

文章编号: 1006-9941(2003)00-0024-04

# TATB 颗粒填充高聚物材料的热膨胀特性

李玉斌, 沈 明, 李敬明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 用热膨胀仪分析了 TATB 颗粒填充高聚物材料(以下简称 TATB 基复合材料)的热膨胀特性,研究了 TATB 粒子尺寸、高聚物的动态力学性能与 TATB 基复合材料的热膨胀间的关系。结果表明,在室温到 70 °C 间,复合材料的平均线膨胀系数(CTE)随填料 TATB 粒子平均粒径减小而变大;复合材料体系热膨胀性质的变化与高聚物基体的  $\tan\delta$  峰出现的位置有对应关系,在 36 °C 处出现了  $\tan\delta$  峰的共聚物 F-23 所对应复合体系的热膨胀曲线也出现了拐点。

**关键词:** TATB; 复合材料; 动态力学性能; 线膨胀系数

**中图分类号:** TQ560.72

**文献标识码:** A

## 1 引 言

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB),是一种性能优异的单质钝感含能材料,在武器行业有着重要应用。TATB 本身的成型性能较差,故常与高分子材料一起形成复合材料,以制成一定形状的部件。由于 TATB 晶体具有较为独特的热各向异性特点,加上填充率很高,使得 TATB 填充高聚物材料除具有一般复合材料的性质外,还有其自身的特点。

在国外,LLNL 的 Kolb 等人<sup>[1]</sup>对 TATB 的压装型 PBX 的热膨胀性质作过详细研究,指出所有 TATB/Kel-F800 炸药体系都会在 -54 ~ +74 °C 的热循环中发生 1.5% ~ 2.0% 的不可逆长大,且 TATB 晶体的二级力学松弛使其热膨胀系数(CTE)上升。在国内,有关 TATB 基复合材料的热膨胀研究得较少,我们在研制 TATB 配方的基础上,采用热膨胀仪测试了 TATB 基复合材料试样的膨胀特性,并分析了 TATB 颗粒形态、高聚物的动态力学性能与复合材料热膨胀间的关系。

## 2 实验部分

### 2.1 主要原材料及仪器

偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物(F-23): 结构

收稿日期: 2002-10-30; 修回日期: 2002-11-15

基金项目: 中国工程物理研究院预先研究基金

作者简介: 李玉斌(1974-),男,硕士,助研,从事含能材料配方及性能研究。

单元比为 1 : 3 ~ 4,工业级,晨光化工厂生产; 苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN): 工业级,市售,软化点为 100 ~ 106 °C; TATB: 本研究所自制,碳酸铵法; 线膨胀仪: 原西德生产的 UBD 通用线膨胀仪; 动态力学分析仪: PE 公司生产的 DMA7e 型动态力学分析仪。

### 2.2 样品制备与处理

将 TATB 与高聚物 F-23 或 SAN 以 95 : 5(重量比)的比例制备成颗粒状物质,在 60 °C 下烘干。然后将其压制成圆形药柱,并加工成  $\Phi 5$  mm  $\times$  50 mm 型试样,以进行 CTE 测试。高聚物用热压成型法制成  $\Phi 5$  mm  $\times$  4 mm 型试样,以进行动态力学性能(DMA)测试。

### 2.3 性能测试

用线膨胀仪来测试加工好的  $\Phi 5$  mm  $\times$  50 mm TATB 基复合材料试样的膨胀曲线,计算出不同温区内的线膨胀系数。用动态力学分析仪来测试  $\Phi 5$  mm  $\times$  4 mm 试样的 DMA 曲线。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 TATB 粒径对复合材料膨胀性能的影响

TATB 基复合材料的膨胀性质对 TATB 粒子的形态有很大的依赖性。TATB 的晶体具有层状堆积的晶体结构,晶胞单元如图 1 所示<sup>[2]</sup>。

由于在晶胞中,层内的  $a$  轴与  $b$  轴间有氢键,作用力较大,而层间  $c$  轴(两平面)间的作用力仅为较小的范德华力,因此在晶胞单元中沿着  $c$  轴的膨胀远大于  $a$  轴、 $b$  轴<sup>[3]</sup>。LANL 的 Brigitta M. Dobratz<sup>[4]</sup>详细研究过 TATB 晶体的热膨胀特性,证实了  $c$  轴的相对膨胀

为  $a$  轴的 40 倍,  $b$  轴的 12 倍, 这反映了 TATB 晶体在热性质上是各向异性的。Kolb 等的研究<sup>[1]</sup> 还表明, 微米级 TATB 的膨胀系数比粗颗粒 TATB 的大。

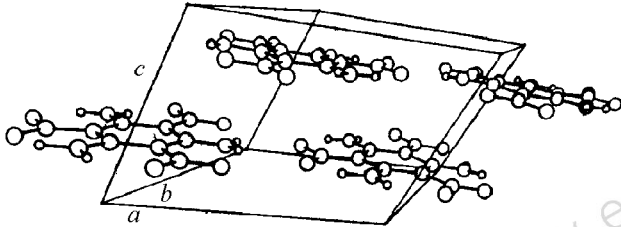


图 1 TATB 的晶胞单元  
Fig. 1 Unit cell of TATB

为了解 TATB 粒子对复合材料膨胀性质的影响, 我们测试了不同粒径的 TATB 与共聚物 F-23 所形成的复合材料试样在室温到 70 °C 间的平均线膨胀系数, 结果见表 1。

表 1 TATB 高填充复合材料在室温到 70 °C 间的平均线膨胀系数

Table 1 CTE of TATB-filled composites between ambient temperature and 70 °C

| 复合材料代号       | TATB 粒子的平均粒径 / $\mu\text{m}$ | 线膨胀系数 / $(\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1})$ |
|--------------|------------------------------|--|
| DTATB - F-23 | 78.08                        | 93.7   |
| PTATB - F-23 | 15.03                        | 103.3  |
| YTATB - F-23 | 0.73                         | 107.1  |

表 1 数据显示, 在室温到 70 °C 间, 复合材料的平均线膨胀系数值随着填料粒子 TATB 平均粒径的减小而变大。与普通粒径的 TATB (平均粒径为 15  $\mu\text{m}$ ) 配方相比, 含大颗粒 TATB (平均粒径为 78  $\mu\text{m}$ ) 配方的平均线膨胀系数要低近 10%, 而含细颗粒 TATB (平均粒径为 0.7  $\mu\text{m}$ ) 配方的线膨胀系数值要高出近 4%。这种现象可以用“微裂纹的弥合”机理解释: 对于三维方向结合力强弱差别较大的晶胞, 在一定条件下, 结合力较弱的方向上的膨胀会引起结合力强的方向的收缩, 从而导致晶胞在晶界处产生微裂纹。晶粒的尺寸大小对微裂纹的产生关系重大。研究<sup>[5]</sup> 证明, 存在一个临界晶粒尺寸, 当材料的晶粒尺寸小于此临界尺寸时, 在受热过程中不会产生微裂纹; 而当晶粒尺寸大于临界尺寸时, 将产生微裂纹, 并由于微裂纹在升温时的弥合而产生低的表观热膨胀。所以, 在制备复合材料的过程中大尺寸的 TATB 粒子由于产生了较多较大的微裂纹 (主要发生在晶胞的层与层之间), 从而导致

复合材料具有较低的热膨胀系数, 而小尺寸的 TATB 粒可能产生较少较小或不产生微裂纹, 因而复合体系的热膨胀系数要大一些。

### 3.2 高分子材料的动态力学特性与复合材料膨胀性能间的关系

高分子材料作为复合材料的连续相, 其性能 (尤其是动态力学性能) 的差异, 必会对复合体系的膨胀性质产生某种程度的影响。我们分别用热膨胀仪和动态力学分析仪测试了两种不同高分子材料 (共聚物 SAN、F-23) 与 TATB 形成的复合材料的热膨胀曲线及它们自身的储能模量 ( $E'$ ) 及力学损耗因子 ( $\tan\delta$ ) 随温度变化的关系, 结果如图 2、3 所示。

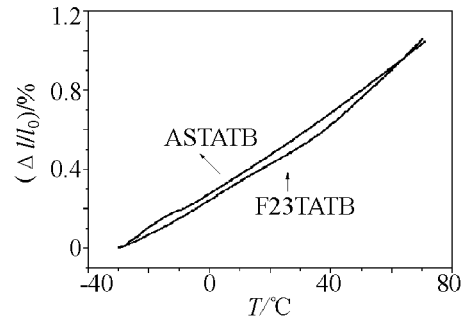


图 2 两种共聚物/TATB 复合材料的热膨胀曲线  
Fig. 2 Thermal expansion curves of two copolymer/TATB composites

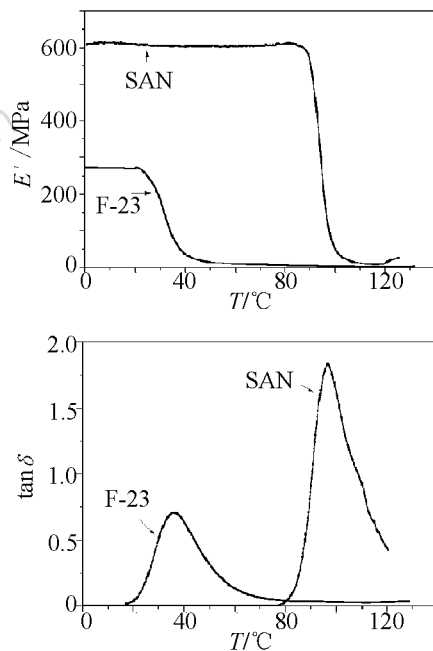


图 3 共聚物 SAN 与 F-23 的储能模量及损耗因子  $\tan\delta$  与温度关系曲线  
Fig. 3  $E'-T$  and  $\tan\delta-T$  curves of SAN and F-23 copolymer

从图 2 可以看出,随着温度的升高,两种试样的长度增加,但增加的速率在整个温度范围内却是不同的:在  $-30 \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内,F-23/TATB 复合体系的长度基本上以不变的速率增加,速率的值较小;当温度超过  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  后,增加的速率变大,曲线上出现了拐点;而在  $-30 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  的整个测试温度范围内,共聚物 SAN/TATB 复合材料试样的长度基本上是按同一速率在增加,关系曲线基本上是斜率不变的一条直线。

图 3 反映出两种高聚物在动态力学性能上的差异:SAN 在  $0 \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  间的模量高且稳定,表现出优良的力学性能;在温度超过  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  后,模量开始迅速下降,这时高分子链段的运动加剧,材料从模量较高的玻璃态过渡到模量较低的高弹态,SAN 的  $\tan\delta$  在  $97\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近出现了一个明显的  $\alpha$  转变峰(反映出 SAN 的玻璃化转变)。而 F-23 在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下的温度范围内的模量变化也很小,具有较为稳定的力学性能;但在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  以后,F-23 的储能模量就随温度的升高而开始减小,材料即由玻璃态向高弹态转变,其  $\tan\delta$  在  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近就出现了明显的  $\alpha$  转变峰。

由图 2 ~ 图 3 可知,在 TATB 粒子尺寸一定的情况下,高聚物的性质,尤其是动态力学性能的差异,对高聚物/TATB 复合材料体系的热膨胀性质有很大的影响。根据动态力学性能分析可知,在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下,高聚物 SAN 和 F-23 的模量基本没有变化,均处于分子链段运动受到限制的玻璃态,使相应复合体系中 TATB 粒子的热运动(膨胀)也在一定程度上受到约束,试样的热膨胀系数相对较小。但当温度超过  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  后,共聚物 F-23 从玻璃态过渡到高弹态,链段运动的能力增大,对 TATB 粒子的膨胀运动的约束能力则相应减弱,使得复合体系的热膨胀系数发生改变,热膨胀曲线上出现拐点;而从  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  到测试温度范围的上限( $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ )的区间内,共聚物 SAN 仍处于玻璃态,对 TATB 粒子运动的约束能力仍未发生改变,使复合体系仍以同一速率膨胀,从而使其伸长量-温度关系曲线没有拐点出现,其斜率保持不变。

用模压方法制备的两种不同复合材料试样的线膨胀系数的测试结果(见表 2)证实了动态力学性能的不同的高聚物对复合材料热膨胀性质的影响。

从表 2 可知:在  $-30 \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  区间,两种材料的平均线膨胀系数相差不大,但在  $30 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  区间,却有很大的差别,这是因为在  $-30 \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度段内,共聚物 F-23 与 SAN 均是以玻璃态形式存在,都能在在一定程度上约束 TATB 粒子的运动;可是在  $30 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度段

内,F-23 由于其  $T_g$  低于测试峰温( $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),会产生从玻璃态到高弹态的转变,对 TATB 粒子的运动的约束力显著下降,而 SAN 却因  $T_g$  高于测试峰温,仍以玻璃态形式存在,对 TATB 粒子仍具有相对较强的约束力,导致 F-23/TATB 的 CTE 值远大于 SAN/TATB。此外,与 F-23/TATB 体系相比,SAN/TATB 复合体系的 CTE 值在高温区( $30 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和低温区( $-30 \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ )的差别很小,这表明高  $T_g$  的 SAN 聚合物在一定程度上能够抑制 TATB 粒子的热运动,从而减小复合体系的膨胀系数。

表 2 试样的线膨胀系数比较

Table 2 CTE contrast of two samples in different temperature range  $\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$

| No.       | $-30 \sim +30\text{ }^{\circ}\text{C}$ | $30 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
|-----------|--|--------------------------------------|
| F-23/TATB | 88.20                                  | 149.8                                |
| SAN/TATB  | 89.49                                  | 103.4                                |

## 4 结 论

(1) TATB 粒子的形态尺寸对所形成的复合材料的膨胀性质影响很大,随着 TATB 粒子平均粒径的减小,复合材料在室温到  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  间的平均线膨胀系数变大。

(2) 高聚物基体的动态力学性能的差异,对高聚物/TATB 复合材料体系的热膨胀性质有着很大的影响。只有处于玻璃态的高聚物,对复合体系中 TATB 粒子的热运动才具有较强的约束力,相应的复合体系则具有较低的膨胀系数。在抑制 TATB 粒子的热运动、减小 PBX 的膨胀系数方面,共聚物 SAN 在高温区( $30 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ )的能力要强于共聚物 F-23。

### 参考文献:

- [1] Kolb J R, Rizzo H F. Growth of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene(TATB). II. Control of growth by use of high  $T_g$  polymeric binder[J]. Propellants and Explosives, 1981, 6: 27 - 36.
- [2] Kolb J R, Rizzo H F. Growth of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene(TATB). I. Anisotropic thermal expansion of TATB[J]. Propellants and Explosives, 1979, 4: 11.
- [3] Kolb J R, Rizzo H F. The Growth of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene(TATB). I. Anisotropic thermal expansion of TATB[J]. Propellants and Explosives, 1979, 4: 10 - 17.
- [4] Brigitta M Dobratz. The insensitive high explosive triamin-

otrinitrobenzene(TATB): Development and characterization-1888 to 1994[P]. DE95016705.

[5] 穆颖. 钛酸铝陶瓷热膨胀机理研究[J]. 硅酸盐通报, 1995,(3): 47-54.

### Thermal Expansion of TATB-filled Polymeric Material

LI Yu-bin, SHEN Ming, LI Jing-ming

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

**Abstract:** Thermal expansion of TATB-filled polymeric material was investigated by using thermal expansion analyzer. The relationship between thermal expansion of composites and TATB size, as well as dynamical mechanical properties of polymer were studied. It was indicated that the linear coefficient of thermal expansion increased between ambient temperature and 70 °C as the size of TATB decreased. There was a corresponding relationship between the changes of thermal expansion properties of TATB-filled composite and the apex of tanδ-T of polymer matrix, and the inflexion point in thermal expansion curve of composite corresponded to the apex in tanδ-T curve of F-23 copolymer.

**Key words:** TATB; composite; dynamic mechanical property; linear coefficient of thermal expansion



会议消息

### 2003 国际推进剂、炸药、烟火技术秋季研讨会

“国际推进剂、炸药、烟火技术秋季研讨会”,每两年在我国召开一次,目前已成功地举办了四届,分别是在 1996 年(北京)、1997 年(深圳)、1999 年(成都)和 2001 年(绍兴)。四届会议都在美国、俄罗斯、德国、英国、日本、以色列、波兰等十多个国家中得到积极响应,同时也得到了国内有关单位、部门的大力支持和积极参与。第五届会议,即“2003 国际推进剂、炸药、烟火技术秋季研讨会”,计划于 2003 年 10 月 15~18 日在广西桂林市召开,现已开始征集会议论文。

征文内容:(1)燃烧、爆炸、爆破理论;(2)爆炸力学(爆轰理论、爆轰波的传播、爆炸波与物体的相互作用、爆炸波的观测技术、穿甲理论、爆炸力学的应用);(3)液体、固体、特种推进剂及其他能量的利用;(4)爆炸物、烟火剂(发射药、起爆药、猛炸药、点火材料、点爆材料、火工术、焰火、爆竹等)的设计、合成、制备、生产、工艺;(5)爆炸物、烟火剂的性质、分析、鉴定;(6)爆破器材(手榴弹、地雷、滚雷、跳雷、爆破筒、爆破药包、布雷器材、探雷器材、扫雷器材)、烟火器材(纵火器材、防火器材、防火衣、灭火器材、信号器材、信号烛、信号发生器、闪光器、目标指示器、照明器材、发烟器材)、火工品(火帽、底火、引信雷管、爆破用雷管及发火件、电点火管、延期装置、传爆装置、导火索、导爆索、导爆管、火绳等)的设计、结构、材料、制造、测试、保养、维修;(7)爆炸物、烟火剂、爆破器材、烟火器材、火工品的贮运、销毁;(8)爆炸安全与防火防爆;(9)爆炸物工业三废处理与综合利用。

征文初稿截止时间:2003 年 4 月 30 日 论文版面费:人民币 1000 元(限 6 页)

会议秘书处联系人:冯长根,黄平,李生才,王亚军,谢兴华

联系地址:北京市海淀区中关村南大街五号 北京理工大学机电工程学院 100081

联系电话:(010)68913997 68912764 传 真:(010)68911849

E-mail:webmaster@iaspep.com.cn 网 址:www.iaspep.com.cn

