

文章编号: 1006-9941(2010)02-0157-05

# 热老化对 TATB 基高聚物粘结炸药力学性能的影响

韦兴文, 李敬明, 涂小珍, 王 培, 周筱雨

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 对某 TATB 基高聚物粘结炸药(PBX)进行了 55~75 °C 加速老化试验,并对老化前后的样品进行了不同温度下压缩性能、拉伸性能和弯曲蠕变实验,用扫描电子显微镜对老化前后炸药高温拉伸断口形貌进行了观察。结果表明:长期高温贮存后,TATB 基高聚物粘结炸药晶体与粘合剂仍具有良好的粘合界面,其模量、破坏强度、破坏应变和稳态蠕变速率等力学性能指标均未发生明显的变化。

**关键词:** 材料科学;高聚物粘结炸药(PBX);加速老化;力学性能

**中图分类号:** TJ55

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.008

## 1 引言

高聚物粘结炸药(polymer bonded explosive, PBX)主要由炸药晶体和聚合物粘结剂组成<sup>[1]</sup>。TATB 基高聚物粘结炸药具有能量高、感度低和力学性能好等优点,其在武器系统中得到了重要应用。Burgess<sup>[2]</sup>等报道了 TATB 只有在到达熔点前才开始分解,温度约为 250 °C;而在 200 °C 以下,TATB 在一定时间内非常稳定,没有任何分解的迹象。对于采用氟聚物作为粘结剂的 TATB 基炸药,由于氟聚物的氢键为主的分子间相互作用极强,PBX 较 TATB 单体炸药的力学性能改变很大,拉伸模量、体积模量和剪切模量均减小,表明刚性减弱,弹性增强,力学性能显著改善<sup>[3-5]</sup>。黄奕刚等<sup>[6]</sup>对 TATB 基高聚物粘结炸药低温老化的结构与热稳定性进行了研究,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。而 TATB 基 PBX 的粘结剂由于相对 TATB 较弱的化学和热稳定性而受到人们的重视。郑敏侠等<sup>[7]</sup>研究发现:高温老化条件下氟聚物粘结剂有一定程度的降解,老化降解气体产物中有三氟氯乙烯和偏氟乙烯气体放出,固体降解产物的分子链连接方式以及分子间的作用力有所变化。Hoffman<sup>[8]</sup>等研究了热老化 PBX9502 和 LX-10-1 的动态力学性能和分子量分布。结果表明:在 Kel-F800 的玻璃化温度( $T_g$ )以上

老化的 PBX9502 约有 15% 的 Kel-F800 结晶,从而使 PBX9502 的模量增加;而 PBX9502 中 Kel-F800 的分子量随老化温度的升高而有少量增加。Andersw<sup>[9]</sup>对 TATB 基 LX-17 也进行了老化试验,进一步证实了粘结剂结晶度的增加导致 LX-17 随贮存时间的增加而变硬。由于粘结剂对 PBX 的力学性能起到举足轻重的作用,进一步研究粘结剂老化对 PBX 的力学性能影响对于炸药的贮存和使用均具有重要的意义。

李敬明<sup>[10]</sup>等研究了热循环对 TATB 基高聚物粘结炸药性能的影响,结果表明:TATB 基高聚物粘结炸药在热循环后尺寸出现了长大,随着循环次数的增加,其尺寸长大的速率明显放缓;由于界面脱粘,其模量、强度和蠕变性能在热循环之后也出现一定程度的下降。与热循环的温变效应不同,本文进一步研究了高温长期老化效应对 TATB 基高聚物力学性能的影响,并利用 SEM 断口形貌分析手段对老化前后粘结界面断裂机理进行了探讨。

## 2 实验部分

### 2.1 试验样品

压缩试验和拉伸试验的样品尺寸规格分别为  $\Phi 20$  mm  $\times$  20 mm 药柱和  $\Phi 20$  mm  $\times$  65 mm 哑铃,样品密度约  $1.89$  g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>,样品数量为每组 5 发。

巴西试验样品尺寸规格为  $\Phi 20$  mm  $\times$  6 mm 药柱,样品密度约  $1.89$  g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>,每组样品 5 发。

弯曲蠕变试验样品尺寸规格为 20 mm  $\times$  5 mm  $\times$  3 mm 条形块,样品密度约  $1.89$  g  $\cdot$  cm<sup>3</sup>,每组样品 3 发。

收稿日期: 2009-07-03; 修回日期: 2009-09-25

基金项目: 武器装备预先研究项目(42604020401)

作者简介: 韦兴文(1977-),男,硕士研究生,主要从事炸药及高分子材料老化研究工作。e-mail: wei\_xw@sina.com

## 2.2 加速老化试验

炸药老化试验在油浴烘箱进行,为了得到较大的加速系数而又与常温下的贮存老化机理一致,老化温度分别选择 55, 65, 75 °C, 老化时间分别为 170 天、380 天和 450 天。老化试验为连续进行,并由程序自动控温,温度控制精度  $\pm 1$  °C,烘箱内相对湿度小于 10%。考虑到环境温度和湿度可能对样品产生影响,在进行力学性能实验前,先将样品置于实验室大气环境下进行 3 天的恢复处理。

## 2.3 力学性能测试

PBX 等脆性材料采用直拉拉伸时测量时由于应力集中容易使试样在根部断裂,从而导致结果偏离真值。因此,脆性材料一般采用间接拉伸的方法测量材料的拉伸性能。但是,由于 PBX 中粘结剂在较高温度下软化而呈现非脆性特征,因此,适合用标准拉伸实验进行测试。力学性能实验采用英国 INSTRON 公司 5582 型电子万能试验机进行炸药拉伸性能和压缩性能的测试,试验标准分别按 GJB772A-97 方法 418.1 和 413.1 标准执行,试验采用英国 INSTRON 公司 5582 型电子万能试验机进行,横梁速度均为  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。测试温度分别为 20 °C 和 55 °C。

采用巴西试验 (Brazilia test, 也叫径向劈裂试验) 对炸药常温下拉伸力学性能进行表征,图 1 是平面加载时巴西实验的原理图<sup>[11]</sup>。

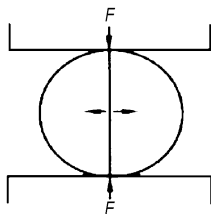


图 1 巴西实验原理图

Fig. 1 Schematic diagram of Brazilian test

在短圆柱体的侧表面沿径向施加两集中载荷,它沿试件的长度均匀分布,则在圆柱体内垂直于加载面的方向上产生拉应力。该力在试件中心一定范围内均匀分布,导致试件劈裂,材料的拉伸强度为:

$$\sigma_t = 2F/\pi D\delta \quad (1)$$

式中,  $F$  为试样劈裂时的作用力,  $D$  为圆柱形试样直径,  $\delta$  为圆柱形试样厚度。

巴西试验过程中利用电子引伸计对载荷作用下的位移进行测量,利用得到的应力-应变曲线初始直线部分求出模量  $E$ , 而试验被破坏时的应力称为破坏

强度,相应的应变定义为破坏应变。

## 2.4 蠕变性能试验

采用 PE 公司的 DMA7e 动态热机械分析仪 (DMA) 进行三点弯曲蠕变试验。图 2 为 DMA 弯曲蠕变试验示意图,样品将受到拉、压载荷的共同作用,即样品的上表面受到压应力,下表面受拉应力作用,弯曲蠕变试验是评价材料粘弹力学性能的有效方法<sup>[12]</sup>。

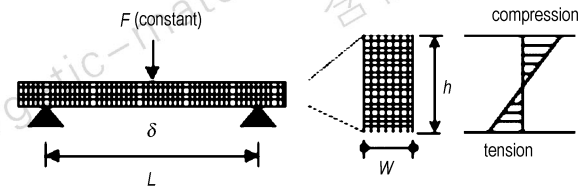


图 2 DMA 弯曲蠕变示意图

Fig. 2 DMA three-point-bending creep

在恒力  $F$  作用下,样品的蠕变应变量为:

$$\varepsilon = \frac{3e\delta}{4L^2 \left[ 1 + \frac{12}{5}(1+\nu) \left( \frac{e}{L} \right)^2 \right]} \quad (2)$$

式中,  $\delta$  为梁中心形变量,  $L$  为跨距,  $e$  为试样厚度,  $\nu$  为泊松比。

弯曲蠕变采用 DMA7e 15 mm 跨距三点弯曲样品夹具,在确定蠕变数时,考虑到低应力加载更为接近于材料的实际使用环境,蠕变应力选取为 3.5 MPa,约为其破坏强度的 40%;蠕变温度为 55 °C,试验过程由仪器控温模块自动恒温,控温精度为  $\pm 1$  °C。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PBX 老化后常温力学性能分析

表 1 和表 2 分别为 TATB 基 PBX 老化前后在常温下的巴西试验和压缩力学性能试验的结果。

由表 1 可见, TATB 基 PBX 老化后常温下的拉伸断裂强度、拉伸断裂应变和杨氏模量没有明显改变。由表 2 可见,在 55 ~ 75 °C 热空气老化 170 天和 380 天后, PBX 在常温下的压缩破坏强度没有显著的变化,而压缩破坏应变略有增加,增加的幅度约为 10%,但压缩模量有一定程度的下降,其最大下降幅度为 30%。这是由于高温老化条件下氟聚物粘结剂中结晶组分溶解,使得粘结晶在压缩过程中容易流动,导致压缩模量的下降,而压缩破坏应变也相应增加。不过, PBX 的压缩强度主要取决于炸药晶体特征与含量,所以其仍然具有较高的强度。

### 3.2 PBX 老化后高温力学性能分析

表 3 和表 4 分别为 PBX 老化前后在 55 °C 下的拉伸力学性能和压缩力学性能。

表 1 热老化前后 PBX 巴西试验结果

Table 1 Results of the brazil test of the thermal aged and unaged PBX at 20 °C

aging temperature /°C	aging time /day	tensile strength /MPa	failure elongation /%	tensile modulus /GPa
unaged	unaged	4.11	0.16	6.16
55	170	4.58	0.15	7.56
65	170	4.19	0.15	6.89
75	170	4.13	0.15	6.71
55	380	4.52	0.17	6.22
65	380	4.74	0.22	5.59
75	380	4.24	0.17	6.07

表 2 热老化前后 PBX 压缩力学试验结果

Table 2 Results of the compression test of the thermal aged and unaged PBX

aging temperature /°C	aging time /day	compressive strength /MPa	failure strain /%	compressive modulus /GPa
unaged	unaged	27.27	1.49	10.3
55	170	27.15	1.54	7.14
65	170	27.06	1.61	7.22
75	170	27.32	1.65	6.82
55	380	27.67	1.62	8.94
65	380	27.25	1.69	8.26
75	380	26.40	1.64	8.34

表 3 热老化前后 PBX 高温拉伸力学试验结果

Table 3 Results of the tension test of the thermal aged and unaged PBX

aging conditions	tensile strength /MPa	failure elongation /%	tensile modulus /GPa
unaged	6.28	0.20	4.64
75 °C/360 days	6.36	0.16	5.18

表 4 热老化前后 PBX 高温压缩力学试验结果

Table 4 Results of the compression test of the thermal aged and unaged PBX

aging conditions	compressive strength /MPa	failure strain /%	compressive modulus /GPa
unaged	14.65	1.45	4.34
75 °C/360 days	14.61	1.65	4.07

由表 3 可见, TATB 基 PBX 经 75 °C 老化 360 天后, 在 55 °C 高温下仍具有良好的拉伸强度和较高的拉伸模量, 但断裂应变略有下降。由表 4 可见, TATB 基 PBX 经 75 °C 老化 380 天后, 在 55 °C 高温下的压缩强度和压缩模量均没有发生显著变化, 但破坏应变略有增加。

### 3.3 PBX 老化后高温蠕变性能分析

图 3 为老化前后 PBX 在 55 °C 下的弯曲蠕变曲线。由图 3 可见, TATB 基高聚物老化前后弯曲蠕变曲线具有相似的形态: 蠕变的初始阶段, 应变随时间呈指数规律迅速增加, 30 min 后应变增加比较平缓, 即进入所谓稳态蠕变阶段。由于蠕变应力水平较低, 在稳态蠕变阶段, 材料的蠕变应变率较低, 呈现出长期蠕变的态势, 无法得到材料的蠕变破坏时间。然而, 长时蠕变的性能恰恰是我们研究材料老化性能的关注重点之一, 因此考虑使用稳态蠕变速率来评价其老化前后的蠕变性能。

对老化前后的蠕变曲线稳态段进行如图 4 所示的线性拟合可得到稳态蠕变速率, 如表 5 所示。

由表 5 可见, 经 75 °C 高温加速老化后, TATB 基高聚物粘结炸药的稳态蠕变速率没有发生明显的改变。考虑到 PBX 材料的参数存在某种随机性和样品的分散性, 分析认为 PBX 在使用的温度范围内具有良好的力学稳定性<sup>[13]</sup>。

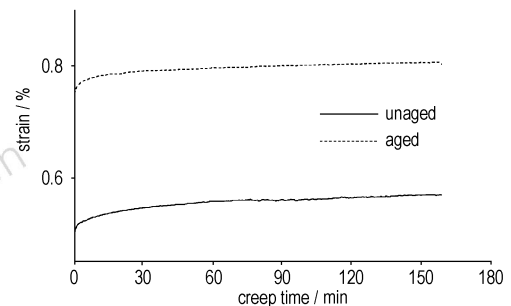


图 3 热老化前后 PBX 蠕变曲线图

Fig. 3 Creep strain curves of the thermal aged and unaged PBX

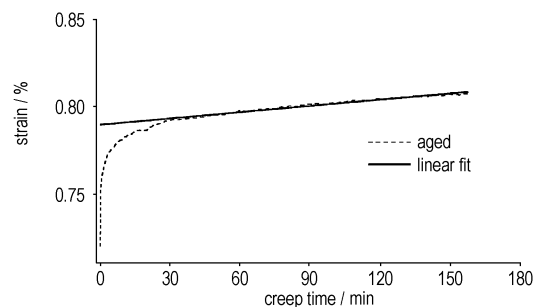


图 4 热老化后 PBX 蠕变曲线稳态段线性拟合示意图

Fig. 4 The linear fit of the creep strain curves during constant strain rate of the aged PBX

表 5 热老化前后 PBX 高温稳态蠕变速率

Table 5 The constant creep strain rate of the thermal aged and unaged PBX

aging conditions	constant rate/ $\% \cdot \text{s}^{-1}$
unaged	$1.59 \times 10^{-4}$
75 °C/360 days	$1.20 \times 10^{-4}$

### 3.4 炸药老化后高温拉伸断口形貌分析

PBX 是炸药晶体与氟橡胶二元复合材料,是一种粘弹性材料。陈鹏万<sup>[14]</sup>等指出,PBX 在压缩载荷作用下炸药晶体将起主要作用,而在拉伸载荷作用下,粘结剂与炸药的界面将起决定作用。因此,研究高聚物粘结炸药老化前后内部界面的细观形貌将有助于分析炸药的力学性能变化机理。采用中科科仪公司 KYKY-2800B 扫描电子显微镜对老化前后的 TATB 基高聚物粘结炸药高温拉伸断口形貌进行分析。图 5 为老化前后 TATB 基 PBX 在 55 °C 拉伸断口形貌。

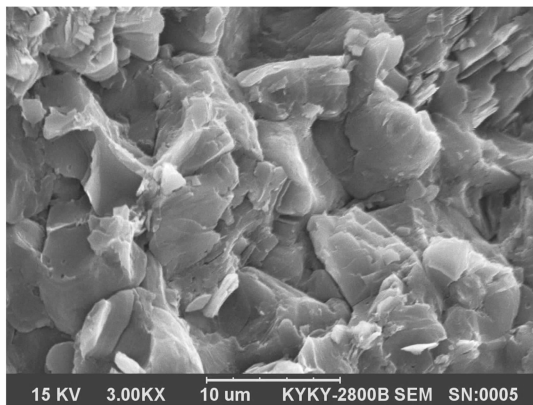
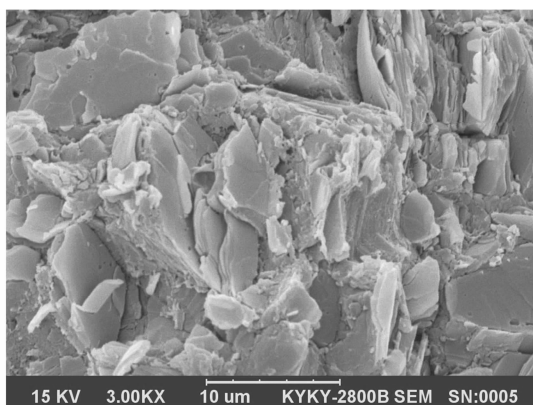
a. unaged ( $\times 3000$ )b. aged for 360 days at 75 °C ( $\times 3000$ )

图 5 老化前后 PBX 高温拉伸断口形貌

Fig. 5 SEM photographs of fractured surface of a PBX specimen after tension test at 55 °C

由图 5 可见,TATB 基 PBX 老化前后高温拉伸断裂断口形貌差别不大,主要断裂模式仍然是炸药晶体的解理断裂。由于 TATB 晶体颗粒极小(数量级为微米),晶体层状结构使得表面存在许多台阶,很容易被粘结剂牢固地粘在一块,所以炸药晶体颗粒和粘结剂的界面不容易产生脱粘。而且在外力作用下,层状结构 TATB 容易产生晶面滑移和开裂。可见,经长时间高温热老化后,TATB 炸药晶体与粘结剂仍保持极强的粘合作用。

## 4 结 论

综上所述,经高温长期贮存后,除常温下压缩模量有一定程度的下降,TATB 基 PBX 的拉伸模量和拉伸强度等力学性能指标均无明显的变化,在常温 and 高温下均具有良好的力学性能,炸药晶体与粘结剂仍具有良好的粘结界面,可以预期其在常温下贮存力学性能非常稳定。

### 参考文献:

- [1] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社,1989.
- [2] Burgess C E, Woodyard J D. Literature review of the lifetime of DOE materials: Aging of plastic bonded explosives and the explosives and polymers contained therein [R]. DE99000895 September,1998.
- [3] 马秀萍,肖继军,段开梁,等. TATB/聚三氟氯乙烯复合材料力学性能的 MD 数值模拟[J]. 化学物理学报,2005,18(1): 55-58. MA Xiu-fang, XIAO Ji-jun, YIN Kai-liang, et al. Molecular dynamics simulation on mechanical properties of TATB/PCTFE composite material[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2005, 18(1): 55-58.
- [4] 温茂萍,马丽莲,田勇,等. 高聚物粘结炸药平面应变断裂韧度实验研究[J]. 火炸药学报,2001(2): 16-21. WEN Mao-ping, MA Li-lian, TIAN Yong, et al. Experiment study on the plane strain fracture toughness of high polymer bonded explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001(2): 16-21.
- [5] 李明,温茂萍,何强,等. TATB 基高聚物粘结炸药的蠕变特性研究[J]. 含能材料,2005,13(3): 150-154. LI Ming, WEN Mao-ping, HE Qiang, et al. The compressive creep behavior of PBX based on TATB[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 150-154.
- [6] 黄奕刚,王晓川,郑敏侠,等. TATB 基高聚物粘结炸药低温老化后的结构与热性能研究[J]. 含能材料,2002,10(2): 81-83. HUANG Yi-gang, WANG Xiao-chuan, ZHENG Min-xia, et al. Structure and thermal performance study of PBX based on TATB aged by low temperature [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 81-83.
- [7] 郑敏侠,罗毅威,王蕾,等. 三氟氯乙烯与偏乙烯共聚物热降解产物研究[J]. 合成技术与应用,2006,21(1): 54-55. ZHENG Min-xia, LUO Yi-wei, WANG Lin, et al. Studying the heat catabolite of  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$  and  $\text{CF}_2\text{-CFCl}$  polymer[J]. *Synthetic*

- Technology and Application*, 2006, 21(1): 54–55.
- [8] Hoffman D Mark, Caley Leonard E. Dynamic mechanical and molecular weight measurements on polymer bonded explosives from thermal accelerated aging tests I: Fluoropolymer binders [C]// 181st national meeting of the American Chemical Society division of applied polymer science: Coatings, plastics and adhesives, Georgia, 1981.
- [9] Andersw L Unberg. High explosives in stockpile surveillance indicate constancy[J]. *Science & Technology Review*, 1996: 12–17.
- [10] 李敬明, 温茂萍, 黄毅民. 热循环对 TATB 基高聚物粘结炸药的性影响研究[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 208–210.  
LI Jing-ming, WEN Mao-ping, HUANG Yi-min. Effect of the thermal cycling test on the properties of TATB based PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 208–210.
- [11] 陈鹏万, 黄风雷, 张瑜, 等. 用巴西实验评价炸药的力学性能[J]. 兵工学报, 2001, 22(4): 553–537.  
CHEN Peng-wan, HUANG Feng-lei, ZHANG Yu, et al. Brazilian test and its application in the study of the mechanical properties of explosives[J]. *Acta Armamentarii*, 2001, 22(4): 553–537.
- [12] Yao J, Ziegmann G. Equivalence of moisture and temperature in accelerated test method and its application in prediction of long-term properties of glass-fiber reinforced epoxy pipe specimen [J]. *Polymer Testing*, 2006, 25: 149–157.
- [13] 丁雁生, 潘颖, 蔡瑞娇, 等. PBX 材料的蠕变损伤本构关系[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 86–90.  
DING Yan-sheng, PAN Ying, CAI Rui-jiao, et al. The creep-damage constitutive relation of PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 86–90.
- [14] 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 Peng-wan, DING Yan-sheng. Mechanical behaviour and deformation and failure mechanisms of polymer bonded explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(4): 161–164.

## Effects of Thermal Ageing on Mechanical Properties of PBX Based on TATB

WEI Xing-wen, LI Jing-ming, TU Xiao-zhen, Wang Pei, ZHOU Xiao-yu

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

**Abstract:** The accelerated thermal aging tests of PBX based on TATB were carried out by using a hot air oven from 55 °C to 75 °C. The mechanical properties such as tensile strength, elongation at failure and modulus were measured before and after aging. Morphology of rupture section from tensile test at 55 °C was observed by using scanning electric microscopy (SEM). Results show that the mechanical properties and the interfacial mechanism between binder and TATB crystal do not undergo changes significant during the aging period.

**Key words:** materials science; polymer bonded explosive (PBX); accelerated aging; mechanical property

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.008



## 新书推介——《含能材料》(Energetic Materials)

德国 Fraunhofer 化工研究所 (ICT) Ulrich Teipel 主编的《含能材料》(Energetic Materials) 已由国防工业出版社出版, ISBN: 7118060585/9787118060584。

该书共 542 页, 分两大部分。第一部分包括粉碎、结晶、分散、混合、包覆及微胶囊化等加工工艺, 及其工艺参数对粒子质量和性能的影响; 第二部分包括粒状含能材料的微观结构、晶型、粒度、润湿型、流变性、化学性能、热性能及爆炸性能等的理论分析和测定方法。书中还对有关加工工艺及性能预测的仿真和模型进行了精辟的述评。此外, 书中还专门论述了含能纳米粒子, 扼要介绍了近 20 年出现的几种新型含能化合物, 如 CL-20 (六硝基六氮杂异伍兹烷)、ONC (八硝基立方烷)、TNAZ (1,3,3-三硝基氮杂环丁烷)、ADN (二硝酰胺铵)、FOX-7 (1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烷) 等。

全书由 40 位全球含能材料领域的知名专家撰写, 他们来自美、英、法、德、俄罗斯、意大利、荷兰、韩国及匈牙利。这些作者在书中阐述了他们对粒状含能材料加工工艺及性能表征的卓越科学见解、精湛的理论知识和丰富的实践经验, 还结合了他们自身多年的科学研究成果。此书反映了含能材料某些领域理论和实践的现代水平, 是一本非常实用的含能材料专著, 能为研究者提供有益的理论指导。

此书第 1、3、5、10 章及第 13 章的 13.1~13.3 节由欧育湘译、校; 第 2、4、12 及第 13 章的 13.4~13.5 节由韩廷解译, 李战雄及欧育湘校; 第 6、7 章由赵毅译, 欧育湘及韩廷解校; 第 9 章由孟征译, 欧育湘校; 第 8、11 章由李战雄译, 欧育湘校。全书由欧育湘审定, 韩廷解及赵毅整理。

(资料来源 <http://www.amazon.cn/dp/bk945101>)