

文章编号: 1006-9941(2013)04-0506-06

TATB 基 PBX 及其改性配方的蠕变性能

林聪妹, 刘世俊, 涂小珍, 黄忠, 李玉斌, 潘丽萍, 张建虎

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为探讨粘结剂组成对 TATB 基高聚物粘结炸药 (PBX) 蠕变性能的影响, 用电子万能试验机和动态力学分析仪分别研究了 TATB 基 PBX 及其改性配方的拉伸、压缩和三点弯曲蠕变行为。结果表明, 加入高玻璃化转变温度和高力学强度的增强剂苯乙烯共聚物可改善 TATB 基 PBX 的抗蠕变性能。改性配方的蠕变应变降低, 蠕变破坏时间延长。由 50 °C/3 MPa 下拉伸蠕变、70 °C/10 MPa 下压缩蠕变以及 70 °C/6 MPa 下三点弯曲蠕变试验所得原配方的破坏时间分别为 14, 12.7, 12 min, 而同样条件下, 改性配方未发生蠕变破坏。根据时温等效原理, 获得 TATB 基 PBX 及其改性配方在参考温度 60 °C 下的蠕变柔量主曲线。与原配方相比, TATB 基 PBX 改性配方的蠕变柔量主曲线向下偏移, 抗蠕变性能提高。

关键词: 应用化学; TATB; 高聚物粘结炸药; 增强剂; 蠕变性能; 时温等效

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.020

1 引言

高聚物粘结炸药 (PBX) 部件在加工、装配、运输和使用过程中, 会受到一定的环境温度和应力作用, 导致材料产生形变。在一定温度和较小恒定外力作用下, 材料的形变随着时间的增加而逐渐增大^[1], 这种力学松弛现象称为蠕变。PBX 是一种颗粒填充高聚物复合材料, 许多学者对 PBX 的蠕变行为及其模型开展了广泛深入的研究^[2-4]。丁雁生等^[5]认为对于颗粒高度填充聚合物基复合材料, 颗粒相坚硬时, 尽管聚合物含量很少, 但其基体的蠕变仍然是复合材料蠕变的主要根源。李敬明^[6]等研究了热循环对 TATB 基 PBX 蠕变行为的影响, 结果表明由于界面脱粘, 抗蠕变性能在热循环之后出现一定程度的下降。韦兴文^[7]等研究表明经 75 °C 高温加速老化后, TATB 基 PBX 的稳态蠕变速率没有发生明显的改变。唐维等^[8]运用基于修正时间硬化理论来模拟机械加工过程中 PBX 的蠕变行为, 模型用于有限元数值仿真结果与试验获得蠕变数据相当吻合。

蠕变是 PBX 静态粘弹性的一种最基本体现^[9]。纯聚合物的粘弹性理论可以用于处理 PBX 这类颗粒高度填充聚合物基复合材料蠕变行为^[2]。潘颖^[10]等

提出了关于 PBX 装药的粘弹性蠕变损伤一维模型, 可以很好地反映 PBX 蠕变损伤破坏性质。

在高温和应力加载作用下, 蠕变是 PBX 主要失效形式之一, 直接影响炸药部件的贮存和使用性能。本文研究了 TATB 基 PBX 及其改性配方的拉伸、压缩和三点弯曲蠕变行为, 分析讨论了粘结剂体系增强对 TATB 基 PBX 蠕变性能的影响, 为改善 PBX 的蠕变性能提供理论依据。

2 实验部分

2.1 配方和样品制备

TATB 基 PBX 的改性配方是在原配方的基础上引入苯乙烯共聚物作为增强剂。采用水悬浮法制备 TATB 基 PBX 及其改性配方的造型粉, 然后压制成药柱。

2.2 拉伸蠕变试验

按照 GJB772A-1997(419.1)《拉伸蠕变 电子引伸计法》, 采用 INSTRON-5582 电子万能试验机, 对尺寸规格为 $\phi 25$ mm \times 65 mm 的哑铃型药柱进行拉伸蠕变试验。试验时间设定为 6 h, 若在设定时间内样品没有破坏, 试验停止; 若在设定时间内样品被破坏, 试验立即停止。

2.3 压缩蠕变试验

按照 GJB772A-1997(420.1)《压缩蠕变 电子引伸计法》, 采用 INSTRON-5582 电子万能试验机, 对尺寸规格为 $\phi 20$ mm \times 20 mm 的药柱进行压缩蠕变试

收稿日期: 2012-06-13; 修回日期: 2012-08-09

作者简介: 林聪妹 (1985-), 女, 研究实习员, 主要从事高聚物粘结炸药的配方设计和性能研究。e-mail: lincmei2009@163.com

验。试验时间设定为 6 h,若在设定时间内样品没有破坏,试验停止;若在设定时间内样品被破坏,试验立即停止。

2.4 三点弯曲蠕变试验

在德国 NETZSCH 公司 DMA 242 热机械分析仪上进行三点弯曲蠕变性能测试:采用跨距为 20 mm 的三点弯曲样品夹具,测试不同温度、不同最大弯曲正应力下 PBX 的三点弯曲蠕变性能。试验过程由仪器控温模块自动恒温,控温精度为 ± 1 °C。试验时间设定为 1.5 h,若在设定时间内样品没有破坏,试验停止;若在设定时间内样品被破坏,试验立即停止。

在三点弯曲蠕变试验中,样品受到拉、压载荷的共同作用,即样品的上表面受到压应力作用,下表面受拉应力作用。在中心某一特殊层面上,材料既不受压也不受拉,这一层面称为中性层。弯曲正应力沿中性层上下,呈现线性分布。在最外侧其绝对值达到最大,称为最大弯曲正应力 σ_{\max} :

$$\sigma_{\max} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1)$$

式中, σ_{\max} 为最大弯曲正应力,MPa; F 为施加的外力,N; L 为跨距,20 mm; b 和 h 分别为样品的宽度和厚度,mm。

3 结果与讨论

3.1 粘结剂体系增强对 TATB 基 PBX 蠕变性能的影响

为了提高 TATB 基 PBX 的抗蠕变性能,通过添加增强剂的方式对粘结剂体系进行增强。与原粘结剂相比,增强剂苯乙烯共聚物的玻璃化转变温度和力学强度明显提高,见表 1。原粘结剂分子主链由饱和单键构成,分子链可以围绕单键进行内旋转,所以玻璃化转变温度较低。而苯乙烯共聚物的分子主链中含有苯基等芳杂环,链上可以内旋转的单键比例相对较少,分子链的刚性大,从而提高了玻璃化转变温度。TATB 基 PBX 改性配方中保持炸药与粘结剂含量不变,粘结剂采用增强后的复合粘结剂体系。增强后的复合粘结剂体系存在两个玻璃化转变温度,分别对应于原粘结剂体系和增强剂的玻璃化转变温度,拉伸强度较原粘结剂提高 24.3%。

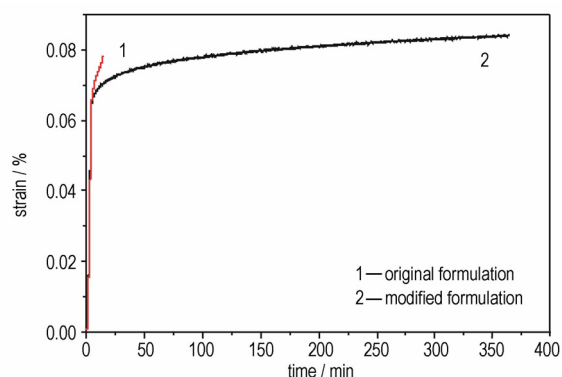
图 1 是 TATB 基 PBX 及其改性配方的拉伸蠕变曲线,加载应力为 3 MPa,试验温度分别为 50 °C 和 60 °C。从曲线上可以看出,与原配方相比,粘结剂体系增强后,在相同条件下改性配方的高温抗拉伸蠕变

性能明显改善。在 50 °C/3 MPa 下,原配方的蠕变应变随时间的增加而迅速增加,蠕变破坏时间为 14 min。同样条件下,改性配方炸药在应力加载 6 h 后,试样未发生断裂。蠕变的初始阶段,应变随时间的增加而迅速增加,随着时间延长,应变增加比较平缓。由于蠕变应力水平较低,呈现出长期蠕变的态势,无法得到材料的蠕变破坏时间。在 60 °C/3 MPa 下,改性配方炸药的蠕变破坏时间为 139 min。对材料的蠕变曲线稳态段进行线性拟合可得到稳态蠕变速率^[8]。50 °C/3 MPa 和 60 °C/3 MPa 下改性配方的稳态蠕变速率分别为 $7.367 \times 10^{-7} \% \cdot s^{-1}$ 和 $2.113 \times 10^{-6} \% \cdot s^{-1}$ 。

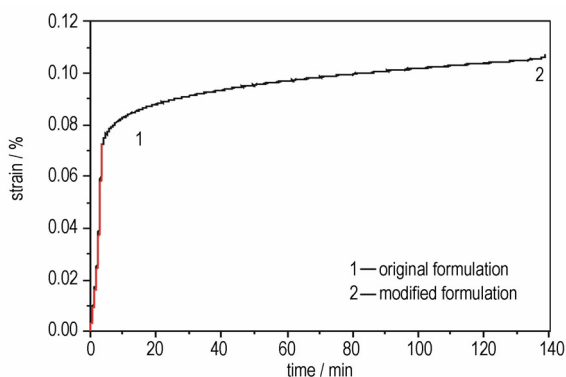
表 1 粘结剂体系的性能参数

Table 1 Property parameters of binder system

sample	glass transition temperature/°C	tensile strength/MPa
original binder	49.6	14.06
reinforcing agent	120.6	64.76
composite binder	48.3, 122.4	17.47



a. 50 °C/3 MPa



b. 60 °C/3 MPa

图 1 TATB 基 PBX 及其改性配方的拉伸蠕变曲线

Fig. 1 Tensile creep strain curves of TATB-based PBX and its modified formulation

图2为50℃/15 MPa和70℃/10 MPa下,TATB基PBX及其改性配方的压缩蠕变曲线。由图2可以看见,在压缩载荷作用下,原配方的蠕变应迅速增加,50℃/15 MPa和70℃/10 MPa下的蠕变破坏时间分别为8 min和12.7 min。改性配方的抗蠕变性能明显改善,在试验设定时间内均未发生断裂,稳态蠕变速率分别为 $8.186 \times 10^{-6} \% \cdot s^{-1}$ 和 $6.320 \times 10^{-6} \% \cdot s^{-1}$ 。

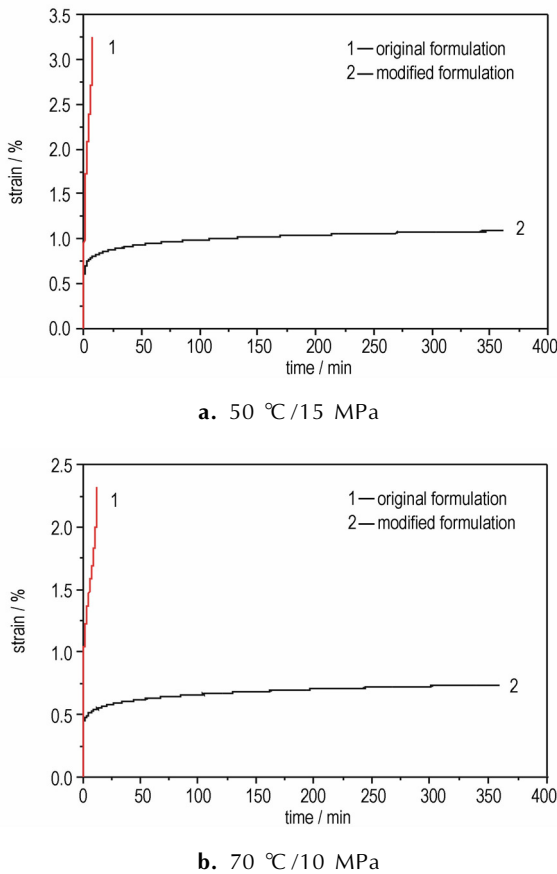


图2 TATB基PBX及其改性配方的压缩蠕变曲线
Fig.2 Compressive creep strain curves of TATB-based PBX and its modified formulation

图3为TATB基PBX及其改性配方的三点弯曲蠕变曲线,试验温度和最大弯曲正应力分别为60℃/7 MPa和70℃/6 MPa。由图可知,粘结剂体系增强对TATB基PBX的三点弯曲蠕变性能有明显的改善作用。60℃/7 MPa和70℃/6 MPa下,原配方的蠕变应变迅速增加,蠕变破坏时间分别为5 min和12 min。相对于原配方,改性配方的蠕变应变明显减小,蠕变破坏时间明显延长。在试验设定的时间内,改性配方炸药没有发生破坏,呈现出稳态蠕变的态势。60℃/7 MPa和70℃/6 MPa下,改性配方炸药

的稳态蠕变速率分别为 $7.624 \times 10^{-7} \% \cdot s^{-1}$ 和 $9.019 \times 10^{-7} \% \cdot s^{-1}$ 。

从图1~图3可以看出,粘结剂体系增强可以明显改善TATB基PBX的抗蠕变性能。这主要是因为试验温度(50~70℃)高于原粘结剂的玻璃化转变温度,原粘结剂处于高弹态,其分子链段可以自由运动,易于流动和变形。而试验温度低于增强粘结剂体系中增强剂的玻璃化转变温度,增强剂以玻璃态存在,其分子整链和链段运动都被冻结,链段运动的松弛时间很长,分子间的内摩擦阻力很大,从而减小了材料的形变。此外,粘结剂体系增强后的力学强度较原粘结剂提高,也是TATB基PBX抗蠕变性能改善的一个原因。

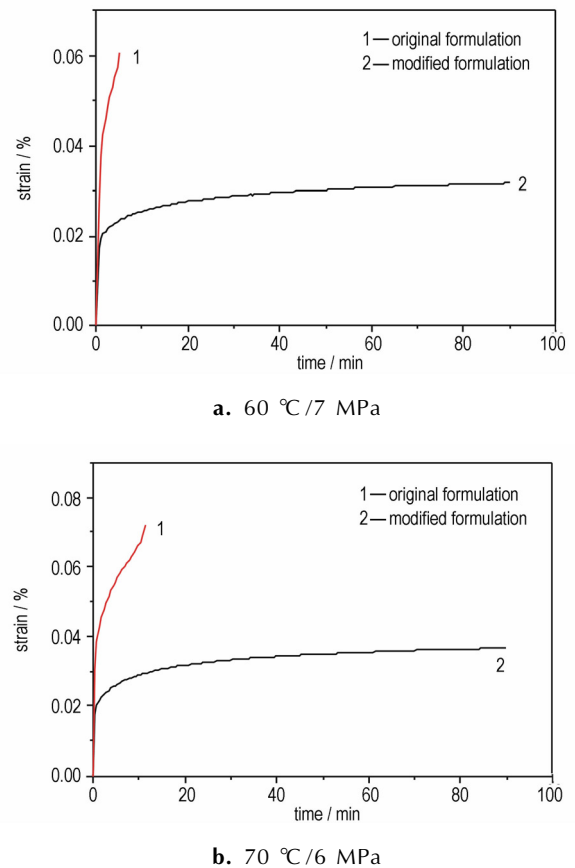


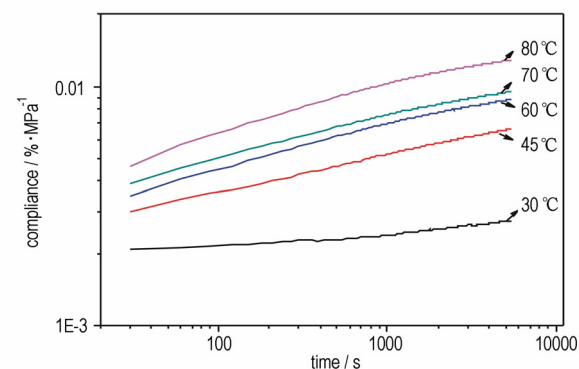
图3 TATB基PBX及其改性配方的三点弯曲蠕变曲线
Fig.3 Three-point bending creep strain curves of TATB-based PBX and its modified formulation

在蠕变过程中,由于恒定应力加载,蠕变过程也可以用蠕变柔量 D 来表示^[9]:

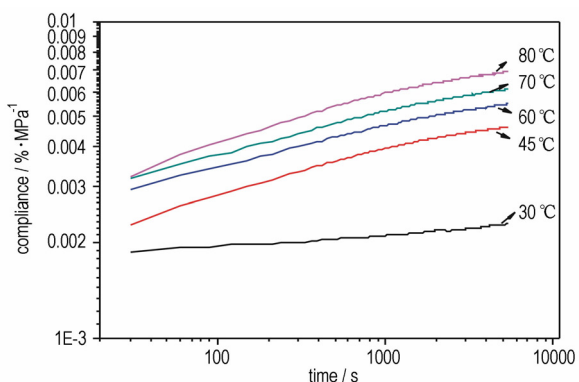
$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{F(\sigma)} \quad (2)$$

式中, $\varepsilon(t)$ 为蠕变应变 ε 随时间 t 的函数, $F(\sigma)$ 是一个和应力有关的拟合函数。

图 4 为 TATB 基 PBX 及其改性配方的三点弯曲蠕变柔量双对数曲线,最大弯曲正应力为 4 MPa。从图中可以看出,各温度下的蠕变曲线形状相似。随着温度升高,材料的蠕变柔量逐渐增加。



a. original formulation



b. modified formulation

图 4 TATB 基 PBX 及其改性配方的三点弯曲蠕变柔量曲线

Fig. 4 Three-point bending creep compliance curves of TATB-based PBX and its modified formulation

蠕变现象既可以在较高的温度下较短的时间内观察得到,也可以在较低的温度下较长的时间内观察得到^[11]。利用时温等效原理,选定一个参考温度(60 °C),将高于和低于这一参考温度的蠕变柔量曲线分别向左和向右平移,获得叠合曲线。将温度 T 、时间 t 下的蠕变柔量曲线水平平移,变换成参考温度为 T_r 、时间为 t_r 下的曲线:

$$D(T_r, t_r) = D(T, t/a_T) = D(T, t) \quad (3)$$

式中, a_T 为移动因子。将移动后的曲线与参考温度 T_r 下试验得到的曲线叠合起来,即获得蠕变主曲线,如图 5 所示。从蠕变柔量主曲线来看,与原配方相比,改性配方的蠕变曲线向下偏移,这表明改性配方的耐蠕变性能优于原配方。主曲线的时间坐标跨越 7 个数量级,而参考温度下得到的试验曲线只跨越 3 个数

量级。可见,主曲线可以模拟材料在更宽时间域内的蠕变行为。

在平移过程中获得的移动因子 a_T 与温度的关系如图 6 所示。Williams、Landel 和 Ferry 提出了一个经验公式^[11]:

$$\log a_T = \frac{C_1 (T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (4)$$

这个方程称为 WLF 方程。式中, C_1 和 C_2 为常数。通过拟合,适合 TATB 基 PBX 及其改性配方的 WLF 方程分别为 $\log a_T = \frac{1.86(T-333.15)}{48.33 + (T-333.15)}$ 和

$$\log a_T = \frac{2.12(T-333.15)}{51.74 + (T-333.15)}$$

。通过这两个方程可以理论计算 TATB 基 PBX 及其改性配方各温度下曲线的水平移动量。

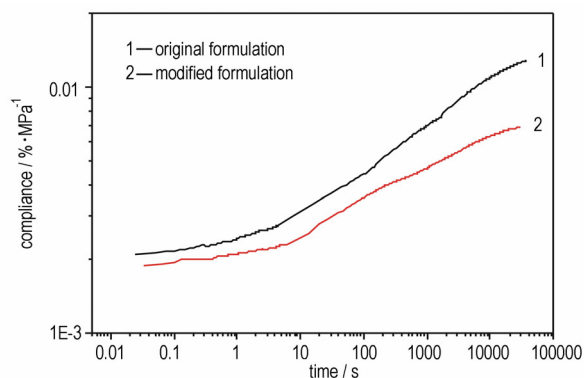


图 5 TATB 基 PBX 及其改性配方的三点弯曲蠕变柔量主曲线
Fig. 5 Three-point bending creep compliance master curves of TATB-based PBX and its modified formulation

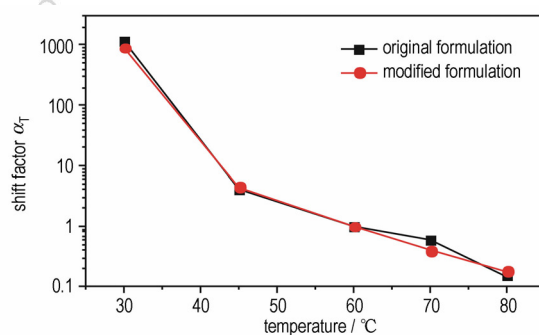


图 6 TATB 基 PBX 及其改性配方的移动因子和温度的关系

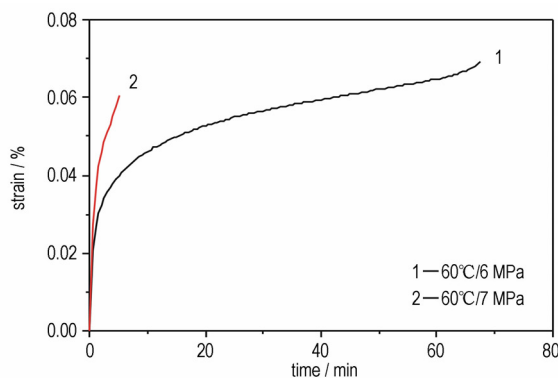
Fig. 6 Variation of shift factor as a function of temperature for TATB-based PBX and its modified formulation

3.2 不同应力下 TATB 基 PBX 及其改性配方的蠕变性能

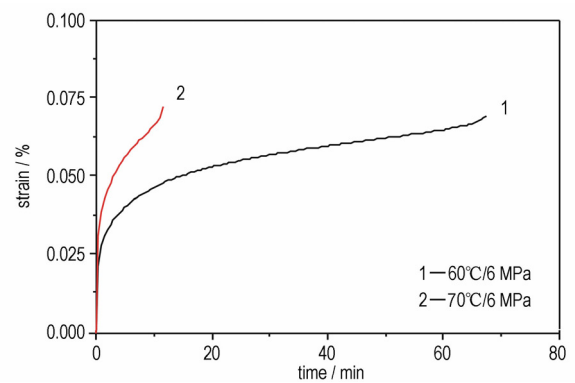
蠕变是 PBX 典型的粘弹性现象之一,强烈依赖于外加机械载荷和温度。因此,进行了不同最大弯曲正

应力下的三点弯曲蠕变试验,研究蠕变行为与最大弯曲正应力的相关性。

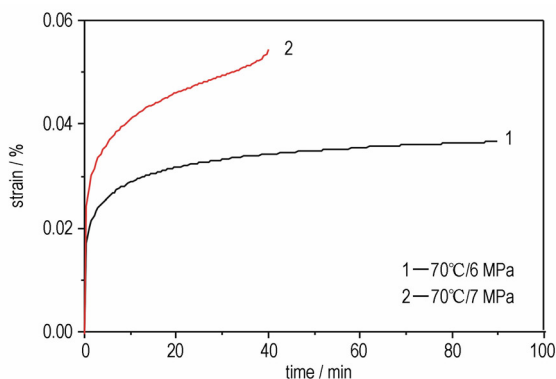
图7是不同最大弯曲正应力下TATB基PBX及其改性配方的三点弯曲蠕变曲线。由图7可知,最大弯曲正应力对TATB基PBX及其改性配方的三点弯曲蠕变性能影响较大。随最大弯曲正应力的增加,抗蠕变性能降低。60℃下,最大弯曲正应力为6 MPa时,TATB基PBX的蠕变破坏时间为68 min。与6 MPa的最大弯曲正应力相比,7 MPa下,TATB基PBX的蠕变应变增加,蠕变破坏时间缩短(为5 min)。温度为70℃时,改性配方在6 MPa下发生稳态蠕变,而7 MPa下的蠕变破坏时间为40 min。这表明高的最大弯曲正应力作用下,PBX的尺寸稳定性及长期负荷能力减弱。



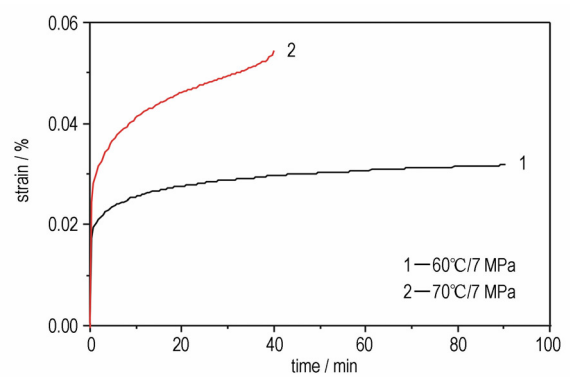
a. original formulation



a. original formulation



b. modified formulation



b. modified formulation

图7 不同应力下TATB基PBX及其改性配方的三点弯曲蠕变曲线

Fig. 7 Three-point bending creep strain curves of TATB-based PBX and its modified formulation under different stresses

3.3 不同温度下TATB基PBX及其改性配方的蠕变性能

图8反映了TATB基PBX及其改性配方的三点弯曲蠕变性能随温度的变化情况。由图8可以看出,温度对TATB基PBX及其改性配方的三点弯曲蠕变性能影

响显著。最大弯曲正应力为6 MPa时,温度由60℃提高到70℃,TATB基PBX的三点弯曲蠕变性能降低。60℃下,应力加载68 min时试样断裂,而70℃下,试样蠕变破坏时间大大缩短,为12 min。最大弯曲正应力为7 MPa时,改性配方在60℃下试样发生稳态蠕变,而70℃下,试样蠕变破坏时间为40 min。

温度对TATB基PBX及其改性配方蠕变性能的影响主要与粘结剂分子的热运动有关。温度升高,粘结剂热运动的能量增加。另一方面,温度升高使粘结剂发生体积膨胀,加大了分子间的自由空间。这两种作用使得粘结剂的分子热运动加剧,粘结剂变软,粘结剂与TATB粒子间产生界面“脱粘”现象,从而降低了TATB基PBX的抗蠕变性能。

图8 不同温度下TATB基PBX及其改性配方的三点弯曲蠕变曲线

Fig. 8 Three-point bending creep strain curves at different temperatures of TATB-based PBX and its modified formulation

4 结论

(1) 利用苯乙烯共聚物作增强剂,对TATB基PBX进行改性,可以大幅度提高材料的抗拉伸、压缩和三点

弯曲蠕变性能。TATB 基 PBX 改性配方的蠕变应变降低,蠕变破坏时间明显延长。原配方在 50 °C/3 MPa 下拉伸蠕变、70 °C/10 MPa 下压缩蠕变以及 70 °C/6 MPa 下三点弯曲蠕变破坏时间分别为 14, 12.7, 12 min, 而同样条件下,改性配方未发生蠕变破坏。

(2) TATB 基 PBX 及其改性配方的三点弯曲蠕变行为符合时温等效原理,可以通过较高温度下短期试验预测较低温度下较长时间的蠕变行为。从蠕变柔量主曲线来看,TATB 基 PBX 改性配方的蠕变性能优于原配方。

参考文献:

- [1] 林聪妹, 余小峰, 吴宏, 等. 聚乙烯管材专用料的结构与性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25 (3): 78-81.
LIN Cong-mei, YU Xiao-feng, WU Hong, et al. Structure and properties of PE pipe extrusion special material[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25 (3): 78-81.
- [2] Johnson H D. An investigation of the effect of granule size on the mechanical properties of LX-14[R]. MHSMP-79-26, 1979.
- [3] CHEN Peng-wan, XIE Hui-min, HUANG Feng-lei, et al. Deformation and failure of polymer bonded explosives under diametric compression test[J]. *Polymer Testing*, 2006, 25: 333-341.
- [4] LIU Z W, Xie H M, LI K X, et al. Fracture behavior of PBX simulation subject to combined thermal and mechanical loads[J]. *Polymer Testing*, 2009, 28: 627-635.
- [5] 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.
- [6] 李敬明, 温茂萍, 黄毅民. 热循环对 TATB 基高聚物粘结炸药的性能影响研究[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.
- [7] 韦兴文, 李敬明, 涂小珍, 等. 热老化对 TATB 基高聚物粘结炸药力学性能的影响[J]. 含能材料, 2010, 18 (2): 157-161.
WEI Xing-wen, LI Jing-ming, TU Xiao-zhen, et al. Effects of thermal ageing on mechanical properties of PBX based on TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 157-161.
- [8] 唐维, 李明, 温茂萍, 等. 基于修正时间硬化理论的 PBX 蠕变模型[J]. 含能材料, 2008, 16 (1): 34-36.
TANG Wei, LI Ming, WEN Mao-ping, et al. PBX creep model based on modified time hardening theory [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 34-36.
- [9] 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.
- [10] 潘颖, 丁雁生, 蔡瑞娇, 等. PBX 聚合物基复合材料蠕变损伤一维模型[J]. 兵工学报, 2000(2): 123-127.
PAN Ying, DING Yan-sheng, CAI Rui-jiao, et al. One-dimensional creep damage model of plastic bonded explosives [J]. *Acta Armamentarii*, 2000(2): 123-127.
- [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: 357-358.

Creep Properties of TATB-based Polymer Bonded Explosive and its Modified Formulation

LIN Cong-mei, LIU Shi-jun, TU Xiao-zhen, HUANG Zhong, LI Yu-bin, PAN Li-ping, ZHANG Jian-hu

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

Abstract: In order to investigate the effects of binder component on the creep properties of TATB-based polymer bonded explosive (PBX), tensile creep properties, compressive creep properties and three-point bending creep behavior of TATB-based PBX were studied by electronic universal testing machine and dynamic mechanical analyzer, respectively. Results showed that creep resistance performance was improved by the addition of reinforcing agent (styrene copolymer) with high glass transition temperature and high mechanical strength. The creep strain of modified formulation was decreased, creep failure time prolonged. The creep damage time of original formulation obtained by 50 °C/3 MPa tensile creep, 70 °C/10 MPa compressive creep and 70 °C/6 MPa three-point bending creep tests were 14, 12.7, 12 min, respectively. However, modified formulation did not rupture under the same conditions. Based on time-temperature superposition principle, the master curves of TATB-based PBX and its modified formulation were obtained at reference temperature of 60 °C. Compared with original formulation, the creep compliance master curves of modified formulation shifted downward and the creep resistance performance was enhanced.

Key words: applied chemistry; TATB; polymer bonded explosive; reinforcing agent; creep properties; time-temperature superposition

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.020