

文章编号:1006-9941(2023)10-0979-07

基于端羟基含氟黏合剂的含铝浇注PBX炸药性能

刘慧慧^{1,2}, 郑申声¹, 罗 观¹, 李尚斌¹, 邓 超², 黄玉东², 白永平²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 为提高炸药密度及爆轰能量,将端羟基含氟黏合剂(密度 $1.40\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)应用于浇注PBX(polymer bonded explosive)炸药配方中。研究了甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、六亚甲基二异氰酸酯三聚体(3HDI)四种异氰酸酯固化剂对端羟基含氟黏合剂体系粘度、固化过程的影响,同时考察了固化剂对固化成型和力学性能的影响。结果表明,固化剂可显著降低黏合剂体系粘度。在 $25\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 考察温度范围内,温度越高,黏合剂体系粘度越低。 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上端羟基含氟黏合剂体系粘度变化平缓且各体系相差较小。三官能度异氰酸酯作为固化剂,粘度、开放期及凝胶时间更适用于浇注PBX炸药制备工艺。基于88%固含量的含铝浇注炸药配方和捏合-真空吸注-固化制备工艺,以HTPB作为对比,研究端羟基含氟黏合剂对炸药制备工艺及性能的影响。端羟基含氟黏合剂基PBX炸药浇注流变性能和固化成型质量均较好,密度和爆热分别为 $1.96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $7790\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,较HTPB基PBX炸药分别提升6.52%和6.55%。

关键词: 端羟基含氟黏合剂;含铝浇注PBX炸药;固化;粘度;爆热

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022282

0 引言

浇注PBX(polymer bonded explosive)炸药具有能量高、低易损性、优异的力学性能、工艺简单等特点,已被广泛应用于常规战斗部装药^[1-2]。战斗部结构一定的情况下,炸药密度决定了装药量,而炸药爆热可一定程度上表征炸药能量水平,两者均显著影响战斗部毁伤能力^[3]。炸药组分中黏合剂的质量比约5%~20%,其组成及结构会进一步影响炸药各项性能。含能及活性黏合剂的引入可有效提升炸药爆轰能量水平,其中含氟类材料,密度高、力学性能、热稳定性、化学稳定性等均比较优异,另外氟原子是一种氧化剂,有助于改善炸药体系的氧平衡,赋予体系更高的能量^[4-5]。尤其是利用氟元素与含铝炸药中铝粉的协同作用,提高铝粉

燃烧效率,近年来受到广泛关注和研究^[6]。Yarrington等^[7]将聚四氟乙烯(PTFE)加入铝粉中,改性铝粉获得了更高的燃烧速率。Kettwich等^[8]用全氟聚醚(PFPE)包覆纳米铝颗粒,制备环氧基高能复合材料,研究发现包覆了PFPE的纳米铝粉在放热量、放热速率上都高于未包覆的铝粉。Ke等^[9]采用1H,1H,2H,2H-全氟聚氧三乙氧基硅烷(FAS-17)改性纳米铝粉,FAS-17与 Al_2O_3 之间的表面反应产生剧烈的氧化过程,改善了纳米铝粉的点火和燃烧性能,提升了放热速率,放热量较未处理纳米铝粉提升15.7%。汪慧思等^[10]为提高铝粉的燃烧效率,以硅烷改性氟橡胶(FKM-GW)为包覆剂,制备了铝/改性氟橡胶复合燃料(FKM-GW@Al),含氟(质量分数)2.58%的FKM-GW@Al可使推进剂的爆热由 $6348.8\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高至 $6831.6\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此,含氟材料引入含铝浇注PBX炸药中有望改善铝粉燃烧效率,从而提升炸药释能。

为了同时满足炸药能量需求及浇注PBX炸药制备工艺需求,创新性地端羟基含氟黏合剂(HTFB)引入PBX炸药中,其作为液相黏合剂组分,与异氰酸酯类固化剂交联固化,形成PBX炸药网络骨架。本研究考察了固化剂对HTFB黏合剂体系粘度、开放期、凝胶时

收稿日期:2022-11-22;修回日期:2023-01-01

网络出版日期:2023-04-20

作者简介:刘慧慧(1990-),女,工程师,主要从事高聚物粘结炸药研究。e-mail:huihui9088@caep.cn

通信联系人:李尚斌(1972-),男,研究员,主要从事含能材料研究。e-mail:caepisb@163.com

白永平(1968-),男,教授,主要从事功能高分子材料研究。

e-mail:baifengbai@hit.edu.cn

引用本文:刘慧慧,郑申声,罗观,等.基于端羟基含氟黏合剂的含铝浇注PBX炸药性能[J].含能材料,2023,31(10):979-985.

LIU Hui-hui, ZHENG Shen-sheng, LUO Guan, et al. Performances of Aluminized Casting PBX Explosive Based on Hydroxyl-terminated Fluorine-containing Binder [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(10):979-985.

间、固化成型以及力学性能的影响规律,以惰性黏合剂 HTPB 为对比,制备 HTPB 基和 HTFB 基 2 种含铝浇注 PBX 炸药,并表征物料流变性能、炸药成型密度和爆轰性能,为端羟基含氟黏合剂在浇注 PBX 中应用提供支撑。

1 实验部分

1.1 试剂

试剂:端羟基含氟黏合剂(HTFB),分子量 $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,羟值 $2.43 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,密度 $1.40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,自制;端羟基聚丁二烯(HTPB),羟值 $0.76 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,密度 $0.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,黎明化工研究院;甲苯二异氰酸酯(TDI),分析纯,麦克林;六亚甲基二异氰酸酯(HDI),分析纯,阿拉丁;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),分析纯,麦克林;六亚甲基二异氰酸酯三聚体(3HDI),粘度为 $2.64 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$),万华化学集团股份有限公司;二月桂酸二丁基锡,麦克林;HMX,甘肃银光化学工业集团有限公司,符合 GJB2335-1995;Al 粉, $5 \mu\text{m}$ 、 $50 \mu\text{m}$,鞍钢实业微细铝粉有限公司。

1.2 样品制备

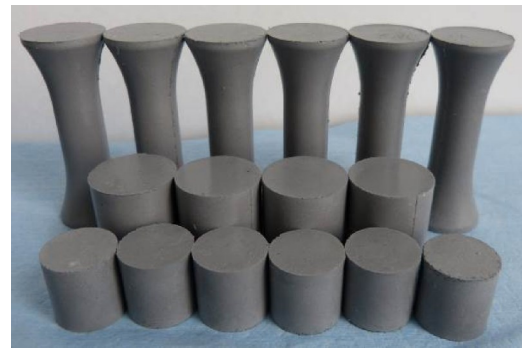
HTFB 黏合剂胶片样品制备:称取一定量的 HTFB、固化剂、催化剂于烧杯中搅拌均匀,在真空条件下脱去气泡后倒入模具中,之后于 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中固化成型。

浇注 PBX 炸药样品制备:保持配方固相含量为 88%,黏合剂体系为 12%,其中 HMX 含量为 53%,铝粉含量为 35%。按一定质量比称取 53% HMX、35% 铝粉、12% HTPB 体系或 12% HTFB 体系于捏合机中混合均匀后,采用真空吸注方式将物料浇注至模具中,之后于 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中固化成型,开模后药柱外观如图 1 所示。根据黏合剂体系将配方分别命名为 PBX-HTPB 和 PBX-HTFB。2 种黏合剂体系基炸药经过浇注-固化成型后,表面光滑无缺陷,样品成型质量好。

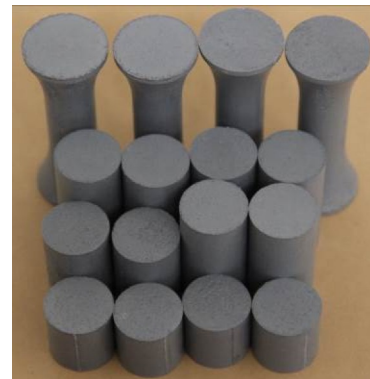
1.3 性能测试

流变性能测试:采用安东帕公司 MCR102 型流变仪表征黏合剂体系和 PBX 炸药的流变性能。采用动态温度扫描测试端羟基含氟黏合剂体系粘度随温度的变化,从 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 匀速升温至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用时间扫描法对端羟基含氟黏合剂体系的动态流变性能进行测试,温度设置为 $65 \text{ }^\circ\text{C}$,表征体系复合粘度、储能模量、损耗模量随时间的变化曲线。剪切速率为 $0.01\sim 1000 \text{ s}^{-1}$, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下对 PBX 炸药进行流变性能测试,获得粘度、剪切应力随剪切速率的变化曲线。

力学性能测试:HTFB 黏合剂胶片样品通过浇铸模



a. PBX-HTPB



b. PBX-HTFB

图 1 PBX-HTPB、PBX-HTFB 药柱实拍

Fig.1 Photographs of PBX-HTPB, PBX-HTFB

具制成哑铃型试样条,采用 MTS SANS 公司的 CMT4202 型电子万能试验机,按照 GB/T130221991 方法测量。测试温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,拉伸速率 $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

密度测试:采用梅特勒托利多 XS204 密度仪对 PBX 样品进行密度测试,测试 3 组取平均值为样品密度。

2 结果与讨论

2.1 固化剂对端羟基含氟黏合剂体系性能影响

2.1.1 固化剂对粘度的影响

端羟基含氟黏合剂活性基团为羟基,可采用异氰酸酯进行交联固化^[11]。考虑浇注 PBX 成型的特殊工艺,需要固化剂在一定温度下具有较长开放期,后期平稳固化。采用几类典型的异氰酸酯固化剂,固化系数均为 1.2,考察其对端羟基含氟黏合剂粘度的影响。图 2 为端羟基含氟黏合剂及其固化体系的粘度随测试温度变化曲线。由图 2a 可以看出,固化剂的加入可显著降低黏合剂体系粘度,尤其是自身粘度低的二官能度异氰酸酯 TDI、IPDI 和 HDI,粘度顺序为:HTFB > HTFB/3HDI > HTFB/TDI > HTFB/IPDI > HTFB/HDI,

粘度低的黏合剂体系更有利于后续在浇注 PBX 炸药中应用。三官能度异氰酸酯 3HDI 因其自身粘度较大,导致该固化体系粘度偏大,但是 3HDI 与黏合剂的端羟基进行交联固化,可形成三维立体网络结构,有利于提升材料力学性能^[12]。另外,随着温度的增加,粘度曲线均呈降低趋势,温度在 60 °C 以上,粘度曲线趋于平稳,并且各体系粘度差距较小。因此在后续浇注 PBX 制备过程中,物料混合以及浇注过程工艺温度应

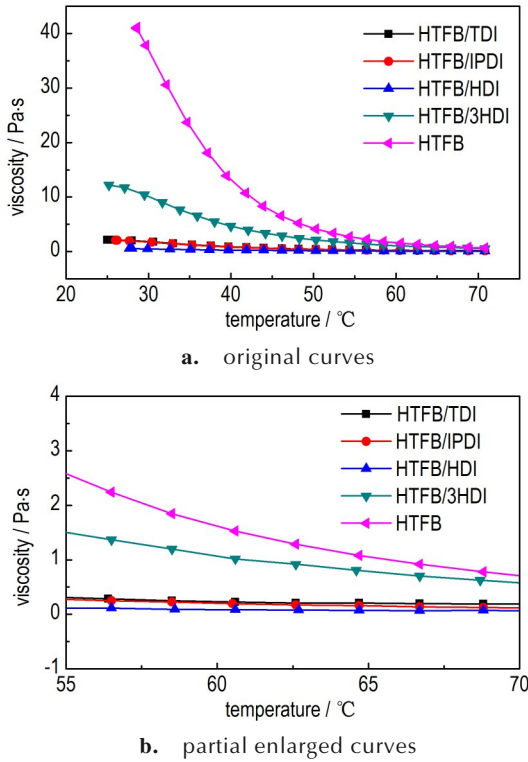


图 2 HTFB 及其固化体系粘度曲线
Fig.2 Viscosity curves of HTFB and its curing system

设置在 60 °C 以上,以保证物料在较低粘度下混合均匀以及浇注工艺过程的顺利进行。

2.1.2 固化剂对固化反应过程的影响

二官能度异氰酸酯、三官能度异氰酸酯分别与 HTFB 的固化交联过程示意图见图 3。图 3 表明,异氰酸酯与黏合剂活性基团羟基发生交联反应生成氨基甲酸酯。二官能度异氰酸酯 TDI、IPDI、HDI 与 HTFB 发生固化反应扩链生成线性高分子,而三官能度异氰酸酯 3HDI 与 HTFB 发生固化反应可形成三维立体网络结构。

为研究不同固化剂对 HTFB 黏合剂体系粘度、开放期、凝胶时间等参数的影响规律,固定固化系数(1.2)及催化剂用量(百万分之六),测试不同黏合剂体系流变参数随时间的变化曲线。为了匹配浇注 PBX 炸药制备工艺温度,测试温度选择 65 °C,测试 50 h,测试结果如图 4 所示。从图 4a 粘度与时间曲线可以看出,各黏合剂体系粘度曲线在前期有个平台期,之后呈增加趋势。本研究描述开放期即从测试开始至曲线平台期结束、粘度开始增长时对应的时间跨度。不同固化剂对 HTFB 黏合剂体系开放期影响较大,开放期由大到小依次是 HTFB/HDI(11 h) > HTFB/3HDI(9.5 h) > HTFB/IPDI(4 h) > HTFB/TDI(1 h)。TDI 作为固化剂时体系的开放期最短,仅有 1 h,无法满足浇注工艺时间需求。并且分析固化速度即粘度增长趋势,TDI 固化速率最快。这是因为 TDI 为含苯环的芳香族异氰酸酯,苯环为给电子基团,可增加反应活性。与 TDI 相比,IPDI、3HDI、HDI 为脂肪族异氰酸酯,反应活性较低。因此 HTFB/TDI 固化体系反应活性最高,粘度增长最快,开放期最短。由于 IPDI 中含有 2 种结构异氰

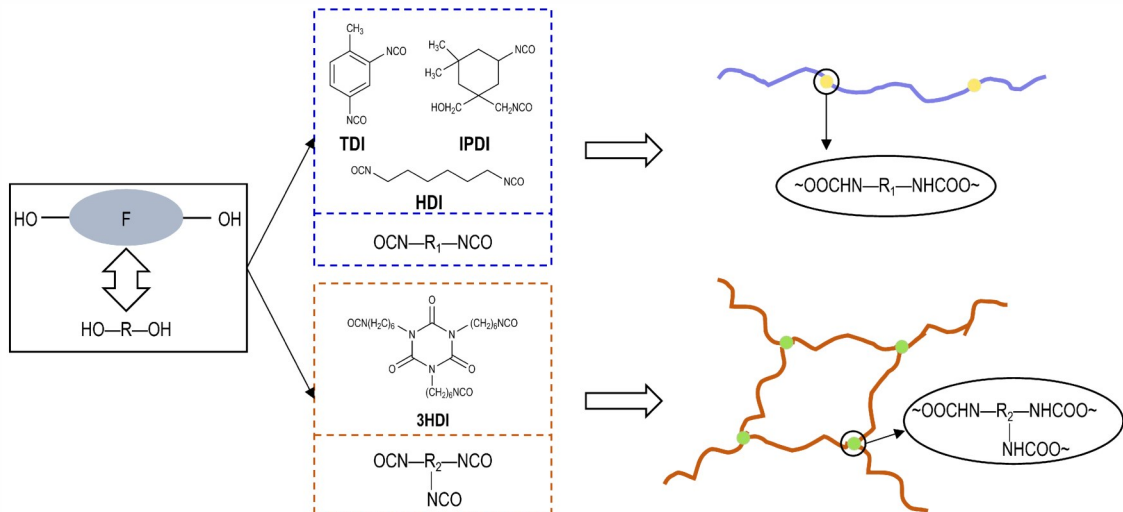


图 3 HTFB 与固化剂固化反应示意图^[11]
Fig.3 The curing reaction of HTFB and curing agent^[11]

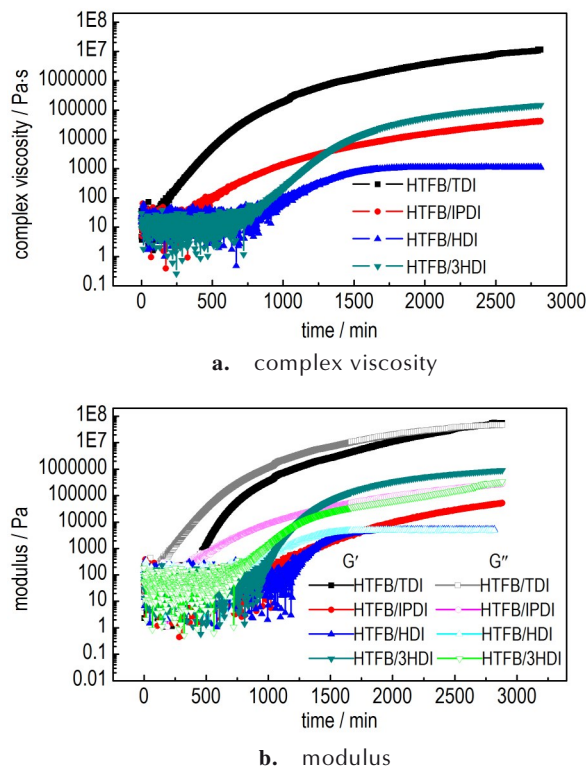


图4 不同黏合剂体系粘度及模量曲线

Fig.4 Viscosity and modulus curves of different adhesive system





酸根, 反应活性差距较大, 因此 HTFB/IPDI 固化体系粘度开始增长快, 后期增长慢。分析图 4b 可获得各黏合剂体系凝胶时间, 凝胶时间为储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 的交叉点对应的时间, 此时是体系由类液体行为向类固体行为的转折点^[13]。达到凝胶时间的速度由快到慢依次是 HTFB/3HDI > HTFB/HDI > HTFB/TDI > HTFB/IPDI。3HDI 为三官能度异氰酸酯, 其凝胶速度最快。由于 IPDI 结构中的异氰酸根基团附近空间位阻大、反应活性低, 在测试时间内 G' 和 G'' 曲线没有交点, 没有完全凝胶, 固化周期长。从图 4b 中 HDI 固化曲线看出, 该体系达到凝胶时间后, 体系模量立即达到平衡稳定状态。综合以上分析, 3HDI 作为固化剂, 不仅具有合适的开放期, 而且在较短时间内达到凝胶状态, 固化周期短, 3HDI 固化曲线比较适用于浇注 PBX 炸药制备工艺。

2.1.3 固化剂对固化成型及力学性能的影响

由于固化剂结构的不同导致其与黏合剂羟基交联固化后形成的聚氨酯性能差异较大, 因此考察不同固化剂对端羟基含氟黏合剂固化成型性能以及力学性能的影响, 结果及状态见表 1。由表 1 可见, TDI 和 IPDI 作为固化剂, 黏合剂体系可固化成型, 但固化物易脆裂, 无法进一步进行力学性能测试。这是因为 HTFB

表 1 固化剂对黏合剂体系固化成型及力学性能的影响

Table 1 Effect of curing agent on curing and mechanical properties of binder system

binder system	curing properties	tensile strength / MPa	tensile strain / %
HTFB/TDI		brittle fracture	
HTFB/IPDI		brittle fracture	
HTFB/HDI		sticky surface, not cured	
HTFB/3HDI		40.5	23.0

侧链含苯环结构使得其结构刚性较大, 分子链旋转受到限制, 固化后材料易呈现脆性。尤其与含苯环的 TDI 及含六元环的 IPDI 交联固化, 更是加剧了这种现象。HDI 作为固化剂, 固化 7 d 后, 黏合剂体系固化不完全, 胶片较软, 不满足实际生产性能需求。当 3HDI 作为固化剂时, 黏合剂体系固化物成型性能好, 为浅黄色, 无气泡等缺陷。HTFB/3HDI 固化物结构中形成了三维立体网络结构, 交联密度提高, 力学性能优异, 胶片拉伸强度为 40.5 MPa, 断裂延伸率为 23.0%。因此综合以上分析, 三官能度 3HDI 最适用于端羟基含氟黏合剂的固化交联。

2.2 端羟基含氟黏合剂体系在浇注 PBX 炸药中的应用

2.2.1 端羟基含氟黏合剂体系与炸药组分相容性

在炸药配方设计时, 炸药成分间化学相容性影响炸药的安全性和可靠性, 首先必须研究组分间的内相容性^[14]。采用真空安定性测试方法及判断标准评价端羟基含氟黏合剂体系与炸药组分的相容性^[15]。根据 GJB772A-1997 方法 501.2 规定, 两组分的反应净增放量 $R = V_C - (V_A + V_B)$ 。其中, V_C 为试样 A 与试样 B 混合样的放气量, mL; V_A 和 V_B 分别为试样 A 和试样 B 单独放气量, mL。相容性判断标准为: 反应净增放量 (R) < 3.0 mL, 相容; $R = 3.0 \sim 5.0$ mL, 中等反应; $R > 5.0$ mL, 不相容。

考虑端羟基含氟黏合剂体系粘度、固化过程、固化成型性能以及力学性能, 采用 3HDI 为固化剂进行浇

注 PBX 炸药配方设计,首先测试端羟基含氟黏合剂体系与炸药组分相容性结果见表 2 所示。单组份 HTFB 黏合剂体系、HMX、铝粉自身放气量均比较小,热稳定性好。HTFB 黏合剂体系分别与 HMX、Al 混合后净增放气量为 0.02 mL、0.04 mL,远远小于 3.0 mL,说明 HTFB 黏合剂体系与 HMX、Al 相容性好。

表 2 黏合剂体系与炸药组分相容性测试结果

Table 2 Compatibility test results of binder system with explosive components

component	V / mL	R / mL	result
HTFB system	0.60 ¹⁾	-	-
HMX	0.16 ¹⁾	-	-
Al	0.11 ¹⁾	-	-
HTFB system/HMX	0.78 ²⁾	0.02	compatible
HTFB system/Al	0.75 ²⁾	0.04	compatible

Note: 1) results of one component sample with 2.5 g, 2) V and R represent the release gas and the net increase release gas.

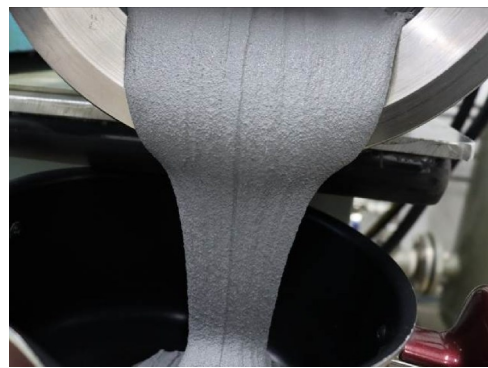
2.2.2 端羟基含氟黏合剂体系基 PBX 炸药浇注工艺流变性能

端羟基含氟黏合剂密度为 $1.40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比 HTPB ($0.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)高 50.5%,导致相同固相含量情况下,PBX-HTFB 液相体积分数(18.24%)较 PBX-HTPB (23.67%)大大减小,这无疑增加了浇注 PBX 炸药配方设计和浇注成型工艺的难度。通过配方设计及工艺调控,物料混合均匀后料浆状态如图 5 所示。从图 5 可以看出,在固相含量均保持质量分数 88% 时,2 种黏合剂体系基炸药料浆流变性能均比较好,满足浇注工艺需求。

为进一步定量描述物料流变性能,采用粘度表征物料状态,测试流变曲线如图 6 所示。PBX-HTFB 和 PBX-HTPB 物料粘度随剪切速率的变化趋势一致,均随着剪切速率的增加,粘度首先显著下降,随后趋近于水平,说明这 2 种物料在该剪切速率范围内为假塑性流体,且为剪切变稀流体^[16-19]。物料的剪切变稀现象有利于浇注工艺过程的实施^[20],这是因为浇注过程中真空吸注相当于给物料一定的剪切作用,使得物料粘度降低,物料顺利流动进行模具。分析剪切应力随剪切速率的变化曲线,首先随着剪切速率的增加,剪切应力呈增加趋势,当剪切速率超过某临界值时,剪切应力呈现急剧降低现象。此时连续的液相流与固相颗粒流不再同步,发生流动畸变,在粘度随剪切速率变化曲线中同样观察到急剧下降现象^[17, 21]。在低剪切速率下 ($0.01\sim 1 \text{ s}^{-1}$),PBX-HTFB 粘度远远大于 PBX-HTPB,主要原因是端羟基含氟黏合剂密度大导致液相体积分数



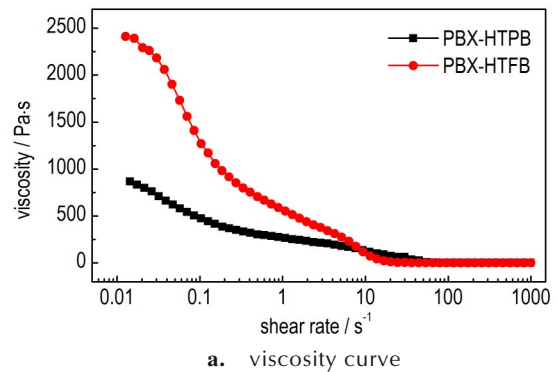
a. PBX-HTPB



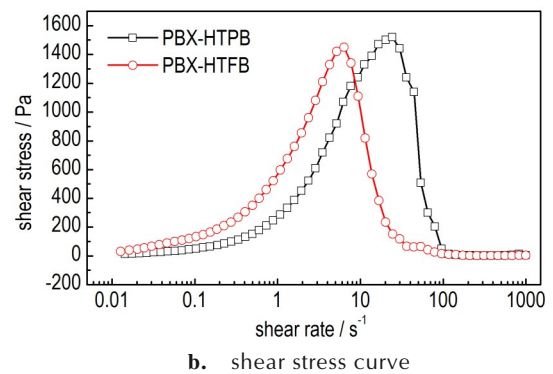
b. PBX-HTFB

图 5 PBX-HTPB 与 PBX-HTFB 物料状态

Fig.5 Material status of PBX-HTPB, PBX-HTFB



a. viscosity curve



b. shear stress curve

图 6 PBX-HTPB、PBX-HTFB 流变曲线

Fig.6 Rheological curves of PBX-HTPB, PBX-HTFB

小,固相体积分数增加,从而配方粘度增大。在高剪切速率下($10\sim 1000\text{ s}^{-1}$),两个配方粘度相当。因此,以端羟基含氟黏合剂为基的PBX配方同样适用于浇注成型工艺,经固化后样品成型性能好。

相较而言,HTPB基炸药流动性更好。

2.2.3 端羟基含氟黏合剂体系基PBX炸药性能

参照GJB772A-1997方法701.1爆热测试方法准备爆热测试样品^[22],样品尺寸 $\Phi 25\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 。对PBX-HTPB和PBX-HTFB 2种配方样品进行爆热测试,结果见表3。端羟基含氟黏合剂基PBX炸药(PBX-HTFB)的爆热达 $7790\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,较惰性黏合剂端羟基聚丁二烯基炸药提升6.55%,炸药爆轰能量水平提升。普遍认为混合炸药配方中的铝粉在爆轰过程中释能效率不高,而含氟材料可与Al及其外部氧化层 Al_2O_3 反应生成 AlF_3 ,并放出大量热量。 AlF_3 升华后破坏熔融铝团聚,有效缩小熔融铝粒径,反应面积增大,可提高热释放速率以及铝粉燃烧效率,从而大大增强铝粉的反应能力,提高炸药爆轰能量^[10]。端羟基含氟黏合剂HTFB结构中含氟量为38%(质量分数),其可与配方中的铝粉发生协同作用,提升炸药爆轰能量。另外分析炸药成型密度,PBX-HTFB密度为 $1.96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,较PBX-HTPB($1.84\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)有显著提升。在实际战斗部装药中,战斗部装药体积固定的情况下,PBX-HTFB较PBX-HTPB炸药装药质量提升6.52%,可提升战斗部爆轰威力。因此,端羟基含氟黏合剂作为浇注PBX炸药黏合剂,可同时提高炸药密度和爆热,有望推广应用用于浇注PBX炸药,促使浇注PBX炸药升级换代。

表3 炸药密度和爆轰性能

Table 3 Detonation properties and density of explosives

sample name	density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	detonation heat / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PBX-HTPB	1.84	7311
PBX-HTFB	1.96	7790

3 结论

(1)考察的异氰酸酯固化剂(TDI、IPDI、HDI、3HDI)对HTFB新型黏合剂体系粘度、固化过程、固化成型及力学性能具有显著影响。其中三官能度异氰酸酯作为固化剂更能满足浇注PBX炸药制备工艺及性能需求。

(2)HTFB基浇注PBX炸药制备工艺温度需设置在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,以保证物料在较低粘度下混合均匀且顺

利浇注。

(3)HTFB/3HDI粘结体系与炸药组分HMX、Al相容性好。

(4)保持固相含量相同的情况下,与HTPB基PBX炸药对比,端羟基含氟黏合剂基PBX炸药在具备较好浇注流变性能、固化成型质量的同时,密度和爆热均有大幅度提升。因此,端羟基含氟黏合剂在浇注PBX炸药中具有非常好的应用前景。

参考文献:

- [1] 罗观,黄辉,张明,等.可浇注固化PBX类含铝炸药低易损性研究[J].含能材料,2004,12(1):20-22.
LUO Guan, HUANG Hui, ZHANG Ming, et al. Study on low vulnerability of cast-cured PBX aluminized explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 20-22.
- [2] 罗观,殷明,郑保辉,等.高格尼能钝感浇注PBX设计及性能[J].含能材料,2014,22(4):487-492.
LUO Guan, YIN Ming, ZHENG Bao-hui, et al. Design and performance of an insensitive cast PBX with high gurney energy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 487-492.
- [3] 曹仕瑾,李忠友,熊伟强,等.低易损浇注HMX-Al基PBX炸药设计与性能[J].含能材料,2021,29(7):650-657.
CAO Shi-jin, LI Zhong-you, XIONG Wei-qiang, et al. Design and performance of a low vulnerability PBX with HMX and Al [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(7): 650-657.
- [4] 陈俊杰.端羟基多氟聚醚的合成与固化行为研究[D].绵阳:西南科技大学,2020.
CHEN Jun-jie. Study on synthesis and curing behavior of hydroxy-terminated polyfluoropolyether [D]. Mianyang, Southwest University of Science and Technology, 2020.
- [5] 王鹏,李忠友,李彦荣,等.一种高爆热含铝炸药及其制备方法:CN201811597646.7[P],2019.
WANG Peng, LI Zhong-you, LI Yan-rong, et al. High-explosion-heat aluminium-containing explosive and preparation method thereof: CN201811597646.7[P], 2019.
- [6] 王靖岩,王义智,韩志伟.铝-氟聚物反应性物质制备及研究进展[J].含能材料,2021,29(1):78-86.
WANG Jing-yan, WANG Yi-zhi, HAN Zhi-wei. Preparation and research progress of aluminum-fluoropolymer reactive materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1): 78-86.
- [7] YARRINGTON C D, GROVEN L J, REEVES R V, et al. The effect of doping on the combustion and reaction kinetics of silicon reactives [J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(9): 1835-1841.
- [8] KETTICH S C, KAPPAGANTULA K, KUSEL B S, et al. Thermal investigations of nanoaluminum/perfluoropolyether core-shell impregnated composites for structural energetics [J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 591: 45-50.
- [9] KE X, GUO S, GOU B, et al. Superhydrophobic fluorine-containing protective coating to endow Al nanoparticles with long-term storage stability and self-activation reaction capability [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(19): 1901025(1-11).
- [10] 汪慧慧,陶博文,张小平,等.铝/改性氟橡胶复合燃料的制备及

- 应用[J]. 含能材料, 2021, 29(11): 1068-1075.
WANG Hui-si, TAO Bo-wen, ZHANG Xiao-ping, et al. Preparation and application of Al/modified-fluororubber composite fuel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11): 1068-1075.
- [11] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体[M]. 山西: 化学工业出版社, 2012: 63-81.
Shanxi Provincial Institute of Chemical Industry. Polyurethane elastomer[M]. Shanxi: Chemical Industry Press, 2012: 63-81.
- [12] 王晓川, 卢先明, 莫洪昌, 等. 三官能度NIMMO-THF共聚酯含能粘合剂的合成与固化[J]. 含能材料, 2019, 27(7): 603-608.
WANG Xiao-chuan, LU Xian-ming, MO Hong-chang, et al. Synthesis and curing of tri-functionality NIMMO-THF copoly-ether energetic binder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(7): 603-608.
- [13] 莫高明, 王艳菲, 张若愚, 等. 流变和光学法研究PAN/DMSO/H₂O体系的凝胶化和相分离行为[J]. 高分子通报, 2016, (9): 162-170.
MO Gao-ming, WANG Yan-fei, ZHANG Ruo-yu, et al. Rheological and optical investigation of the gelation and phase separation behavior for PAN/DMSO/H₂O system[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, (9): 162-170.
- [14] 金韶华, 松全才. 炸药理论[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2010: 125-131.
JIN Shao-hua, SONG Quan-cai. Explosive theory[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2010: 125-131.
- [15] GJB 772A-97: 炸药试验方法 方法501.2真空安定性试验 压力传感器法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部出版, 1997.
GJB 772A-97: Explosive test method, method 501.2 vacuum stability test, pressure sensor method[S]. Beijing: Publication and Distribution Department of Military Bidding, Commission of Science, Technology and Industry for National Defense, 1997.
- [16] TEIPEL U, 欧育湘(译). 含能材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 372-439.
TEIPEL U, OU Y X (translate). Energetic materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009: 372-439.
- [17] 唐汉祥. 推进剂料浆流变特性研究[J]. 固体火箭技术, 1994, (3): 28-34.
TANG Han-xiang. A study on rheological properties of composite propellant slurry[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1994, (3): 28-34.
- [18] LI H X, WANG J Y, AN C W. Study on the rheological properties of CL-20/HTPB casting explosives [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11(2): 237-255.
- [19] 刘慧慧, 郑申声, 关立峰, 等. HMX级配醇醛高聚物粘结炸药流变性能的影响[J]. 含能材料, 2016, 24(10): 978-984.
LIU Hui-hui, ZHENG Shen-sheng, GUAN Li-feng, et al. Effects of HMX gradation on the rheological properties of the al-dol based polymer bonded explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(10): 978-984.
- [20] 欧亚鹏, 闫石, 焦清介, 等. 浇注高聚物粘结炸药的粘结剂体系设计及其应用研究[J]. 兵工学报, 2018, 39(1): 63-70.
OU Ya-peng, YAN Shi, JIAO Qing-jie, et al. Design and application of binder system for castable polymer bonded explosive[J]. *Acta Armamentarii*, 2018, 39(1): 63-70.
- [21] 史钰, 任全彬, 黄谱, 等. 一种改性HTPB固体推进剂的流变特性及其3D打印成型[J]. 含能材料, 2022, 30(8): 826-832.
SHI Yu, REN Quan-bin, HUANG Pu, et al. Rheological properties and 3D printing of a modified-HTPB solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(8): 826-832.
- [22] GJB 772A-97: 炸药试验方法 方法701.1爆热 恒温法和绝热法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部出版, 1997.
GJB 772A-97: Explosive test methods, method 701.1 explosive, thermostatic method and adiabatic method[S]. Beijing: Publication and Distribution Department of Military Bidding, Commission of Science, Technology and Industry for National Defense, 1997.

Performances of Aluminized Casting PBX Explosive Based on Hydroxyl-terminated Fluorine-containing Binder

LIU Hui-hui^{1,2}, ZHENG Shen-sheng¹, LUO Guan¹, LI Shang-bin¹, DENG Chao², HUANG Yu-dong², BAI Yong-ping²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 15001, China)

Abstract: In order to increase the density and detonation energy of the explosive, hydroxyl-terminated fluorine-containing binder (HTFB, 1.40 g·cm⁻³) was applied to the formulation of casting PBX explosive (polymer bonded explosive). The effects of toluene diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate (IPDI), hexamethylene diisocyanate (HDI) and hexamethylene diisocyanate trimer (3HDI) on the viscosity and curing process of the binder system were studied, and the effects of curing agents on curing and mechanical properties were also investigated. Results show that the curing agent can significantly reduce the viscosity of the binder system. In the temperature range of 25-70 °C, the higher the temperature, the lower the viscosity of the binder system was. Above 60 °C, the viscosity of HTFB binder system changed gently and the difference of each system was small. As curing agent, the viscosity, opening time and gel time of trifunctional isocyanate are more suitable for the preparation process of casting PBX explosive. Based on the formulation of aluminum-containing casting explosive with 88% solid content and the preparation process of pinch-vacuum injection-curing, the influence of HTFB binder on the preparation process and properties of explosive was studied in comparison with HTPB. The HTFB based PBX explosive show decent casting rheological properties and curing quality, and the density and detonation heat are 1.96 g·cm⁻³ and 7790 J·g⁻¹, which are 6.52% and 6.55% higher than that of HTPB based PBX explosive, respectively.

Key words: hydroxyl-terminated fluorine-containing binder; aluminized casting PBX explosive; curing; viscosity; detonation heat

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022282

(责编: 姜梅)