

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.05.002

热固性浇注 PBX 力学行为的影响因素探讨*

陈春燕 王晓峰 李 巍 王永顺 南海 郭 昕

西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 利用拉伸实验、压缩实验、巴西实验对浇注黏结炸药(PBX)的力学行为进行了研究,探讨了影响浇注 PBX 力学行为的因素。实验结果表明,浇注 PBX 的力学行为分为脆性断裂和延性断裂两种形式;在固化阶段的不同时间点浇注 PBX 的力学行为不同,当固化度为 70%~80%时,浇注 PBX 表现出延性断裂的特征;当浇注 PBX 的固化度在 80%以上时,药柱的力学行为受到固化温度和胶黏剂分子量等的影响。对于含有同一分子量端羟基聚丁二烯(HTPB)的浇注 PBX,固化温度越高,其力学行为越趋近于脆性断裂特征;经同一固化温度后,HTPB 分子量越小,浇注 PBX 的力学行为越趋近于脆性断裂的特征。对产生上述现象的原因进行了分析。

[关键词] 浇注 PBX;力学行为;脆性断裂;延性断裂

[分类号] TJ55;O631.2+1

引言

热固性浇注黏结炸药(PBX)以其良好的尺寸稳定性、低易损性引起越来越多含能材料研究者的关注。陈鹏万等^[1]对 PBX 炸药进行对径压缩实验时,观察到 PBX 在受到外界载荷后的断裂机理以穿晶断裂、黏结剂与含能晶体间的脱黏、黏结剂基体断裂这 3 种形式为主。在实验室准静态力学性能测试中,以后两者的断裂形式为主。黏结剂与含能晶体间的脱黏主要受晶体的表面能影响,这方面的研究工作主要通过加入键合剂,改善晶体与黏结剂的结合能力,以此提高浇注 PBX 的力学性能^[2-4];黏结剂基体力学强度的调节主要通过黏结剂固化网络结构的改变来完成。对浇注 PBX 力学性能的调控措施研究较多,也较为完善。

然而,在长期的力学性能测试中发现,仅仅关注浇注 PBX 力学性能的大小,对于了解和掌握浇注 PBX 的动力学响应及损伤机理是很不全面的。浇注 PBX 在力学性能测试中所表现出的力学行为,不仅关系到浇注 PBX 的动力学响应及损伤机理的差异,还关系到炸药后续的反应特性与起爆机制的差异,继而对炸药安全性评估产生影响^[5]。Antić 和 Thompson 等^[6-7]发现在力学实验时浇注 PBX 出现大的变形,此行为导致浇注 PBX 破坏时可能不会出现炸药颗粒明显扭曲、破碎等微观破坏现象,进而抑制浇注 PBX 中“热点”的形成。热固性浇注 PBX 在

经受外界载荷时,是否产生大的变形,是由浇注 PBX 的破坏形式和形成浇注 PBX 固化网络的外界条件和原料性质决定的。

到目前为止,对热固性浇注 PBX 力学行为的具体形式及其影响因素的探讨鲜有报道。对此现象的研究,有助于控制浇注 PBX 的力学特性,从而从制备源头上确保浇注 PBX 的发射安全。

1 实验

1.1 原料

端羟基聚丁二烯(HTPB),80℃减压蒸馏 4 h;HTPB(M1),数均分子量为 150 g/mol,羟值 1.5 mmol/g;HTPB(M2),数均分子量为 2800 g/mol,羟值 0.78 mmol/g;HTPB(M3),数均分子量为 3440 g/mol,羟值 0.61 mmol/g;HTPB(M4),数均分子量为 4000 g/mol,羟值 0.59 mmol/g;所有 HTPB 均产自黎明化工研究院。2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI),化学纯,北京化学试剂公司。三苯基铋(TPB),己二酸二辛酯(DOA),铝粉(Al),黑索今(RDX)。

1.2 试样制备

浇注 PBX 胶黏剂配方为 HTPB/TDI, $R = 1.1$, TPB 占总胶液质量的 0.01%,在 2 L 立式捏合机中 60℃真空混合 20 min,浇注进方坯聚四氟乙烯模具中,在 60℃固化 5 d,将得到的弹性体胶片制成标准哑铃型,试样的拉伸强度和延伸率利用 Instron-4505 型材料试验机按 GJB770B—2005 方法测得,拉伸速

* 收稿日期:2014-02-17

基金项目:国防 973 资助项目(51340030101)

作者简介:陈春燕(1979~),女,博士研究生,主要从事热固性浇注 PBX 的固化及力学性能研究。E-mail:ccyanzi04@163.com

通信作者:王晓峰(1967~),男,研究员,主要从事混合炸药配方及工艺研究。E-mail:wangxf_204@163.com

率为 500 mm/min,测试温度为 25 °C。

浇注 PBX 的配方(质量比)为 RDX/Al/黏结剂:64/20/16,黏结剂的 $R=1.1$,DOA 为黏结剂质量的 50%,催化剂为总药浆质量的 0.01%,在 2 L 立式捏合机中 60 °C 真空混合 1 h,加入所需量的催化剂(TPB)和固化剂(TDI),真空混合 20 min,浇注进 $\varnothing 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的模具,60 °C 固化一定时间。按 GJB 772A—1997 进行压缩力学性能测试,加载速度为 10 mm/min,试样大小为 $\varnothing 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,测试温度 25 °C。巴西实验的试样大小为 $\varnothing 20 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$,利用巴西实验进行间接拉伸模量测试,加载速度为 0.5 mm/min,测试温度为 25 °C。

固化程度用凝胶分数 G 来表征。将质量为 W_1 的样品粉碎成约 $0.5 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$ 的碎片,置于滤纸制成的漏斗中,放入索氏提取器,以乙

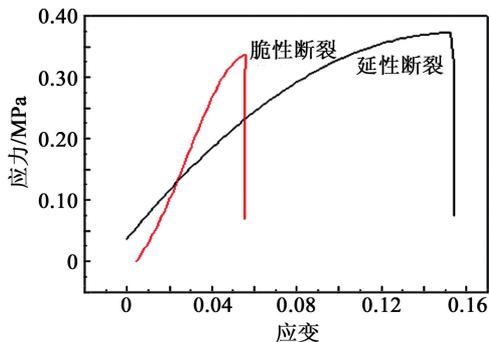
酸乙酯为溶剂,在约 75 °C 下恒温加热回流约 9 h,提取溶胶部分。去溶胶后的部分恒温干燥 8 h 后称得质量 W_2 ,凝胶分数:

$$G = W_2 / W_1 \quad (1)$$

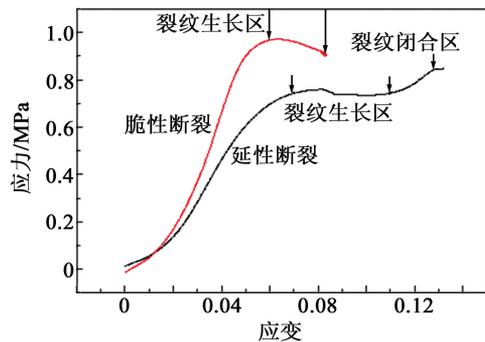
2 结果与讨论

2.1 浇注 PBX 的力学行为

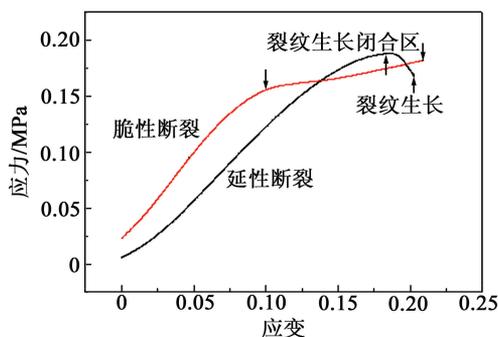
图 1 分别为浇注 PBX 的拉伸、压缩及巴西实验测试图。从浇注 PBX 所表现出来的力学行为可以将其分为脆性断裂和延性断裂两类。脆性断裂时的载荷与变形量一般呈线性关系,在接近最大载荷时才有很小一段非线性关系^[8],在施加载荷后的总变形量较小。脆性断裂的发生是比较突然的,裂纹扩展后载荷迅速下降,断裂过程很快就结束了,拉伸实验后断裂面较为平坦,断裂面基本上与轴向垂直,压缩和巴西实验中很快产生较大的裂纹,载荷下降,见图 1(b)、图 1(c)和图 2。延性断裂的载荷与变形量在一段线性关系后有一启裂点,并有较长的非线性阶段,启裂后,裂纹可以缓慢地扩展一段时间。在拉伸实验中裂纹经过缓慢的扩展后,直到载荷增加到失稳断裂点药柱才断裂。在压缩和巴西实验中载荷到达启裂点后,裂纹缓慢扩展,同时载荷促使裂纹上部的药柱继续发生形变,在药柱中部形成“腰鼓”,见图 1(b)、图 1(c)和图 3,断裂以中心启裂为主。



(a) 直接拉伸的应力-应变曲线



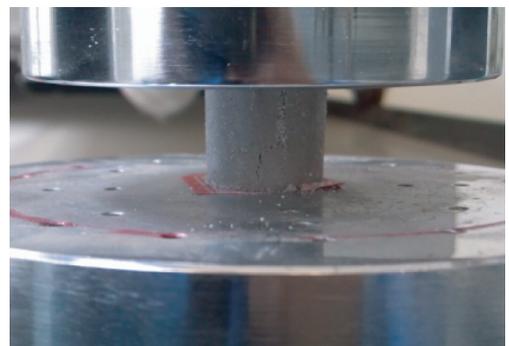
(b) 压缩实验的应力-应变曲线



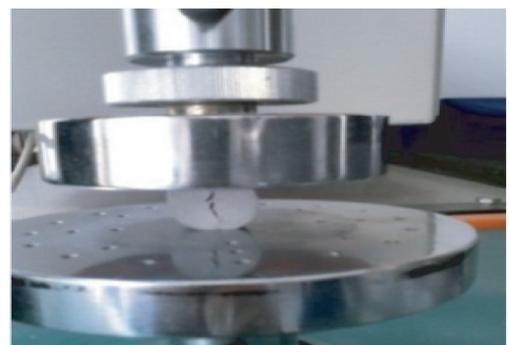
(c) 巴西实验的应力-应变曲线

图 1 浇注 PBX 的力学行为曲线

Fig. 1 Mechanical behavior curves of cast PBX



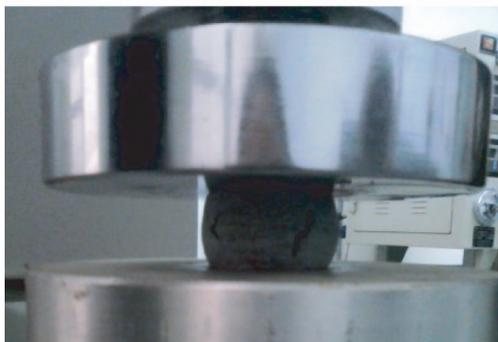
(a) 压缩实验



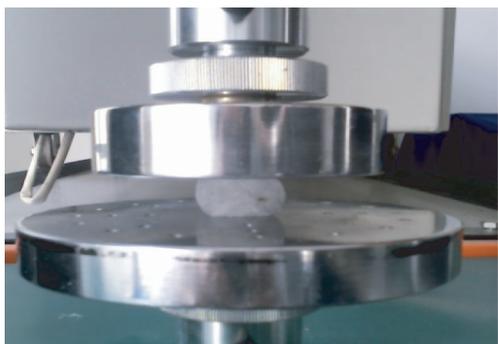
(b) 巴西实验

图 2 浇注 PBX 的脆性断裂

Fig. 2 Brittle fracture of cast PBX



(a) 压缩实验



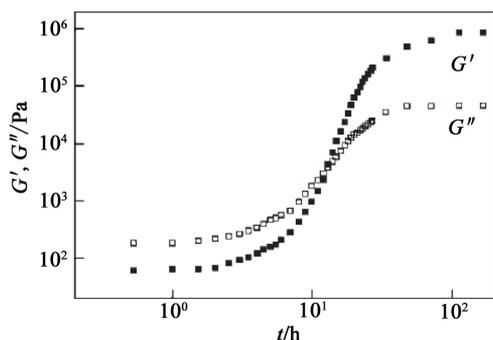
(b) 巴西实验

图 3 浇注 PBX 的延性断裂

Fig. 3 Ductile fracture of cast PBX

2.2 不同固化度浇注 PBX 的力学行为

从图 4 可见,浇注 PBX 在固化初期,损耗模量 G'' 大于储能模量 G' ,随着固化反应的进行, G' 和 G'' 都逐渐增大,在一定时间点两者相交,此时进行药浆流动性测试,发现药浆已发生凝胶反应。凝胶点前药浆具有一定的流动性,凝胶点后 G' 迅速增大^[9],药浆开始具有一定的力学性能,当 G' 和 G'' 到达一定值,其增加幅度减小,此时药浆具有一定形状,可进行静态力学性能测试。此时药浆的固化度为 70% 左右。当药浆固化度为 70% ~ 80% 时,药柱都表现出延性断裂的行为。当药浆固化度在 80% 以上时,药柱具体的力学行为受很多因素的影响,如固化温

图 4 浇注 PBX 药浆在固化过程中储能模量和损耗模量的变化^[9]Fig. 4 Evolution of the storage modulus and loss modulus of cast PBX^[9]

度、HTPB 分子量等。

2.3 固化温度对浇注 PBX 力学行为的影响

2.3.1 不同固化温度下浇注 PBX 固化时间的确定

将含 HTPB(M2) 的浇注 PBX 分别在不同的温度下进行固化反应,并用巴西实验对药柱的拉伸模量进行测试,当药柱的拉伸模量不再发生大的变化时的时间为该温度下的固化时间,凝胶分数的测试样品为浇注 PBX 配方中去掉 RDX 的成分,并采用与浇注 PBX 相同的制样和固化工艺时测试的凝胶分数值。其结果见表 1。

表 1 不同固化温度下浇注 PBX 的固化时间

Tab. 1 Curing times of cast PBX at different curing temperatures

固化温度/ ℃	拉伸模量/ MPa	凝胶分数/ %	固化时间/ d
50	2.23	84.1	6
60	2.72	85.2	5
70	2.83	84.4	4
80	2.90	83.6	3
100	2.94	85.4	2

从表 1 的测试数据可见,随着固化温度的提高,固化时间逐渐缩短,这主要是因为不同固化温度下胶黏剂的固化反应速率不同。由测得的固化反应动力学方程^[10]得恒温下的积分式为:

$$\alpha = 1 - [1 - 1.17 \times 10^4 t \exp(-7309/T)]^{0.09} \quad (2)$$

在固化度一定的前提下,固化温度与固化时间成反比关系,所以固化温度越高,固化时间越短。

2.3.2 固化温度对浇注 PBX 力学行为的影响

将不同固化温度下,按表 1 的固化时间,固化完成后的浇注 PBX 药柱进行压缩实验,结果见图 5。

从图 5 可见,固化温度对浇注 PBX 的线弹性和裂纹生长区域存在时间的长短有影响。固化温度越低,达到固化完全时,浇注 PBX 的弹性模量越低,出现裂纹时的应力越小。裂纹生长区域存在时间的长短主要受浇注 PBX 力学行为的影响,在 50 ℃ 固化完成后,胶黏剂的断裂应力较小,断裂伸长率较大,在受到压缩应力时,当裂纹生成后胶黏剂部分较大的延伸性对裂纹起到了填补的作用,所以在短暂的裂纹扩展后随即闭合,应力随着应变的增加而增加。随着固化温度的提高,PBX 的固化网络结构的交联密度提高,弹性增强,延伸率降低,在压缩载荷的作用下,表现为弹性模量增大,断裂伸长率减小;另外由于固化温度越高,固化速度越大,固化应力显著

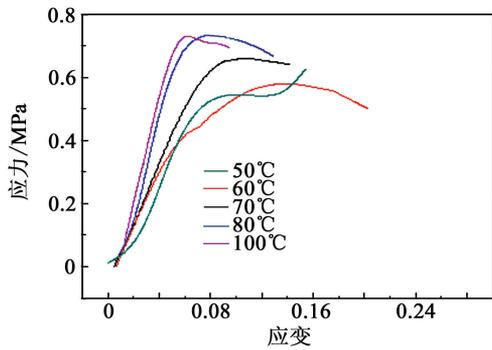


图5 不同固化温度下浇注 PBX 的压缩应力-应变曲线

Fig. 5 Compression curves of cast PBX at different curing temperatures

增加,从而使材料的脆性增加。当固化温度达到 100℃,浇注 PBX 在受到压缩应力时,在经过线弹性阶段后直接出现较大的裂纹,应力下降。

从图 5 可见,固化温度为 50℃时,浇注 PBX 表现出延性断裂时的压缩特性,当固化温度为 100℃时,表现出脆性断裂的压缩特性。

2.4 胶黏剂分子量对浇注 PBX 力学行为的影响

将分子量不同的 HTPB 制备的浇注 PBX,在 60℃固化至拉伸模量不再发生变化,并对浇注进行压缩性能测试,其结果见图 6。

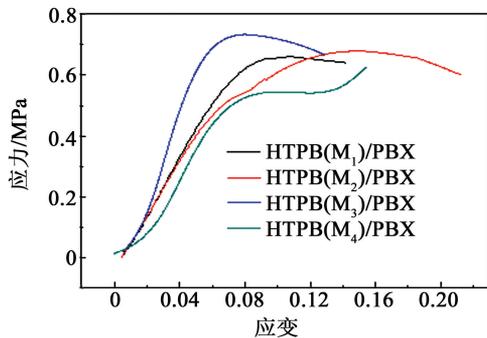
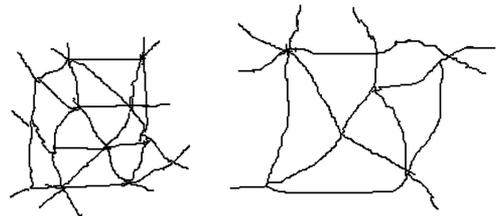


图6 含有不同分子量 HTPB 浇注 PBX 的压缩应力-应变曲线

Fig. 6 Compression curves of cast PBX including HTPB with different molecular weights

从图 6 可见,胶黏剂分子量不同的浇注 PBX 的力学行为不同,当 HTPB 分子量较小时,表现为脆性破坏的特征,破坏强度较大,拉伸模量也较大,在没有发生明显变形的情况下迅速出现较大断口。随着 HTPB 分子量的增加,浇注 PBX 的力学行为逐渐转换成延性断裂的特征,表现为发生明显的宏观塑性变形,且产生延性断裂,出现明显屈服点,发生破坏时断口面较小,主要以裂纹的缓慢扩展为主。这主要是因为分子量不同的 HTPB 所形成的固化网络的大小不同,分子量较小的 HTPB 形成的交联网络小

且密,大分子量 HTPB 形成的交联网络大且稀疏(图 7)。



(a) 小分子量 (b) 大分子量

图7 不同分子量 HTPB 形成固化网络的示意图

Fig. 7 Scheme of networks based on HTPB with different molecular weights

高分子的均方末端距:

$$\langle h^2 \rangle = nl^2 \quad (3)$$

式中: h 为均方末端距; n 为聚合度; l 为一个单体的长度^[11]。根据式(3)计算不同分子量 HTPB 的均方末端距(表 2),其中 M 为单体分子量。

表 2 不同分子量 HTPB 的均方末端距及固化胶片力学参数

Tab. 2 Mean square end to end distances and mechanical parameters of curing film of HTPB with different molecular weights

HTPB 分子量/ ($g \cdot mol^{-1}$)	M / ($g \cdot mol^{-1}$)	n	h	拉伸强度/ MPa	断裂伸 长率/%
1500	54	27.15	5.201	1.22	97
2800	54	51.22	7.341	1.17	128
3440	54	63.07	7.941	1.15	135
4000	54	73.44	8.571	1.12	147

从表 2 可见,具有较大分子量的 HTPB 的均方末端距较大,假设分子量不同的 HTPB 形成的一个交联网络所需的分子数相同,则分子量大的 HTPB 所形成的一个交联网络的空间较大。因此,对于一个体积一定的胶条,分子量较小的 HTPB 所形成的空间网络数较多(图 7)。其结果是小分子量 HTPB 固化胶片的拉伸强度较大,断裂伸长率较小(表 2)。

图 7(a)中,处于小分子量 HTPB 形成的固化网络中的含能粒子,相当于周围包围着一层网格较小的鱼网,结果使其强度增加,但小分子量 HTPB 的固化反应速率较大,固化应力较大^[10],结果使形成的固化网络脆性较大,总体表现为浇注 PBX 为脆性断裂。图 7(b)中,随着 HTPB 分子量增加,HTPB 的均方末端距增加,固化网格增大,处于大分子量 HTPB 形成的固化网络中的含能粒子,相当于周围包围着一层网格较大但很稀疏的鱼网,结果使其强度减小,

但大分子量 HTPB 的固化反应速率较小,固化应力较小,结果使形成的固化网络延性较大,总体表现为浇注 PBX 为延性断裂(图 6)。

3 结论

1) 热固性浇注 PBX 在准静态试验中出现两种断裂行为:脆性断裂和延性断裂。

2) 含有 HTPB(M2) 的热固性浇注 PBX,随着固化温度的增加,力学行为从延性断裂转化为脆性断裂,这主要是固化度和固化应力产生的结果。

3) 含有分子量为 1500 ~ 4000 g/mol 的 HTPB 的浇注 PBX,随着 HTPB 分子量的增加,力学行为从脆性断裂转化为延性断裂,这主要是因为分子量不同的 HTPB 所形成的固化网络的大小和交联密度不同,从而使最终复合材料的力学行为不同。

参 考 文 献

- [1] 陈鹏万,丁雁生. 高聚物粘结炸药的力学行为及变形破坏机理[J]. 含能材料,2000,8(4):161-164.
Chen Pengwan, Ding Yansheng. Mechanical behavior and deformation and failure mechanisms of polymer bonded explosives[J]. *Energetic Materials*, 2000, 8(4): 161-164.
- [2] Kim H S. Improvement of mechanical properties of plastic bonded explosive using neutral polymeric bonding agent [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(2): 96-98.
- [3] 郭惠丽,宁建会,王国强. 提高复合推进剂力学性能的技术途径[J]. 火炸药学报,2008,31(4):67-71.
Guo Huili, Ning Jianhui, Wang Guoqiang. Technical way of improving the mechanical performance of composite propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(4): 67-71.
- [4] 黄辉,王晓川. 偶联剂在 HMX 基浇注固化炸药中的作用[J]. 含能材料,2000,8(1):13-17.
Huang Hui, Wang Xiaochuan. Behavior of coupling agent in HMX-based extrudable cast explosive[J]. *Energetic*

Materials, 2000, 8(1): 13-17.

- [5] 傅华,李俊玲,谭多望. PBX 炸药动态 Brazilian 试验及数值模拟研究[J]. 高压物理学报,2012,26(2):148-154.
Fu Hua, Li Junling, Tan Duowang. Dynamic brazilian test and simulation of plastic-bonded explosives[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2012, 26(2): 148-154.
- [6] Antić G, Džingalasević V. Characteristics of cast PBX with aluminum [J]. *Scientific Technical Review*, 2006, 56(3-4): 52-58.
- [7] Thompson D G, Idar D J, Gray G T, et al. Quasi-static and dynamic mechanical properties of new and virtually-aged PBX 9501 composites as a function of temperature and strain rate[C]//Proceedings of the 12th International Detonation Symposium. Arlington, VA: Office of Naval Research, 2002: 363-368.
- [8] 马彬. SiC 基复相陶瓷的抗氧化及抗延震性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
Ma Bin. Research on oxidation resistance and thermal shock resistance of SiC multiphase ceramics[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006.
- [9] 张伟,樊学忠,陈永铎,等. NEPE 推进剂固化交联的流变学研究[J]. 高等学校化学学报,2009,30(6):1230-1234.
Zhang Wei, Fan Xuezhong, Chen Yongduo, et al. Rheological study on the crosslinking of NEPE propellant[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(6): 1230-1234.
- [10] 陈春燕,王晓峰,高立龙,等. 不同分子量 HTPB 与 TDI 的固化反应动力学[J], 含能材料,2013,21(6):771-776.
Chen Chunyan, Wang Xiaofeng, Gao Lilong, et al. Effect of HTPB with different molecular weights on curing kinetics of HTPB/TDI system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2013, 21(6): 771-776.
- [11] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,2005.

Influence Factors of the Mechanical Behavior of Thermoset Casting Plastic Bonded Explosive

CHEN Chunyan, WANG Xiaofeng, LI Wei, WANG Yongshun, NAN Hai, GUO Xin
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Mechanical behavior of cast plastic bonded explosive (PBX) was studied by tensile test, compression test and Brazilian test, in order to examine influence factors of mechanical behavior. Experimental results show that the damage behaviors of PBX exhibit two forms: brittle fracture and ductile fracture. Moreover, casting PBX at different time during its curing leads to different mechanical behaviors. When curing degree is between 70% and 80%, the damage of PBX is ductile fracture, while with curing degree greater than 80%, mechanical behavior of PBX is affected by curing temperature and molecular weights of adhesive. To HTPB with same molecular weight, the higher the curing temperature, the more likely its mechanical behavior approaching to brittle fracture; At the same curing temperature, the smaller the HTPB molecular weight, the more likely its mechanical behavior approaching to brittle fracture. The reasons for the above phenomenon were analyzed.

[KEY WORDS] cast PBX; mechanical behavior; brittle fracture; ductile fracture