

文章编号: 1006-9941(2008)05-0498-04

高聚物理论估算溶塑火药拉伸强度的应用研究

堵平, 何卫东, 王泽山

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 应用高聚物理论, 从化学键、分子间力的角度对溶塑类火药的拉伸强度理论估算方法进行了探索研究。以单基药、双基药、太根药为对象, 深入研究含有增塑剂火药的拉伸强度的理论计算方法。同时用材料试验机对火药的拉伸强度进行了测试, 并与理论值作对比。结果表明, 单基药、双基药、太根药的理论拉伸强度分别为 $3.8 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $11.2 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $10.1 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 实测值为 $3.1 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $10.6 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $8.9 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。分析认为, 火药的拉伸强度主要由分子间的范德华力提供, 运用高聚物理论可以对溶塑火药的拉伸强度进行理论估算。

关键词: 材料学; 高聚物; 火药; 理论计算; 拉伸强度; 估算

中图分类号: TJ55; TQ562

文献标识码: A

1 引言

火药的力学强度是其能否实际应用的关键指标之一。由于火药在发射过程需承受高温、高压、高过载冲击等作用, 若强度不够, 则会出现断裂、破碎等现象, 导致燃面剧增, 使得燃气释放过程失控, 膛压异常升高, 严重时甚至会发生炸膛事故。开发研究新型火药时, 为了评价所设计的某配方的火药力学强度, 通常采用拉伸、压缩、冲击等实验方法进行研究^[1-3], 作为配方设计的参考数据, 实践证明该研究方法是重要而有效的。但是由于目前配方设计主要依靠经验指导和实践检验改进, 因此实验工作量大、效率较低。

从理论上对火药的拉伸强度进行预估, 为配方设计提供一定的技术参考, 再结合实验的研究方法, 可以取得更快更好的效果。这方面的研究, 目前进行得很少, 近十几年来基本未见到相关的文献报道。

本文以高聚物的强度理论为基础, 根据火药大分子内部的化学键和分子间力的相互作用, 以单基药、双基药、太根药等为对象, 从微观角度探索影响火药拉伸强度的关键因素, 对溶塑火药的拉伸强度进行理论估算的初步研究, 同时与实际测试结果作对比分析。

2 实验部分

2.1 原材料与仪器

试验原料: 单基药粉、太根吸收药片、双基吸收药片, 泸州北方化学工业公司; 丙酮、乙醇、乙醚, 化学纯。

仪器: JH-500型捏合机, 陕西宝丰机械电器有限公司; TJY-20型液压机, 天津第二机床厂; AGS-10KND型材料试验机, 日本岛津(Shimadzu)公司; 用于压制扁形药条的成套压药模具, 自制; 用于切药的哑铃状切药模具, 自制。

2.2 实验方法

采用半溶剂法工艺, 将几种火药原料分别加入少量体积比为1:1的乙醇、乙醚或丙酮混合溶剂, 用捏合机捏合, 待其充分塑化后, 放入药缸中, 用自制压药模具在液压机上挤压成宽10 mm、厚1 mm的扁形药条, 再按照火药生产工艺进行后处理。

将药条用自制切药模具切成长120 mm、宽6 mm的哑铃状试样, 在材料试验机上测试其拉伸强度。

3 理论估算研究

3.1 单基药拉伸强度的估算

高聚物理论^[4]认为, 高聚物材料的破坏伴随高分子主链上化学键的断裂或高分子链间相互作用力的破坏, 因此从构成高分子主链的化学键的强度和与高分子链间相互作用力的强度可以估算高聚物材料的理论拉伸强度。

目前所用的大部分火药都是以硝化棉为基, 添加各种含能或不含能的助剂制成的。从高聚物理论^[4]及火药学专著^[5]可知, 双基药、太根药(溶塑火药)是单基药(硝化纤维素高分子)加入含能增塑剂塑化而成的, 其它微量成分如中定剂等对强度的影响可以忽略不计。因此, 以计算单基药的拉伸强度为基础, 根据增塑剂影响材料力学强度的规律^[6], 可估算得到双基药、太根药等的理论拉伸强度。

收稿日期: 2007-07-04; 修回日期: 2008-07-21

作者简介: 堵平(1969-), 男, 博士, 研究方向为含能材料装药设计。

e-mail: dp1314@163.com

3.1.1 用化学键能计算单基药的拉伸强度

构成化学键的两个原子之间的位能曲线如图 1a 所示, 数学表达式 (Mouse 方程式) 为^[7-8]:

$$W = De^{-2b(r-r_0)} - 2De^{-b(r-r_0)} \quad (1)$$

式中, D 为化学键的离解能, b 为常数, r 为原子间距离, r_0 为两原子处于平衡状态时的距离。

因为作用力是位能 W 对距离 r 的微商

$$\sigma = \frac{dW}{dr} = -2bDe^{-2b(r-r_0)} - 2bDe^{-b(r-r_0)} \quad (2)$$

它与原子间距离 r 的关系示于图 1b 中。在正常状态下, 没有外力作用, 原子在其平衡位置附近作微弱的谐振动, 平均来说, 其吸力与斥力是相等的, 相互作用力 $\sigma = 0$ 。如果有一外加的拉力作用于它, 使两原子间距离 r 增大, 于是吸力增加, $\sigma > 0$, 直到 σ 与这个拉力平衡为止。如果拉力继续增加, 使得 $r > r_{\max}$, 这时 σ 随着 r 的增加反而减小了, σ 与拉力的平衡即被破坏, 材料也就被破坏了。所以在 $r = r_{\max}$ 时的 σ 应该就是化学键的理论拉伸强度 σ_{\max} 。为求 σ_{\max} , 可以求 σ 对 r 的一级微商, 并令其等于零, 求得:

$$r_{\max} = \frac{br_0 + \ln 2}{b} = r_0 + \frac{\ln 2}{b} \quad (3)$$

代入(2)式即得:

$$\sigma_{\max} = 2bD(e^{-\ln 2} - e^{-2\ln 2}) = \frac{bD}{2} \quad (4)$$

若知道了键的离解能 D 和常数 b 就能计算出化学键的强度 σ_{\max} 。离解能 D 可以从燃烧热算出, 而常数 b 值有经验公式 $b = 3.22/r_0$ ^[7]。这样就可以试着计算单基药的理论强度。

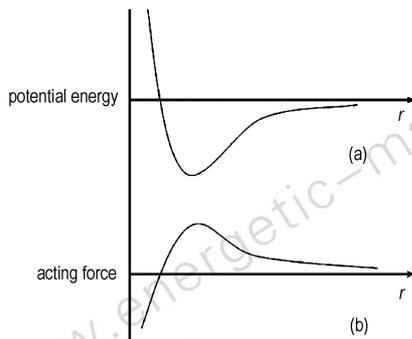


图 1 位能曲线 (a) 及作用力与距离关系曲线 (b) 示意图
Fig. 1 Curves of potential energy (a) and curve of relationship between acting force and distance (b)

单基药主要的成分是硝化棉大分子, 其化学结构式为 $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$, 结构为若干个六元吡喃环, 以 C—O—C 的键形式进行环间的连接, 首尾相连形成

高分子链。

硝化棉是由纤维素与硝酸酯化生成的, 但并非纤维素上所有的羟基 (—OH) 都被酯化, 总有残余羟基存在。化学结构式只是表示所有的羟基都被酯化的理想状态。

硝基纤维素大分子之间有范德华力相互作用, 此外, 如果大分子链相距较近, 残余的羟基有可能形成较坚固的饱和氢键。由于它是含有多个极性基团的多环聚合物, 分子链间有氢键和空间位阻存在, 制约较多, 所以分子链的刚性较大, 不易内旋转, 链段活动困难。大分子链虽然具有弯曲和扭转的性质, 但其柔顺性不如橡胶, 而是比较刚硬, 使它具有固体的特性。它的大分子结构是高度不对称的线型分子, 在大分子中间某些区段排列得定向有序, 称做定向区 (也叫结晶区), 在某种意义上, 它决定了硝基纤维素的强度; 在另外一些区段上定向有序表现得较差, 称为无定型区。这两个区段并没有严格的相的区分, 同一个链分子可能既通过定向区又通过无定型区。大分子间的部分结晶示意图见图 2。

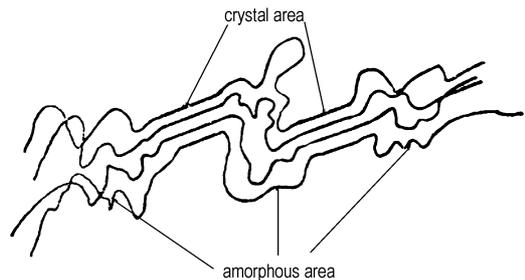


图 2 硝化棉大分子的部分结晶示意图
Fig. 2 Sketch map of partial crystallization of nitrocellulose polymer

从硝化棉的结构分析, 硝化棉大分子链中的六元环状结构稳定性好, 可以判断, 在机械外力的作用下, 环内化学键应该比环与环之间的 C—O 键更加难以破坏, 所以从化学键产生的强度方面来看, 决定硝化棉拉伸强度的是大分子链中的 C—O 键, 其离解能 $D = 3.5991 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $r_0 = 0.164 \text{ nm}$ 。这样可求出硝化棉中 C—O 键的强度为:

$$\sigma_{\max} = \frac{bD}{2} = \frac{1.96 \times 10^8 \times 5.99 \times 10^{-12}}{2} \approx 5.87 \times 10^{-9} \text{ N} \cdot \text{键}^{-1}$$

要计算单基药的拉伸强度, 还要求出单位面积中所含的 C—O 键的数目。用于制造单基药的 B 级和 C 级硝化棉的平均聚合度约 260, 密度 $1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 硝化纤维素的大分子结构单元是 1,4 吡喃环, 只是环

内的羟基被硝酸酯基所取代,每个链节中含有两个 C—O 键(不包括环内的 C—O 键),链节的表达式为 $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$,链节的原子质量和为 297,这样可以计算出每立方厘米体积中所含的链节数为 3.37×10^{21} 个。由于链节是 C—C 键和 C—O 键构成的六元环状椅式构象,平均长度约 0.64 nm,则 1 cm 长度的链节数为 $1/(0.64 \times 10^{-7}) = 1.56 \times 10^7$ 个,因此就可以估算出 1 cm^{-2} 截面中的链节数约为 $3.37 \times 10^{21}/(1.56 \times 10^7) = 2.16 \times 10^{14}$ 个。由于每个链节中含有两个 C—O 键,所以总的 C—O 键数目为 4.32×10^{14} 。

这样就可求出单基药的理论强度:

$$\begin{aligned}\sigma &= 5.87 \times 10^{-9} \times 4.32 \times 10^{14} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2} \\ &= 2.53 \times 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}\end{aligned}$$

3.1.2 用分子间力(氢键、范德华力)计算单基药的拉伸强度

单基药中硝化纤维素大分子间的作用力包括四种:取向力、诱导力、色散力和氢键,前三种统称为范德华力,与氢键相比,它们要小一个数量级左右^[7],因此将其忽略不会带来太大的误差,先只考虑氢键的作用。采用与上节中相似的方法,考虑到高分子链排列的无序性及空间结构的位阻,每个大分子链节与另一链节之间平均按一个氢键来计算。氢键的离解能 $D = 2.6 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $r_0 = 0.39 \text{ nm}$,这样就可以算出按分子间力作用的理论强度:

$$\begin{aligned}\sigma_{\max} &= \frac{bD}{2} = \frac{8.256 \times 10^9 \times 2.6 \times 10^4 / (6.023 \times 10^{23} / 260)}{2} \\ &= 4.63 \times 10^{-8} \text{ N} \cdot \text{大分子}^{-1}\end{aligned}$$

1 cm^3 体积所含的大分子数为 $(6.023 \times 10^{23} / 260) / (297 \times 260 / 1.66) = 4.98 \times 10^{16}$ 个;

大分子平均长度为 $0.64 \text{ nm} \times 260 = 1.66 \times 10^{-5} \text{ cm}$;

1 cm 长度的大分子数为 $1/(1.66 \times 10^{-5}) = 6 \times 10^4$ 个;

1 cm^2 截面所含的大分子数为 $4.98 \times 10^{16} / (6 \times 10^4) = 8.3 \times 10^{11}$ 个;

这样就可以算出单基药按分子间力作用的理论拉伸强度:

$$\begin{aligned}\sigma &= 4.63 \times 10^{-8} \times 8.3 \times 10^{11} \\ &= 3.8 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2} = 3.8 \times 10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}\end{aligned}$$

同理,由于范德华力约为氢键的十分之一,只考虑范德华力的作用可估算出单基药的理论拉伸强度为 $3.8 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

3.2 溶塑火药拉伸强度的估算

3.2.1 加入含能增塑剂后火药强度的变化规律

火药中含能增塑剂的作用机理,可用润滑、凝胶、自由体积等三个相互关联的理论来解释^[4,9-10]。单基药中加入含能增塑剂进行增塑时,在这一体系中,存在着三种作用力:(I)硝化纤维素大分子之间的作用力;(II)含能硝酸酯增塑剂本身分子之间的作用力;(III)增塑剂与硝化纤维素大分子间的作用力。具体地讲,增塑剂分子插入到聚合物大分子之间,削弱大分子间的作用力,达到增塑,有三种形式:隔离作用、相互作用和遮蔽作用。这三种增塑作用不可能截然划分,它们同时存在于增塑过程中^[8]。

当增塑剂加入到聚合物中增塑时,通常由于增塑剂的作用,分子间力降低,因此高聚物的弹性模量、抗拉强度等性能也相应降低,但断裂伸长率和韧性增加。经过理论指导^[11-12]和大量实验总结出的半经验公式(5)和(6),可以用来计算大多数类似高聚物的强度与增塑剂加入量的关系:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \phi \left(\frac{M_c}{M} + 2.81 \right) \quad (5)$$

$$M = M_1 \cdot n_1 + M_2 \cdot n_2 + \dots \quad (6)$$

式中, σ 为高聚物增塑后的强度, $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$; σ_0 为高聚物增塑前的强度, $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$; ϕ 为原有高聚物在增塑后所占的质量分数; M_c 、 M 分别为参比增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和实际增塑剂的分子量。对于体系含有多种增塑剂,则按式(6)计算其平均分子量。 M_1 、 M_2 、 \dots 为每种增塑剂的分子量, n_1 、 n_2 、 \dots 为每种增塑剂在所有增塑剂中占的百分比。

3.2.2 溶塑火药理论拉伸强度的计算

以太根药为例,若不计火药中的微量成分,太根药就是单基药添加了一定比例的含能增塑剂。增塑剂是由硝化甘油和硝化三乙二醇两种硝酸酯混合而成,约占 33% 的比例,硝化棉占 66% 左右。这样可根据(6)式估算出太根药的拉伸强度为 $10.1 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

4 火药拉伸强度的测定及与理论计算强度的比较

4.1 单基药拉伸强度的测定及与理论强度的比较

用单基药粉和 1:1 乙醇乙醚混合溶剂在捏合机中进行胶化后,采用自制药模压伸得到扁形单基药条,用来测试单基药的实际拉伸强度。经过反复试验,按照单基药的实际生产工艺条件,制得了理化指标均与

制式单基药一致的药条。将药条用自制切药模具切成哑铃型试样,用材料试验机进行测试。测得室温下单基药的强度约为 $3.1 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

实测的单基药拉伸强度与上文中计算得到的几种理论强度比较,发现更接近于根据范德华力计算的理论强度,因此有理由推断,单基药的拉伸强度主要是由分子间作用力中的范德华力提供的,破坏时其大分子链中的 C—O 键、C—C 键并未发生断裂。

对于某一个具体的高聚物材料,其强度到底是由化学键还是由分子间力来贡献,要进行具体的分析才能知道。从实验情况来看,在受到拉力作用时,高聚物材料强度主要是由于分子间力的因素起作用,也就是说,分子间力在材料的拉伸及最终被破坏过程中占主导地位。单纯拉伸或剪切力的作用,是很难破坏大分子内部的化学键的,只有在特定的条件下,化学键强度才会起主导作用。由于硝化棉大分子中未被硝化的—OH基团数量很少,高分子链的排列位阻也很大,形成氢键的概率并不大,因此,通常意义下的单基药的拉伸强度主要是由分子间力中的范德华力提供的。

4.2 溶塑火药拉伸强度的测定及与理论强度的比较

按 3.1 节中的单基药条制作工艺,制取几种溶塑火药的药条,处理制成哑铃型试样,分别在室温下用材料试验机进行测试。表 1 列出几种溶塑火药的测试数据,同时列出估算值,便于对比研究。

表 1 不同溶塑火药拉伸强度的理论估算值和测试值

Table 1 Theoretical estimation and testing values of tensile intensity for different dissolution-adding-plasticity propellants

| propellant sample | biaromatic-3 | biamortar | TEGDN | double base (Fr.) | double base (US) |
|---|--------------|-----------|-------|----------------------|-----------------------|
| estimation value / $10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ | 11.2 | 10.5 | 10.1 | 10.7 | 11.5 |
| testing value / $10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ | 10.6 | 9.7 | 8.9 | 9.81 ^[13] | 13.03 ^[13] |

从表 1 可以看出,采用本文方法计算的几种火药的拉伸强度与实测试结果较为接近,说明了该估算方法具有一定的参考价值。进行溶塑类火药配方设计时,用来作拉伸强度的预估计算,可以减轻工作量,提高研究效率。但是,以上所述均是指高聚物材料在常温下的拉伸强度,要研究其在高低温下的强度,还有待将计算模型进一步完善。

5 结论

(1) 运用高聚物理论,可以对单基药及溶塑火药的拉伸强度进行理论估算;单基药、双基药、太根药的理论拉伸强度估算值分别为 $3.8 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $11.2 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $10.1 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 其实测值为 $3.1 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $10.6 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $8.9 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。理论估算值结果与测试结果吻合较好,说明该估算方法具有一定的可靠性。

(2) 火药的拉伸强度基本取决于分子间力的作用,主要是由范德华力提供;火药的拉伸断裂是一个物理过程,与化学键关系较小。

参考文献:

- [1] 徐皖育,何卫东,王泽山. JMZ 发射药力学性能研究[J]. 含能材料,2007,15(3): 235-239.
XU Wan-yu, HE Wei-dong, WANG Ze-shan. Mechanical properties of JMZ gun propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 235-239.
- [2] 黄强,郭东桥,卞光荣,等. 强动态荷载下单基火药力学性能的研究[J]. 含能材料,2007,15(5): 534-536.
HUANG Qiang, GUO Dong-qiao, BIAN Guang-rong, et al. Mechanical properties of single base propellant under strong dynamic load [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(5): 534-536.
- [3] 徐皖育,何卫东,王泽山. 高能量高强度发射药配方研究[J]. 火炸药学报,2003,26(3): 44-46.
XU Wan-yu, HE Wei-dong, WANG Ze-shan. High energy and high strength propellant composition [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 44-46.
- [4] 陈平,唐传林. 高聚物的结构与性能[M]. 北京: 化学工业出版社,2005.
- [5] 张续柱. 双基火药[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1997.
- [6] 石万聪. 增塑剂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2002.
- [7] 何平笙. 高聚物的力学性能[M]. 北京: 中国科学技术大学出版社,1997.
- [8] 顾国芳,浦鸿汀. 聚合物流变学基础[M]. 上海: 同济大学出版社,2000.
- [9] 沃德 I M. 固体高聚物的力学性能[M]. 徐懋,漆宗能译. 北京: 科学出版社,1980.
- [10] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers[M]. 3rd Edition. New York: John Wiley & Son,1980.
- [11] Doolittle A K. The Technology of Solvents and Plasticizers[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1954.
- [12] Leonard I Nass. Encyclopedia of PVC[M]. Volume 1. New York: Marcel Dekker, Inc., 1976.
- [13] 陆安舫. 国外火炸药性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社,1991.

(下转 506 页)

- 2004.
- YU Jin-liang. Study on the reaction mechanism of boron type delay composition[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2004.
- [4] 马世昌. 化学物质辞典[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2002.
- [5] Dean J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [6] Charsley E L, Laye P G, Lindsley G I, et al. Thermal study on boron-barium chromate pyrotechnic delay system [C] // Proceedings of the 14th International Pyrotechnic Conference, 1989; 743-755.
- [7] 黄吉仙. 硼系延期药燃烧速度的影响因素研究[J]. 火工品, 2006 (4): 31-33.
- HUANG Ji-xian. Research on the factors influencing on burning rate of boron type delay compositions [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006 (4): 31-33.

Analysis on Combustion Characteristics of B/BaCrO₄ Delay Composition

WU Shuang-zhang, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, LI Shi-lei

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

Abstract: Combustion characteristics of B/BaCrO₄ delay composition were obtained by the technique of high speed camera. Results show that there exist the pulsed combustions and gas flow in the combustion process of B/BaCrO₄ delay composites. The condensed phases of products depend on the content of B, in which the phase is melted drops at lower content of B, but layered substances at higher content of B. When the different pressure of the composition surface is stronger than the stress strength of the solid products, the solid products will be pulled from the composite surface and flow with the gas. The thickness of layered substance of 14% B was 1.2 mm, and the blowed periods of layered substance of 14% B was 17.8 ms. The burning rate of B/BaCrO₄ delay composites increase with the content of B in the range of 8% - 16%.

Key words: applied chemistry; combustion characteristics; flame structure; B/BaCrO₄ delay composite

(上接 501 页)

Applied Study on Estimate-calculating Tensile Intensity of Dissolution-adding-plasticity Propellant by Polymer Theory

DU Ping, HE Wei-dong, WANG Ze-shan

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

Abstract: Applying polymer theory, exploring study on theoretical estimate-calculating tensile intensity of dissolution-adding-plasticity propellant is put up from the side of chemical bond and intermolecular force. Selecting single-base (SB), double-base (DB) and TEGDN propellant, theorital-calculation method of tensile intensity of dissolution-adding-plasticity propellant was studied deeply. Tensile intensities of propellant were tested in the meantime, and compared with theoretical estimate-calculation. It shows that theorital tensile intensity of SB, DB and TEGDN were calculated to be $3.8 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $11.2 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ and $10.1 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, respectively. Their testing values were $3.1 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $10.6 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ and $8.9 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, respectively. It can be concluded that tensile intensity of propellant is mainly provided by intermolecular Van der Waals force. Tensile intensity of dissolution-adding-plasticity propellant can be calculated theoretically by polymer theory.

Key words: materials; polymer; propellant; theoretical calculation; tensile intensity; estimate