

文章编号: 1006-9941(2001)03-0139-03

# 塑料粘结 TATB 药柱的膨胀规律研究

李玉斌, 周玉琪, 聂福德, 孙杰, 郝莹

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 研究了塑料粘结炸药 PBX-TATB 药柱在热循环过程中的尺寸变化规律, 探索了减小永久性长大的方法。结果表明, PBX-TATB 药柱的尺寸长大主要出现在最初的几个循环中, 在循环次数达到 20 次后基本停止长大; 采用高玻璃化温度的高聚物作粘结剂可大大降低药柱的尺寸长大程度。

**关键词:** 炸药; 尺寸长大; 膨胀极限; 粘结剂; 热循环

**中图分类号:** TQ560.72

**文献标识码:** A

## 1 引言

塑料粘结 TATB 炸药是由高分子粘结剂和钝感炸药 TATB 组成的复合材料。高分子粘结剂主要是氟聚合物等, 研究发现<sup>[1]</sup> PBX-TATB 药柱在  $-54 \sim 74 \text{ }^\circ\text{C}$  之间进行反复热循环会引起 1.5% ~ 2.0% 的永久性体积膨胀。分析认为这是由于 TATB 的不可逆长大引起的, 而氟聚合物的低玻璃化转变温度也是产生较大膨胀的因素之一。国外的研究还发现<sup>[2]</sup>, 使用高玻璃化温度( $T_g$ )的 Kraton 代替氟聚合物作粘结剂可将药柱的不可逆长大降低约 15% ~ 20%。为了掌握 PBX-TATB 的膨胀特性, 我们详细研究了 TATB/氟聚合物药柱在热循环中的尺寸变化规律, 并研究了减小其不可逆长大的方法。

## 2 实验部分

### 2.1 粘结剂氟聚合物的选择

我们选取了五种氯含量、玻璃化转变温度及特性粘度( $[\eta]$ )等略有差异的氟树脂, 性能数据见表 1。

### 2.2 样品制备

采用淤浆法对下述三组配方进行造粒: (1) 表 1 所列氟树脂/TATB ( $1 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ ); (2) 高  $T_g$  粘结剂/TATB ( $1 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ ); (3) 表 1 所列氟树脂/粗 TATB ( $40 \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ )。将所得造型粉分别压制成  $\varnothing 60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$  和  $\varnothing 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  药柱, 测试其尺寸及密度。

收稿日期: 2001-03-09; 修回日期: 2001-07-05

作者简介: 李玉斌(1974-), 男, 硕士, 从事含能材料配方及性能研究, 发表论文章数篇。

表 1 氟聚物的性能数据

Table 1 Performance index of fluoropolymer

| No.   | Cl/%  | $T_g/^\circ\text{C}$ | $[\eta]$ |
|-------|-------|----------------------|----------|
| 9910F | 26.35 | 31.9                 | 2.13     |
| 9936F | 25.84 | 35.7                 | 2.49     |
| 9902F | 26.49 | 43.3                 | 2.18     |
| 9927F | 25.84 | 37.5                 | 2.14     |
| 9201F | 27.22 | 45.8                 | 1.10     |

### 2.3 药柱的热处理与热循环

(1) 将压制的药柱在  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  下进行热处理 (120 h), 分析处理前后药柱的密度变化。

(2) 将压制的药柱进行热循环试验。试验条件: 室温 ~  $-40 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C} \sim$  室温, 升降温速率为  $12 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ , 在  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  时各恒温 2 h, 20 ~ 30 个周期。每循环一定次数后, 测试药柱的尺寸和密度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 热处理对药柱密度变化的影响

热处理是对炸药药柱在压制成型后进行的一种松弛药柱内部应力的处理方式, 该方式在消除内应力的同时会使药柱的密度减小。表 2 是  $\varnothing 60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$  药柱在  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  下处理 120 h 后的密度变化情况。

由表 2 可知经过热处理后, 不同批号药柱的密度均减小, 且减小的程度不同。这可能由于氟树脂的氯含量、玻璃化转变温度及特性粘度等差异引起的。

### 3.2 热循环对药柱尺寸、密度的影响

药柱在室温 ~  $-40 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C} \sim$  室温范围内大约以每天一次的速率进行多次热循环后, 药柱的尺寸与密度会发生变化。表 3 是  $\varnothing 60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$  和  $\varnothing 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$

表 2 热处理对药柱密度的影响

| No.   | 热处理前密度<br>/g · cm <sup>-3</sup> | 热处理后密度<br>/g · cm <sup>-3</sup> | 密度差<br>/g · cm <sup>-3</sup> | 密度减小率<br>/% |
|-------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------|
| 9910F | 1.9056                          | 1.8939                          | 0.0117                       | 0.61        |
| 9936F | 1.9055                          | 1.8939                          | 0.0116                       | 0.60        |
| 9902F | 1.9024                          | 1.8982                          | 0.0042                       | 0.22        |
| 9201F | 1.9106                          | 1.8926                          | 0.0180                       | 0.94        |
| 9927F | 1.8995                          | 1.8930                          | 0.0070                       | 0.40        |

两种药柱轴向尺寸随热循环次数增加而变化的情形。

由表 3 可以看出,随着热循环次数的增加,药柱的尺寸渐趋稳定。药柱的长大主要出现在前 10 次当中(约完成总膨胀率的 70%~90%),而当循环次数达到 20 次后,药柱的尺寸基本上不再变化。此外,从表中数据还可看出,药柱的尺寸越大,其在热循环过程中的膨胀程度就越大,Ø60 mm × 60 mm 药柱的长大程度是 Ø25 mm × 25 mm 药柱的 2~3 倍。其原因可能是小药柱对于热应力的松弛比较容易,可以整体的形式进行胀缩,而大药柱松弛热应力的能力相对较差。

表 3 热循环后药柱轴向尺寸的变化

| 试样    |        | 热循环次数  |        |        |        |        |        |        | 膨胀率/%         |               |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|---------------|
| No.   | 尺寸     | 0      | 1      | 2      | 5      | 10     | 19     | 24     | $\Delta_{10}$ | $\Delta_{24}$ |
| 9201F | Ø60 mm | 65.787 | 65.940 | 66.074 | 66.135 | 66.205 | 66.250 | 66.251 | 0.635         | 0.705         |
|       | Ø25 mm | 25.449 | 25.473 | 25.492 | 25.482 | 25.489 | 25.498 | 25.504 | 0.193         | 0.216         |
| 9910F | Ø60 mm | 65.613 | 65.760 | 65.896 | 65.943 | 66.100 | 66.048 | 66.046 | 0.605         | 0.660         |
|       | Ø25 mm | 25.570 | 25.574 | 25.597 | 25.604 | 25.617 | 25.620 | 25.626 | 0.184         | 0.219         |
| 9936F | Ø60 mm | 65.619 | 65.791 | 65.931 | 65.981 | 66.049 | 66.096 | 66.108 | 0.655         | 0.745         |
|       | Ø25 mm | 25.589 | 25.597 | 25.623 | 25.636 | 25.658 | 25.673 | 25.688 | 0.270         | 0.387         |
| 9902F | Ø60 mm | 65.352 | 65.470 | 65.593 | 65.635 | 65.688 | 65.717 | 65.721 | 0.514         | 0.565         |
|       | Ø25 mm | 25.650 | 25.645 | 25.656 | 25.658 | 25.669 | 25.680 | 25.677 | 0.074         | 0.105         |
| 9927F | Ø60 mm | 65.649 | 65.802 | 65.937 | 65.988 | 66.057 | 66.104 | 66.105 | 0.621         | 0.694         |
|       | Ø25 mm | 25.607 | 25.623 | 25.637 | 25.653 | 25.666 | 25.684 | 25.689 | 0.230         | 0.320         |

表 4 是几种 Ø25 mm × 25 mm 药柱的密度在热循环过程中的变化情况。

表 4 药柱的密度变化与热循环次数的关系

Table 4 Relation between density-change of charge and number of thermal cycling

| No.   | $\rho_0$ /<br>g · cm <sup>-3</sup> | $\Delta\rho_3$ /<br>% | $\Delta\rho_7$ /<br>% | $\Delta\rho_{13}$ /<br>% | $\Delta\rho_{19}$ /<br>% | $\Delta\rho_{24}$ /<br>% |
|-------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 9910F | 1.9049                             | -0.61                 | -0.77                 | -0.83                    | -0.89                    | -0.91                    |
| 9936F | 1.9000                             | -0.63                 | -0.84                 | -0.90                    | -0.99                    | -1.00                    |
| 9902F | 1.8987                             | -0.62                 | -0.85                 | -0.92                    | -1.03                    | -1.05                    |
| 9927F | 1.9037                             | -0.46                 | -0.63                 | -0.68                    | -0.75                    | -0.77                    |
| 9201F | 1.9092                             | -0.65                 | -0.75                 | -0.79                    | -0.82                    | -0.84                    |

表 4 结果表明,药柱的密度减小主要发生在最初的 7 个循环中,当循环次数超过 10 次以后,药柱的密度减小程度已大为减弱,如  $\Delta\rho_{24}$  在的  $\Delta\rho_7$  基础上只增加了 10%~20% 左右,其在  $\Delta\rho_{13}$  基础上仅增加了 5%~10%,而  $\Delta\rho_{13}$  在的  $\Delta\rho_7$  基础上只增加了 4%~7% 左右。

### 3.3 减小药柱不可逆长大的方法探索

Osborn 与 Johnson<sup>[3]</sup> 等人指出 TATB 基 PBX 的长大可通过使用 Kel-F800 以外的粘结剂显著降低。另鉴于如下 Rizzo<sup>[1]</sup> 等所用 TATB 的颗粒尺寸比我们使用的普通 TATB 粗。因此,我们采取了如下两种措施,以期减小药柱的不可逆长大:(1) 选用高  $T_g$  的粘结剂(AS 树脂)来粘结 TATB(配方代号 AS-T),以降低药柱的长大程度;(2) 采用重结晶法制得的粗颗粒的 TATB(40~50  $\mu\text{m}$ ) 代替普通的 TATB(配方代号 CT-9936F)。图 1 是配方改变后的药柱与 9936F 批药柱(Ø25 mm × 25 mm)的尺寸在热循环当中的变化情况。

从图 1 中可以看到,使用高  $T_g$  配方 AS-T 的药柱在热循环中的尺寸长大的程度最小,仅为用氟聚合物配方的 50% 左右,而使用粗颗粒 TATB 的配方 CT-9936F,其药柱的长大程度也较普通 TATB 配方 9936F 的药柱小,约为 78%。从图中曲线上还可看出,当热循环次数达到 19 次后,药柱的长度已大致不再发生变化。药

柱轴向上的不可逆长大程度在 0.13% ~ 0.32% 间。

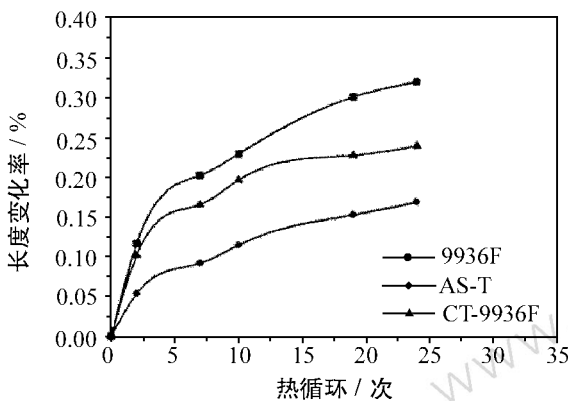


图1 药柱长度与热循环次数的关系

Fig.1 Relation between size of charge and number of thermal cycle

表5是三种不同配方的药柱在热循环过程中的密度变化情况。通过比较可以发现,用玻璃化温度更高的AS树脂代替 $T_g$ 较低的氟聚物后,前者的密度随热循环次数增加而减小(约100℃)的程度要远小于后者,前者仅为后者的44%~50%;采用重结晶法制得的粗颗粒TATB,其药柱的密度减小也远小于用普通的细颗粒TATB的药柱,前者也仅为后者的54%~69%。

图1与表5均表明采用高 $T_g$ 的高聚物AS树脂作粘结剂可大大降低药柱的尺寸长大程度。其中的机理可这样解释:产生PBX-TATB体积膨胀的主要原因是热循环过程中TATB晶体因其显著的各向异性膨胀而引起TATB粒子运动(尤其是在30℃以上),从而产生不可逆长大。长大还可能是由于粒子运动和晶体异性膨胀引起的内应力并产生的微裂纹效应。当所用粘

结剂的玻璃化温度超过热循环上限温度(如75℃)时,就能使整个复合体系保持稳定的固态(或称玻璃态),从而能有效地消除或限制TATB粒子间各种运动,减小药柱的长大程度。而氟聚合物的玻璃化温度普遍低于50℃,在热循环的高温区内已呈松软的弹性状态,不能有效地限制PBX-TATB的长大。

表5 药柱经过热循环后的密度变化

Table 5 Density-change of charge after thermal cycling

| No.      | $\rho_0$<br>/g · cm <sup>-3</sup> | $\Delta\rho_3$<br>/% | $\Delta\rho_7$<br>/% | $\Delta\rho_{13}$<br>/% | $\Delta\rho_{19}$<br>/% | $\Delta\rho_{24}$<br>/% |
|----------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 9936F    | 1.9000                            | -0.63                | -0.84                | -0.90                   | -0.99                   | -1.00                   |
| AS-T     | 1.8307                            | -0.28                | -0.39                | -0.42                   | -0.51                   | -0.52                   |
| CT-9936F | 1.9169                            | -0.34                | -0.54                | -0.62                   | -0.68                   | -0.69                   |

### 3 结论

PBX-TATB药柱的尺寸长大主要出现在热循环的前10个周期中,在循环次数达到20次后已基本已停止了长大。采用高玻璃化温度的高聚物AS树脂作粘结剂可大大降低药柱的尺寸长大程度,使用粗颗粒TATB可在一定程度上增加配方药柱的形稳性。

#### 参考文献:

- [1] Humphrey J R, Rizzo H F. New TATB plastic-bonded explosive [R]. UCRL-82675 (1979).
- [2] Rizzo H F, Humphrey J R, Kolb J R. Growth of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB). II. Control of growth by use of high  $T_g$  polymeric binders. Propellants and Explosives [J]. 1981(6): 27~36.
- [3] Osborn A G, Johnson H D, Stallings T L. Controlling TATB growth with binder [R]. MHSMP-78-36.

## Study on the Growth Rules of PBX-TATB Charges

LI Yu-bin, ZHOU Yu-qi, NIE Fu-de, SUN Jie, HAO Ying

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

**Abstract:** The rules of dimension change of plastic bonded explosive PBX-TATB charges during thermal cycling were studied in detail, and the methods of reducing the permanent expansion were studied. The results showed that the growth of PBX-TATB charges mainly occurred during the first several cycles, and after 20 cycles the dimension of the charges wouldn't expand no longer. It also found that the growth of the pellet can be decreased remarkably by using a binder with high glass transition temperature ( $T_g$ ) instead of fluoropolymer.

**Key words:** explosive; size growth; limit of expansion; binder; thermal cycling