

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.01.006

小组分对热固性浇注 PBX 性能的影响^{*}

李 昆^① 焦建设^② 陈春燕^① 高立龙^① 南 海^① 李 巍^①

①西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

②总装炮兵防空兵装备技术研究所(北京,100012)

[摘 要] 通过对比热固性浇注 PBX 的渗油性、力学强度,探讨了配方中增塑剂、固化剂、键合剂等小组分对热固性浇注 PBX 炸药性能的影响。试验结果表明:增塑比增加,渗油率增加,试样力学强度降低;固化参数减小,力学强度降低,在固化参数小于 0.8 时渗油率明显增加;外加 0.3% (质量分数) 的键合剂可改善试样渗油率,并可明显增加试样力学强度,减少颗粒脱黏。

[关键词] 浇注 PBX; 力学性能; 渗油性; 小组分

[分类号] TQ564; O63

引言

目前国外榴弹装药已经从 TNT、B 炸药向浇注 PBX、新型高能低敏感熔铸炸药、新型压装炸药发展^[1]。其中热固性浇注 PBX 以其良好的尺寸稳定性、低易损性成为新一代榴弹用炸药的研究热点之一。热固性浇注 PBX 炸药一般主要由炸药颗粒、Al 粉、端羟基聚丁二烯 (HTPB) 黏结剂组成,还包括增塑剂、固化剂、催化剂、键合剂、防老剂等小组分,用于调节配方性能。小组分虽然含量较少,但对配方性能有着重要影响。如键合剂通过在硝铵颗粒表面形成一层薄膜,可增加炸药颗粒与黏结剂载体的相互作用;调节增塑剂含量可改变药浆流动性,以适应浇注工艺;控制固化剂含量可改变试样固化程度,获得不同力学强度的试样^[2-7]。

而在炮用弹药的应用及研究中发现,热固性浇注 PBX 炸药的装药质量和力学性能是影响炸药装药在发射条件下安全性的重要因素。控制装药质量可降低在发射过程中机械冲击作用下的热点点火概率。调节合适的力学性能可改变炸药装药在高应变速率下的动态力学响应,避免高应变速率下的绝热剪切点火^[8-10]。另外,炸药在长期储存及热加载条件下,小组分往往会发生迁移,影响配方稳定性,小组分迁移程度还与炸药安全性、易损性等相关,通过渗油性试验可以测试配方中小组分的迁移性能。

在炸药配方设计中,为了提高配方的综合性能,需要在兼顾配方能量水平、装药质量、工艺可行性等

的基础上,采用调节配方组成与比例、优化工艺参数等方法,进一步优化设计,获取性能最优的配方。

本文采用改变炸药配方中增塑剂、固化剂、键合剂的含量,并测试热固性浇注 PBX 炸药试样的力学强度与渗油性,研究小组分含量与热固性浇注 PBX 炸药性能之间的关系。

1 试验

1.1 原料

HTPB, 80 °C 减压蒸馏 4 h 后使用,数均相对分子质量为 2 800,羟值为 0.78 mmol/g,黎明化工研究院;甲苯二异氰酸酯 (TDI),化学纯,北京化学试剂公司;己二酸二辛酯 (DOA),美国 AK 公司;三苯基铋 (TPB); Al 粉; RDX。

1.2 试样制备

1.2.1 不同固化参数 (R 值) 药柱试样的制备

试验中所用浇注 PBX 的配方为 $w(\text{RDX}) : w(\text{Al}) : w(\text{黏结剂}) = 64 : 20 : 16$,黏结剂由 HTPB (2800)、DOA 和固化剂 TDI 组成, $R = 0.7$,催化剂质量分数为总药浆的 0.01%。在 2 L 立式捏合机中一定温度下混合 1 h,然后加入所需量的催化剂 (TPB) 和固化剂 (TDI),混合 20 min,真空浇注,60 °C 固化 5 d。同样制备 R 值为 0.8、0.9、1.1、1.2、1.4 时的试样。

1.2.2 不同增塑比药柱试样的制备

$w(\text{RDX}) : w(\text{Al}) : w(\text{黏结剂}) = 64 : 20 : 16$,黏结剂由 HTPB (2800)、DOA 和固化剂 TDI 组成, $R =$

* 收稿日期: 2015-03-02

基金项目: 国防 973 资助项目 (51340030101)

作者简介: 李昆 (1986 ~), 男, 工程师, 主要从事高分子复合材料及配方研究。E-mail: jlulikun @ 163. com

1.1,增塑比(D) = 0.8,参照1.2.1方法制样。同样制备增塑比 D 为1.0、1.2、1.4时的试样。

1.2.3 添加键合剂试样的制备

分别称取0.1 g的键合剂 LBA-606、LBA-06 和 MAPO 剂,溶于100 mL水,得到淡黄色透明溶液,分别加入20 g RDX,超声分散20 min,继续搅拌1 h,挥发除去水溶液,并真空干燥24 h以上,得到键合剂包覆的RDX颗粒。

选择酰胺类键合剂 LBA-606、LBA-06 和 MAPO 分别外加到配方中,其中,LBA-606 质量分数为0.05%~0.50%,添加方式分别为在黏结剂预混时和在加入固化剂的同时加入键合剂。

1.3 方法与仪器

1.3.1 力学强度测试

抗压强度按 GJB772A—1997 方法 416.1 压缩法试验,试样大小为 $\varnothing 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$;拉伸强度按 Q/AY91—1990 方法劈裂法试验,试样大小为 $\varnothing 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$;剪切强度按 GJB772A—1997 方法 415.1 双剪法试验,剪切试验的试样大小为 $\varnothing 20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$,测试温度均为20℃。

1.3.2 渗油性测试

炸药在密闭环境下加热,其中的液态杂质和液体增塑剂渗出到炸药试样表面,并黏附在包裹药柱的滤纸上。将试样放入温度为 $(71 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的安全型水浴烘箱中320 h,测定一定时间内炸药试样的质量变化,试样的失重即为渗油量。以渗油百分数(渗油量与试样原始质量的百分比)评价炸药渗油性。

制备 $\varnothing 24\text{ mm} \times 125.7\text{ mm}$ 的试样各3个,剪裁 Watman 1 号定性滤纸; $127\text{ mm} \times 153\text{ mm}$ 的长方形,每个试样1片,用于包裹试样;直径 $\varnothing 24\text{ mm}$ 的圆纸片,每个试样8片,用于贴在制样两端。记录试样和滤纸的初始质量,精确到0.000 1 g,将试样封装在测试管中。装配好的试样放入温度为 $(71 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的安全型水浴烘箱中320 h后,记录试样和滤纸的质量。根据试样和滤纸质量计算试样的渗油率。

2 结果与讨论

2.1 固化参数、增塑比、键合剂对渗油性的影响

从固化参数与渗油率的关系(图1)可看出,由于 R 值在小于0.8以后不能完全固化,因而液相组分处于半自由状态,渗油率明显大于完全固化状态下的药柱。在 R 值为0.7时,滤纸吸附接近饱和,渗油率测试结果几乎接近测试方法的极限。因此,应根据需要控制合适的固化参数。随着增塑比的增加,渗油率逐渐增加,当增塑比大于1.2后,渗油率增加较快,且增塑比为1.4时渗油率比增塑比为

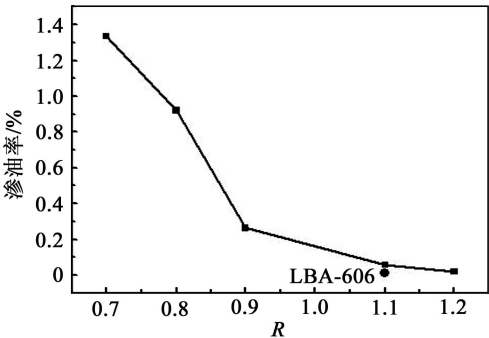


图1 固化参数与渗油率的关系

Fig. 1 Relationship between curing parameters and exudation ratio

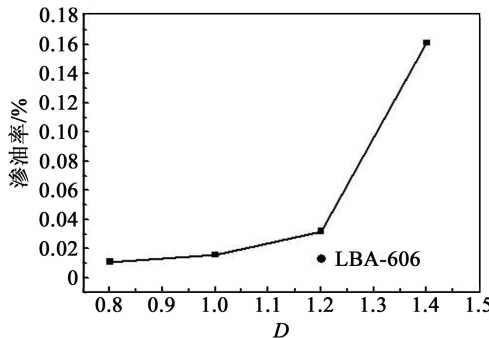


图2 增塑比与渗油率的关系

Fig. 2 Relationship between plasticizer and exudation ratio

1.2时要大得多,见图2。另外,在同样增塑比或同样固化参数条件下,添加键合剂试样的渗油率要相应减小。这是由于键合剂通过增强组分间相互作用,减弱了液相小分子自由组分的迁移能力,从而改善了渗油性。

2.2 固化参数(R)对浇注 PBX 力学强度的影响

相对分子质量不同的 HTPB 所形成的固化网络的大小不同,低相对分子质量 HTPB 固化形成密且小的交联网络,结构强度较大,大相对分子质量 HTPB 固化形成相对大且疏的交联网络^[11]。课题组在之前的研究表明,浇注 PBX 的力学强度随着 HTPB 相对分子质量的增大而减小。

而固化参数对黏结剂体系固化网络的影响与相对分子质量的影响类似。可以推测,在一定范围内,固化参数增大,固化网络密度增大,网络结构强度增大,炸药粒子周围由大网络变为小网络。因而,从图3浇注 PBX 炸药剪切、压缩、拉伸试验结果可以看出,随着 R 值的增大,其剪切强度、压缩强度、拉伸强度都增大,与推测结果一致。

2.3 增塑比对浇注 PBX 力学强度的影响

通过改变浇注 PBX 药浆中 DOA 的含量,以测试 DOA 含量对其力学性能的影响。DOA 在药浆中的作用为增塑剂、稀释剂和润滑剂。作为增塑剂,

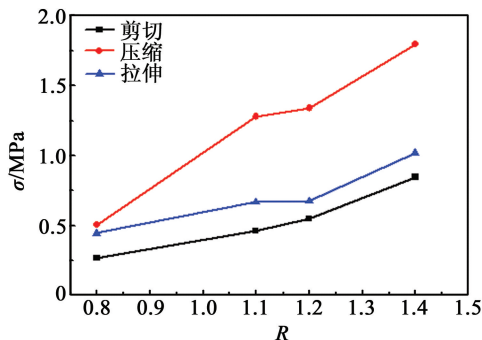


图 3 固化参数对浇注 PBX 力学强度的影响

Fig. 3 Effect of curing parameters on mechanical strength of cast PBX

DOA 的加入能够减弱黏结剂载体 HTPB 分子链之间的缠绕作用,减少长链分子之间的直接连接,使黏结剂载体塑性增强;作为稀释剂,DOA 稀释了 HTPB 反应基团与 TDI 固化剂反应基团的浓度,一定程度降低了固化反应速率,更有利于固化应力的释放;作为润滑剂,DOA 在 RDX 颗粒表面润湿形成一层薄膜,减弱了黏结剂固化网络与炸药颗粒的相互作用。

因而在一定范围内,随着药浆中的 DOA 含量增大,如果均匀性较好,在 DOA 的增塑、稀释、润滑作用下,药浆的黏度应该随着 DOA 含量的增加而减小。试验过程中,在制备不同 DOA 含量的浇注 PBX 时,当 DOA 的增塑比大于 1.2 时,药浆即出现明显的固相沉降现象,固化后药柱表面出现液相上浮,所获得的试验样品密度轴向不均一,有可能导致测试结果不准确。由于增塑剂的加入,起到了稀释高分子网络、润滑炸药颗粒的作用,因而预测药柱力学强度应随着 DOA 含量的增加而减小。图 4 为药柱力学强度测试结果,可以看出,药柱剪切、拉伸、压缩强度在增塑比小于 1.2 时,都随着增塑比的增加而减小,表现出了 DOA 的增塑作用;而在增塑比 1.4 时力学强度的突然增加,分析认为应该是药柱沉降不

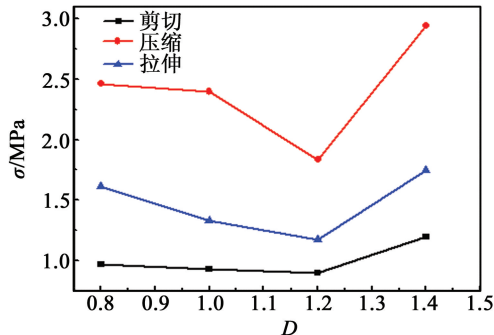


图 4 DOA 增塑比对浇注 PBX 拉伸强度的影响

Fig. 4 Effect of DOA plasticizer on mechanical strength of cast PBX

均匀导致的结果。

加大增塑比可以降低药浆黏度,提高配方固体含量,改善浇注工艺性。但是在实际配方应用中,不能一味增加 DOA 的含量,应该依据工艺对药浆流动性、药柱渗油性及药浆稳定性等要求综合考虑。

2.4 键合剂 LBA-606 对 PBX 力学性能的影响

为了研究 LBA-606、LBA-06 和 MAPO 3 种键合剂与 RDX 的相互作用,采用键合剂水溶液包覆法制备键合剂包覆 RDX 颗粒的试样。键合剂与 RDX 等硝铵颗粒的键合作用,主要是通过 RDX 上的 $-\text{NO}_2$ 产生吸电子诱导效应。对 3 种试样进行了红外光谱分析,结果表明,包覆 LBA-606 键合剂的 RDX 晶体中, $-\text{NO}_2$ 基团的非对称伸缩振动的吸收峰发生红移,谱峰从 $1\,533\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,511\text{ cm}^{-1}$ 。表明两者发生了键合作用,发生了电子诱导效应。而采用 LBA-06 和 MAPO 包覆的 RDX 颗粒红外光谱结果表明未产生明显诱导效应。LBA 为酰胺类键合剂,含有少量羟基还可以参与固化反应进入黏结剂网络,增强 RDX 与黏结剂的表界面作用。

进一步制备了添加 LBA-606、LBA-06 和 MAPO 3 种键合剂的炸药配方试样,结果表明,LBA-606 对解决 RDX 的脱黏问题效果显著,与红外分析结果一致。如图 5 所示,添加了键合剂 LBA-606 的配方,药柱表面光滑无掉渣;而未添加键合剂的药柱表面颗粒脱黏,且肉眼可见颗粒空穴。通过试样切面扫描电镜结果可以看出,未添加键合剂的试样以颗粒同黏结剂的脱黏为主,而添加键合剂的试样表现为炸药颗粒直接被切断,切面平齐,并且有炸药碎末产生。结果表明,键合剂增加了黏结剂与炸药颗粒表面的黏结作用,增强了力学强度,在加入键合剂后试样压缩强度达到 5 MPa 以上。

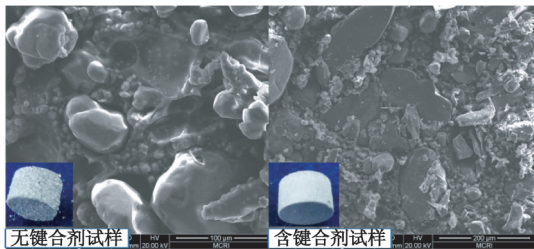


图 5 键合剂对浇注 PBX 炸药颗粒黏结性的影响

Fig. 5 Effect of bonding agents on the particle bonding property of cast PBX

但是键合剂的加入量有一定的范围,加入比例较少时,起不到足够的键合作用,较多则会影响药浆的工艺性能,导致药浆黏度急剧增大,给浇注工艺带来困难,无法保证浇注过程中气泡完全除尽。课题

组通过工艺试验证实,加入 0.3 % (质量分数)左右的键合剂可以获得综合的优异性能。

由于 LBA-606 为黏稠状液体,在 60 ℃ 下熔化且黏度降低,在炸药配方中的混合均匀性直接影响其添加效果。因此,对比了键合剂添加方式对键合作用的影响。在黏结剂预混过程中将键合剂加入,可保证键合剂混合均匀;而将键合剂溶于丙酮在加入固化剂时加入的方式,由于溶剂瞬间挥发,并不能保证键合剂混合均匀。从炸药试样也可以明显看出,采用预混方式制备的试样,无颗粒脱黏,药柱表面光滑,强度较高。值得注意的是,键合剂增强热固性浇注 PBX 力学强度,不仅仅是键合剂参与黏结剂固化网络反应,增强了黏结剂体系的网络密度从而增大了力学强度,其最大特点在于增加了含能颗粒与黏结剂载体网络之间的相互作用力,这两个因素共同导致了药柱力学强度的增加。

3 结论

1) 增塑剂添加比例增加,渗油率增加,试样力学强度降低;

2) 固化参数减小,固化程度减少,力学强度降低,在固化参数小于 0.8 时渗油率明显增加;

3) 外加质量分数 0.3% 的键合剂可改善试样渗油率,并可明显增加试样力学强度,减少颗粒脱黏。

参考文献

- [1] 王昕. 美国不敏感混合炸药的发展现状[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 78-80.
WANG X. Current situation of study on insensitive composite explosives in USA [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(2): 78-80.
- [2] KIM H S. Improvement of mechanical properties of plastic bonded explosive using neutral polymeric bonding agent [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1999, 24, 96-98.
- [3] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [4] 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 C Y, WANG X F, GAO L L, 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.
- [5] 何耀东, 孙翔宇. 丁羟推进剂粘合剂网络结构调控方法探讨[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(4): 294-297
HE Y D, SUN X Y. Study on the adjustment method of HTPB propellant binder matrix structure [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2004, 27(4): 294-297.
- [6] 潘国治. TNT 渗油性的分析方法及机理[J]. 火炸药学报, 2008, 31(6): 12-16, 20.
PAN G Z. Analysis method and mechanism of TNT exudation [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(6): 12-16, 20.
- [7] 徐瑞娟, 罗宏, 王新峰, 等. 改性 B 炸药中添加剂的作用机理[J]. 火炸药学报, 2003, 26(2): 5-7.
XU R J, LUO H, WANG X F, et al. Effect of additives on the modified Composition B [J]. Chinese Journal of Explosive & Propellants, 2003, 26(2): 5-7.
- [8] 唐明峰, 李明, 蓝林钢. 浇注 PBX 力学性能的研究进展[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 812-817.
TANG M F, LI M, LAN L G. Review on the mechanical properties of cast PBXs [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(6): 812-817.
- [9] 王豪. 炸药装药发射安全性计算研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2011.
- [10] 马平, 李建民, 杨荣杰. HTPB 基 PBX 的模量与撞击感度的关系[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 58-60.
MA P, LI J M, YANG R J. Relationship between the impact sensitivity and modulus of HTPB-based PBX [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(4): 58-60.
- [11] 刘凤岐, 汤心颐. 高分子物理[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.

Effect of Minor Components on the Properties of Cast Plastic Bonded Explosives

LI Kun^①, JIAO Jianshe^②, CHEN Chunyan^①, GAO Lilong^①, NAN Hai^①, LI Wei^①

^①Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

^②Institute of Artillery and Antiaircraft Weapon Technology (Beijing, 100012)

[ABSTRACT] The minor components, including plasticizer, curing agent and bonding agent, that affected the properties of cast plastic bonded explosives (PBX) were studied by comparing the exudation and mechanical property. The results show that the exudation ratio increases with the increase of plasticizer, but the mechanical intensity decreases. The mechanical intensity also decreases as the increase of curing agents, and the exudation ratio increases obviously when the curing rate is less than 0.8. The addition of 0.3% bonding agents could improve the exudation property, increased the mechanical intensity obviously, and reduce debonding of particles.

[KEY WORDS] cast PBX; mechanical property; exudation; minor components