

文章编号: 1006-9941(2011)06-0661-03

# HMX 基 PBX 试件的热安全性及与高分子材料的相容性

陈捷, 彭强, 钱文, 王丽燕, 左玉芬, 池钰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用自主研发的化学反应性试验在线检测系统, 对 HMX 基高聚物粘结炸药试件的热安全性及与接触材料(硅泡沫垫层和聚氨酯粘接胶)的相容性进行了研究。结果表明, HMX 基高聚物粘结炸药试件有较好的热稳定性。100 °C 下受热 1.15 个月的 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的逸出量达 0.1 mL · g<sup>-1</sup>。与 HMX 基高聚物粘结炸药试件相比, HMX 基高聚物粘结炸药与硅泡沫垫层或聚氨酯粘接胶混合物的 N<sub>2</sub>O 的释出量稍有增加, 但净增量较小, 显示 HMX 基高聚物粘结炸药试件与两种接触材料是相容的。

**关键词:** 物理化学; 高聚物粘结炸药; 高分子材料; 热安全性; 相容性; 化学反应性试验

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.014

## 1 引言

炸药与高分子功能材料(如垫层、粘接胶等)在装配密封于武器内部以及在运输、使用、库存等过程中将承受预紧力、弹舱气氛、值班变温环境、振动等条件的综合作用, 由于自身热力学不稳定性及各种环境因素的影响(如温度、湿度、应力等), 引发物理、化学反应, 导致其热安全性及与其他材料间的相容性发生变化, 进而影响部件的功能乃至武器系统的综合性能。

美国在核武器研究中一直非常重视健康状态监测<sup>[1]</sup>。在相容性研究方面, 建立了 Core B 相容性试验装置, 开发先进的、实用的气体取样、监测及分析技术, 在 B83 武器和 Core B 相容性试验装置中监测到多种气体化合物, 经过长期研究, 加深了对武器中潜在的材料不相容的认识<sup>[2-3]</sup>。国内从事含能材料安定性、相容性及贮存性能的研究单位(如: 西安 204 所、213 所、中物院化工材料研究所、北京理工大学、南京理工大学等)虽然已对炸药与接触材料间的宏观相容性进行了比较系统的研究, 并建立了一系列相容性的评价标准<sup>[4-6]</sup>。但对于武器部件/系统的相容性研究工作尚未见报道。

化学反应性试验(chemical reactivity test, CRT)是由 LLNL 开发的测试含能材料热分解气体(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO 等)及其含量, 评价其热安全

性的研究手段, 在 LLNL 已应用 40 多年, 成为美国国防部及能源部各机构测试热安全性和材料相容性的标准手段<sup>[7-8]</sup>。中物院化工材料研究所(以下简称化材所)也建立了 CRT 并主编了 GJB 772A-1997《炸药试验方法 方法 502.4 安定性和相容性 气相色谱法》<sup>[9]</sup>。为进一步开展试件级含能材料的贮存安全性与相容性测试与评价研究, 我们自主设计研制了 CRT 在线检测系统, 并用于题称高聚物粘结炸药试件的热安全性及与接触材料(硅泡沫垫层、聚氨酯粘接胶等)的相容性研究中, 在线检测释气无机组分及含量, 考察了该炸药试件的热安全性以及与高分子材料彼此是否发生相互作用及相互作用趋势。

## 2 实验部分

### 2.1 试件

HMX 基高聚物粘结炸药试件:  $\Phi 20$  mm  $\times$  4 mm, 化材所自制; 硅泡沫垫层: 0.7 mm 厚的薄片, 根据所需试样量适当裁剪大小, 化材所自制; 聚氨酯粘接胶: 0.2 mm 厚的薄片, 根据所需试样量适当裁剪大小, 化材所自制。

### 2.2 仪器设备和实验条件

采用自主研发的 CRT 在线检测系统进行测试。

实验条件: 将炸药试件( $\Phi 20$  mm  $\times$  4 mm)与硅泡沫垫层或聚氨酯粘接胶单独及二者的接触体系(按质量比 1:1)分别置于反应器中, 在 100 °C 条件下连续恒温加热数天, 定期在线采气, 用气相色谱法, 对分解产生的气体组分进行定性, 并结合气体压力测试, 对

收稿日期: 2011-09-30; 修回日期: 2011-10-17

作者简介: 陈捷(1968-), 女, 副研究员, 从事含能材料及相关物热分解研究。e-mail: chenjie311@sina.com

其进行定量分析,得到分解气体组分种类及其分量。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 HMX 基 PBX 炸药试件的热安全性

HMX 基 PBX 炸药试件的 CRT 检测结果见表 1。由表 1 可知,炸药试件 100 °C 下反应十分缓慢,受热 1 个月以上,CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的释出量才达到 0.1 mL · g<sup>-1</sup>,表明该炸药试件有很好的热稳定性,这也与文献[10]报道的粉体 HMX 基高聚物粘结炸药的结果相吻合。

表 1 炸药试件在线化学反应性试验测试结果

component of gas evolved	content of gas evolved/mL · g <sup>-1</sup>						
	0 h	48 h	211 h	356 h	499 h	743 h	832 h
CO <sub>2</sub>	0.003	0.007	0.018	0.036	0.060	0.087	0.101
N <sub>2</sub> O	0	0.006	0.022	0.040	0.069	0.092	0.100

#### 3.2 HMX 基 PBX 炸药试件与高分子材料的相容性

采用 CRT 在线检测系统,对硅泡沫垫层、聚氨酯粘接胶、炸药试件及与硅泡沫垫层、聚氨酯粘接胶接触体系进行了无机释气组分(CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O)的测试,结果见图 1 ~ 图 4。

从图 1 可知,无论是炸药试件、硅泡沫垫层、聚氨酯粘接胶还是炸药试件与硅泡沫垫层、聚氨酯粘接胶接触体系,其 CO<sub>2</sub> 的释出量均随着加热时间的延长而逐渐增加,同时可以看出,相同时间内,炸药试件释出的 CO<sub>2</sub> 量远小于硅泡沫垫层或聚氨酯粘接胶的释出量,说明炸药的热稳定性优于硅泡沫垫层或聚氨酯粘接胶,而硅泡沫垫层释出 CO<sub>2</sub> 的量又小于聚氨酯粘接胶的释出量,说明垫层又比粘接胶稳定,其抗老化的能力强于粘接胶。

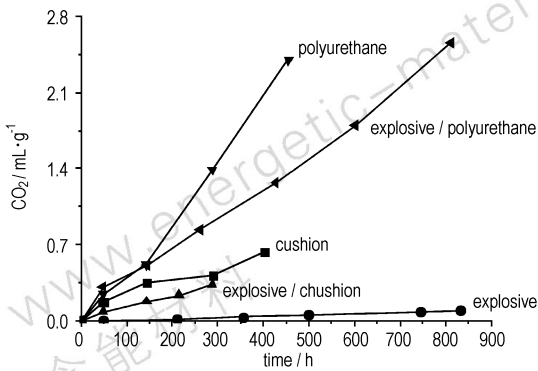


图 1 不同体系释出 CO<sub>2</sub> 测试结果

Fig. 1 The concentration of CO<sub>2</sub> evolved from different system by CRT

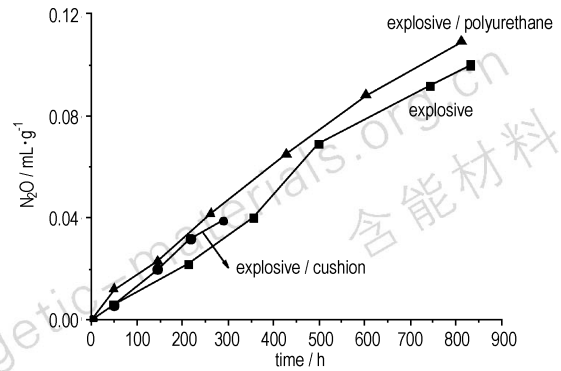


图 2 不同体系释出 N<sub>2</sub>O 测试结果

Fig. 2 The concentration of N<sub>2</sub>O evolved from different system by CRT

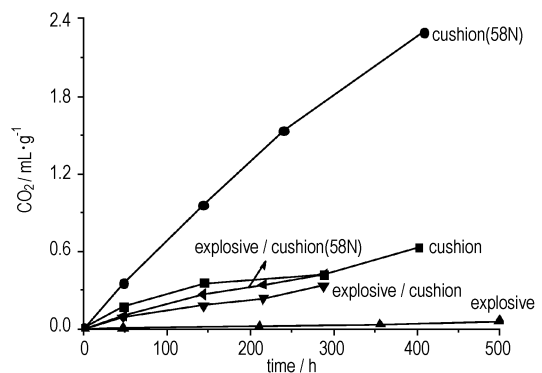


图 3 应力作用与否炸药/垫层体系 CO<sub>2</sub> 测试结果

Fig. 3 The concentration of CO<sub>2</sub> evolved from explosive/cushion system under pressure or not

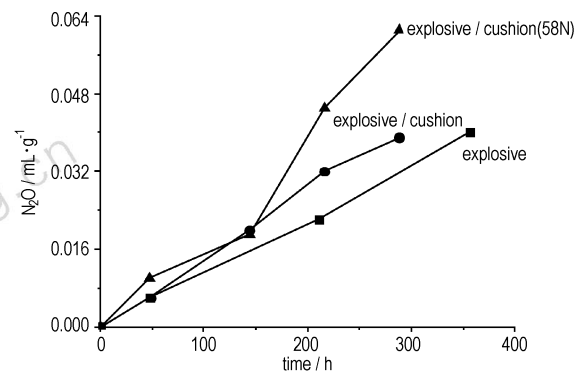


图 4 应力作用与否炸药/垫层体系 N<sub>2</sub>O 测试结果

Fig. 4 The concentration of N<sub>2</sub>O evolved from explosive/cushion system under pressure or not

从图 1 还可知,炸药试件与硅泡沫垫层或聚氨酯粘接胶接触后,体系释出的 CO<sub>2</sub> 均介于炸药与垫层或粘接胶的释出量之间(即  $V_{\text{炸药}} < V_{\text{炸药+垫层}} / V_{\text{炸药+粘接胶}} < V_{\text{垫层}} / V_{\text{粘接胶}}$ ),而综合比较图 2 中 N<sub>2</sub>O(仅炸药分解释放产物)释出量可知,随着加热时间的延长,炸药试件与硅泡沫垫层或聚氨酯粘接胶接触体系释出 N<sub>2</sub>O

量均大于炸药试件单独释出量 (即  $V_{\text{炸药+垫层}} / V_{\text{炸药+粘接胶}} > V_{\text{炸药}}$ ), 说明垫层或粘接胶的存在对炸药试件的热分解具有一定的促进作用。此外从图 2 还可以看出, 炸药试件与聚氨酯粘接胶接触体系释出的  $N_2O$  量大于炸药试件与垫层接触体系的释出量 (即  $V_{\text{炸药+粘接胶}} > V_{\text{炸药+垫层}}$ ), 表明聚氨酯粘接胶与炸药的反应性强于垫层与炸药的反应性。

比较图 3、图 4 的结果可知, 在温度和应力复合条件下 (加压 58 N) 炸药与垫层接触体系  $CO_2$  和  $N_2O$  的释出量均大于未加应力条件下相应的释出量, 表明一定应力的存在, 也会促进垫层与炸药之间的相互作用。

综上所述, 虽然硅泡沫垫层和聚氨酯粘接胶的存在均对炸药试件热分解具有一定的促进作用, 但无论是单因素 (100 °C) 还是复合环境 (100 °C + 58 N) 条件下混合体系的净增气体量却均较小, 按美军标规定的化学反应性试验相容性评价标准 (MIL-STD-1751A), 可以认为炸药试件与硅泡沫垫层或聚氨酯粘接胶的相容性均较好。

#### 4 结 论

(1) HMX 基高聚物粘结炸药试件具有很好的热稳定性, 100 °C 下受热 1 个月以上,  $CO_2$  和  $N_2O$  的释出量才达到  $0.1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 炸药试件与硅泡沫垫层或聚氨酯粘接胶接触后, 释出  $N_2O$  量均大于炸药单独释出量, 说明垫层或粘接胶的存在对炸药的热分解具有一定的促进作用。但混合体系的净增气体量却均较小, 可认为炸药试件与硅泡沫垫层或聚氨酯粘接胶的相容性均较好。

(3) 虽然炸药与垫层在温度加应力的复合环境条

件下的反应性稍强于在温度单因素条件下的, 但并未引起质变, 即在复合环境下炸药与垫层接触体系的相容性仍较好。

**致谢:** 本研究工作得到了王晓川、刘学涌、徐涛、孙杰、王新锋、余堃、罗宏、钟发春、杨秀兰等同志的大力支持, 张朝阳、熊鹰、周建华、官德斌、房永曦、刘家彬、尉淑琼、李建军、艾进、夏敬琼等同志的大力协作, 四室提供炸药试件、六室提供硅泡沫垫层与聚氨酯粘接胶试件的加工, 特此一并致谢!

#### 参考文献:

- [1] LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY. Science and Technology in FY2010 Highlights Service to the Nation. UCRL-TR-211126-10[R], 2010.
- [2] David M Chambers, Steve Malcolm, Jerry Ithaca, et al. Solid Phase Microextraction Analysis of B83 SLTs and Core B Compatibility Test Unit. UCRL-JC-133766[R], 1999.
- [3] Deininger J P, Tanski J A. A Methodology for Examining system Aging Due to Interactions Between Chemically Incompatible Materials. LA-UR-99-3453[R], 1999.
- [4] 王爱玉, 阮庆云, 陈海红, 等. GJB 772A - 1997 炸药试验方法 [S]. 北京: 中国兵器工业总公司, 1997: 150 - 178.
- [5] 梁燕军, 庞晓萍, 何国书, 等. GJB 770B - 2005 火药试验方法 [S]. 北京: 中国兵器工业总公司, 2005: 228 - 231.
- [6] 姚朴, 李青莲, 张赞峰, 等. GJB 4078 - 2000 火工品药剂相容性试验程序 [S]. 北京: 中国兵器工业总公司, 2000.
- [7] Koerner J, Tran T, Gagliardi F, et al. CHEMICAL REACTIVITY TEST: Assessing Thermal Stability and Chemical Compatibility. UCRL-CONF-211789[R], 2005.
- [8] Burnham A K, Souers P C, Gagliardi F J, et al. What Have We Learn From Decades of CRT, And Where Do We Go From Here. UCRL-CONF-224457[R], 2006.
- [9] 王爱玉, 阮庆云, 陈海红, 等. GJB 772A - 1997 炸药试验方法 [S]. 北京: 中国兵器工业总公司, 1997: 171 - 175.
- [10] 左玉芬, 熊鹰, 房永曦, 等. JOB-9003 炸药热老化寿命评估及其结构表征 [J]. 化学研究与应用, 2010, 22(2): 152 - 155. ZUO Yu-fen, XIONG Ying, FANG Yong-xi, et al. Thermal ageing life evaluation and structure characterization of JOB-9003 explosive [J]. *Chemical Research and Application*, 2010, 22(2): 152 - 155.

### Thermal Safety and Compatibilities with Silicone Rubber Cushion and Polyurethane Adhesive of PBX Specimen Based on HMX

CHEN Jie, PENG Qiang, QIAN Wen, WANG Li-yan, ZUO Yu-fen, CHI Yu

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

**Abstract:** The thermal safety of polymer bonded explosive (PBX) specimen based on HMX and their compatibility with contacted materials, silicone rubber cushion and polyurethane adhesive were investigated by on-line chemical reactivity test (CRT) detection device developed by the authors. The results show that the PBX specimen has a good thermal stability. The concentrations of  $CO_2$  and  $N_2O$  evolved from the specimen are only  $0.1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  after heated at 100 °C for 1.15 months. In comparison with PBX specimen, the concentration of  $N_2O$  evolved from PBX specimen/silicone rubber cushion or polyurethane adhesive mixture has a very little increase, but the net gas evolution quantity of the two mixtures is small, indicating that PBX specimen and two contacted materials are compatible.

**Key words:** physical chemistry; PBX specimen; silicone rubber cushion; polyurethane adhesive; thermal safety; compatibility; chemical reactivity test

CLC number: Tj55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.014