

文章编号: 1006-9941(2012)05-0618-12

TNT 基熔铸炸药: 增韧增弹的途径及作用

马卿^{1,2}, 舒远杰¹, 罗观¹, 陈玲¹, 郑保辉¹, 李华荣^{1,2}

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

摘要: 综述了含能材料中 TNT 为基熔铸炸药 (Melt Cast Explosives) 在增韧增弹上的实验研究, 介绍了可用于熔铸炸药增韧增弹的新途径, 以及熔铸炸药组分间作用的相关理论研究。熔铸炸药长期以来存在的感度高、脆性易裂等问题限制了其在高性能武器系统中的应用。目前, 国内外关于熔铸炸药增韧增弹的研究较少, 早期的文献大都针对熔铸炸药的改性研究。因此, 解决现今熔铸炸药的问题, 实现对其增韧增弹具有重要的科学意义和应用前景。文献表明: (1) 国内外在“熔铸炸药增韧增弹”概念上未进行系统总结, 也未见任何文献中提出; 熔铸炸药改性剂 (聚酯纤维、聚氨酯弹性体、HNS 晶形控制剂) 的研究主要针对的是熔铸炸药的渗油、降感研究, 尚未解决熔铸炸药脆性、易裂的根本问题; (2) 其它复合材料的增韧增弹技术对熔铸炸药有所借鉴, 尤其是纳米粒子以及高分子材料的增韧增弹技术; (3) 通过设计和制备与熔铸炸药相容的增韧增弹剂, 再将其与熔铸炸药进行物理共混或颗粒级配等技术完成浇铸后进行力学性能、微观性能研究等, 可以初步建立熔铸炸药增韧增弹的模型并总结出有关增韧增弹的机理。

关键词: 应用化学; 含能材料; 梯恩梯; 熔铸炸药; 增韧增弹; 综述

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.022

1 引言

在熔融态 TNT 中加入高能炸药固相颗粒、硝基化合物、硝胺及硝酸酯类炸药等分别形成以 TNT 为载体的混合炸药、低共熔混合炸药及悬浮混合炸药等, 其中以 TNT/RDX 组成的铸装混合炸药 (B 炸药, Composition B) 为典型^[1-3]。B 炸药在制备和使用中逐渐暴露出的问题使得其安全性能达不到不敏感弹药的技术要求: 它是低强度脆性材料 (其拉伸强度小于 2 MPa, 延伸率小于 0.1%), 其弹性和韧性很差^[4]。弹性小的脆性装药在受到外力作用时易产生应力集中, 而发生意外反应。韧性差的装药在制造、储存、运输等过程中, 由于机械应力、热应力的作用, 在弹药侵彻目标的过程中, 由于强的过载而产生强的摩擦、剪切等应力作用下, 很容易发生损伤、裂纹、脆裂等现象, 这些疵病正是装药提前点火、甚至爆炸的反应中心。

20 世纪 60 年代开始, 以美国陆军研究实验室

(ARL)^[5-9]、美国海军研究实验室 (NRL)^[10-13], 澳大利亚国防科技组织 (DSTO)^[14-17] 等研究机构针对 TNT 为基熔铸炸药的添加剂、改性剂以及熔铸炸药的制造工艺等进行了较多的研究工作, 在解决渗油和抑制不可逆长大等问题上取得了一定的进展, 但熔铸炸药脆性问题一直未得到根本解决。国内, 仅有北京理工大学^[18]、西安近代化学研究所^[19-21]、化工材料研究所^[22-24] 等对熔铸炸药的相关研究有所报道。近年来, 加拿大国防部 (DND)^[25-26]、美国空军研究实验室 (AFRL)^[27-28] 等相继报道了一些熔铸炸药替代物的研制, 但仍处于基础开发阶段, 还无法达到 TNT 等传统熔铸炸药的部分优点, 如工业化技术较为成熟、制造成本低等。因此, 研究并解决 TNT 为基熔铸炸药的缺陷和存在的问题, 使其能量和安全性能等符合现代武器弹药发展的需求, 仍具有现实意义。

理想的熔铸炸药及其配方要求熔点在 70 ~ 120 °C 之间, 且具有较低的蒸汽压, 熔点与起始热分解温度间有一定的差值; 同时有着较高的密度和优良的感度特性, 不会发生提前爆轰, 且在浇铸后冷却固化时不发生收缩和裂纹^[29]。这就对熔铸炸药的研究与开发也提出了较高的要求, 因此在未来的熔铸炸药制备与应用中需要考虑更多的影响因素。本文对熔铸炸药增韧增弹的途径及作用进行了全面综述, 重点针对熔铸炸药增韧增弹改性剂的性能与应用, 增韧增弹新技术以及熔铸

收稿日期: 2012-07-26; 修回日期: 2012-08-27

基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金重点项目 (11076002)

作者简介: 马卿 (1983 -), 男, 博士研究生, 研究方向为含能材料。

e-mail: mqcaep@gmail.com

通讯联系人: 舒远杰 (1969 -), 男, 博士, 研究员, 主要从事含能材料的合成与理论研究工作。e-mail: syjfree@sohu.com

炸药组分间作用的理论研究进行系统总结与分析。

2 熔铸炸药增韧增弹研究

2.1 熔铸炸药的脆性问题

TNT 自身的物理性质是易脆的,尤其在低温条件,铸件在不同温度循环下使用会产生裂纹,从而最终影响铸件的撞击感度,甚至在不同形状的装药下会降低装甲板的穿透性。随着熔铸炸药热膨胀系数的升高,加热时不可逆长大的发生几率也在提高。这会促使熔铸炸药出现孔洞现象(形成蜂窝状),同时也会影响对炸药的撞击感度。

1973 年,澳大利亚国防实验室 Smith 和 Thorpe^[30] 发现并证实了 B 炸药的脆性问题,虽然加入 RDX 可以提高 TNT 基熔铸炸药的力学强度,但同时也增加了材料的脆性。单质 TNT 在 $1/16 \text{ min}^{-1}$ 的应变率下,其压缩强度为 $2.3106 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$,而 RDX/TNT (55/45) 在相同应变率下的压缩强度只有 $1.6107 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。图 1a 的光学显微图显示出一条裂纹贯穿并围绕 RDX 颗粒,黑色区域是 RDX 颗粒从 TNT 基体当中脱离后形成的空穴。通过图 1b、图 1c 的扫描电镜及其对比图 1d,可看到多达 17 个断裂的 RDX 颗粒,并且在裂纹相交区域明显看出 RDX 脱离出 TNT,同时认为采用扫描电镜观测断裂面是研究 B 炸药脆性的一种方法。

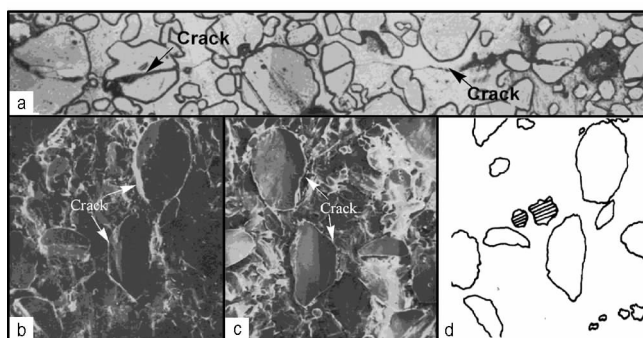


图 1 B 炸药断裂面的光学电镜和扫描电镜^[30]

Fig. 1 OPM and SEM of crack in composition B^[30]

往熔铸炸药中加入适量高聚物和有机增塑剂是美国和其它国家试图解决熔铸炸药的脆性问题、提高其韧性和弹性的通用方法。这些高聚物包括硝酸纤维素、醋酸纤维素、乙基纤维素、纤维素热塑性聚醚、纤维素醋酸丙酸酯等。在 TNT 熔铸炸药中,加入热塑性聚氨酯弹性体,不仅可以吸收 TNT 的渗出物,还由于聚氨酯弹性体是以网状非晶态和笼状晶态形式存在, TNT 和炸药的晶体颗粒被镶嵌或被包覆在

状或笼状结构中,提高了韧性和强度,而且降低了炸药的撞击感度。但后来发现 TNT 与聚氨酯相容性不太好,颜色变红。如何选择与熔铸炸药流动相相容的高聚物增韧增弹剂,目前尚无有效方法。

2.2 熔铸炸药增韧改性剂

共混技术是改变基体特性的一种较为容易的方法。通常可以通过加入弹性体来提高韧性,但在模量上有所降低。加入无机填料可以增加材料的强度,但可能导致韧性的下降。为在模量和韧性上达到相对平衡的条件,需要针对材料/弹性体/填料进行实验研究。熔铸炸药的增韧途径之一就是物理共混的方法,按照一定的比例在浇铸过程中直接加入不同的增韧改性剂,最后通过浇铸工艺实现增韧的效果。文献报道的熔铸炸药增韧剂主要有以下几类:惰性增韧改性剂、含能热塑性弹性体增韧剂、晶体增韧剂等。

2.2.1 聚氨酯为配体的惰性增韧改性剂

高分子聚合物是由很多的小分子单体以化学键的形式结合而成的大分子化合物,其分子量可达 $10^4 \sim 10^7$ 个数量级。组成高聚物分子主链的 C—C、C—O、Si—O、C—N 单键等因为具有内旋转自由度,故可能形成不同的链构象,在外力作用下,高分子链逐渐拉直,构象熵减少,去除外力,构象熵变大,高分子链又会卷曲成无规则线团,在此过程中,键长和键角造成的构象熵改变是高聚物产生高弹性的根本原因^[31]。而增韧改性剂成分以高分子聚合物为主,通过共混加入到炸药基体中,目的在于改善炸药的缺陷及提高其力学性能。

聚氨酯^[32] 分子中含有氨基甲酸酯基团(—NH—COO—)分子链柔韧,耐振动性和疲劳性都很好,有着高弹性,尤其在低温下性能优异,其极性和活性都很高,可用于多种材料粘结。

在 TNT 熔铸炸药中,聚氨酯弹性体(TPE)可以吸收 TNT 的渗出物,另外由于 TPE 是以网状非晶态和笼状晶态形式存在,TNT 和炸药的晶体颗粒被镶嵌或被包覆在高分子链的网状或笼状结构中,减少了颗粒之间相互接触的机率,提高了 TNT 类炸药的韧性和粘结性,另外由于 TPE 在熔化的 TNT 中具有良好的分散性,可提高 B 炸药的塑性流动性,从而改善炸药的撞击感度^[33]。

早在 1969 年,Voigt^[34] 等人将二异氰酸酯预聚物(2,4-甲代亚苯基二异氰酸酯与 1,4-二丁烯聚乙二醇的反应产物)加入 TNT 中,由于亚胺体系中—NH 基团含有较强的氢键作用可使 TNT 中氧脱去,故可以明显改善熔铸炸药脆裂的问题(表 1),但这种预聚物在 TNT 浇铸过程中会出现分层,且与基体的相容性较差。

表 1 预聚物作为组分的 TNT 基熔铸炸药浇铸参数^[34]Table 1 Casting data of Prepolymer added in TNT Based Melt Cast Explosives^[34]

composition	sample 1	sample 2	sample 3	sample 4
TNT	100	55	75	95
urethane prepolymer		22	12.2	2.4
curing agent		11	6.1	1.2
compatibilizer		11	6.1	1.2
crystallinity on Large crystals solidification formed		amorphous or microcrystalline	amorphous or microcrystalline	amorphous or microcrystalline
color of cast	off white	light yellow	light yellow	light yellow
shrinkage (melt to solid), 10 percent		5.5	7.0	9
case bonding to container	negligible	firm	firm	firm
exudation: 8 days, 71°C	0.42	none	none	none
melting range/°C	79-80	>100	>100	>100
physical characteristics	brittle	non-brittle	non-brittle	non-brittle

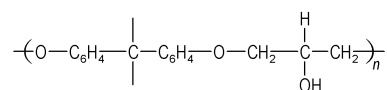
Voigt 后又尝试在 TNT 基熔铸炸药中加入热塑性聚氨酯预聚物(2,4-甲代亚苯基二异氰酸酯、聚 1,4-二丁烯乙二醇)及与 TNT 相容性较好的聚合物颗粒等^[35], 不仅解决了熔铸炸药渗油问题, 同时改善了其物理特性。

William 等^[36] 在熔铸高能炸药配方中加入了 TNT 总量 0.05% ~ 10% 的热塑性聚氨酯弹性体, 这种弹性体在 TNT 中溶解性较好, 且可以完全反应, 其结构中无亲水性的异氰酸酯基团。随后将 TNT 与 30% ~ 35% 含量的热塑性有机聚合物溶解在丁酮溶液中制得胶囊状的 TNT 聚合物, 其较易分离且可快速溶于 TNT 熔铸配方中^[37]。但这些聚合物限制了熔铸炸药的贮存寿命, 在重复熔解的过程中会分成 TNT 液相和不溶性的弹性体固相组分, 反而会影响到基体自身的性能。

美国专利^[38] 报道了另外一种方法, 即在熔铸炸药配方中加入少量聚氨酯弹性体体系, 其中含有有机的聚异氰酸酯、末端羟基的 1,4-丁二烯聚合物液体树脂等。报道的方法相对复杂, 且要求 TNT 配方中必须含有异氰酸酯基团且链上带有活性的羟基。并且在浇铸过程中, 必须避免水分的引入, 这是由于水会和异氰酸酯基团易生成二氧化碳气体, 导致浇铸固化过程中产生气泡。

Voigt 等^[39] 在熔铸 TNT 复合物中加入一些具有长波段, 且预先成型的 TPE。该 TPE 在 TNT 熔融相中, 可以反复熔解和使用且不会损失均相和炸药特性。后又尝试在 B 炸药中加入 TPE 如 Estane 5702、硝化棉、环氧树脂等, 使得 RDX 和 TNT 晶体与弹性体粘结较为牢固, 增加了铸件的抗压强度。另有研究发现^[40], 在 TNT 熔铸炸药中加入液体聚氨酯(2,4-甲苯二异氰酸与 1,4-环氧丁烷的反应产物), 氢化蓖麻油(固化剂), 聚- α -甲基苯乙烯(相容剂), 在 85°C 浇铸, 药柱在 71 °C 下无渗出, 在(-40 ~ 71 °C)下循环多次无裂纹, 药柱具有弹性。

为改善 Estane 在 TNT 中的性能, Voigt 等^[41] 制备了 20/80 比例的 Estane-TNT 颗粒, 再加入到熔铸 TNT、B 炸药中进行浇铸实验; 浇铸比例分别为(60% RDX/40% TNT; 59.5% RDX/40% TNT; 0.5% Estane 5702); 后又引入 2,2-双对羟基丙烷和环氧氯丙烷的共聚物替代 Estane5702, 该苯氧树脂(图 2)可快速溶于熔铸 TNT 中^[42]。

图 2 苯氧树脂结构式^[42]Fig. 2 Configuration of phenoxy resin^[42]

Wang 等^[43] 在聚合物基体中引入乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)形成热塑性弹性体, 并研究了其断裂能和拉伸强度。这种弹性体在常温下可以表现出相对较高的剪切强度(10.40 ± 0.94) kJ · m⁻²; 在 150 °C 下, 剪切强度仍然维持在较好的水平(1.87 ± 0.38) kJ · m⁻², 这是由于 EPDM/PP 在高温下的两相(聚合物晶体片段和完全交联的 EPDM)表现出较好的溶解能; 此弹性体在切割实验下的单元体积能量密度在 9.7 GJ · m⁻³, 是常温下 C—C 键断裂能的 2 倍(见表 2)。该课题组对弹性体在不同材料中的力学性能研究, 为弹性体在熔铸炸药中的增韧增弹提供了一种研究途径。

美国人最早发现了 TPE 可用于 TNT 基的熔铸炸药体系中, 并可以改善浇铸材料的力学性能及部分缺陷, 但未对采用的聚氨酯弹性体进行更为系统的归纳和总结, 这可能是与熔铸炸药改性缺乏机理支撑有关。由于聚氨酯弹性体的种类较多, 若根据应用研究参数, 结合弹性体上的基团、弹性体的结构单元与 TNT/RDX 的界面作用进行针对性研究, 可能会在增韧增弹的机理上具备较强的说服力。

表 2 切割和剪切试验下不同聚合物基材料的断裂能^[43]Table 2 Fracture energy of different polymer material in cutting test^[43]

polymer	$G_c / J \cdot m^{-2}$	
	cutting	tear
silicone resin	70	215 ± 15
SBR	190 ± 15	630 ± 30
SBS	570 ± 20	12,650 ± 650
SBS crosslinked with DCP	375 ± 12	4590 ± 280
EPDM/PP	970 ± 65	10,400 ± 940
LDPE	1000 ± 200	-
HDPE	4000 ± 500	-

2.2.2 纤维为前体的复合改性剂

纤维本身具有弹性模量大,塑性形变小,强度高的优点,在材料中起到增韧增弹的作用。通常被增韧增弹的基体强度和韧性较低,而纤维具有较高的刚性;两者复合得到的材料中,纤维承受很大的载荷应力,基体通过与纤维界面上的剪切应力,支撑了纤维传递了外载荷。柔性纤维已成功用于增加脆性热固性材料基体的硬度和韧性^[44]。

硝化聚酯纤维(NC)是首个用在含能材料配方中的聚合物。1884年, Vieille 将 NC 开发用作粘结剂加入到均相的推进剂中^[45]。

Voigt^[46]等在熔铸炸药中加入了一种聚酯纤维试图解决渗油的问题,在 TNT 与 RDX 或 HMX 的填料比为 1:3.5 下,加入不同含量聚酯纤维(0.5% ~ 1.2%),可以使渗油问题在 -50 ~ 71 °C 之间得到控制,同时可赋予熔铸炸药热塑性性能,从而在一定程度上提高浇铸固化后熔铸炸药体系的机械强度和韧性,降低其在 -50 °C 下的脆性(表 3)。

美国专利^[47]报道了一种热塑性纤维树脂如硝化纤维,在反复熔解和浇铸过程中仍然保持良好的均相性。然而采用以上这些方法浇铸成形的炸药仍然易脆,机械强度较差,并且与弹壳的粘附性较弱。

Jawaid^[48]总结了具有增韧特性的纤维,表 4 是部分纤维的力学参数,可以看出密度、拉伸强度和杨氏模量最高的是高强度玻璃纤维(S-glass)和耐碱玻璃纤维(E-glass),但其断裂伸长率相对较低;椰纤(Coior)和棉纤(Cotton)的断裂伸长率在纤维中相对较高,分别为 15% ~ 25% 和 30% ~ 10%,但拉伸强度相对较低。因此在增韧纤维的选择上,还需结合被增韧材料自身的缺陷进行针对性研究。该研究未对有机纤维(芳香族聚酯、聚氨酯纤维等)的力学性能进行总结。

表 3 聚酯纤维作为组分的 TNT 基熔铸炸药浇铸参数和效果^[46]Table 3 Casting data and effect of polyestercellulose added in TNT based melt cast explosives^[46]

composition	sample 1	sample 2	sample 3	sample 4
HMX or RDX filler	72.35	72.35		75
TNT	24.55	25.55	92.80	25
high molecular weight NC	0.15	0.30	0.57	
epoxy plasticizer	0.75	0.75	2.85	
hydrobietyl alcohol	2.00	1.00	3.78	
hydrophobic silica	0.20	0.15		
impact sensitivity test	unaffected	unaffected	unaffected	unaffected
pourability of melt	very good	very good	satisfactory	satisfactory
overall-effective thermoplastic-plasticization	10	6.9	7.2	none

表 4 部分天然纤维和玻璃纤维的力学性能^[48]Table 4 Mechanical properties of natural and glass fiber^[48]

fiber	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	tensile strength /MPa	Yang's modulus /GPa	elongation at break/%
Flax	1.4	800-1500	60-80	1.2-1.6
Hemp	1.48	550-900	70	1.6
Jute	1.46	400-800	10-30	1.8
Ramie	1.5	500	44	2
Coior	1.25	220	6	15-25
Sisal	1.33	600-700	38	2-3
Cotton	1.51	400	12	3-10
Kenaf (bast)	1.2	295		2.7-6.9
Bagasse	1.2	20-290	19.7-27.1	1.1
E-glass	2.5	2000-3500	70	2.5
S-glass	2.5	4570	86	2.8

熔铸炸药中加入纤维,最早是美国专利报道的将聚酯纤维加入到熔铸炸药配方中,以解决渗油问题,而在增韧增弹上未作进一步的研究。目前我们课题组正展开纤维对熔铸炸药增韧增弹的实验及筛选工作,尤其在纤维的长径比、分散性对基体力学性能的影响上。

2.2.3 爆炸基团为配体的含能增韧剂

含能高聚物分子结构中含有 $-NO_2$ 、 $-N_3$ 、 $-NH_2$ 等含能基团,所以在熔铸炸药中引入含能高聚物可以能改善其力学性能。熔铸炸药需要加热熔融,而热固性弹性体作为组分却增加了加工的难度,因此在熔铸炸药中加入热塑性弹性体更有利于加工。最初在熔铸炸药中引入惰性的含能的热塑性弹性体,能降低高能炸药配方的危险性,但是这也降低了所得炸药的能量,而利用含能热塑性弹性体将导致更少的能量损失^[49]。

早在 1972 年, Manser 和 Wardle^[50-51]就合成出了可在 83 °C 熔解的 ABA 和 AB_n 型含能热塑性弹性体,但是粘度较大,在熔铸设备里加工困难。Voigt

等^[52]接着对含有宽谱、预成型的热塑性弹性体的 TNT 熔铸炸药配方进行研究,并加入了 TNT 含量 0.05% ~ 10% 的 ETPE,这种弹性体不含异氰酸酯基团,在 TNT 中可熔且完全反应。

加拿大 Ampleman 等^[53]制备了以叠氮基缩水甘油醚聚合物 (GAP) 为基的含能聚氨酯热塑性弹性体 (ETPE)。这种弹性体可完全溶解在 TNT 中,将其引入到熔铸配方中,可得到一类可循环利用的新型熔铸型钝感 PBX 炸药配方。技术路线大致如图 3 所示。

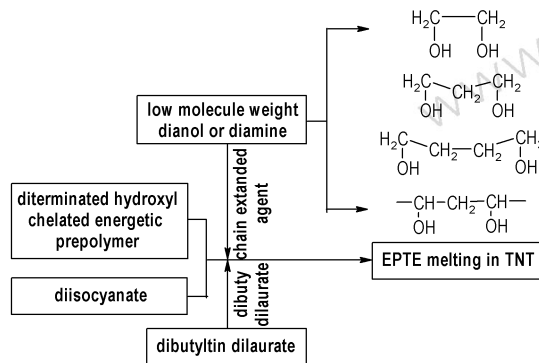


图 3 可熔于 TNT 的含能聚氨酯热塑性弹性体 (ETPE) 制备路线
Fig. 3 Preparation route of energetic polyurethane thermo-plastic elastomer melting in TNT

可熔于 TNT 的 ETPE 通过有两个或更低官能度的含能预聚物 (Energetic prepolymer) 与二异氰酸酯 (Diisocyanate) 的聚合得到。二月桂酸二丁基锡 (Dibutyltin dilaurate) 作为固化催化剂,加入链延伸剂 (Chain extended agent) 如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、2,4-戊二醇或其它的低分子量的二醇或二胺,得到有不同硬段含量的聚氨酯共聚物。同样,由硬段和软段数决定的聚氨酯热塑弹性体力学性能也可以根据需求调整。

后又发现,含能聚合物通过含有聚氨酯片断的官能团提供软段,其具有弹性性能。端羟基含能聚合物提供硬段,适合的有 GAP、polyNIMMO、polyGLYN、polyAMMO 和 polyBAMO, M_w 的范围为 500 ~ 10000。其中,GAP 前聚体合成的 ETPE 在熔融 TNT 中的溶解性能最好 (图 4、图 5),使用不同等级的 M_w (500, 1000, 2000) 的 GAP 前聚体能够得到不同硬段含量 (40%、20%、10%) 的 ETPE。

Ampleman 等^[54-55]在熔铸炸药组分中加入了 M_w 为 2000 的 ETPE,进行了真空稳定性试验 (DVST),结果表明,含有 ETPE 的熔铸炸药放气量未超过 $2 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-3}$,所有组分的真空安定性较好 (如表 5

所示)。落锤撞击试验和摩擦试验结果 (见表 6) 显示,加入 ETPE 的熔铸炸药的摩擦感和撞击感度明显降低,含有 15% ~ 20% ETPE 的 PBXs 尤其对含量 5% ~ 20% ETPE 的 PBXs 改善效果明显;但随着含量的提高,感度未继续降低。另外,还发现 TNT 本身质硬易脆,含有 15% ETPE 的 PBXs 相对容易切割,且表面有优良的粘附力^[56]。但 Ampleman 未再继续研究 ETPE 对熔铸炸药力学性能的影响,也未分析其增韧增弹的效果。

目前研究的 ETPE 大都存在能量特性与力学性能无法综合平衡的问题,因此其设计和制备需要兼具两方面的性能。近年来,ETPE 的研究主要针对的是 PBX 炸药体系,而针对 TNT 熔铸炸药体系的研究却不多。由此可见,热塑性增韧增弹剂的设计和制备需要理论指导,与 RDX 和 TNT 的结构和相容性需要匹配才能更好地改善基体的力学性能。

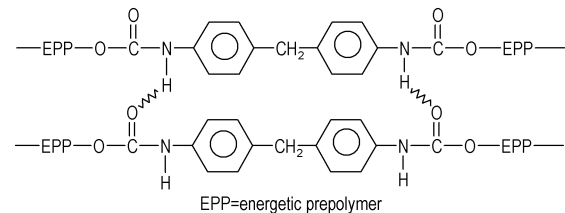


图 4 ETPE 的结构式^[54]
Fig. 4 Configuration of Energetic polyurethane thermo-plastic elastomer^[54]

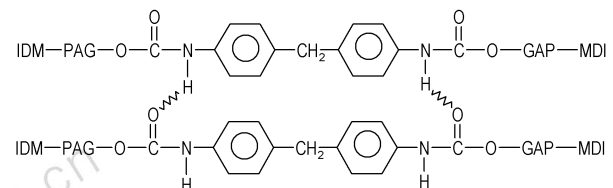


图 5 GAP 前聚体合成的 ETPE 的结构式^[54]
Fig. 5 Configuration of ETPE synthesized by GAP prepolymer^[54]

表 5 加入 ETPE 的熔铸炸药各组分的放气量^[55]

Table 5 Gases amount of pure compounds and mixtures in melt cast explosives^[55]

sample	gases amount / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
TNT	0
ETPE-2000	0.6
RDX	0.1
HMX (class III)	0.1
TNT/ETPE-2000 (50/50)	0.8
RDX/ETPE-2000	0.3
HMX (class III) / TNT/ETPE-2000 (50/25/25)	0.3
Comp. B/ETPE-2000 (50/50)	0.7
Octol/ETPE	0.6

表 6 加入 ETPE 的熔铸炸药各组分的撞击和摩擦敏感度^[56]Table 6 Impact and friction sensitivity of mixes^[56]

sample	impact sensitivity /N · m	friction sensitivity /N
TNT	10	80
ETPE-2000	15	>360
Composition B	5	240
Octol	7.5	120
TNT/ETPE-2000 (50/50)	20	>360
Octol/ETPE-2000 (80/20)	20	>360
Octol/ETPE-2000 (80/15)	25	360
Octol/ETPE-CE-16 (80/15)	20	360
Comp. B/ETPE-2000 (80/20)	20	240
Comp. B/ETPE-2000 (80/15)	20	240

2.2.4 TNT 主结构单元为配体的含能聚合物

通常,材料组分结构类似的化合物,共混效果可能会有所改善。B 炸药组分主要以 TNT 为流动相,而 TNT 结构中恰好含有硝基苯环(Ph-NO₂),因此为了提高加入组分与基体的相容性,实现增韧增弹,可设计一些含硝基苯环类的高分子聚合物,这类文献国内外较为少见。

金波等^[57-58]首次报道了该类高聚物的制备方法。他们尝试通过将聚乙烯醇(PVA)与硝基苯甲醛、对硝基苯甲醛经过缩醛反应,制得含硝基苯环结构的聚乙烯醇缩间硝基苯甲醛(PVMNB)和聚乙烯醇缩对硝基苯甲醛(PVPNB)(图 6),并通过 DSC 和 TG 分析了其热安定性。结果表明,PVMNB 和 PVPNB 的玻璃化转变温度(T_g)分别为 131 °C、160 °C;热稳定性良好,在空气中 250 °C 未发生分解;两者与 TNT 的相容性较好,但 PVMNB 与 RDX 的相容性略差于 PVPNB。此含能聚合物还需应用于熔铸炸药中,进一步考察其增韧增弹的效果。

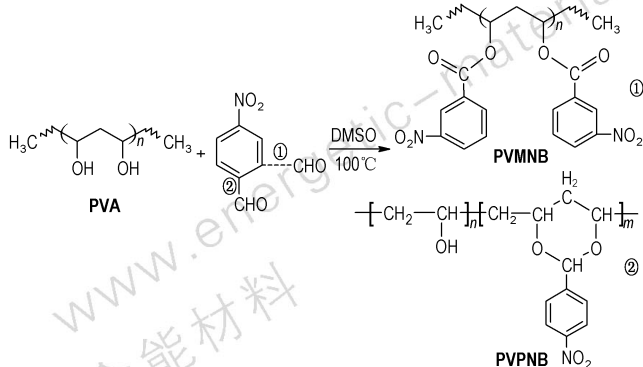


图 6 PVMNB 和 PVPNB 的合成路线

Fig. 6 Synthesis route of PVMNB and PVPNB

在熔铸炸药中加入适量高聚物、有机增塑剂以及晶体改性剂是提高其韧性和弹性等物理性质的主要手段之一,但基于熔铸炸药体系的特点,如何选择与熔铸炸药流动相相容的增韧增弹剂,目前尚无有效的方法。设计和合成与 TNT 结构类似的硝基苯环预聚物、高聚物弹性体(惰性、含能)时,在考虑与 TNT、RDX 组分相容的基础上,还需针对加入组分影响熔铸炸药力学性能、流变性的机理进行研究。

2.2.5 晶体结构改性为主导的晶形改良剂

改善熔铸炸药韧性的另一途径是控制液体载体(如 TNT)的结晶形态和致密程度。熔铸炸药浇铸到弹体内冷却结晶时,通常有过冷倾向,由于晶核少,结晶慢,所得铸件一般是定向排列的粗晶结构。粗晶体的柱状增长在整个铸件中会产生断裂面,形成裂缝等。因此在熔铸炸药中加入晶形控制剂,使之冷却时结晶变细,变得致密。TNT 通常有两种晶形:长轴晶形和短轴晶形。

瑞典首先提出在 B 炸药中加入 0.5% 的六硝基芪(HNS)可得致密、性能优良的装药^[59]。澳大利亚和德国专利^[60]相继报道了在 TNT 熔铸炸药配方中加入多种加入成分(高聚物颗粒,尤其是聚甲基异丁烯酸酯、聚异丁烯酸酯以及聚异丙烯甲基酮等),旨在浇铸过程中增加抗冲击性和防止脆裂。

Portnoy^[61]分析了 TNT 基熔铸炸药易脆的原因,认为在浇铸过程中产生了较大的针状晶体,且这些针状晶体在短轴纵向上的系数比长轴要高出四倍,而脆裂正好发生在降温过程中晶体的长轴上。为解决此问题,一种尝试是将细颗粒的 TNT 加入混合体系中,这种技术可降低粒径和晶体取向,但较难控制浇铸温度且极易增加熔融相的粘度;另外一种办法^[62]是在 TNT 溶解过程中加入 HNS,尽管只在铸件中使用相对很少的比例,但是依然会增加装药的成本。

澳大利亚国防实验室研究了多种 TNT 晶形增韧剂,研究表明,加入少量 HNS, TNT 的韧性可提高 4 倍;在 TNT 熔铸炸药中加入 HNS^[63-64]及 5-硝基巴比妥酸三水合物^[65](图 7),可以得到细结晶的药柱。

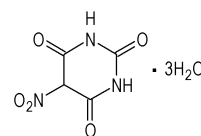


图 7 5-硝基巴比妥酸三水合物的分子结构式

Fig. 7 Configuration of 5-nitrobarbituric acid trihydrate

另有研究发现, HNS 与 TNT 可形成 $(\text{TNT})_2 \cdot \text{HNS}$ 络合物, 该络合物是真正的成核剂和晶体改良剂, 产生大量晶核使结晶变细, 并能抑制 TNT 过冷, 得到错向排列的细晶结构, 从而改善粗晶体柱状增长形成裂缝的物理缺陷^[66]。且它在熔融 TNT 中的熔解度不大, 加入 1 mol 的 HNS 后可使熔态 TNT 的结晶线速度下降近 21 倍, 不但可得到细结晶, 而且药柱的抗压强度可提高 3.6 倍, 抗拉强度可提高 5 倍(见表 7)。

表 7 HNS 改性后 TNT 的力学测试^[66]

Table 7 Mechanical testing of TNT and modified TNT casts^[66]

cast ¹⁾	mode of test ²⁾	
	tension/MPa	compression/MPa
TNT	0.3	2.9
Modified TNT	1.5	10.5

Note: 1) axes of cylinders machined parallel to axis of cast; 2) tested at 20 °C, with strain rate of 0.01 min⁻¹ for tension and 0.04 min⁻¹ for compression.

Trevino 等^[67]研究 HNS 对 TNT 浇铸的影响时发现, 要想获得好的浇铸效果, 需要在 HNS 分散于 TNT 熔融相的同时, 加入超声波混合或者加强分散, 这不是由混合物间的化学作用决定的, 而是由于粒径较小致使大量晶核区的存在。

近年来, 针对 HNS 及其它 TNT 晶形改性剂的研究较少, 若将 HNS 作为增韧增弹剂, 需研究其在 TNT

和 RDX 存在条件下的结晶动力学及作用机理; 若采用其它炸药单晶 (HMX/CL-20/LLM-105 单晶) 作为增韧增弹剂, 还需研究晶体结构对 TNT/RDX 晶核的作用, 考察是否具有增韧增弹的效果。

2.3 采用纳米粒子进行增韧增弹

利用纳米材料进行复合已成为一种提高材料综合性能的新途径。相比粗颗粒的材料, 纳米颗粒具有优异的物理和化学性质, 尤其表现在高韧性、高弹性、高强度以及良好的耐热性等。将纳米颗粒通过填充、共混改性等技术加入到其它材料中, 可以明显改善基体的力学性能^[68]。

纳米粒子增韧增弹通常有两种方法: 一是在位填充法, 二是直接分散法, 这一方法与通常的熔融共混基本相似。一般纳米粒子的加入对基体具有明显的增强效果, 这主要是由于纳米粒子的表面效应, 纳米粒子吸附聚合物分子, 增加了高分子之间的相互作用所致, 但纳米粒子对聚合物的增韧作用并不十分明显, 最多只能提高材料韧性 2~3 倍, 而传统弹性体增韧法通常会引起强度的降低^[69]。目前可能用于熔铸炸药增韧增弹的纳米颗粒有: 碳纳米管^[70]、纳米碳酸钙^[71]、橡胶微颗粒^[72]、硅纳米颗粒^[73]等, 增韧途径主要是通过基体填充或分散, 表面与基体的界面相结合, 形成一定的有序排列(图 8)。

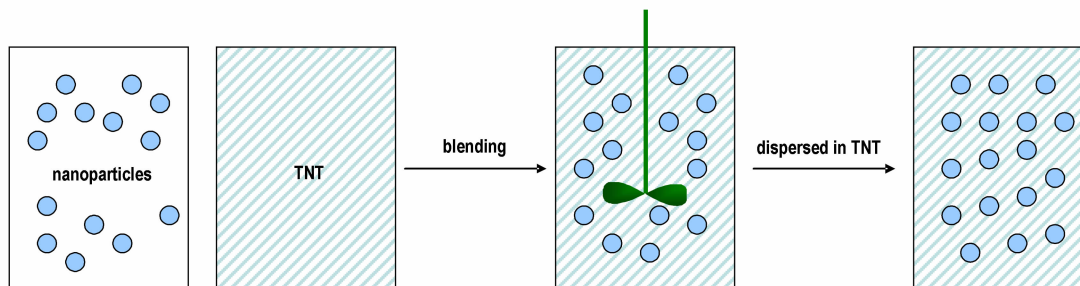


图 8 纳米粒子增韧途径示意图

Fig. 8 Route of nanoparticles toughening melt-cast TNT

超细全硫化粉末丁腈橡胶粒径小、控制稳定, 加入到材料中后粒子最外层交联度较高, 分子运动困难, 从外至内的交联度逐渐降低, 中心降至最低。这样的特殊梯度交联结构既保持了橡胶的弹性, 又避免了粒子的凝聚, 从而使材料的韧性明显提高。

北京化工研究院的乔金樑课题组^[74-79]针对塑料加工过程中出现的增韧塑料刚性降低、粒径不稳定、“海-海”相态结构等难点进行了多项研究: 1) 在 PVC

等塑料中加入了一种纳米硫化橡胶粒子, 从而增加了材料的韧性和耐热性 (DMTA 测得断口冲击强度从 $3.1 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高至 $5.5 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 玻璃化转变温度 T_g 从 $77.52 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高至 $85.67 \text{ }^\circ\text{C}$), 且这些粒子粒径不超过 90 nm ; 2) 将一种由脆性或较脆性塑料和混合橡胶组分经橡塑共混得到增韧塑料。其中混合橡胶组分由平均粒径不大于 $0.5 \text{ } \mu\text{m}$ (如图 9 所示)、具有交联结构的粉末橡胶和下列至少一种物质混合组成: 未硫化的橡胶和热塑性弹性体。目前纳米硫化橡胶已在

TNT 浇铸实验中进行了初步应用,取得了一定的效果,如提高了铸件的拉伸强度和断裂伸长率等一些重要的力学性能参数,但还需更多的理论与实验相结合研究其增韧增弹的机理。

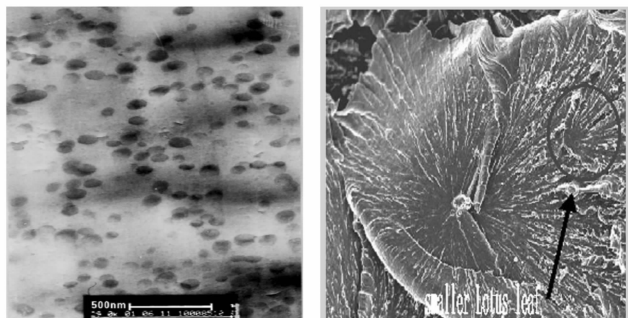


图9 纳米硫化橡胶粒子增韧材料的透射电镜和扫描电镜图^[74-79]

Fig.9 TEM and SEM of sulfurized-rubber nanoparticles^[74-79]

在熔铸炸药的组分中加入纳米颗粒形成复合物,还未见国内外报道,虽然在熔铸炸药体系中有一定的可行性,但颗粒粒径的可调控性,颗粒与熔铸炸药基体间的相互作用,以及颗粒对铸件的爆轰性能和力学性能的影响等,是应用研究的难点。首先,纳米颗粒增韧多用于单纯组分的材料,如环氧树脂、PP、PVC 塑料等,而熔铸炸药是多个组分并存的体系,加入纳米颗粒或进行纳米技术应用还需考虑其与体系中其它组分的相互作用;其次,熔铸炸药的制造过程与一般材料有所区别,TNT 的熔点较低,浇铸固化温度为 80~100℃,在此温度范围内如何提高纳米颗粒的分散性和活性,或在浇铸固化过程中如何实现纳米增韧技术,仍然需要进一步研究。

其它如纳米 CaCO_3 和 SiO_2 大都应用在聚合物基复合材料的增韧改性上^[80-81],用以提高材料的弯曲强度和弹性模量,热变形温度和尺寸的稳定性。但目前看来,增韧效果与粒径、加入量、相容性、分散性等较多因素有着复杂的联系。 CaCO_3 不溶于水,常填充在对酸碱性要求较高的橡胶和塑料材料中,理论上与 RDX 和 TNT 可相容; SiO_2 自身与水和酸不发生反应,但会与碱性化合物发生作用,TNT 浇铸过程也要避免碱性条件,因此这些组分可作为熔铸炸药的增韧增弹改性剂作进一步研究,目前在炸药中的应用还未见相关文献报道。

2.4 国内针对 TNT 基熔铸炸药的相关研究

国内针对熔铸炸药增韧改性的研究开始较晚,前期工作大都集中在加入组分的实验研究上。何得昌

等^[82]研究了多种添加剂组分(增塑剂和高分子添加剂)含量(0.5%~6.85%)对 TNT 成型密度和性能的影响,认为增塑剂的加入可减少炸药分子间作用力。

徐瑞娟等^[83]通过研究 B 炸药柱的组分分布,初步探讨了增塑剂和高分子添加剂在减少渗油和改进了力学性能等方面的作用机理,他们认为 TNT 和 RDX 晶体颗粒被包覆在高分子链网状结构中,提高了 B 炸药的韧性和粘结性。而且聚氨酯弹性体在熔化的 TNT 中具有良好的分散性,可增加 B 炸药的流动性,并降低其感度。

黄亨建等^[84]采用芳香族高聚物包覆 B 炸药,改善了其力学性能,改性后的 B 炸药在强度上提高了 2 倍。王永川等^[85]用 F_{2311} 包覆 RDX 进行造粒,再制作成 B 炸药,所得铸件具有较小的渗油性和较少的尺寸不可逆长大等良好性能。但上述工作首先必须将固相 RDX 或 HMX 颗粒进行高聚物预包覆,然后再和 TNT 以及其它加入物进行混合熔药,工艺较为复杂。

在 RDX/TNT 熔铸炸药中加入增塑剂或添加剂是提高基体力学性能的常用方法,单纯通过物理层面进行增韧具有一定难度,且筛选加入组分(纳米颗粒、特种高聚物等)需要的时间较长。而从化学层面考虑共混材料中加入到基体 A 的组分 B 的结构和化学性能,在加入前将其与基体 A 之间的作用方式及化学性质间的影响考虑清楚,最后再通过物理方法进行共混、加工,效果可能会更好。材料共混属于物理范畴内的增韧增弹技术,包括熔铸炸药相关的力学性能和爆轰性能研究,而化学范畴内的增韧增弹则涉及到增韧增弹剂的设计与制备,加入组分与熔铸炸药间的相容性以及增韧机理的研究等。

近年来,针对高聚物添加剂如热塑性弹性体的研究较多,如在高分子链上引入氟将高聚物改性后包覆 HMX、RDX 等 PBX 炸药配方^[86-88],在提高配方的力学性能和降感方面效果良好,但未见应用于熔铸炸药的改性研究。

3 熔铸炸药组分间作用的理论研究

目前,国内外关于熔铸炸药增韧增弹的机理研究未见文献报道,这可能与熔铸炸药配方的组分复杂,以及组分之间又存在不同的相互作用机制有关。TNT 基熔铸炸药组分以 TNT 和 RDX 为主,由于加入的改性剂不同,形成的网络结构也有所区别,因此对炸药组分间 RDX 与 TNT 的结构与相互作用的相关理论研究十分重要。

Carper 等^[89]研究了 α -TNT 晶体中的分子间氢键, 他们在浇铸实验中测得凝固点为 80.5 °C 下的 TNT 与 RDX 的低共熔物中含 97.5% TNT, 当熔融 TNT 基炸药浇入弹体后, 随温度逐渐下降, TNT 与 RDX 分子中的 H、O 原子间逐渐形成氢键, 且排列有序。

肖鹤鸣等^[90]在 HF/STO-3G* 水平上优化了 TNT + RDX 的几何构型, 经 BSSE 校正 HF 相互作用能和色散能校正相关相互作用能求得它们的分子间相互作用能。并发现当 TNT 与 RDX 作用后, 子体系 TNT 的甲基发生了内旋转, 与甲基相对的硝基仍基本与苯环共面, 而与其相邻的硝基偏离了苯环。由表 8 中 Q_{CT} 可知, HF/STO-3G* 水平计算的 TNT 与 RDX 间的电荷转移与 HF/6-31G* // HF/STO-3G* 水平基本一致, 即对构型 I ~ IV 电荷均由 TNT 转移给 RDX。

Sorescu 等^[91]计算了硝胺、苯胺等炸药分子的晶胞结构, 发现 TNT 与 TATB 具有相似的层状结构, 而 TNT 与 TATB 不同的是, TATB 层间分子具有较强的

氢键作用, 而 TNT 分子之间只有较弱的范德化力作用 (图 10)。因此, 可以认为 TNT 分子间作用的特点决定了 TNT 的低强度, 这可能是导致 TNT 基熔铸炸药脆性的主要原因之一。

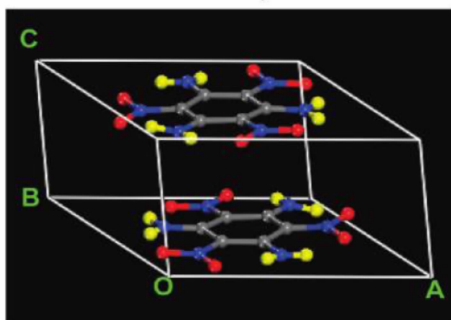
近来, 张同来课题组^[92]报道了 B 炸药中 TNT 与 RDX 分子间相互作用的理论研究, 其中针对 10 种 TNT + RDX 的优化构型重点讨论了构型在几何参数、稳定性、红外及电荷分布上的差异。研究认为由 TNT 分子转向 RDX 分子, 体系的自然键轨道 (NBO) 和 Mulliken 布居分析揭示了体系间相互作用的本质是稳定氢键的存在, 并计算了分子间相互作用能的区间在 $-3.930 \sim -14.652 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

我们课题组正在从事有关熔铸炸药增韧增弹剂的分子设计, 以及加入组分与熔铸炸药的分子间相互作用等理论研究工作, 利用理论计算对熔铸炸药增韧增弹的性能进行预测, 并采用实验与其相结合的方法研究增韧增弹的机理。

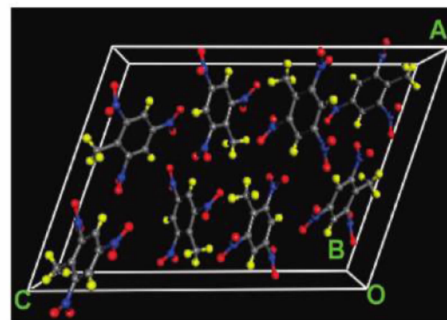
表 8 TNT + RDX 的总能量、分子间相互作用能、电荷转移和偶极矩^[90]

Table 8 Total Energy, Intermolecular interaction energy, Charge transfer, and Dipole of TNT + RDX^[90]

level		RDX	I	II	III	IV
HF/STO-3G*	$E_{(HF)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-2312433.28	-4592905.58	-4592910.04	-4592907.64	4592903.48
	$\Delta E_{(HF)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		-21.41	-25.87	-23.47	-19.31
	$\Delta E_{(HF)c}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		-6.85	-9.83	-10.70	-4.55
	$\Delta E_D/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		-17.27	-32.22	-30.51	-17.49
	$\Delta E_C/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		-24.12	-42.05	-41.21	-22.04
	Q_{CT}/e		0.021	0.014	0.013	0.020
	dipole moment/deb	5.89	8.29	5.95	6.12	6.47
HF/6-31G* // HF/STO-3G*	$E_{(HF)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-2343002.50	-4653580.49	-4653586.05	-4653582.34	-4653572.09
	$\Delta E_{(HF)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		-31.27	-36.83	-33.12	-22.87
	$\Delta E_{(HF)c}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		-26.45	-28.46	-23.89	-18.11
	$\Delta E_D/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		-43.72	-60.68	-54.40	-35.60
	Q_{CT}/e		0.017	0.010	0.010	0.017
	dipole moment/deb	8.57	12.38	8.79	8.97	9.75



a. TATB



b. TNT

图 10 TATB 和 TNT 的晶胞结构示意图^[91]

Fig. 10 Crystal cell structure of TATB and TNT^[91]

4 结 论

当理论上具有增韧效果的组分添加到熔铸炸药中,不仅需要考虑到固相还需考虑流动相与组分间的相互作用,因而对炸药增韧增弹及机理的研究深度要求更高。在熔铸炸药加入组分的研究当中:(1)研究较多的是采用高分子聚合物进行增韧增弹,但种类繁多,未进行系统总结;(2)含能热塑性弹性体(ETPEs)作为加入组分,是当今研究的热点之一,但与熔铸炸药相关的文献较少;(3)与 TNT 分子结构类似的含能高聚物作为组分加入 TNT 为基的熔铸炸药配方中,可能会增强相互作用,但目前仍然欠缺实验和理论的佐证。

在对相关文献分析总结基础上,我们可以对未来熔铸炸药的此研究方向进行一些预测:(1)从改善流动相的性质(粘度)出发,降低粘度改善基体的弹性:寻求分子结构相近的改性剂,通过分子间氢键复合改性,改善熔铸炸药的结构和体系的粘度,从而达到增弹、降黏的效果;(2)从 TNT 的分子结构出发,合成具有增韧或基体相容基团的化合物,在不改变炸药安全性能下实现增韧增弹;(3)从 TNT 和 RDX 的表面特性出发,开发出熔点合适、能与 TNT、RDX 体系互溶的高聚物,不对炸药颗粒预包覆,而直接将高聚物加入在 TNT 为基的熔铸炸药体系中,简化装药工艺并提高熔铸炸药的安全性能;(4)引入其它材料的先进增韧增弹技术,实现技术路线上的可行性,那么在熔铸炸药体系研究上就具有较高的创新性,但还需要进一步的实验和理论研究。

参考文献:

[1] 陈熙蓉. 炸药性能与装药工艺[M]. 北京:国防工业出版社, 1988.

[2] 董海山,周芬芬. 高能炸药及其相关物性能[M]. 北京:科学出版社,1989.

[3] 舒远杰,霍冀川. 炸药学概论[M]. 化学工业出版社, 2011.

[4] Pennington O K, Gryting H J, Lake C, et al. Trinitrotoluene explosive compositions containing a polycyclic aromatic hydrocarbon: US3536544[P], 1970.

[5] Voigt H W, Stanhope R. Castable explosive containing TNT and a reaction product of a diisocyanate and 1, 4-butyleneoxide polyglycol: US3447980[P], 1969.

[6] Voigt H W, Stanhope R, Pell L W, et al. TNT composition containing a cellulosic resin which is free from oily exudation upon storage: US3706609 [P], 1972.

[7] Voigt H W, Stanhope R. Process for suspending particulate additives in molten TNT: US4000021 [P], 1976.

[8] Johnson N C, Gill R C, Leahy J F, et al. Melt cast thermoplastic elastomeric plastic bonded explosive: US4978482[P], 1990.

[9] Stanton H D, Reed R. Polymer modified TNT containing explosives: US4445948[P], 1984.

[10] Willer R L, Hartwell J A., Gleeson R G. High-energy compositions having castable thermoplastic binders: US4889571 [P], 1989.

[11] Biddle R A, Willer R L. Thermoplastic elastomer-based low vulnerability ammunition gun propellants: US4919737 [P], 1990.

[12] McKenney R L, Leahy J F, Parkin S T, et al. Plasticized wax-based binder system for melt castable explosives: US6641683 [P], 2003.

[13] Ampleman G, Brousseau P, Thiboutot S, et al. Insensitive melt cast explosive compositions containing energetic thermoplastic elastomers: US6562159 [P], 2003.

[14] Trevino S F, Portnoy S, Choi C S. Effects of HNS on Cast TNT [R]. ADA077111, 1979.

[15] Parry M A, Thorpe B W. Nucleation and Growth of TNT containing HNS[R]. ADA057224, 1978.

[16] Parry M A, Thorpe B W. The Effective Nucleant during the Grain Modification of TNT with HNS[R]. ADA076435, 1979.

[17] Wilson W S. The Effect of Crystal Orientation on Growth of Polycrystalline TNT[R]. ADA096591, 1981.

[18] 王亲会. 一种新型熔铸炸药研究[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 46-55.
WANG Qin-hui. A new melt-cast explosive formulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1):46-55.

[19] 熊贤锋, 王晓峰, 王亲会. 含 NTO 的 TNT 基熔铸炸药研究[J]. 含能材料, 2001, 9(2):70-72.
XIONG Xian-feng, WANG Xiao-feng, WANG Qin-hui. A research on the TNT-based castable explosives containing NTO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2):70-72.

[20] 王宇, 芮久后, 冯顺山. 装药缺陷对熔铸炸药爆速影响的实验研究[J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(7):757-760.
WANG Yu, RUI Jiu-hou, FENG Shun-shan. Experimental research of the charge Defects' influence on detonation velocity of melting-cast explosive [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2011, 31(7):757-760.

[21] 余咸早, 孙宽德, 司马天龙. 加入六硝基萘改善梯恩梯为基的熔铸炸药铸药晶粒的研究[C]//中国工程院化工、冶金与材料工程学部第五届学术会议, 海南, 2005.

[22] 罗观, 黄勇, 张明, 等. 分散剂在熔黑梯炸药中的应用研究[J]. 含能材料, 2004(增刊): 82-85.
LUO Guan, HUANG Yong, ZHANG Ming, et al. Application research on dispersant of composition B[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 82-85.

[23] 田勇, 刘石, 张伟斌, 等. TNT 炸药熔铸结晶成型过程 CT 实验研究[J]. 含能材料, 2009, 17(2):173-177.
TIAN Yong, LIU Shi, ZHANG Wei-bin, et al. Experimental study on crystallization of casting TNT explosive during solidification by high-resolution X-ray CT[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2):173-177.

[24] 郭朋林, 罗观, 刁彦等. TNT 基熔铸炸药冷却过程温度场变化规律研究[J]. 含能材料, 2010, 18(1):93-96.
GUO Peng-lin, LUO Guan, XI Yan, et al. Distribution of temperature field during cooling process of melt-cast explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1):93-96.

[25] Davies P J, Provatas A. Characterization of 2, 4-dinitroanisole: an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations [R]. DSTO-TR-1904, 2006.

[26] Provatas A, Davies P J. DNAN-A Replacement for TNT in Melt-Cast Formulations[C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Jucson, Arizona, USA, 2009.

- [27] Price D, Morris J. Synthesis of New Energetic Melt-Pour Candidates[C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, 2009.
- [28] Brand A, Hawkins T G, Drake G, et al. Energetic ionic liquids as TNT replacements[R]. US: Air Force Research Laboratory, AFRL-PR-ED-TP-2006-008.
- [29] Ravi P, Badgular D M, Gore G M, et al. Review on Meltcast Explosives[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2011, 36, 393–403.
- [30] Smith D L, Thorpe B W. Fracture in the high explosive RDX/TNT[J]. *Journal of Materials Science*, 1973, 8:757–759.
- [31] 孙国祥, 高分子混合炸药[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.
- [32] Gallagher H G, Vrcelj R M, et al. The crystal growth and perfection of 2, 4, 6-trinitrotoluene [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 250(3): 486–498.
- [33] McDonald L. Process of conditioning particulate materials for use in organic explosives; USP 3403061[P], 1968.
- [34] Voigt H W. Exudation Test for TNT Explosives under Confinement Exudation Control and Proposed Standards [R]. ADA125476/2/HDM, 1983.
- [35] Voigt H W, Pell L W. TNT Composition Containing Cellulosic Resin which is Free from Oily Exudation upon Storage; US3706609 [P], 1972.
- [36] Voigt H W, Stanhope R. Cast TNT explosive containing polyurethane elastomer which is free from oily exudation and voids and uniformly remeltable; US4012245 [P], 1977.
- [37] Voigt H W, Stanhope R. Castable explosive containing TNT and a reaction product of a diisocyanate and 1, 4-butyleneoxide polyglycol; US 3447980[P], 1969.
- [38] Voigt H W, Stanhope R. Simplified emulsion coating of crystalline explosives in a TNT melt; US 5358587[P], 1994.
- [39] Voigt H W, Stanhope R. Process for suspending particulate additives in molten TNT; US4000021 [P], 1976.
- [40] Voigt H W, Stanhope R. Castable TNT compositions containing a broad spectrum preformed thermoplastic polyurethane elastomer additive; US4284442 [P], 1981.
- [41] Voigt H W, Banker B R. Preparation of TNT-thermoplastic polymer granules readily soluble in a TNT melt; US 4325759[P], 1982.
- [42] Pinto J, Wiegand D A. Yield and plastic flow in composition B and TNT[R]. ADA260608, 1993.
- [43] Wang Q G, Zhang X H, Qiao J L, et al. Ultrafine full-vulcanized powered rubbers/PVC compounds with higher toughness and higher heat resistance [J]. *Polymer*, 2005, 46: 10614–10617.
- [44] Surendra P S, Shao Y, Marikunte S. Method of making extruded fiber reinforced cement matrix composites; US5891374 [P], 1999.
- [45] Strauss B, Manning T, Prezelski J P, et al. Method of making high energy explosives and propellants; US 5716557[P], 1998.
- [46] Capellos C, Travers B E. High energy melt cast explosives; US 5717158[P], 1998.
- [47] Ziegler G E. Method of casting explosive charge with high solids content; US 4393014[P], 1983.
- [48] Jawaid M, Abdul KHPS. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86: 10–18.
- [49] Back S, Soderberg J L, Hakanson C L. Effect of HNS on physical properties of TNT explosive; UK1249038[P], 1971.
- [50] Manser G E, Fletcher R W. Nitramine oxetanes and polyethers formed therefrom; US 4707540[P], 1987.
- [51] Wardle R B, Hinshaw J C, Edwards W W. Synthesis of ABA triblock polymers and AnB star polymers from cyclic ethers; US 4952644[P], 1990.
- [52] William J V H. Castable TNT compositions containing a broad spectrum, Preformed thermoplastic elastomer additive; CA1153557[P], 1983.
- [53] Ampleman G, Patrick B, Sonia H, et al. Insensitive melt cast explosive compositions containing energetic thermoplastic elastomers; EP 1167324[P], 2001.
- [54] Ampleman G, Brousseau P, Thiboutot S, et al. New insensitive melt-cast explosives based on energetic thermoplastic elastomers [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS), Cite Mondiale Bordeaux, France, 2001.
- [55] Patrick B, Ampleman G, Thiboutot S. New melt-cast explosives based on energetic thermoplastic elastomers [C] // International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001: 89–1~89–14.
- [56] William J V H, Banker B R. Preparation of TNT-thermoplastic polymer granules readily soluble in a TNT melt; CA1170059 [P], 1984.
- [57] 金波, 董海山, 彭汝芳, 等. 聚乙烯醇间硝基苯甲醛的合成与热稳定性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(6): 4–7. JIN Bo, DONG Hai-shan, PENG Ru-fang, et al. Synthesis and Thermal Properties of Poly(Vinyl m-Nitrobenzal) [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 27(6): 4–7.
- [58] 金波, 彭汝芳, 沈娟, 等. 聚乙烯醇对硝基苯甲醛的合成与热稳定性[J]. *化工进展*, 2011, 30(6): 1285–1289. JIN Bo, PENG Rufang, SHEN Juan, et al. Study on the synthesis and thermal properties of poly(vinyl p-nitrobenzal) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(6): 1285–1289.
- [59] Portnoy S., Livingston N J. Production of fine-grained cast charges with unoriented crystal structure of TNT or explosive compositions containing TNT; US4360394 [P], 1982.
- [60] Velicky R W. Effect of TNT miscible additives on the mechanical behavior and shock sensitivity of composition B [R]. US Army armament research and development command. 1989.
- [61] Willer R L, Hartwell J A, Gleeson R G. High-energy compositions having castable thermoplastic binders; US 4889571 [P], 1989.
- [62] Ampleman G., Brousseau P.. Insensitive melt cast explosive compositions containing energetic thermoplastic elastomers; US 2002003016 [P], 2002.
- [63] Reich R F, Aubert S A, Sorague C T. Evaluation of the properties of TNAZ eutectics and other selected composites [C] // Insensitive Munition and Energetic Materials Technology Symposium, San Diego, USA, 1997.
- [64] Miller G R. A Review of the crystal structures of common explosives Part I: RDX, HMX, TNT, PETN and Tetryl [R]. ADA396646, 2001.
- [65] Wilson W S. The effects of impurities and additives on the growth of polycrystalline TNT [R]. MRL-R-916, 1994.
- [66] Bingen E A. Improvements in or relating to high explosives; UK537579 [P], 1941.
- [67] Trevino S F, Portnoy S. Effects of HNS on cast TNT. US Army armament research and development command [R]. ADA077111, 1979.
- [68] Gray G, Savage G M. Advanced thermoplastic composite materials [J]. *Metals and materials*, 1989, 5(9): 513.
- [69] Hsiao K T, Alms J, Advani S G. Use of epoxy/multiwalled carbon nanotubes as adhesives to join graphite fibre reinforced polymer composites [J]. *Nanotechnology*, 2003, 14: 791.
- [70] Hsieh T H, Kinloch A J, Masania K, et al. The toughness of ep-

- oxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles[J]. *J Mater Sci*, 2010, 45: 1193–1210.
- [71] 王港. 利用超高速混合器制备纳米碳酸钙/聚丙烯复合材料的实验研究[D]. 四川大学, 2003.
- [72] Sultan J N, McGarry F J. Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy[J]. *Polym Eng Sci*, 1973, 13: 29.
- [73] 郑艳红, 蔡楚江, 沈志刚, 等. 微纳米 SiO₂/PP 复合材料增强增韧的实验研究[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(6): 19–25.
ZHENG Yan-hong, CAI Chu-jiang, SHEN Zhi-gang, et al. Toughening and strengthening of micro- and nano-SiO₂/PP composites[J]. *Acta Mater Composit Sinica*, 2007, 24(6): 19–25.
- [74] 乔金樑, 张师军, 张晓红, 等. 一种高韧性塑料及其制备方法: CN 1339531A[P], 2002.
- [75] 乔金樑, 刘铁群, 张师军, 等. 一种增韧塑料及其制备方法: CN 1353135A[P], 2002.
- [76] 乔金樑, 张晓红, 张师军, 等. 一种高刚高韧性塑料及其制备方法: CN1353136A[P], 2002.
- [77] Huang F, Liu Y Q, Qiao J L, et al. Effect of Elastomeric Nanoparticles on Toughness and Heat Resistance of Epoxy Resins[J]. *Macromol. Rapid Commun*, 2002, 23: 786–790.
- [78] Wang Q G, Zhang X H, Qiao J L, et al. Ultrafine full-vulcanized powered rubbers/PVC compounds with higher toughness and higher heat resistance [J]. *Polymer*, 2005, 46: 10614–10617.
- [79] Ma H Y, Wei G S, Qiao J L, et al. Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin [J]. *Polymer*, 2005, 46: 10568–10573.
- [80] 田满红, 郭少云. 纳米 CaCO₃ 填充 PVC 复合材料的力化学增强增韧研究[J]. *聚氯乙烯*, 2003(6): 22–25.
TIAN Man-hong, GUO Shao-yun. Studies on the mechanochemical reinforcing and toughening of nano-CaCO₃ filled PVC composites[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2003(6): 22–25.
- [81] 郑艳红, 蔡楚江, 沈志刚, 等. 微纳米 SiO₂/PP 复合材料增强增韧的实验研究[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(6): 19–25.
ZHENG Yan-hong, CAI Chu-jiang, SHEN Zhi-gang, et al. Toughening and strengthening of micro- and nano-SiO₂/PP composites[J]. *Acta Mater Composit Sinica*, 2007, 24(6): 19–25.
- [82] 何得昌, 徐军培, 柴皓, 等. 加入剂对 TNT 成型性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2000(3): 41–42.
HE De-chang, XU Jun-pei, CHAI Hao, et al. The effect of additives on the forming properties of TNT[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(3): 41–42.
- [83] 徐瑞娟, 罗宏, 王新锋. 改性 B 炸药中加入剂的作用机理[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(2): 5–7.
XU Rui-juan, LUO Hong, WANG Xin-feng. Effect of additives on the modified composition B[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(2): 5–7.
- [84] 黄亨建, 董海山, 张明. B 炸药的改性研究及进展[J]. *含能材料*, 2001, 9(4): 183–186.
HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, ZHANG Ming. Problems and developments in Composition B modification research[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 183–186.
- [85] 王永川, 唐兴民. 梯黑药柱改性研究[J]. *含能材料*, 1994, 2(1): 7–11.
WANG Yong-chuan, TANG Xing-min. Study on modification of cast TNT-RDX charges[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1994, 2(1): 7–11.
- [86] Li F, Ye L, Nie F D, et al. Synthesis of the boron-containing coupling agent and its effect on the interface of fluo- polymer/TATB composite[J]. *J Appli Polym Sci*, 2007, 105(2): 777.
- [87] Liu T, Ye L. Synthesis and properties of polyester-based TPUs prepared by solution polymerization [J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2008, 37(8): 331.
- [88] Liu T, Ye L. Structure and property of fluorinated polymer/polyethylene oxide blends [J]. *Polymer International*, 2009, 58: 900.
- [89] Carper W R, Bosro S R, Stewart J J P. Hydrogen bonding studies of 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Spectrochimica Acta A*, 1986, 42: 461–466.
- [90] 肖鹤鸣, 居学海. 高能体系中的分子间相互作用[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [91] Sorescu D C, Rice B M. Theoretical predictions of energetic molecular crystals at ambient and hydrostatic compression using dispersion corrections to conventional density functionals (DFT-D) [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 6734–6748.
- [92] 牛晓庆, 张建国, 张同来, 等. B 炸药主要组分 TNT 和 RDX 分子间相互作用的理论研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(14): 1627–1638.
NIU Xiao-qing, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Theoretical investigation on intermolecular interactions between the ingredients TNT and RDX of Composition B[J]. *ACTA CHIMICA SINICA*, 2011, 69(14): 1627–1638.

Toughening and Elasticizing Route of TNT Based Melt Cast Explosives

MA Qing^{1,2}, SHU Yuan-jie¹, LUO Guan¹, CHEN Ling¹, ZHENG Bao-hui¹, LI Hua-rong^{1,2}

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. School of Chemical Engineering, NJUST, Nanjing 210094, China)

Abstract: A systematic overview of TNT based melt cast explosives in toughening and elasticizing experiments is given. New toughening and elasticizing route, and computational research on interaction of components in melt cast explosives are introduced. Brittleness and cracks in melt cast explosives restrain the application in high performance weapon systems. The research on toughening and elasticizing melt cast explosives can be divided into three explanation: (i) the conception of “Toughening and Elasticizing” is not reported, research on the melt-cast explosives modifier mainly aims at oil saturation and insensitivity reduction, the problem of brittleness and cracks are not solved yet. (ii) toughening techniques of other composites could be used for reference to melt cast explosives, especially toughening and elasticizing techniques of nano particles and polymer materials; (iii) designing and preparing the modifier comparable to melt cast explosives, researching the mechanical properties after blending and casting, start to establish the model and mechanism of toughening and elasticizing melt-cast explosives.

Key words: applied chemistry; energetic material; trinitrotoluene; melt cast explosives; toughening and elasticizing; review

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.022