

文章编号: 1006-9941(2018)05-0416-06

加速老化对 RDX 基压装 PBX 炸药性能的影响

李凯丽, 徐同, 李席, 韩志伟, 王伯良

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为研究聚丁二烯橡胶(BR)粘结剂在老化过程中对黑索今(RDX)基压装高聚物粘结炸药(PBX)性能的影响,采用71℃高温加速老化试验,测试了老化前后药柱的质量、体积、真空安定性、力学性能和机械感度,利用扫描电镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)观察了炸药微观结构、元素含量和化学环境的变化情况。结果表明,经过高温长贮后,药柱体积和质量的变化率都小于1%,未见裂纹等明显缺陷;抗压强度增加74%,抗拉强度增加117%,撞击感度从8%降至4%,摩擦感度从18%降至8%;高温老化过程中炸药的安定性没有发生明显的变化。分析认为,在加速老化过程中,由于碳碳双键的不稳定性,药柱中的BR粘结剂发生氧化交联反应,使交联度提高,并受热软化、铺展,分布均匀化,使包覆和粘结效果增强,从而提高了炸药的力学性能并降低了机械感度。

关键词: 黑索今(RDX)基压装高聚物粘结炸药(PBX); 聚丁二烯橡胶(BR)粘结剂; 加速老化; 氧化交联

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.007

1 引言

高聚物粘结炸药(polymer bonded explosive, PBX)是一种以高能炸药(如黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等)为主体,以高分子作为粘结剂的高能混合炸药,具有能量密度高、力学性能好和机械感度低等优点,被作为多种武器系统中的主装药。PBX炸药的性能除了受主体炸药影响外,粘结剂也是关键的影响因素。目前炸药中常用的粘结剂为碳氢类聚合物,如聚异丁烯、聚丁二烯、聚苯乙烯等。其中,聚丁二烯橡胶(BR)作为目前世界上第二大通用合成橡胶,不仅具有良好的粘弹性、机械性能和耐热性,而且与其他炸药组分有较好的相容性和粘附性,有利于炸药保持优良的力学性能和钝感效果,被作为粘结剂广泛应用于军事和工业领域。以BR橡胶作粘结剂的“海萨尔PW30”炸药具有高威力、低感度和优异的贮存性能等优势,已成功应用在高抛榴弹、水中破障弹等武器系统中,并已出口国外^[1]。

由于在加速老化或自然长期贮存过程中,受温度、湿度等因素的影响,PBX炸药将发生缓慢热分解和粘结剂降解^[2-3],引起炸药贮存安全性能的变化。而作为粘结剂的高分子材料比单质高分子更易老化,虽然粘结剂只占质量的10%及以下,但作为炸药结构支撑的骨架,不仅是其粘弹性的基础,还是力学性能的决定因素,更是药柱结构完整性和安全贮存寿命的重要影响因素,是导致炸药性能劣化的重要原因^[3-6]。因此,炸药中粘结剂的性能引起了国内外学者的重视。王芳芳等^[3]研究了浇注RDX基PBX在老化过程中交联密度与力学性能的关系,结果表明炸药的降解和交联是由端羟基聚丁二烯粘结体系(HTPB)的结构变化引起的。付小龙等^[7]对复合固体推进剂中端环氧聚丁二烯粘合剂(ETHTPB)与固体填料(Al, 高氯酸铵(AP), RDX和HMX)之间的性能进行了表征和计算,结果表明粘结剂在固体填料表面易铺展。Roychowdhury T^[8]借助X射线光电子能谱(XPS)测试方法对作为粘结剂(丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)的高分子聚合物进行了表面化学分析,通过窄谱扫描获得其化学结构和结构特征。

RDX基PBX炸药的组分含有RDX和BR粘结剂,在高温下长期贮存会影响炸药的性能,而BR粘结剂的性质对温度等外界刺激比RDX颗粒更为敏感,因此进一步研究BR粘结剂对PBX炸药老化性能的影响对于炸药长期贮存和使用都具有非常重要的意义。基

收稿日期: 2017-08-28; 修回日期: 2017-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助(11702142), 江苏省自然科学基金资助(BK20170825)

作者简介: 李凯丽(1992-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事炸药老化特性和寿命评估研究。e-mail: kelly_kale@163.com

通信联系人: 王伯良(1964-), 男, 教授, 主要从事爆炸理论及其应用研究。e-mail: boliangwang@163.com

韩志伟(1984-), 男, 讲师, 主要从事爆炸力学研究。

e-mail: hanzhiwei@njst.edu.cn

于此,本研究以 RDX 基压装 PBX 炸药为研究对象,开展 71 °C 加速老化试验,针对试验前后炸药质量、体积变化率、真空安定性、力学性能和机械感度等性能变化指标来监测炸药贮存状态,通过扫描电镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 观察粘结体系的微观形貌和化学环境及元素含量变化,分析 BR 粘结剂在贮存过程中对炸药性能的影响,探讨炸药长贮老化机理,为弹药安全贮存和弹药寿命评估提供支持。

2 实验部分

2.1 试样

试样为压装型 RDX 基压装 PBX,其配方组成为 RDX 50%~60%,Al 20%~30%,BR 粘结剂 5%~10% (其分子式为 $(C_4H_6)_n$, 分子量为 $(80 \sim 120) \times 10^4$)。药柱试样由模具压制成 $\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,样品密度约为 $1.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2.2 加速老化试验

参照 GJB736.8-1990 火工品试验方法 71 °C 试验法。将 RDX 基压装 PBX 炸药的药柱和造型粉均放在设定温度为 $(71 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$,控温精度为 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 的南京理工大学机电总厂 AHX871-安全型水浴烘箱内进行加速老化试验,老化时间分别为 15,28,41 d。

2.3 力学性能测试

按照 GJB772A-1997 方法 416.1 压缩法,选取 5 发药柱 ($\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) 作为一组进行抗压强度测试;采用巴西试验^[9] (Brazilia test) 按照西安近代化学研究所标准 QA/Y11-11《炸药试验方法 劈裂抗拉强度试验》进行抗拉强度测试,样品数量 5 发/组。

试验采用 CTM8050 微机控制电子万能材料试验机,测试环境温度 $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,加载速度 $10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。取 5 发试验所得数据的平均值作为药柱强度。

2.4 机械感度测试

取造型粉原始和老化后的试样,撞击感度参照 GJB772A-1997 方法 601.1 爆炸概率法进行测试,落锤质量 10 kg,落高 25 cm,药量 $(50 \pm 1) \text{ mg}$,每个样品

有效发数至少为 25 发,平行 2 组试验。摩擦感度依照 GJB772A-1997 方法 602.1 摩擦感度爆炸概率法进行测试条件为 1.5 kg 摆锤, $(90 \pm 1)^\circ$ 摆角, $(20 \pm 1) \text{ mg}$ 药量,2 组平行测试共 50 发。

2.5 真空安定性 (VST)

取造型粉原始和老化后试样,按照 GJB772A-1997 方法 501.1 汞压力计法的要求,进行 3 组 VST 测试,每组试验取 $(5.00 \pm 0.01) \text{ g}$ 试样在 $(100.0 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ 下连续加热 48 h,测量分解产物的总体积,换算成标准状态下释放的气体体积。

2.6 扫描电镜测试 (SEM)

采用日本电子株式会社的 JEOLJSM-6380LV 扫描电子显微镜,扫描电压 30 kV,观察造型粉原始和老化后的试样的表面形貌和分散情况。

2.7 X 射线光电子能谱仪 (XPS)

采用日本日美纳米表面分析仪器公司的 PHI QUANTERA II SXM X 射线光电子能谱仪,X 射线源为 Al K α 单色化 XPS,观测药粉原始和老化后试样的化学环境和元素含量的变化。

3 结果与讨论

3.1 BR 粘结剂对药柱物理性能的影响

弹体在贮存过程中若药柱的质量、体积发生明显的变化,必然造成弹体结构内部应力不平衡,易引起弹体破裂或装药结构损伤等危险,对弹药武器的稳定性、安全性和可靠性都造成很大的影响。因此需监测试样的质量、体积和密度等物理量的变化情况。取 15 发原始药柱均分成 5 发一组,平行测其质量、体积和密度,分别贮存 15,28,41 d 后再次测量。计算 5 发药柱的平均值和变化率,结果见表 1。各物理量的方差均小于 10^{-5} ,说明试验重复性较好。其中,变化率 ε 的计算公式如下:

$$\varepsilon = \frac{(x_2 - x_1)}{x_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, x_1 、 x_2 分别代表老化前后参数的测试值。

表 1 药柱老化试验前后质量、体积变化

Table 1 The change in mass and volume of grain before and after aging test

aging time /d	unaged			aged			change rate/%		
	m/g	V/cm ³	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	m/g	V/cm ³	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta m/m$	$\Delta V/V$	$\Delta \rho/\rho$
15	11.813	6.071	1.946	11.787	6.076	1.94	-0.217	0.081	-0.298
28	11.816	6.075	1.945	11.785	6.096	1.933	-0.261	0.331	-0.59
41	11.807	6.055	1.95	11.762	6.056	1.942	-0.388	0.01	-0.398

Note: m is the mean mass. V is the mean volume. ρ is the mean density. $\Delta m/m$ is the mass change rate. $\Delta V/V$ is the volume change rate. $\Delta \rho/\rho$ is the density change rate.

由表 1 可知,随着老化时间的增长,药柱质量一直处于减小趋势但减小速度较慢,药柱体积发生了不可逆膨胀。这表明贮存 41 d 后药柱组分基本没有发生分解、渗出等较明显的质量损失。药柱压装时作为高分子材料的 BR 粘结剂贮存了一定的残余应力,在高温贮存过程中缓慢释放^[10-11];同时 BR 粘结剂受热膨胀,两种因素的共同作用使药柱体积增大,但 BR 粘结剂的存在并没有造成药柱外表产生裂纹、孔洞等明显的缺陷,见图 1。RDX 具有良好的热稳定性,因此药柱质量的减少主要是 BR 粘结剂中存在的少量低分子量组分在高温作用下挥发。

从表 1 可得试样质量、体积变化率都未超过 1%,表明经过高温贮存 41 d 后试样的物理性能符合美军标 MIL-STD-1751^[12]的评价标准。

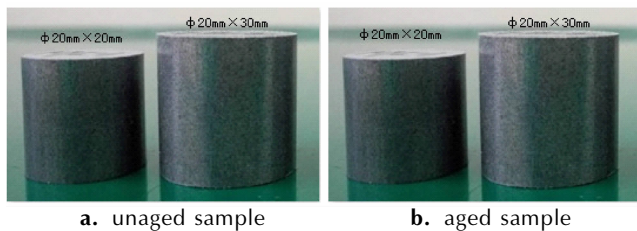


图 1 炸药样品老化前后的外观

Fig. 1 The appearances of explosive samples before and after aging

3.2 BR 粘结剂对药柱微观结构的影响

用 SEM 观察老化前后的炸药造型粉的微观结构形貌,见图 2。

由图 2 可知,贮存过程中 RDX 颗粒表面仍覆盖一层 BR 粘结剂的薄膜,Al 在粘结剂作用下仍粘结在 RDX 周围,即整体粘结结构并未发破坏。但随着贮存时间的延长,试样表面发生了变化,老化 28 d、41 d 的样品颗粒间出现丝状相连。RDX 基压装 PBX 炸药在

密闭条件下进行老化试验,温度是主要影响因素,BR 结构中含有的碳碳双键易使链节之间形成交联结构^[13],互相粘结,在受热软化时会产生一定的流动性,呈现丝状相连的现象,有利于网状结构的 BR 粘结剂在 RDX 颗粒表面的铺展和扩散,使粘结剂的粘结效果增强。

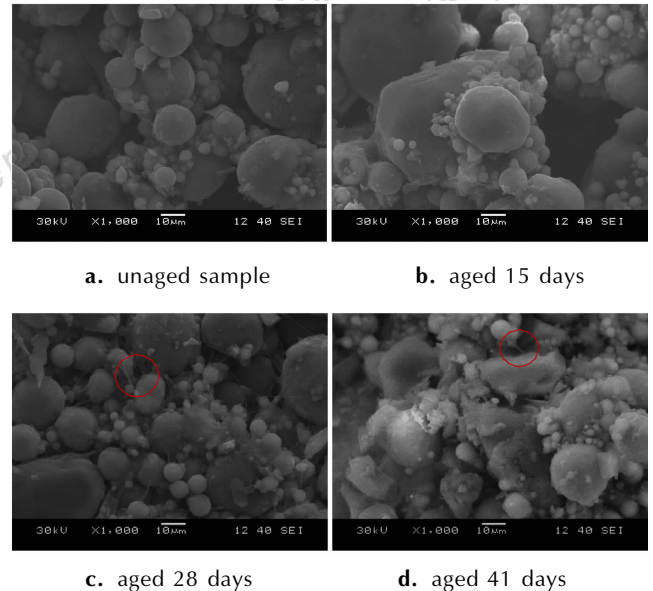


图 2 老化前后样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of samples before and after aging

为进一步研究 BR 粘结剂在试样中的变化情况,借助 XPS 技术进行表征。每组试样平行 2 次试验,结果两组数据绘制的谱图基本一致,说明测试结果的波动性小。利用 CasaXPS 软件帮助分析老化前后样品中表面元素含量及化学环境,结果见表 2。

从表 2 中老化前后炸药试样表面 C、N、O、Al 等元素的结合能位置看出,其元素的化学环境没有发生变化;对照标准图谱和元素在炸药中的结合能数据分析,N 元素的 C—N—C (399 eV) 和 N—NO₂ (405 eV) 与

表 2 RDX 基压装 PBX 炸药的 XPS 结果

Table 2 XPS results of RDX-based pressed PBX

aging time /d	C		N		O		Al	
	E_b /eV	content /%	E_b /eV	content /%	E_b /eV	content /%	E_b /eV	content /%
0	283.38	92.9	399.80	2.4	530.36	4.1	73.25	0.6
	285.10		405.56					
15	283.25	93.5	399.51	2.1	530.98	3.9	73.25	0.5
	287.21		404.77					
28	283.28	94.1	399.97	1.5	530.40	4.0	73.88	0.4
	287.62		405.69					
41	283.13	94.8	400.02	1.0	530.99	3.9	73.43	0.3
	286.25		404.87					

Note: E_b is the binding energy.

RDX 的结构相符; C 元素在老化 15 d 与 28 d 时出现较弱的 287 eV (C—OH), 41 d 后出现较弱的 286 eV (C—O—C), 表明 BR 粘结剂在贮存时发生氧化交联反应, 这与 SEM 中的推测结果相一致。从表 2 中还可以发现, 试样表面 Al 和 N 元素含量随着老化时间的延长而呈减少趋势, 分析认为高温老化过程中 BR 粘结剂交联形成的大分子网状结构铺展、迁移, 在 RDX 和 Al 颗粒表面包覆上一层橡胶薄膜, 减少 RDX 和 Al 的裸露。药柱中固体颗粒间的接触会引起应力集中, 容易产生热点^[14], 因此 BR 粘结剂对 RDX 和 Al 的充分包覆, 减轻 RDX 颗粒上的应力集中, 钝感效果增强, 改善了炸药的安全性能。

3.3 BR 粘结剂对药柱安定性、力学性能和机械感度的影响

PBX 炸药原样和老化后试样的安定性、抗压强度、抗拉强度测试结果见表 3。

根据 GJB772A-1997 方法 501.1 可知, 真空安定性的判定标准为当每克试样放气量不大于 2 mL 时试样的安定性合格。经表 3 中的数据分析, RDX 基压装 PBX 炸药试验前放气量为 $0.08 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 71 °C 高温老化 41 d 后的放气量逐渐减少至 $0.04 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 试样放气量均小于 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明炸药的热安定性无明显变化, 符合 GJB772A-1997 的判定标准。分析其放气量减少的原因, 认为是 BR 粘结剂中存在的受热易分解组分在贮存过程中缓慢挥发, 而 RDX 基压装 PBX 炸药试样可能未达到加速分解放气阶段^[15], 因此老化后的试样呈现放气量减少的现象。

表 3 药柱的安定性和力学性能测试结果

Table 3 Test results of the stability and mechanical performance of grain

aging time /d	V /mL · g ⁻¹	σ /MPa	δ /MPa
0	0.08	6.07±0.22	1.90±0.14
15	0.05	7.88±0.41	3.32±0.22
28	0.03	8.40±0.26	3.33±0.16
41	0.04	10.54±0.32	4.13±0.19

Note: V is the VST gas volume. σ is the compressive strength. δ is the tensile strength.

经统计分析, 贮存 5, 28, 41 d 后的 5 发药柱的抗压强度和抗拉强度各均值之间无显著性差异。从表 3 的数据可以发现, 在相同高温加速老化条件下, 抗压强度从老化前的 (6.07 ± 0.22) MPa 提升到 41 d 后的

(10.54 ± 0.32) MPa, 相比增加了 74%; 抗拉强度从老化前的 (1.90 ± 0.14) MPa 提升到 41 d 后的 (4.13 ± 0.19) MPa, 相比增加了 117%, 说明高温老化后 PBX 炸药的力学性能发生显著地增强, 且抗拉强度的增加速度大于抗压强度。高温贮存过程中影响炸药力学性能的因素^[16-17]主要是炸药结构的内部损伤和受热应力作用炸药组分的力学性能变化。BR 粘结剂在 RDX 基压装 PBX 炸药配方中只占 5%~10%, BR 和 RDX 颗粒的界面作用不强使造型粉在压装成型时会不可避免地产生初始损伤, 在贮存过程中可能因 BR 粘结剂的流动和铺展修复了一些成型时所造成的微缺陷, 从而使药柱的力学性能增加。其次, 老化后 PBX 炸药试样中的 BR 粘结剂受温度的影响发生氧化交联反应^[13, 18-19], 使得反应后形成的高聚物网络体系交联点增加, 提高了交联密度, 从而力学性能增加; 贮存时间越久, 反应后的体系交联程度越高, 样品的强度越大。BR 中顺式含量越高, 结晶速度越快, 即在拉伸过程中的取向诱导结晶能力越强。在高温加速老化过程中, BR 粘结剂交联形成的大分子链, 顺式含量越大, 取向诱导结晶能力越强^[20-21], 可以进一步提高药柱的抗拉强度。

PBX 炸药原样和老化后试样的机械感度结果如表 4。

表 4 药柱的机械感度测试结果

Table 4 Test results of the mechanical sensitivity of grain

aging time/d	impact sensitivity/%	friction sensitivity/%
0	8	18
15	4	14
28	6	12
41	4	8

根据表 4 的结果分析, 随着贮存时间的增加, PBX 炸药的机械感度呈现降低的趋势。这可能是因为炸药中 BR 粘结剂对炸药感度有直接影响^[22], 在老化过程中 BR 粘结剂中含有的碳碳双键发生氧化交联反应在 RDX 颗粒表面形成的弹性网络结构修复了一些成型时所造成的微缺陷。一方面, 当受到外界撞击、摩擦等机械刺激时, 网络结构先于 RDX 颗粒受力, 发生塑性变形吸收能量, 从而降低应力集中现象, 达到降感效果。另一方面, 网络结构阻碍 RDX 炸药颗粒间的相互接触, 减少颗粒间的摩擦以粘滞流动等, 起到一定的钝感作用。因此, 从安全性角度考虑, 该 PBX 炸药在老化前后, 危险性均较低, 具有良好的生产、运输、储存和使用安全性。

4 结 论

(1) 71 °C 老化试验表明, RDX 基 PBX 炸药药柱质量随时间延长逐渐减小; 体积逐渐膨胀后开始缩小。老化 41 d 后, 体积和质量的变化率都小于 1%, 未见裂纹等缺陷, 老化对药柱的物理性能没有造成明显影响。

(2) 老化试样的扫描电镜及 X 射线光电子能谱分析表明, 经高温贮存后, BR 粘结剂氧化交联形成网状大分子结构, 受热软化, 相互粘结, 并在 RDX 颗粒表面铺展, 充分包覆, 使 PBX 炸药的粘结和钝感效果增强。

(3) PBX 炸药老化 41 d 后, 抗压强度从 (6.07 ± 0.22) MPa 提升到 (10.54 ± 0.32) MPa, 相比增加了 74%; 抗拉强度从 (1.90 ± 0.14) MPa 提升到 (4.13 ± 0.19) MPa, 相比增加了 117%; 撞击感度从 8% 降至 4%, 摩擦感度从 18% 降至 8%; 老化前后试样的 VST 试验放气量均小于 $2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 安定性无明显变化。分析其原因是 BR 粘结剂发生氧化交联, 力学性能增强; 交联形成的网络结构充分包覆在 RDX 颗粒表面, 钝感效果增强。

参考文献:

- [1] 徐先勇, 李志华. 水雷炸药现状分析及发展方向的思考[J]. 舰船电子工程, 2015, 256(10): 14-16.
XU Xian-yong, LI Zhi-hua. Present and prospect of mine Charing [J]. *Ship Electronic Engineering*, 2015, 256(10): 14-16.
- [2] 王宝成, 牛国涛, 金大勇. 国内炸药老化及寿命评估的进展和评述[J]. 兵工自动化, 2015, 34(6): 44-47.
WANG Bao-cheng, NIU Guo-tao, JIN Da-yong. Review and development of internal explosive aging and life assessment [J]. *Ordnance Industry Automation*, 2015, 34(6): 44-47.
- [3] 杨雪海, 张启戎, 高晓敏. 国外 PBX 老化研究动态[J]. 兵器装备工程学报, 2008, 29(5): 99-102.
YANG Xue-hai, ZHANG Qi-rong, GAO Xiao-min. Foreign research trends of PBX aging [J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2008, 29(5): 99-102.
- [4] 王芳芳, 常海, 张林军, 等. 浇注 PBX 炸药老化过程中交联密度与力学性能的关系[J]. 火炸药学报, 2017, 40(2): 69-74.
WANG Fang-fang, CHAN Hai, ZHANG Lin-jun, et al. Relationship between crosslink density and mechanical properties in the aging process of casting polymer bonded explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(2): 69-74.
- [5] HAO Ying, LI Jing-ming. Dynamic mechanical properties of the plastic bonded explosive during aging process [C] // Theory and Practice of Energetic Material. Chengdu: Sichuan Publishing House of Science and Technology, 1999: 178-185.
- [6] 洪慧玲, 袁帅, 吕珂臻, 等. PBX-9501 粘结剂状态方程及其力学性能的 MD 模拟[J]. 材料导报, 2016, 30(2): 150-154.
HONG Hui-ling, YUAN Shuai, LÜ Ke-zhen, et al. Molecular dynamics simulation of isotherm and mechanical properties of PBX-9501 binder [J]. *Materials Review*, 2016, 30(2): 150-154.
- [7] 付小龙, 樊学忠, 张伟, 等. 端环氧聚丁二烯与固体填料之间界面性能的研究[J]. 中国胶粘剂, 2015(7): 22-25.
FU Xiao-long, FAN Xue-zhong, ZHANG Wei, et al. Study on surface-interface properties between epoxy-terminal polybutadiene and solid fillers [J]. *China Adhesives*, 2015(7): 22-25.
- [8] Roychowdhury T, Cushman C V, Major G, et al. The surface analytical chemistry (XPS) and polymer chemistry of the acrylates and methacrylates, an introduction [M]. *Characterization of Thin Films and Materials*, 2015-8.
- [9] 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): 533-537.
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): 533-537.
- [10] 吴会民, 卢芳云, 卢力, 等. 压缩加载下三种含能材料细观破坏特征观察[J]. 高压物理学报, 2005, 19(3): 213-218.
WU Hui-min, LU Fang-yun, LU Li, et al. Microstructure fractural characteristics of energetic materials under compressive loading [J]. *High Pressure Physics*. 2005, 19(3): 213-218.
- [11] 黄亚峰, 赵省向, 李文祥, 等. 老化对 HMX/RDX 基含铝炸药爆热及爆速性能的影响研究[J]. 火工品, 2013(2): 47-49.
HUANG Ya-feng, ZHAO Sheng-xiang, LI Wen-xiang, et al. Study on the aging effect on the explosion heat and detonation velocity of HMX/RDX based aluminized explosive [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2013(2): 47-49.
- [12] MIL-STD-1751 Safety and performance tests for qualification of explosive [S]. 1982.
- [13] 陆迎康, 赵光贤, 谢世杰, 等. 耐热性橡胶配合技巧(上) [J]. 橡塑技术与装备, 2005, 31(8): 13-18.
LU Ying-geng, ZHAO Guang-xian, XIE Shi-jie, et al. Heat resistant rubber compounding technology (Part One) [J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2005, 31(8): 13-18.
- [14] 徐庆兰. 高聚物粘结炸药包覆过程及粘结机理的初步探讨 [J]. 含能材料, 1993, 1(2): 1-5.
XU Qing-lan. Adhesion and its mechanism of polymer bonded explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(2): 1-5.
- [15] 赵方超, 黄文明, 李泽华, 等. 某固体云爆剂老化前后的安全性研究 [J]. 装备环境工程, 2014, 11(4): 112-115.
ZHAO Fang-chao, HUANG Wen-ming, LI Ze-hua, et al. Security study of a SE-FAE before and after aging [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2014, 11(4): 112-115.
- [16] 王彩玲, 赵省向, 方伟, 等. 热冲击对压装含铝炸药性能的影响 [J]. 含能材料, 2016, 24(3): 244-248.
WANG Cai-ling, ZHAO Sheng-xiang, FANG Wei, et al. Effects of thermal shock on the performance of a pressed aluminized explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 244-248.
- [17] 涂小珍, 张波, 韦兴文, 等. TATB 基高聚物粘结炸药高温力学性能 [J]. 含能材料, 2013, 21(3): 306-309.
TU Xiao-zhen, ZHANG Bo, WEI Xing-wen, et al. Mechanical properties of TATB based PBX at high temperature [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 306-309.
- [18] 李昂. 橡胶的老化现象及其老化机理 [J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(5): 56-67.
LI Ang. Aging and the aging mechanism of the rubber [J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2009, 30(5): 56-67.
- [19] 黄奕刚, 王晓川, 郑敏侠, 等. TATB 基高聚物粘结炸药低温老化

- 后的结构和热性能研究[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.
- [20] Su T K, Mark J E. Effect of strain-induced crystallization on the elastomeric properties of cis-1, 4-polybutadiene networks [J]. *Macromolecules*, 1977, 10(1): 285-296.
- [21] 陈韩根, 王香梅, 张晓丽, 等. HTPB-异氰酸酯固化体系力学性能的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(5): 34-37.
- CHEN Han-gen, WANG Xiang-mei, ZHANG Xiao-li, et al. Research progress in mechanical properties of HTPB-isocyanate curing system [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(5): 34-37.
- [22] 尹俊婷, 罗颖格, 陈智群, 等. 一种弹药 PBX 装药的贮存老化机理及安全性[J]. 含能材料, 2015, 23(11): 1051-1054.
- YIN Jun-ting, LUO Ying-ge, CHEN Zhi-qun, et al. Storage aging mechanism and safety of certain ammunition PBX charge [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(11): 1051-1054.

Effect of Accelerated Aging on the Performances of RDX-based Pressed PBX

LI Kai-li, XU Tong, LI Xi, HAN Zhi-wei, WANG Bo-liang

(School of Chemical Engineering Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To study the effect of polybutadiene rubber (BR) binder on the performances of RDX-based pressed polymer bonded explosive (PBX), the mass, volume, the vacuum stability, mechanical performances and mechanical sensitivities of grain before and after aging were measured by high temperature accelerated aging test at 71 °C. The change situation of microstructure, elemental content and chemical environment of the explosive was observed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results show that after high temperature storage, change rate of volume and mass of grain is less than 1%, and no obvious defects such as crack are observed. The compressive strength increases by 74% and tensile strength increases by 117%. The impact sensitivity decreases from 8% to 4%, and the friction sensitivity decreases from 18% to 8%. The stability of the explosive does not change significantly in the high temperature aging process. The analysis thinks that in the accelerated aging process, due to the instability of carbon-carbon double bond, BR binder in the grain occurs oxidative crosslink, making the crosslinking degree increase, and the softening, spreading and uniform distribution caused by heating make the effect of coating and binding enhance, thereby, the mechanical performance of the explosive is improved and the mechanical sensitivity is reduced.

Key words: RDX-based pressed polymer bonded explosive (PBX); polybutadiene rubber(BR)binder; accelerated aging; oxidative crosslink

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.007