

文章编号: 1006-9941(2015)11-1119-05

石墨对 TATB 基 PBX 导热性能的影响

林聪妹, 刘佳辉, 何冠松, 巩飞艳, 黄忠, 蒋跃强, 潘丽萍, 张建虎, 刘世俊

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为有效调节 TATB 基高聚物粘结炸药(PBX)的导热性能,利用闪光导热仪研究了石墨包覆方式(内包和外包)、温度及石墨含量对 TATB 基 PBX 导热系数的影响,应用 Agari 模型分析了 TATB 基 PBX 的导热机制。结果表明,添加高导热石墨可改善 TATB 基 PBX 的导热性能。常温下,由内包和外包 1% (质量分数)石墨改性的 TATB 基 PBX 配方的导热系数分别为 $0.572 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 和 $0.697 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,显示,外包石墨包覆方式比内包石墨包覆方式更好。与不含石墨的 TATB 基 PBX 相比,内包 1% 和外包 1% 石墨的 TATB 基 PBX 的导热性能分别提高 4.76% 和 27.66%。随温度升高,TATB 基 PBX 及其石墨改性配方的导热性能逐渐降低。随着石墨含量增加,外包石墨改性的 TATB 基 PBX 的导热性能升高。外包 2% (质量分数)石墨可使 TATB 基 PBX 的导热系数提高至 $0.786 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。TATB 基 PBX 及由内包石墨改性的配方的导热机制符合串联模型,而由外包石墨改性的配方的导热机制介于串联模型和并联模型之间。

关键词: TATB; 高聚物粘结炸药(PBX); 石墨; 导热性能; 包覆方式

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.016

1 引言

由于聚合物的分子链无序,无法形成完整晶体,大多聚合物都是热的不良导体。低的导热系数限制聚合物材料在导热领域的应用。因此,如何提高聚合物的导热性能一直是国内外学者关注的热点。采用不同类型导热颗粒填充聚合物是提高材料导热性能的一种有效途径。无机碳材料,如碳纳米管、碳纤维、石墨等,具有良好的导热性能,是聚合物导热材料常用的填充材料^[1-3]。Ye 等人^[4]研究了石墨含量及颗粒尺寸对高密度聚乙烯(HDPE)/石墨复合材料导热系数的影响,结果表明,复合材料导热系数随石墨含量增加和颗粒尺寸增大而提高。Hong 等人^[5]通过添加 1.0% 的单壁碳纳米管和 4.0% 的多壁碳纳米管将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的导热系数从 $0.24 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 分别提高至 $2.43 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 和 $3.44 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。Agarwal 等人^[6]采用过氧化物对碳纤维表面进行处理以增强纤维与基体的粘结作用,从而改善复合材料的

导热性能。

高聚物粘结炸药(PBX)是一种填料高度填充的聚合物基复合材料,主要靠晶格振动产生的声子传热,通过分子、原子或结合基团围绕固定位置的热振动来实现^[7]。粒子填充聚合物基复合材料的导热系数理论预测引起了研究者的广泛关注,国内外学者提出了多种预测复合材料导热系数的理论模型及相应的数学表达式,如 Maxwell-Eucken、Bruggeman、Cheng-Vachon、Nielsen-Lewis 模型等^[8-10]。但是当体系的填充量较高时,这些模型不能很好地预测试验结果,这主要是因为高填充体系内,粒子彼此接触而发生团聚现象甚至形成导热链,另外还需要关注填充粒子对聚合物形态的影响。Y. Agari^[11]提出了一种新的模型,引入了垂直和平行传导机理,很好地克服了前述模型的缺陷。韦兴文等人^[7]应用 Agari 模型分析了 HMX 基 PBX 的导热机理,指出 HMX 基 PBX 热导率可以用两相串联模型进行模拟。

目前关于石墨对 PBX 性能影响的研究主要集中在石墨的包覆钝感作用^[12]。陈鲁英等人^[13]采用聚氨酯(Estane)和石墨(Graphite)组成的 Estane-Graphite 复合钝感剂包覆 CL-20 炸药,可明显降低 CL-20 的机械感度。但是,石墨对 PBX 导热性能影响的报道较少。本研究采用不同包覆方式(内包和外包)制备了石墨填充 TATB 基 PBX 改性配方,考察了石墨包覆方

收稿日期: 2014-09-04; 修回日期: 2014-12-26

作者简介: 林聪妹(1985-),女,助理研究员,主要从事高聚物粘结炸药的配方设计和性能研究。e-mail: lincmei2009@163.com

通信联系人: 刘世俊(1975-),男,副研究员,主要从事含能材料设计及性能研究。e-mail: lsj99@sohu.com

式、石墨含量以及温度对 TATB 基 PBX 导热性能的影响,应用 Agari 模型探讨了 TATB 基 PBX 的导热机理,以期为高导热 PBX 的设计和应用奠定基础。

2 试验部分

2.1 原材料及试剂

TATB(纯度为 99%,平均粒径为 14 μm ,比表面积为 0.87 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),中国工程物理研究院化工材料研究所制备;含氟聚合物 PF(氯含量为 26.3%,重均分子量为 $2.74 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,多分散系数为 3.37),中昊晨光化工研究院;胶体石墨(密度为 $2.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,平均粒径为 2 μm),青岛华泰润滑密封科技有限责任公司;乙酸乙酯、乙酸丁酯,分析纯,成都市联合化工试剂研究所。

2.2 样品制备

以含氟聚合物 PF 为粘结剂并与乙酸乙酯和乙酸丁酯的混合溶剂配制成溶液,以 TATB 为主体炸药,采用水悬浮法^[14]制备 TATB 基 PBX 造型粉。TATB 基 PBX 由 95% TATB 和 5% (质量分数)含氟聚合物 PF 组成,标记为 TF。在 TF 配方的基础上,采用两种方式制备石墨改性配方,一种是将 1% (质量分数)石墨与 TATB 混合均匀后,采用粘结剂同时包覆 TATB 和石墨,称之为内包工艺,标记为 TF-N-1。另外一种是在 TF 造型粉外表面直接包覆 0.5%、1% 和 2% (质量分数)石墨,干混均匀,称之为外包工艺,标记为 TF-W-0.5、TF-W-1 和 TF-W-2。采用模压方式将造型粉制成尺寸为 $\phi 12.7 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的炸药片,其密度约为 PBX 理论密度的 95%。

2.3 热物理性能测试

参照 GJB772A-1997(406.2)《比热容、导热率和热扩散率 激光脉冲法》,采用耐驰公司 LFA 447NanoflashTM型闪光导热仪,在 293~353 K 温度范围内对模压成型、尺寸为 $\phi 12.7 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的炸药片进行导热系数测试。每种试样平行测试 4 次,最后取平均值。

3 结果与讨论

3.1 石墨包覆方式和温度对导热性能的影响

为研究石墨包覆方式对 TATB 基 PBX 导热性能的影响,利用闪光导热仪测试了 TF、TF-N-1 和 TF-W-1 三种样品的导热系数,结果如图 1 所示。从图 1 可知,石墨质量分数为 1% 时,常温下,内包石墨的 TF-N-1

的导热系数为 $0.572 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,比 TATB 基 PBX 提高 4.67%。外包石墨的 TF-W-1 的导热系数为 $0.697 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,比 TATB 基 PBX 提高 27.66%。可见,与内包方式相比,采用外包方式将石墨加入 TATB 基 PBX 中,可以明显提高复合材料的导热性能。这主要是因为采用内包方式添加石墨,由于石墨含量少,石墨以孤岛的形式分布在体系中,形成类似于聚合物共混体系中的“海-岛”结构^[15],结构如图 2a 所示。石墨颗粒间接触点较少,难以形成连续的导热网络,因此,复合材料导热系数提高幅度不大。而采用外包方式可以将石墨集中分布在 TATB 基 PBX 造型粉颗粒的外表面,结构如图 2b 所示。石墨颗粒之间相互接触,在热流方向上形成导热通路,从而提高材料的导热性能。

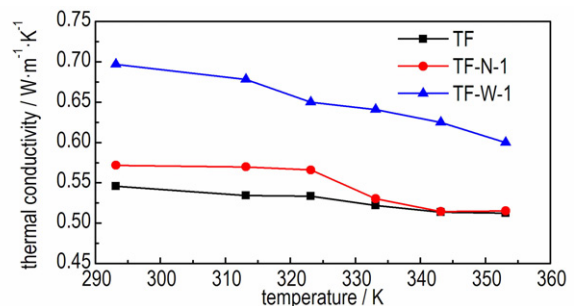


图 1 石墨包覆方式对 TATB 基 PBX 导热系数的影响

Fig. 1 Effect of graphite coating way on thermal conductivity of TATB-based PBXs

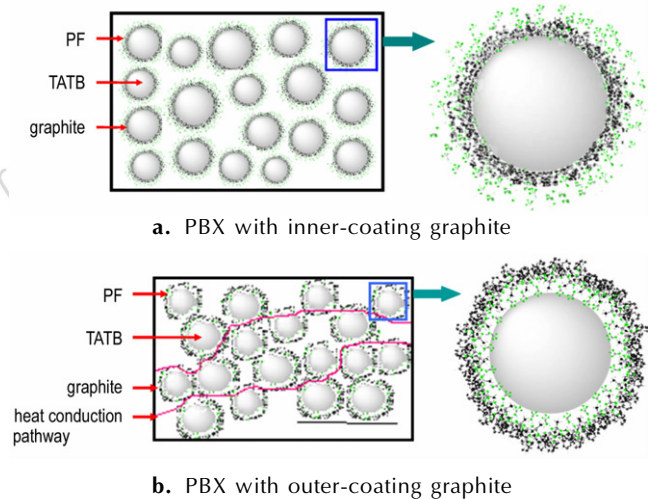


图 2 内包和外包石墨的 TATB 基 PBX 热传导结构示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of thermal conduction for TATB-based PBXs with inner-coating and outer-coating graphite

从图 1 还可以看出, TATB 基 PBX (TF) 及内包石墨 (TF-N-1) 和外包石墨 (TF-W-1) 所得 PBX 配方的导热系数均随着温度的升高而逐渐降低。因 PBX 中

炸药组分占 80% ~ 95%，故导热性质与炸药分子晶体相似，主要靠排列整齐的晶格热振动产生的声子传热^[7,16]。根据声子传热理论模型^[17]，导热系数 λ 与温度 T 的关系为 $\lambda = 1 / (A + BT)$ ，式中 A 和 B 为常数。因此，PBX 的导热系数随温度升高而降低。

3.2 石墨含量对导热性能的影响

为研究石墨含量对 TATB 基 PBX 导热性能的影响，选择了外包不同含量石墨的 TF-W-0.5、TF-W-1、TF-W-2 三种样品进行导热系数分析，结果见图 3。由图 3 可以看出，TATB 基 PBX 改性配方的导热系数随外包石墨含量的增加而逐渐增大；常温下，外包石墨质量分数从 0.5% (TF-W-0.5) 增加至 2% (TF-W-2) 时，TATB 基 PBX 改性配方的导热系数从 $0.651 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 提高至 $0.786 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。上述结果与文献[18]导热网络结构理论(随石墨含量增加，石墨间形成的导热网络结构程度增加，导热改性效果增强)的解释一致。

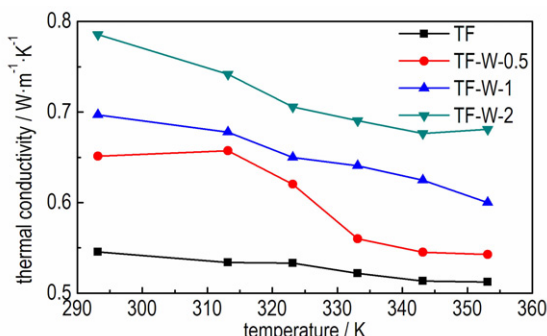


图 3 外包不同含量石墨的 TATB 基 PBX 的导热系数与温度的关系

Fig. 3 Relationship between thermal conductivity and temperature for TATB-based PBXs with different outer-coating graphite content

3.3 导热模型

PBX 是一种连续相为聚合物、分散相为炸药颗粒的高填充聚合物基复合材料。由于 Agari 模型^[11]考虑了高填充体系内填充粒子的分布形态，故本研究采用 Agari 模型分析 TATB 基 PBX 及其石墨改性配方的导热机理。

Agari 模型引入了平行和垂直传导机理，即并联系统和串联系统，结构如图 4 所示。在并联系统中，所有填充粒子聚集形成的传导块与聚合物传导块与热流方向一致，此时复合材料导热系数最高^[11]。若复合材料为两相体系(图 4a)，则导热系数为：

$$\lambda_c = V_f \lambda_f + (1 - V_f) \lambda_p \quad (1)$$

式中， λ_c 为复合材料的导热系数； V_f 为填充相的体积分数； λ_f 和 λ_p 分别为填充相和连续相的导热系数。若复合材料为三相体系(图 4c)，含有两种不同的填充相，则导热系数为：

$$\lambda_c = V_{f1} \lambda_{f1} + V_{f2} \lambda_{f2} + (1 - V_{f1} - V_{f2}) \lambda_p \quad (2)$$

式中， V_{f1} 和 V_{f2} 分别为两种填充相的体积分数； λ_{f1} 和 λ_{f2} 分别为两种填充相的导热系数。

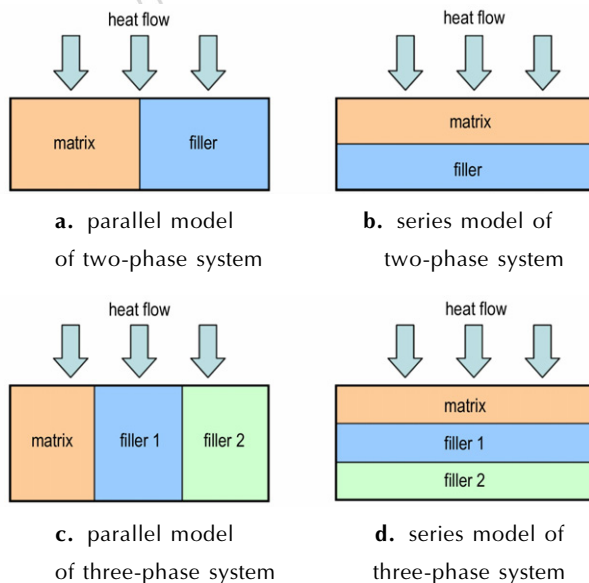


图 4 聚合物基复合材料的热传导模型

Fig. 4 Thermal conduction model for polymer based composites

在串联系统中，所有填充粒子聚集形成的传导块与聚合物传导块与热流方向垂直，此时复合材料导热系数最低^[11]。若复合材料为两相体系(图 4b)，则导热系数为：

$$\lambda_c = \frac{1}{V_f / \lambda_f + (1 - V_f) / \lambda_p} \quad (3)$$

若复合材料为三相体系(图 4d)，含有两种不同的填充相，则导热系数为：

$$\lambda_c = \frac{1}{V_{f1} / \lambda_{f1} + V_{f2} / \lambda_{f2} + (1 - V_{f1} - V_{f2}) / \lambda_p} \quad (4)$$

利用 Agari 模型对 TATB 基 PBX 及其石墨填充改性配方导热系数的测试数据进行拟合，如图 5 所示。由图 5a 可知，高填充聚合物基复合材料两相体系 TF 的导热系数介于连续相 PF 和分散相 TATB 之间。对于石墨改性 TATB 基 PBX(TF) 三相体系，增加了一个填充相石墨。其中，石墨的导热系数约为 $209 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ^[4]。从图 5b 可以看出，采用串联模型可以高精度模拟 TATB 基 PBX 的导热行为。串联模型计算结果与试验值基本一致，相对误差为 0.04% ~ 2.38%。同样，由

图 5c 可知, TF-N-1 的导热机制也符合串联模型, 计算结果与试验值的相对误差为 1.04% ~ 6.96%。图 5d ~ 图 5f 显示 TF-W-0.5、TF-W-1 和 TF-W-2 三种样品的导热系数测试数据介于串联模型和并联模型计算值

之间。这表明在 TATB 基 PBX 造型粉颗粒表面上外包石墨, 可以将复合材料的导热机制从串联模型向串并联模型共存转变, 从而较大程度地提高复合材料的导热性能。

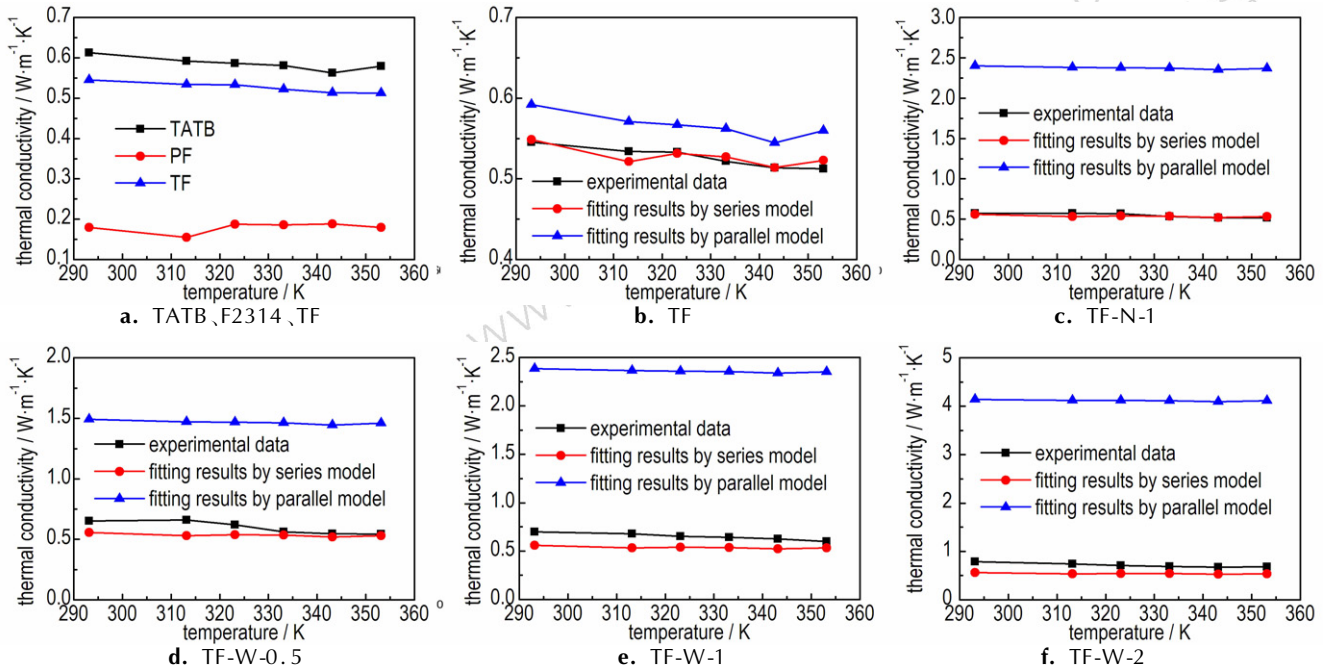


图 5 不同温度下材料的导热系数及其拟合曲线

Fig. 5 Thermal conductivity curves and fitting curves of materials at different temperatures

4 结论

(1) 石墨填充 TATB 基 PBX 改性配方的导热系数与石墨包覆方式、温度、石墨含量密切相关。石墨质量分数为 1% 时, 内包和外包石墨的 TATB 基 PBX 导热系数分别为 $0.572 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 和 $0.697 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 比 TATB 基 PBX 分别提高 4.67% 和 27.66%。随着温度升高, TATB 基 PBX 及其石墨改性配方的导热系数降低。外包石墨 TATB 基 PBX 改性配方的导热系数随石墨含量的增加而增大。外包石墨质量分数从 0.5% 增加至 2% 时, TATB 基 PBX 改性配方的导热系数从 $0.651 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 提高至 $0.786 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

(2) TATB 基 PBX (TF) 及其内包石墨改性配方 (TF-N-1) 的导热机制符合串联模型, 计算得到的导热系数与实验值相对误差为 0.04% ~ 6.96%, 外包石墨改性配方 (TF-W-0.5, TF-W-1, TF-W-2) 的导热机制介于串联模型和并联模型之间。

参考文献:

[1] Desai S, Njuguna J. Enhancement of thermal conductivity of ma-

terials using different forms of natural graphite[J]. *Materials Science and Engineering*, 2012, 40: 012017.

[2] Pradhan N R, Duan H, Liang J, et al. The specific heat and effective thermal conductivity of composites containing single-wall and multi-wall carbonnanotubes [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 245705.

[3] Huang J, Gao M, Pan T, et al. Effective thermal conductivity of epoxy matrix filled with poly(ethyleneimine) functionalized carbon nanotubes[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 95: 16-20.

[4] Ye C M, Shentu B Q, Weng Z X. Thermal conductivity of high density polyethylene filled with graphite [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101: 3806-3810.

[5] Hong W T, Tai N H. Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes[J]. *Diamond & Related Materials*, 2008, 17: 1577-1581.

[6] Agarwal R, Saxena N S., Sharma K B, et al. Temperature dependence of effective thermal conductivity and thermal diffusivity of treated and untreated polymer composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89: 1708-1714.

[7] 韦兴文, 周筱雨, 王培, 等. 温度对 HMX 基 PBX 炸药热膨胀系数和导热系数的影响[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(3): 33-37. WEI Xing-wen, ZHOU Xiao-yu, WANG Pei, et al. Influence of temperature on thermal expansion coefficient and thermal conductivity of HMX based polymer bonded explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35 (3): 33-37.

[8] Ott H J. Thermal conductivity of composite materials[J]. *Plastics*

- and Rubber Processing and Applications, 1981, 1: 9-24.
- [9] Cheng S C, Vachon R I. Thermal conductivity of two and three phase solid heterogeneous mixtures[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1969, 12: 249.
- [10] Lewis T, Nielsen L. Dynamic mechanic properties of particulate filled composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, 14(1): 449.
- [11] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivity of composites in several types of dispersion systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 42: 1665-1669.
- [12] 胡庆贤, 吕子剑. TATB、石蜡、石墨钝感作用的讨论[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 26-29.
HU Qing-xian, Lü Zi-jian. Study on desensitizing effect of TATB, wax and graphite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 26-29.
- [13] 陈鲁英, 赵省向, 杨培进, 等. CL-20 炸药的包覆钝感研究[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 171-173.
CHEN Lu-ying, ZHAO Sheng-xiang, YANG Pei-jin, et al. The coating and desensitization of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 171-173.
- [14] 金韶华, 于昭兴, 欧育湘, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷包覆钝感的探索[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 147-150.
JIN Shao-hua, YU Zhao-xing, OU Yu-xiang, et al. Investigation of coating-desensitization of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 147-150.
- [15] 吴培熙. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996: 63-64.
- [16] Hanson-Parr D M, Parr T P. Thermal properties measurements of solid rocket propellant oxidizers and binder materials as a function of temperature [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1999, 17: 1-48.
- [17] 韦丹. 固体物理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003: 74-98.
- [18] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivities of composites in several types of dispersion systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(6): 1665-1669.

Effect of Graphite on Thermal Conduction Properties of TATB-based Polymer Bonded Explosives

LIN Cong-mei, LIU Jia-hui, HE Guan-song, GONG Fei-yan, HUANG Zhong, JIANG Yue-qiang, PAN Li-ping, ZHANG Jian-hu, LIU Shi-jun

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: To regulate the thermal conduction performance of TATB-based polymer bonded explosive (PBX), the effects of graphite coating way (inner-coating and outer-coating), temperature and graphite content on the thermal conductivity of TATB-based PBX were investigated by a laser thermal conductivity apparatus. The thermal conduction mechanism of TATB-based PBX was analyzed by Agari model. Results show that the addition of graphite with high thermal conduction performance can improve the thermal conduction performances of TATB-based PBXs under room temperature, and the thermal conductivities of TATB-based PBXs with 1% (mass fraction) inner-coating and 1% outer-coating graphite are $0.572 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ and $0.697 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, respectively, revealing that the outer-coating graphite way is better than inner-coating. Compared with the TATB-based PBX without graphite, thermal conductivities of TATB-based PBXs with 1% inner-coating graphite and 1% outer-coating graphite increase by 4.76% and 27.66%, respectively. With the increasing of temperature, the thermal conductivities of TATB-based PBX and its formulations modified with graphite gradually decrease. With increasing the graphite content, thermal conduction performances of TATB-based PBXs modified with outer-coating graphite increase. The 2% (mass fraction) outer-coating graphite can make the thermal conductivity of TATB-based PBX increase to $0.786 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$. The thermal conduction mechanism of TATB-based PBX and formulation modified with inner-coating graphite accords with the series model, whereas the thermal conduction mechanism of formulation modified with outer-coating graphite is between series model and parallel model.

Key words: TATB; polymer bonded explosive (PBX); graphite; thermal conductivity; coating way

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.016