey M，Wolverton，M J，et al. Examining chemical structure at the interface between a polymer binder and a pharmaceutical crystal with neutron reflectometry[J]. *Polymer*，2011，52(17)：3762-3768.

[10] Xiao J，Huang H，Li J，et al. Computation of interface interactions and mechanical properties of HMX-based PBX with Estane 5703 from atomic simulation[J]. *J Mater Sci*，2008，43(17)：5685-5691.

[11] Xiao J，Huang H，Li J，et al. A molecular dynamics study of interface interactions and mechanical properties of HMX-based PBXs with PEG and HTPB[J]. *J Mol Struct Theochem*，2008，851(1-3)：242-248.

[12] Zhou Z，Chen P，Huang F，et al. Experimental study on the micromechanical behavior of a PBX simulant using SEM and digital image correlation method[J]. *Opt Lasers Eng*，2011，49(3)：366-370.

[13] Liu Z，Xie H，Li K，et al. Fracture behavior of PBX simulation subject to combined thermal and mechanical loads[J]. *Polym Test*，2009，28(6)：627-635.

[14] Wu Y，Huang F. A micromechanical model for predicting combined damage of particles and interface debonding in PBX explosives[J]. *Mech Mater*，2009，41(1)：27-47.

[15] Ellis K，Leppard C，Radesk H. Mechanical properties and damage evaluation of a UK PBX[J]. *J Mater Sci*，2006，40(23)：6241-6248.

[16] 陈鹏万，黄风雷. 含能材料损伤理论及应用[M]. 北京理工大学出版社，2006：4-5.

[17] Rae P J，Palmer S J P，Goldrein H T，et al. Quasi-static studies of the deformation and failure of PBX 9501[J]. *Philos T R Soc*

A, 2002, 458(2025): 2227–2242.
[18] 李俊玲, 傅华, 谭多望, 等. PBX 炸药的拉伸断裂损伤分析[J]. 爆炸与冲击, 2011, 31(6): 624–629.
LI Jun-ling, FU Hua, TAN Duo-wang, et al. Fracture damage analysis of PBX[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2011, 31(6): 624–629.
[19] Yang G, Nie F, Huang H, et al. Preparation and characterization of nano-TATB explosive[J]. *Propell Explos Pyrot*, 2006, 31(5): 390–394.
[20] Hoffman D M, Willey T M, Mitchell A R, et al. Comparison of new and legacy TATBs[J]. *J Energ Mater*, 2008, 26(3): 139–162.
[21] Hoffman D M, Fontes A T. Density Distributions in TATB prepared by various methods[J]. *Propell Explos Pyrot*, 2010, 35(1): 15–23.
[22] Boddu V M, Viswanath D S, Ghosh T K, et al. 2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations-A review[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 181(1–3): 1–8.
[23] Taylor D E. Intermolecular forces and molecular dynamics simulation of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) using symmetry adapted perturbation theory[J]. *J Phys Chem A*, 2013, 117(16): 35073520.
[24] Zhang C, Kang B, Cao X, et al. Why the crystal shape of TATB is so similar to its molecular shape? Understanding by only its root molecule[J]. *J Mol Model*, 2012, 18(5): 2247–2256.
[25] 聂福德. 氟聚合物/TATB 基 PBX 的界面结构[D]. 上海:复旦大学, 2006.
[26] 聂福德,孙杰,张凌. 氟聚合物溶液对 TATB 的润湿效果研究[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 83–85.
NIE Fu-de, SUN Jie, ZHANG Ling. Study of soaking effect of fluoropolymer solution to TATB[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2000, 8(2): 83–85.
[27] Thomas R, Michael L M. Surface properties of potential plastic-bonded explosives (PBX)[J]. *J Colloid Interf Sci*, 1983, 93(1): 105–108.
[28] Yeager J D, Dattelbaum A M, Orler E B, et al. Adhesive properties of some fluoropolymer binders with the insensitive explosive1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB)[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 352(2): 535–541.
[29] 宋华杰, 董海山, 郝莹. TATB、HMX 与氟聚合物的表面能研究[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 104–107.
SONG Hua-jie, DONG Hai-shan, HAO Ying. Study on the surface energies of TATB,HMX and fluorpolymer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2000, 8(3): 104–107.
[30] 孙杰, 聂福德, 张凌. TATB 与氟聚合物界面张力及粘附功的计算[J]. 粘接, 2001, 22(1): 27–28.
SUN Jie, NIE Fu-de, ZHANG Ling. The calculation of interfacial tension and adhesive work for TATB to fluoropolymer[J]. *Adhesion*, 2001, 22(1): 27–28.
[31] 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[J]. 粘接, 2003, 24(4): 6–9.
LIU Yong-gang, LEI Ran-ru, YU Xue-jiang, et al. Study on surface and interface properties of TATB/fluoropolymer PBX[J]. *Adhesion*, 2003, 24(4): 6–9.
[32] Brown D, Clarke J H R. Molecular dynamics simulation of an amorphous polymer under tension. 1. Phenomenology[J]. *Macromolecules*, 1991, 24(8): 2075–2082.
[33] Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(38): 7338–7364.
[34] 张朝阳, 舒远杰, 赵小东, 等. 两种氟聚合物在 TATB 晶体表面吸附的动力学模拟[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 238–241.
ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, ZHAO Xiao-dong, et al. Dynamics simulation of adsorptions of two fluoropolymers on TATB crystal surface[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2005, 13(4): 238–241.
[35] 黄玉成, 胡应杰, 肖继军, 等. TATB 基 PBX 结合能的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2005, 21(4): 425-429.
HUANG Yu-cheng, HU Ying-jie, XIAO Ji-jun, et al. Molecular Dynamics Simulation of Binding Energy of TATB-based PBX[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, 21(4): 425–429.
[36] 胡应杰, 黄玉成,肖继军, 等. TATB/氟聚物 PBX 沿不同晶面力学性能的分子动力学模拟[J]. 中国科学 B 辑化学, 2005, 35(3): 194–199.
HU Ying-jie, HUANG Yu-cheng, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation of mechanical properties of TATB/fluoropolymer along different crystal faces[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2005, 35(3): 194–199.
[37] Gee R H, Maiti A, Bastea S, et al. Molecular dynamics investigation of adhesion between TATB surfaces and amorphous fluoropolymers[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(9): 3422–3428.
[38] 聂福德, 刘健, 李金山, 等. 偏氟乙烯/三氟氯乙烯交替共聚物在 TATB 表面吸附的分子动力学模拟[J]. 化学学报, 2006, 64(24): 2414–2418.
NIE Fu-de, LIU Jian, LI Jin-shan, et al. Molecular dynamics simulation of adsorption characterestics of alternative copoly(vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene) at the 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene crystals surface[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(24): 2414–2418.
[39] Groot R D, Warren P B. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation[J]. *J Chem Phys*, 1997, 107(11): 4423–4435.
[40] Qian H, Lu Z, Chen L, et al. Computer simulation of cyclic block copolymer microphase separation[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1395–1401.
[41] 张艳丽, 姬广富, 龚自正, 等. TATB 基 PBX 介观结构的耗散粒子动力学模拟[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 559–662.
ZHANG Yan-li, JI Guang-fu, GONG Zi-zheng, et al. Dissipative particle dynamics simulation on the mesoscopic structure of TATB-based PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2008, 16(6): 559–662.
[42] Zhang Y, Ji G, Zhao F, et al. Mesoscopic simulation of aggregate behavior of fluoropolymers in the TATB-based PBX[J]. *Mol Model*, 2011, 37(3): 237–242.
[43] 王晓川, 黄辉, 聂福德. TATB 粒子表面改性研究[J]. 火炸药学报, 2001, 33(1): 33–35.
WANG Xiao-chuan, HUANG Hui, NIE Fu-de. The Investigation of surface modification of TATB particle[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2001, 33(1): 33–35.
[44] Yu W, Zhang T, Huang Y, et al. Effect of microwave irradiation on TATB explosive[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 168(1–3): 952–954.
[45] Yu W, Zhang T, Zuo J, et al. Effect of microwave irradiation on TATB explosive (II): Temperature response and other risk[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 173(1–3): 249–252.
[46] Connors S C. The effects of gamma radiation on a PBX contai-

ning TATB and the fluoropolymer FK-800[D]. Bedfordshire: Cranfield University, 2014.
[47] 刘佳林，张文传，彭宇行，等. 偶联剂与TATB相互作用机理的研究[J]. 高分子材料科学与工程，2001,17(4)：131-133.
LIU Jia-lin, ZHANG Wen-chuan, PENG Yu-hang, et al. Study on coupling mechanism between coupling agents and TATB[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2001,17(4): 131-133.
[48] 刘学涌，常昆，王蔺，等. 偶联剂对TATB造型粉表面性质及力学性能的影响[J]. 合成化学，2003，11(5)：413-416.
LIU Xue-yong, CHANG Kun, WANG Lin, et al. Influence of coupling agents on surface properties and mechanical properties of TATB molding powder[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2003, 11(5): 413-416.
[49] Li F, Ye L, Nie F, et al. Synthesis of boron-containing coupling agents and its effect on the interfacial bonding of fluoropolymer/TATB composite[J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105(2): 777-782.
[50] Zhang Y, Ji G, Zhao F, Gong Z, et al. New coupling mechanism of the silane coupling agents in the TATB-based PBX[J]. *Mol Model*, 2013, 39(5): 423-427.

Review on Interfacial Bonding Improving of TATB-based PBX

HE Guan-song, LIN Cong-mei, LIU Jia-hui, LIU Shi-jun, LIU Yong-gang
(*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang* 621999, *China*)

Abstract: The progress on the methods of improving the interfacial bonding for TATB-based polymer bonded explosive(PBX) in recent years was reviewed. The selection principle for an appropriate binder and how to effectively evaluate the interfacial bonding from the point of TATB molecular structure, as well as the molecular simulation of the interface interaction between TATB and fluoropolymer were summarized. Meanwhile the effect of the surface modification of TATB and coupling agents on the interfacial bonding were mainly described. At last, three key research directions are stated: the structural design of binder, the addition of coupling agents and the new coating method.

Key words: interfacial bonding; TATB; polymer bonded explosive(PBX); fluoropolymer
CLC number: TJ55; O64 **Document code**: A **DOI**: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.017

读者·作者·编者

《含能材料》损伤与点火专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系，炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视，为推动这一重要研究方向的学术交流，本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部

www.energetic-materials.org.cn 含能材料