

文章编号: 1006-9941(2002)02-0081-03

TATB基高聚物粘结炸药低温老化后的 结构和热性能研究

黄奕刚, 王晓川, 郑敏侠, 王 蔺, 姜 燕

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 将 TATB 基高聚物粘结炸药在 0, -10, -20, -30, -40 °C 的条件下贮存 120 天, 利用红外光谱测定其分子结构的特征, 并利用真空安定性试验、热失重以及差热分析测定低温贮存前后的热稳定性, 结果表明: TATB 基高聚物粘结炸药经低温贮存后分子结构没有发生改变, 热稳定性较好, 说明低温贮存对 TATB 基高聚物粘结炸药影响不大。

关键词: 低温; TATB 基高聚物粘结炸药; 分子结构; 热稳定性

中图分类号: TQ560

文献标识码: A

1 引言

温度是影响炸药贮存过程中物理、化学变化的最重要的因素之一, 大量的研究表明, 玻璃态高分子材料多数处于热力学的非平衡态, 在其玻璃化转变温度 (T_g) 以下贮存过程中会逐渐向稳定的平衡态转变, 导致材料的密度、焓和熵的变化, 使高分子材料的物性发生变化。在低温贮存条件下高聚物通过链段的微布朗运动使其凝聚态结构经历了从非平衡态过渡的弛豫过程, 因此与贮存的温度有关; 高聚物粘结炸药 (PBX) 中含有高能炸药和高聚物, 老化过程与贮存的温度有关。温度的变化可能对其密度及轴向分布、热分解特性、材料间的相容性以及爆速等产生影响。以前的工作从常温和高温加速老化研究温度对 PBX 的影响较多, 低温对其影响的研究报道较少。而从结构角度进行研究更有助于了解低温对其物理化学性能影响的本质。

TATB 基 PBX 炸药是一种钝感高聚物粘结炸药, 其组分含有 TATB 和氟聚合物, 在低温下 (-40 ~ 0 °C) 贮存将影响 PBX 炸药的理化性能。从查阅资料看, 国外已经开展这方面的工作, 但大部分是研究含 HMX 的高聚物粘结炸药。Behrens^[1] 对 HMX 在低温下的反应动力学进行了研究, 通过计算获得 Arrhenius 参数, Wiegand^[2] 报道了含 HMX 的高聚物粘结炸药在 -10 °C

条件下贮存后的压缩强度的变化规律; Campbell^[3] 对低温条件下固体材料的变化进行了理论分析, 指出含能材料在低温贮存过程中, R—NO₂ 键的变化特性, 并阐明电子从分子内部转移到分子表面的规律, PBX-9502 的爆速随温度的降低而减小, 炸药密度和尺寸也产生变化。综合研究 TATB 基 PBX 炸药的相容性和热安定性未见报道。

TATB 是一种钝感炸药, 对热和化学试剂具有非常好的稳定性, 用作粘结炸药的主体成分, 在贮存和使用中具有安全、稳定的特点。研究 TATB 基 PBX 炸药在低温老化后的结构和热性能, 有利于该炸药的贮存和使用性能评价。

2 实验

2.1 TATB 基高聚物粘结炸药药柱的压制

将 TATB 基高聚物粘结炸药造型粉在压机上压制成 $\varnothing 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的药柱, 密度控制在 1.895 g/cm^3 左右。

2.2 TATB 基高聚物粘结炸药样品的低温贮存

将压制的 TATB 基高聚物粘结炸药药柱在 0, -10, -20, -30, -40 °C 以及室温条件下贮存 120 天, 贮存气氛为大气。

2.3 测试仪器和测试条件

红外光谱 (FTIR) 测试: 美国 Nicolet 800 红外光谱仪, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描速度为 30 次/s, 累计采集 32 次绘一张光谱图。

真空安定性试验 (VST): 将炸药样品密封于专用

收稿日期: 2002-02-07; 修回日期: 2002-04-01

基金项目: 中物院科学基金资助 (20000550)

作者简介: 黄奕刚 (1956 -), 男, 副研, 从事材料结构研究。

的反应安培瓶中,通过玻璃管与水银压力计相连,在 120 ℃ 下将 5 g 炸药样品连续加热 48 h 以后,直接测量出分解产物的总体积,换算成标准状态下的气体体积。

恒温热失重分析(TG):用分析天平测量一定条件下失重与温度或时间的关系,通常用 5 g 的炸药样品在 120 ℃ 条件下连续加热 48 h 的失重百分数表示。

差热分析(DTA):用差热分析仪测试一定量试样在合适加热速率下的 DTA 曲线,分析峰温。

3 结果和讨论

3.1 FTIR 分析

对 TATB 基高聚物粘结炸药药柱在老化前和老化后分别取样,在上述条件下测定样品的红外谱图,TATB 基高聚物粘结炸药样品在老化前和经低温贮存后的红外光谱图一致,主要体现在 TATB 的胺基和硝基吸收峰,以及苯环的振动吸收(见图 1),由于样品中氟橡胶的含量较低,在红外谱图中吸收较弱,不易观察。对 TATB 基高聚物粘结炸药样品红外谱图的分析结果表明,TATB 基高聚物粘结炸药药柱在经过低温贮存后,其分子结构没有发生改变,主体成分 TATB 的取代基团硝基和胺基的取代位置和结构也没有改变,表明 TATB 基高聚物粘结炸药样品中组成成分 TATB 和氟橡胶的低温稳定性很好。

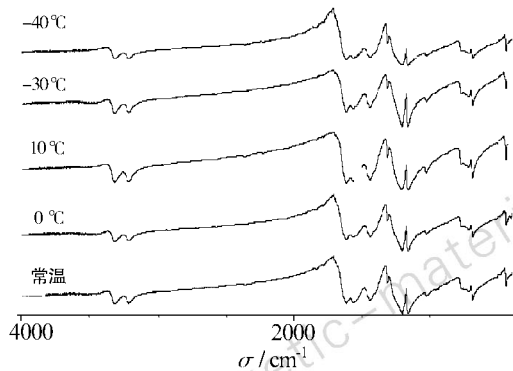


图 1 TATB 基高聚物粘结炸药药柱的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of PBX based on TATB

3.2 VST 分析

将 TATB 基高聚物粘结炸药药柱在低温贮存前后的样品进行 VST 测试。先将药柱粉碎,分别称取 5 g 样品在 120 ℃ 条件下连续加热 48 h,测量分解气体产物的总体积,测试结果见表 1。

表 1 TATB 基高聚物粘结炸药样品的 VST 测试中放气量

Table 1 VST data of PBX based on TATB samples

贮存前	贮存温度/℃					
	常温	0	-10	-20	-30	-40
0.27	0.19	0.22	0.21	0.21	0.22	0.21

TATB 基高聚物粘结炸药药柱在低温贮存前放气量为 0.27 mL,在常温贮存 120 天后放气量减少至 0.19 mL,而在 0 ℃ 到 -40 ℃ 的低温贮存 120 天后的放气量均为 0.21 mL 和 0.22 mL,放气量变化较小,表明 TATB 基高聚物粘结炸药在常温和低温条件下贮存 120 天后,其热安定性无明显变化,在低温下放气量略低,可能是因为该炸药组分中含有低沸点组分所致。

3.3 TG 分析

测定 5 g 炸药样品贮存前后在 120 ℃ 条件下连续加热 48 h 后的失重百分数,测定结果见表 2。

表 2 TATB 基高聚物粘结炸药样品的 TG 测试中失重百分数

Table 2 TG data of PBX based on TATB samples %

贮存前	贮存温度/℃					
	常温	0	-10	-20	-30	-40
0.07	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.06

由表 2 可见,TATB 基高聚物粘结炸药样品在低温贮存前的失重量较大,为 0.07%,但在常温贮存 120 天后的失重量变为 0.02%,且低温贮存后的失重百分数在 0.02% - 0.06% 之间,只是 -40 ℃ 下贮存后样品的热失重与贮存前接近,表明 TATB 基高聚物粘结炸药样品在经过常温和低温贮存后热失重的变化不明显,同样说明低温对 TATB 基高聚物粘结炸药的热安定性无明显影响。

3.4 DTA 分析

将贮存前后的炸药样品在 DTA1700 型 DTA 分析仪上进行测定,空气气氛,以 10 ℃/min 的速率进行加热,测定其吸热峰和放热峰的温度值,测定结果见表 3。

表 3 TATB 基高聚物粘结炸药样品的 DTA 数据

Table 3 DTA data of PBX based on TATB samples

	贮存前	贮存温度/℃				
		常温	0	-20	-30	-40
放热峰/℃	388.5	381.4	389.7	384.9	388.1	389.3
吸热峰/℃	517.0	533.8	532.6	524.6	522.7	519.9

比较 TATB 基高聚物粘结炸药样品的吸收峰和放热峰的温度值, 388.5 °C 的放热峰是 TATB 的分解峰, 而 520 °C 左右的吸热峰是氟橡胶的热效应变化所致, 可以看出 TATB 的分解峰在老化前后没有变化, 而吸热峰的变化似乎表明, 贮存温度越低, 氟橡胶的变化越弱, 常温贮存后该吸热峰升高约 17 °C, 说明在常温贮存后氟橡胶的聚合程度有所增加或结晶状态有所改变, 但 -40 °C 条件下贮存后变化很小。

4 结 论

以上分析表明, TATB 基高聚物粘结炸药药柱经低温贮存后, 各组分的分子结构及热稳定性较好。

致谢: 本工作得到化材所一部刘家彬、周建华等同志的大力帮助。

参考文献:

- [1] Behrens R, Bulusu S. Thermal decomposition of HMX: Low temperature reaction kinetics and their use for assessing response in abnormal thermal environments and implications [R]. DE96003250/HDM.
- [2] Wiegand D A. Influence of added graphite on the mechanical strength of pressed plastic bonded explosive [R]. AD - A303 570/6/HDM.
- [3] Campbell A W. Diameter effect and failure diameter of a TATB-based explosive [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1984, 9(4): 183.

Structure and Thermal Performance Study of PBX Based on TATB Aged by Low Temperature

HUANG Yi-gang, WANG Xiao-chuan, ZHENG Min-xia, WANG Lin, JIANG Yan

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

Abstract: The plastic bonded explosive (PBX) based on TATB has been aged 120 days at 0, -10, -20, -30, -40 °C respectively. The characteristics of the molecular structure have been identified by FTIR. The thermal stabilities of PBX before and after aged by low temperature have been determined by VST, TG and DTA. The results show that the structure of PBX based on TATB does not change after aged by low temperature, and the thermal stability is good. It declares that low temperature aging has little effect on PBX based on TATB.

Key words: low temperature; PBX based on TATB; molecule structure; thermal stability