

文章编号: 1006-9941 (2016)03-0219-07

DDI/IPDI 固化聚氨酯力学性能及其在 PBX 炸药中的应用

郑保辉, 关立峰, 李玉斌, 罗 观, 刘绪望

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 研究了新型混合固化剂二聚脂肪酸二异氰酸酯 (DDI) / 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 固化端羟基聚丁二烯 (HTPB) 基聚氨酯的力学性能及其在 PBX 炸药中的应用。结果表明, 当混合固化剂中 DDI 与 IPDI 的异氰酸酯基 (NCO) 的摩尔比为 1/3 时, HTPB 基聚氨酯的拉伸强度和延伸率达到最大值 (0.427 MPa 和 579.9%)。当 DDI 与 IPDI 的 NCO 摩尔比为 1/1 时, 聚氨酯的压缩失效载荷最高。DDI/IPDI 固化的 HTPB 基聚氨酯的延伸率是甲苯二异氰酸酯 (TDI) 固化聚氨酯的 2.51 倍。DDI/IPDI 固化的 PBX 炸药的压缩率比使用 TDI 提高 57.3%。使用 DDI/IPDI 时, PBX 药片撞击感度试验和药片剪切试验的反应阈值提高了 0.25 m 以上, PBX 的撞击安全性得到改善。

关键词: 高聚物黏结炸药 (PBX); 聚氨酯; 固化剂; 力学性能; 二聚脂肪酸二异氰酸酯 (DDI); 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)

中图分类号: TJ55; O383.1

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.002

1 引 言

端羟基聚丁二烯 (HTPB) 基聚氨酯具有优异的热性能、黏结性能和力学性能^[1], 广泛应用于固体推进剂和浇注型高聚物黏结炸药 (Polymer Bonded Explosive, PBX), 在侵彻弹药等高技术武器中的应用更是如今的研究热点^[2]。炸药的力学性能与其安全性能和抗损伤能力息息相关^[3-4], 会影响到弹药的成型、运输、贮存等各个环节, 研究表明, 冲击压力和剪切力与炸药的损伤累积以及引发过程有直接的关联^[5]; B 炸药与高聚物黏结炸药 PBXN-5 (HMX/F2641 94.5/5.5) 相比, 脆性大的 B 炸药在冲击压力下损伤较为严重^[6]; 因此, HTPB 基浇注 PBX 的力学性能研究具有重要意义。

浇注 PBX 的力学性能在材料特性、力学行为特征、本构模型和实验手段等方面都有重要成果^[7-8], HTPB 基聚氨酯的力学性能研究主要集中于: 以二羟甲基丙二酸二乙酯^[9]、1,4-丁二醇^[10]或苯二酚-双

(β -羟乙基)醚^[11]等增长聚氨酯分子链; 以超支化聚氨酯形成互穿网络^[12]; 增塑剂类型和含量研究^[3]; 催化剂对反应动力学及产物结构的影响^[13]; 异氰酸酯基 (NCO) / OH 摩尔比^[11]; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)^[14]、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)^[15]等固化剂的应用。国内 HTPB 基浇注 PBX 一般应用甲苯二异氰酸酯 (TDI) 为固化剂, TDI 毒性高, 有致敏和刺激作用, 加热至沸点以上分解为有毒蒸气^[16-17], 危害人体健康。IPDI 和二聚脂肪酸二异氰酸酯 (DDI) 的毒性低于 TDI^[18-19], IPDI 固化聚氨酯具有优良的光/化学稳定性、力学性能和贮存性能^[20-21], DDI 是一种中等活性的二异氰酸酯^[19], 其固化的聚氨酯具有良好的弹性、延伸性和黏结性^[22]。目前, 在浇注 PBX 中以混合固化剂代替单一固化剂的研究还鲜有报道, 为此, 本研究设计了新型 DDI/IPDI 混合固化剂, 研究了混合固化剂对 HTPB 基聚氨酯的固化反应速率、力学性能以及浇注 PBX 炸药力学性能和撞击感度的影响, 为实现在浇注 PBX 炸药中替换毒性试剂 TDI 奠定基础。

2 实验

2.1 材料及仪器

HTPB (平均分子量 2000, 羟值 $0.76 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)、TDI (NCO 含量 $11.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)、IPDI (NCO 含量 $9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)、DDI (NCO 含量 $3.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 均为黎明化工研究院提供; 癸二酸二辛酯 (DOS, 分析

收稿日期: 2015-03-17; 修回日期: 2015-04-13

基金项目: 国防基础科研计划重大专项 (C1520110001), 化工材料研究所科技专项 (KJZX-2014-04)

作者简介: 郑保辉 (1985-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事含能材料设计及性能研究。e-mail: zhengbaohui305@126.com

通信联系人: 罗观 (1972-), 男, 研究员, 主要从事混合炸药技术研究。e-mail: luoguan@caep.cn

纯)、二月桂酸二丁基锡(DBTL, 分析纯)、高氯酸铵(AP, 分析纯)购自国药化学试剂有限公司; 铝粉(平均粒径 5 μm , 分析纯)购自鞍钢实业微细铝粉有限公司; PBX-1、PBX-2 本实验室自制, 其组分含量如表 1 所示, 固化剂用量为外加, 固化剂与 HTPB 的 NCO/OH 摩尔比为 1.1/1。

表 1 PBX 炸药的配方

Table 1 Formulations of the PBX

explosive	mass fraction/%				additive curing agent
	HMX	Al	AP	binder ¹⁾	
PBX-1	43	25	20	12	DDI/IPDI ²⁾
PBX-2	43	25	20	12	TDI ³⁾

Note: 1) Binder is the mixture of HTPB and DOS with the mass ratio 2/1.

2) The additive content of IPDI is 0.47%, and the additive content of DDI is 1.05%, which indicates the NCO molar content in IPDI and DDI is equal. 3) The additive content of TDI is 0.6%.

表 2 HTPB 基聚氨酯中各组分质量

Table 2 Mass of each component in HTPB-based polyurethane

sample	$m(\text{HTPB})/\text{g}$	$m(\text{DOS})/\text{g}$	$m(\text{IPDI})/\text{g}$	$m(\text{DDI})/\text{g}$	$m(\text{TDI})/\text{g}$	molar ratio of NCO in DDI/IPDI
1 [#]	80	40	7.4	0	—	0/1
2 [#]	80	40	5.56	5.24	—	1/3
3 [#]	80	40	3.68	10.44	—	1/1
4 [#]	80	40	1.84	15.68	—	3/1
5 [#]	80	40	0	20.88	—	1/0
6 [#]	80	40	—	—	5.82	—

拉伸力学性能采用 GB/T 528-2009(硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定), 试样规格 I 型, 长度 25 mm; 压缩力学性能采用 GB/T 7757-2009(硫化橡胶或热塑性橡胶压缩应力应变曲线性能的测定), 试样规格 $\Phi 29\text{ mm} \times 12.5\text{ mm}$ 。

2.2.2 炸药力学性能与安全性能测试

PBX-1、PBX-2 的拉伸力学性能采用 GJB772A-1997 方法 417.1(拉伸应力-应变曲线, 电子引伸计法), 试样规格 $\Phi 15\text{ mm} \times 65\text{ mm}$ 哑铃, 试验速度 $0.20\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; 压缩力学性能采用 GJB772A-1997 方法 418.1(压缩应力应变曲线, 电子引伸计法), 试样规格 $\Phi 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$, 试验速度 $5.00\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; 动态力学性能是在直径为 20 mm 的铝质分离式霍普金森杆上进行的, 子弹长 200 mm, 入射杆长 2000 mm, 透射杆长 1000 mm, 试样为 $\Phi 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的圆柱形试样。药片撞击、药片剪切试验装置及条件分别参照文献[23-24]进行, 落锤质量 20 kg。

Brookfield 旋转黏度计 DV-III ultra, 美国 Brookfield 工程实验室公司; INSTRON 8862 材料试验机, 美国 INSTRON 公司。

2.2 实验方法

2.2.1 HTPB 基聚氨酯力学性能测试

如表 2 所示, 设定 HTPB 反应体系中 NCO/OH 的摩尔比为 1.1/1, 共设计了 6 种 HTPB 基聚氨酯, 其中样品 1[#]~5[#] 为变换 DDI/IPDI 比例的聚氨酯样品, 混合固化剂 DDI/IPDI 中 DDI 的 NCO 摩尔含量以 25% 为梯度, 逐渐从 0 增加至 100%; 样品 6[#] 为使用 TDI 固化剂的聚氨酯样品。各样品的制备过程: 按表 2 称取各组分, 加入 0.02 mL 催化剂 DBTL, 室温机械搅拌 15 min, 真空脱气 15 min, 浇注到模具中, 70 $^{\circ}\text{C}$ 固化 2 d, 按照国标加工成标准规格试样, 测试其力学性能。

3 结果与讨论

3.1 固化剂对 HTPB 基聚氨酯固化反应速率的影响

HTPB 基聚氨酯的固化反应是 HTPB 与固化剂逐步反应生成大分子聚氨酯的过程, 随着固化反应的进行, HTPB 基聚氨酯的黏度随着时间的延长而升高, 反应速率越快, 黏度相应地升高也越快。为对比 DDI/IPDI、TDI 两种固化剂对 HTPB 固化反应速率和工艺性能的影响, 实验测定了聚氨酯样品 3[#] 和样品 6[#] 的黏度与反应时间的关系, 由于 HTPB 基浇注 PBX 的混制温度一般在 70 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 故实验条件选定 70 $^{\circ}\text{C}$, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 反应初始时, TDI 固化的 HTPB 基聚氨酯黏度为 236 cP, 而 DDI/IPDI 固化的 HTPB 基聚氨酯黏度为 151 cP, 黏度低于 TDI 固化体系, 这是因为在异氰酸根摩尔量相同时, 所用 DDI/IPDI 的质量是 TDI 的 2.5 倍, 间接起到了稀释反应体系的作用。随着反应时间的延长, TDI 固化的 HTPB

基聚氨酯黏度高于使用 DDI/IPDI, 前者在 16 h 时体系黏度达到 30000 cP 以上, 而后者相同条件下则需要 27 h。

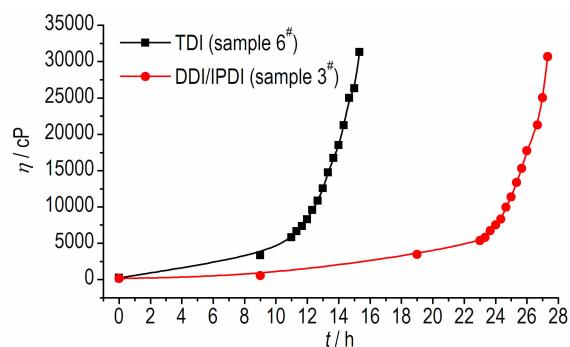
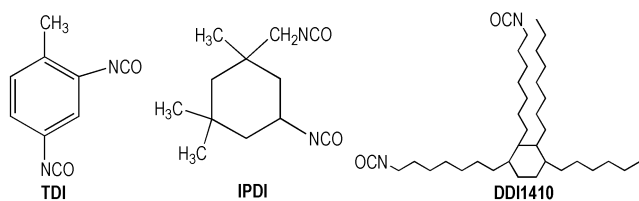


图 1 HTPB 基聚氨酯固化过程中的黏度变化

Fig. 1 The change in viscosity during curing process of HTPB-based polyurethane

Scheme 1 为三种固化剂的分子结构, TDI 分子中的一NCO 活性反应基团连接在苯环上, —NCO 与苯环共轭电子离域化, 羰基碳正电性增强, 与 HTPB 分子端羟基的亲电酯化反应活性随之增强, 因而 TDI 使 HTPB 基聚氨酯的固化反应速率加快。IPDI 和 DDI 分子中的一NCO 连接在脂肪烷基团上, 而烷基属于供电性基团, 导致—NCO 羰基碳正电性降低, 因而固化反应速率较慢。



Scheme 1 Molecular structure of the three curing agents

3.2 DDI/IPDI 固化的 HTPB 基聚氨酯力学性能

在 DDI/IPDI 混合固化剂中, DDI 的 NCO 摩尔含量分别为 0、25%、50%、75%、100% 时, HTPB 基聚氨酯拉伸力学性能如图 2 所示。单纯使用 DDI, HTPB 基聚氨酯的拉伸强度和延伸率分别为 0.349 MPa 和 488.3% (样品 5[#]), 而单纯使用 IPDI, HTPB 基聚氨酯的拉伸强度和延伸率分别为 0.296 MPa 和 372.7% (样品 1[#])。当混合固化剂 DDI/IPDI 中 DDI 的 NCO 摩尔含量为 25% 时, HTPB 基聚氨酯的拉伸强度和延伸率均达到最大值, 分别为 0.427 MPa 和 579.9% (样品 2[#]), 比单纯使用 IPDI 时分别提高了 44.3% 和 55.6%。

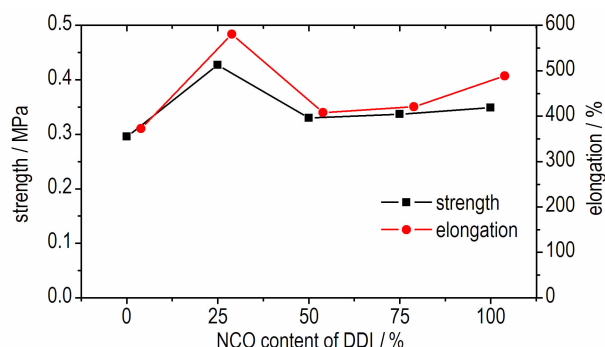


图 2 DDI 的 NCO 摩尔含量对聚氨酯拉伸力学性能的影响

Fig. 2 Effect of NCO molar content of DDI on the tensile mechanical properties of polyurethane

从图 2 可以看出, 单纯使用 DDI 为固化剂的 HTPB 基聚氨酯拉伸强度和延伸率均好于单独使用 IPDI; 将两种固化剂混合使用, 当 DDI/IPDI 中 DDI 的 NCO 摩尔含量为 25% 时, HTPB 基聚氨酯的拉伸强度和断裂延伸率最高, 混合固化剂对 HTPB 基聚氨酯的化学改性, 使得拉伸力学性能在 DDI/IPDI 合适的比例时改性效果最佳。

在 DDI/IPDI 混合固化剂中, DDI 的 NCO 摩尔含量分别为 0、25%、50%、75%、100% 时, HTPB 基聚氨酯压缩力学性能如图 3 所示, 分别测试 HTPB 基聚氨酯 $\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 试样被压缩 2 mm 和 5 mm 时的作用载荷。单纯使用 DDI, HTPB 基聚氨酯压缩 2 mm 和 5 mm 的作用载荷分别为 22.5 N 和 87.7 N (样品 5[#]), 而单纯使用 IPDI, HTPB 基聚氨酯压缩 2 mm 和 5 mm 的作用载荷分别为 30.4 N 和 125.9 N (样品 1[#])。当混合固化剂 DDI/IPDI 中 DDI 的 NCO 摩尔含量为 50% 时, HTPB 基聚氨酯压缩 2 mm 和 5 mm 的作用载荷均达到最大值 (样品 3[#]), 分别为 36.4 N 和 131.4 N, 比单纯使用 DDI 时分别提高了 61.8% 和 49.9%。

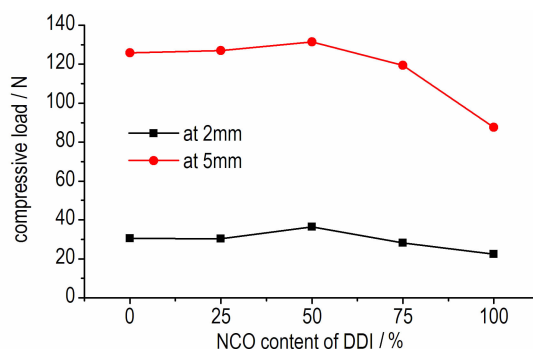


图 3 DDI 的 NCO 摩尔含量对聚氨酯压缩载荷的影响

Fig. 3 Effect of NCO molar content of DDI on the compressive load of polyurethane

从图 3 可以看出, 单纯使用 IPDI 为固化剂的 HTPB 基聚氨酯压缩载荷高于单独使用 DDI; 将两种固化剂混合使用, 当 DDI/IPDI 中 DDI 的 NCO 摩尔含量为 50% 时, HTPB 基聚氨酯的压缩载荷最高, 压缩力学性能改善效果最佳。从图 2、图 3 的力学性能数据可以看出, 通过谨慎控制混合固化剂中 IPDI 和 DDI 的比例, 可以调节 HTPB 基聚氨酯的拉伸、压缩力学性能, 分析其原因可能是: DDI 为长链脂肪族分子结构, 且在立体构型上从环己烷六元环上分别延伸出 4 个 C6~C8 的烷基基团, 分子具有一定的柔韧性且容易相互纠缠, 当混合固化剂中含有一定量的 DDI 时, 导致 HTPB 基聚氨酯的拉伸强度和延伸率升高, 但 DDI 含量继续增加时, DDI 分子较大的空间位阻会阻碍 HTPB 的固化反应, 因此反而会降低拉伸强度和延伸率。综上所述, DDI/IPDI 混合固化剂中 DDI 的 NCO 摩尔含量在 25%~50% 时, HTPB 基聚氨酯的拉伸、压缩力学性能的综合效果最佳。

将 DDI/IPDI 固化的聚氨酯(样品 3[#])力学性能与现行浇注 PBX 中采用的 TDI 固化聚氨酯(样品 6[#])相对比, 其结果见表 3。样品 6[#] 的拉伸强度为 0.510 MPa, 样品 3[#] 的拉伸强度为其 65%, 样品 6[#] 压缩 2 mm 和 5 mm 的作用载荷分别为 99.0 N 和 377.0 N, 样品 3[#] 相应的作用载荷分别为其 36.7% 和 34.8%。样品 3[#] 的拉伸延伸率有明显改善, 是样品 6[#] 的 2.51 倍。

表 3 DDI/IPDI 与 TDI 分别固化聚氨酯的力学性能

Table 3 The mechanical properties of polyurethane cured by DDI/IPDI and TDI separately

sample	curing agent	tensile strength/MPa	elongation /%	compressive failure load/N	
				2 mm	5 mm
3 [#]	DDI/IPDI ¹⁾	0.330	407.7	36.4	131.4
6 [#]	TDI	0.510	162.3	99.0	377.0

Note: 1): The NCO molar content of DDI is 50%.

混合固化剂 DDI/IPDI 与 TDI 分别固化的 HTPB 基聚氨酯的力学性能存在明显差别, 主要表现在 DDI/IPDI 固化的 HTPB 基聚氨酯强度降低、延伸率升高, 其可能的原因是: IPDI 和 DDI 为脂肪族化合物, 分子柔性大, 而 TDI 是芳香族化合物, 分子刚性较强, 因此 DDI/IPDI 固化的聚氨酯延伸率升高。TDI 反应活性高于 IPDI 和 DDI, 形成的聚合物分子链段中的氨基甲酸酯基团数量也相应地多于使用 IPDI 和 DDI, 分

子链段间形成的氢键数量更多、结合力更强, 因此使用 TDI 固化的 HTPB 基聚氨酯强度较高。

3.3 固化剂对 PBX 炸药力学性能的影响

3.3.1 静态力学性能

按 GJB772A-1997 方法 417.1、418.1 测得 PBX-1 和 PBX-2 的拉伸、压缩力学性能, 结果如表 4 所示。由表 4 可见, PBX-1 拉伸强度和压缩强度分别相当于 PBX-2 的 75.0% 和 90.3%, PBX-1 拉伸延伸率和压缩率分别比 PBX-2 提高了 14.7% 和 57.3%。PBX-1 与 PBX-2 的力学性能变化规律与 DDI/IPDI、TDI 分别固化的 HTPB 基聚氨酯的力学性能变化规律相一致。由于 PBX-1、PBX-2 中黏结剂含量仅为 12%, 其余均为固相填料, 特别是使用了 25% 的金属铝粉, 因此在炸药 PBX-1 中使用混合固化剂 DDI/IPDI 时延伸率的提升幅度以及强度的降低幅度都小于 HTPB 基聚氨酯。

表 4 PBX-1、PBX-2 的力学性能

Table 4 Mechanical properties of PBX-1 and PBX-2

explosive	tensile test		compressive test	
	tensile strength /MPa	elongation /%	compressive strength /MPa	compression ratio /%
PBX-1	1.17	2.57	3.73	14.08
PBX-2	1.56	2.24	4.13	8.95

3.3.2 动态力学性能

以分离式霍普金森杆测试 PBX-1 的动态力学性能, 200, 380, 450 s⁻¹ 三种应变率下 PBX-1 的动态拉伸力学性能如图 4 所示。在 200, 380, 450 s⁻¹ 三种应变率下, 其拉伸强度分别为 2.38, 2.62, 2.80 MPa, 延伸率分别为 3.68%, 4.42%, 5.22%, PBX-1 的准静态拉伸强度和延伸率(应变率: 2×10⁻⁴ s⁻¹) 为 1.17 MPa 和 2.57%, 可以看出, 炸药的动态拉伸强度和延伸率

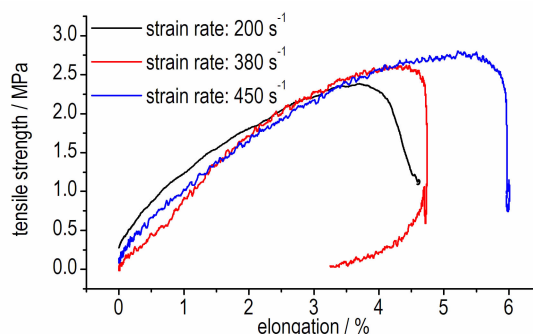


图 4 PBX-1 动态拉伸性能

Fig. 4 Dynamic tensile behaviors of PBX-1

比准静态拉伸情况下有明显提高,且都随着应变率的增加而升高。

试验研究了 750,1300,1600 s⁻¹ 三种应变率下 PBX-1、PBX-2 的动态压缩力学性能,如图 5 所示。在 750,1300,1600 s⁻¹ 三种应变率下 PBX-1 的压缩强度

依次为: 17.35,16.76 MPa 和 20.22 MPa,分别为相同条件下 PBX-2 的 123.9%、106.8%和 117.6%。在 750,1300,1600 s⁻¹ 三种应变率下 PBX-1 的压缩率依次为: 11.2%、20.2%、13.9%,分别为相同条件下 PBX-2 的 108.7%、116.1%和 97.9%。

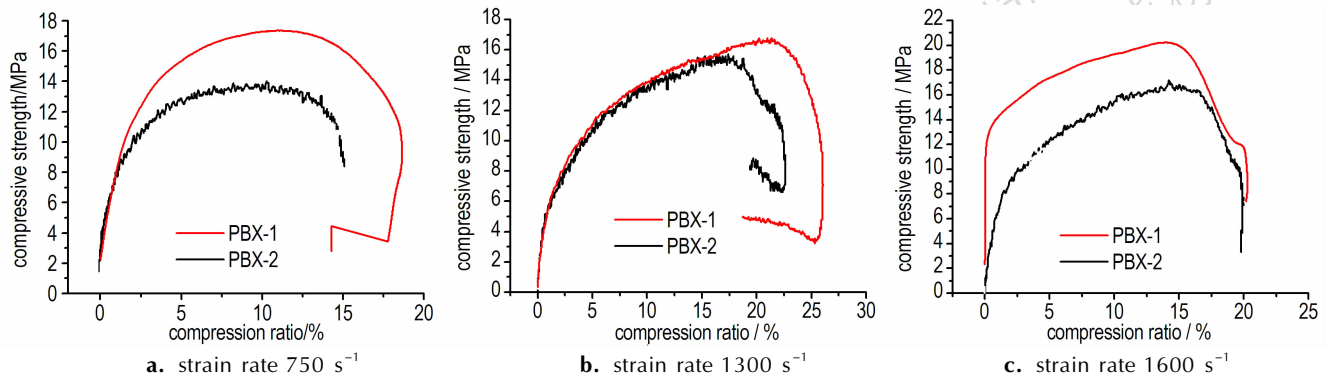


图 5 各应变率下两种 PBX 炸药的动态压缩性能
Fig.5 Dynamic compressive behaviors of two kinds of PBXs at different strain rate

从图 5 可以看出,总体上在高应变率下 PBX-1 的压缩强度和压缩率高于 PBX-2,这与准静态压缩应力应变试验(应变率: 5×10⁻³ s⁻¹)结果有显著不同,在表 4 准静态压缩试验中, PBX-1 的压缩强度低于 PBX-2,而压缩率达到了 PBX-2 的 1.57 倍,分析两种试验结果差异的可能原因,首先,如 3.2 节所述,TDI 反应活性高于 IPDI 和 DDI,形成的聚合物分子链段中的氨基甲酸酯基团数量也相应地多于使用 IPDI 和 DDI,固化的聚氨酯分子与炸药颗粒间作用力更强,在准静态力学试验中表现出更高的强度,但在高速加载下,这种表界面作用对于整个炸药的力学强度的贡献居于次要地位;其次,由 DDI/IPDI 固化的 PBX-1,在高应变率下聚氨酯分子中长链段的运动被抑制,相比由小分子 TDI 固化的 PBX-2,表现出更高的压缩强度。

从图 5 还可以看出,动态压缩时 PBX-1 和 PBX-2 的弹性形变阶段较短,在加载初始阶段,PBX 炸药的变形是弹性或近弹性的,损伤有所发展,但不能累积;随着载荷的增加,PBX 炸药变形趋于非弹性变形,变形逐渐加大,界面开始“脱黏”、聚氨酯基体开始产生微观裂纹,损伤的演化将成为不可逆过程,但由于高加载速率下微观裂纹来不及扩展使得微观裂纹、损伤数量大大增加,形成很长的屈服平台;当应变继续增长,曲线出现了下降段,这是材料的应变软化效应。PBX-1 断裂前压缩应力应变曲线的包络面积大于 PBX-2,这说明 PBX-1 具有更佳的缓冲吸能特性,因此,相比 PBX-2,动态压缩性能更好的 PBX-1 在侵彻武器战斗

部中拥有潜在应用价值。
3.4 固化剂对 PBX 炸药撞击安全性的影响
分别以药片撞击和药片剪切试验考核 PBX-1、PBX-2 两种炸药在冲击短脉冲作用下的撞击安全性,试验结果如表 5 所示。尺寸为 Φ20 mm×5 mm 的 PBX-1、PBX-2 药片撞击落高阈值分别为: 2.50 ~ 3.00 m 和 2.00 ~ 2.75 m; PBX-1、PBX-2 药片剪切落高阈值分别为: 1.25 ~ 1.75 m 和 1.00 ~ 1.25 m;在药片撞击和药片剪切试验中,PBX-1 的临界落高阈值比 PBX-2 均提高了 0.25 m 以上,PBX-1 的落锤撞击安全性优于 PBX-2。

表 5 PBX 药片撞击敏感度试验和药片剪切试验的结果
Table 5 Results of PBX tablets obtained by impact sensitivity test and shear test

explosive	test	critical response threshold/m
PBX-1 PBX-2	impact test	2.50~3.00 2.00~2.75
PBX-1 PBX-2	shear test	1.25~1.75 1.00~1.25

在药片撞击、药片剪切试验中,落锤与药片的撞击过程在 1 ms 内完成,应变率为 100 s⁻¹ 量级,与动态压缩试验相当,因此炸药的落锤撞击安全性与其动态压缩力学性能有密切关系。在落锤撞击的初始阶段,炸药吸收并缓冲落锤的冲击动能,当落锤继续推进,炸药微观损伤在落锤的高速冲击下吸收能量并形成热点引

起爆轰,因此当炸药组成一致时,应用混合固化剂 DDI/IPDI 的混合炸药 PBX-1,不仅力学性能良好,在高过载下也表现出了更佳的抗损伤能力,这说明混合固化剂 DDI/IPDI 及其固化的 PBX-1 更适合应用于抗侵彻类武器战斗部。

4 结 论

(1) DDI/IPDI 固化的 HTPB 黏结剂黏度低于使用 TDI,固化反应速率较慢,有利于延长 PBX 浇注工序的工艺适应期。

(2) DDI/IPDI 混合固化剂中 DDI 的 NCO 摩尔含量为 25% 时,HTPB 基聚氨酯的拉伸强度和拉伸延伸率达到最大值,分别为 0.427 MPa 和 579.9%;当 DDI 的 NCO 摩尔含量为 50% 时,HTPB 基聚氨酯分别压缩 2 mm 和 5 mm 的作用载荷达到最大值;使用 DDI/IPDI 固化的 HTPB 基聚氨酯拉伸延伸率是使用 TDI 固化剂时的 2.51 倍。

(3) 使用混合固化剂 DDI/IPDI 的炸药 PBX-1 拉伸延伸率和压缩率分别比使用 TDI 固化剂炸药 PBX-2 提高了 14.7% 和 57.3%;拉伸强度和压缩强度分别相当于使用 TDI 固化剂时的 75.0% 和 90.3%。

(4) 使用混合固化剂 DDI/IPDI 的 PBX-1,动态加载时的拉伸强度随着应变率的增加而升高。动态加载时 PBX-1 的压缩强度、压缩率高于使用 TDI 固化剂的 PBX-2,具有更佳的缓冲吸能特性。

(5) 在药片撞击和药片剪切试验中,PBX-1 的临界落高阈值均比 PBX-2 提高了 0.25 m 以上,PBX-1 的落锤撞击安全性优于 PBX-2;以 DDI/IPDI 混合固化剂改善 PBX 力学性能的同时,提高了其抗损伤能力。

参考文献:

- [1] Serkan B H, Erdal B, Fikret P, et al. Mechanical properties of HTPB-IPDI-based elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(12): 2347-2354.
- [2] 李媛媛, 南海. 国外浇注 PBX 炸药在硬目标侵彻武器中的应用[J]. *飞航导弹*, 2012 (11): 88-91.
- [3] Jawalkar S N, Ramesh M K, Radhakrishnan K K, et al. Studies on the effect of plasticiser and addition of toluene diisocyanate at different temperatures in composite propellant formulations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164: 549-554.
- [4] 卢芳云, 吴会民, 王晓燕, 等. 两种炸药材料本构行为的应变率效应分析[J]. *含能材料*, 2004, 12(增刊): 280-285. LU Fang-yun, WU Hui-min, WANG Xiao-yan, et al. Analysis of strain-rate effects on constitutive behaviors of two explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Suppl): 280-285.
- [5] Todd S N, Caipen T L, Anderson M U, et al. Modeling damage induced initiation of explosives[J]. *Experimental Mechanics*, 2012, 52: 145-151.
- [6] 陈鹏万, 丁雁生, 何松伟, 等. 炸药冲击损伤的实验研究[J]. *含能材料*, 2003, 11(1): 13-17. CHEN Peng-wan, DING Yan-sheng, HE Song-wei, et al. Experimental study on the impact damage of selected explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(1): 13-17.
- [7] 唐明峰, 李明, 蓝林钢. 浇注 PBX 力学性能的研究进展[J]. *含能材料*, 2013, 21(6): 812-817. TANG Ming-feng, LI Ming, LAN Lin-gang. Review on the mechanical properties of cast PBXs[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 812-817.
- [8] 唐明峰, 蓝林钢, 李明, 等. 以 RDX 为基的浇注 PBX 力学性能与本构模型[J]. *含能材料*, 2014, 22(2): 215-220. TANG Ming-feng, LAN Lin-gang, LI Ming, et al. Mechanical properties and constitutive models of RDX based cast PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 215-220.
- [9] 张文雨, 李晋庆, 罗运军, 等. DBM 和 BDO 为扩链剂的聚氨酯黏合剂性能[J]. *含能材料*, 2012, 20(1): 49-52. ZHANG Wen-yu, LI Jin-qing, LUO Yun-jun, et al. Properties of thermoplastic polyurethane elastomers extended with BDO and DBM[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 49-52.
- [10] 陈晓东, 周南桥, 张海, 等. 扩链剂对 HTPB/IPDI 聚氨酯反应流变性和微观结构的影响[J]. *固体火箭技术*, 2009, 32(4): 443-447. CHEN Xiao-dong, ZHOU Nan-qiao, ZHANG Hai, et al. Effect of chain extenders on reacting rheology and microstructure of HTPB/IPDI polyurethanes[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(4): 443-447.
- [11] 蒋海, 杨序平, 杨文彬, 等. HQEE 扩链聚氨酯弹性体的形态结构及动态流变行为[J]. *含能材料*, 2012, 20(3): 319-323. JIANG Hai, YANG Xu-ping, YANG Wen-bin, et al. Morphology and dynamic rheological behaviors of thermoplastic polyurethane based on HQEE as extender[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 319-323.
- [12] 宋雪晶, 罗运军, 柴春鹏, 等. 超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿聚合物网络的形态和力学性能[J]. *含能材料*, 2008, 16(1): 26-28. SONG Xue-jing, LUO Yun-jun, CHAI Chun-peng, et al. Morphology and mechanical properties of hyperbranched polyester/HTPB polyester IPN[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 26-28.
- [13] Bina C K, Kannan K G, Ninan K N, et al. DSC study on the effect of isocyanates and catalysts on the HTPB cure reaction[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78: 753-760.
- [14] Hailu K, Guthausen G, Becker W, et al. In-situ characterization of the cure reaction of HTPB and IPDI by simultaneous NMR and IR measurements[J]. *Polymer Testing*, 2010, 29: 513-519.
- [15] Niklas W. Increasing the tensile strength of HTPB with different isocyanates and chain extenders[J]. *Polymer Testing*, 2002, 21: 283-287.
- [16] Redlich C A, Karol M H. Diisocyanate asthma: clinical aspects and immunopathogenesis[J]. *International Immunopharmacology*, 2002, 2(2-3): 213-224.
- [17] Elms J, Beckett P N, Griffin P. Mechanisms of isocyanate sensi-

- zation. An invitro approach[J]. *Toxicology in Vitro*, 2001, 15: 631-634.
- [18] 蒋芸, 张招弟, 秦椿华. 车间空气中 IPDI 卫生标准研究[J]. 解放军医学情报, 1994 (5): 274.
- [19] 茅沈杰, 李战雄, 成丽. 不同相对分子质量 PEG 制备 DDI 型水性聚氨酯及其织物整理应用[J]. 聚氨酯工业, 2011, 26(4): 37-39.
- MAO Shen-jie, LI Zhan-xiong, CHENG Li. Preparation of DDI-type waterborne polyurethane by PEG with various molecular weigh and application in fabric finishing[J]. *Polyurethane Industry*, 2011, 26(4): 37-39.
- [20] 陈由亮, 辛浩波, 杨锋, 等. IPDI 基浇注型聚氨酯弹性体性能的研究[J]. 聚氨酯工业, 2009, 24(4): 29-32.
- CHEN You-liang, XIN Hao-bo, YANG Feng, et al. Study properties of cast polyurethane elastomers based IPDI[J]. *Polyurethane Industry*, 2009, 24(4): 29-32.
- [21] 常双君, 杨雪芹, 赵芦奎. 催化剂对 HTPB-IPDI 黏合剂体系的固化催化作用研究[J]. 现代化工, 2011, 31(增刊): 215-217.
- CHANG Shuang-jun, YANG Xue-qin, ZHAO Lu-kui. Catalysis effect on curing catalysis of HTPB-IPDI binder system[J]. *Modern Chemical Industry*, 2011, 31(suppl): 215-217.
- [22] 常伟林, 邢校辉, 桂李进, 等. 二聚酸二异氰酸酯(DDI)合成进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(4): 23-26.
- CHANG Wei-lin, XING Xiao-hui, GUI Li-jin, et al. Progress in synthesis of dimer acid diisocyanate[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(4): 23-26.
- [23] 廖军, 代晓淦, 黄谦, 等. 药片落锤撞击试验中 B 炸药的响应特性[J]. 火炸药学报, 2013, 36(1): 52-54.
- LIAO Jun, DAI Xiao-gan, HUANG Qian, et al. Reaction characteristic for composition B in drop hammer impact sensitivity test[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(1): 52-54.
- [24] 代晓淦, 王娟, 黄谦, 等. 药片剪切试验中 PBX-2 炸药的响应特性[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 791-794.
- DAI Xiao-gan, WANG Juan, HUANG Qian, et al. Response character for PBX-2 explosive in shear test[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 791-794.

Mechanical Properties of Polyurethane Cured by DDI/IPDI and its Application in PBX

ZHENG Bao-hui, GUAN Li-feng, LI Yu-bin, LUO Guan, LIU Xu-wang

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: The mechanical properties of hydroxyl terminated polyisobutylene (HTPB)-based polyurethane cured by a new mixed curing agent composed of isophorone diisocyanate (IPDI) and dimeryl diisocyanate (DDI) and its application in PBX were studied. Results show that when the molar ratio of isocyanate group (NCO) in the mixture of DDI/IPDI is 1/3, the tensile strength and elongation of HTPB-based polyurethane reach the maximum value of 0.427 MPa and 579.9%. When the molar ratio of NCO in DDI and IPDI is 1/1, the compressive failure load of polyurethane reaches the maximum. The elongation of HTPB-based polyurethane cured by DDI/IPDI is 2.51 times greater than that of HTPB-based polyurethane cured by toluene diisocyanate (TDI). In comparison with the compression ratio of HTPB-based polyurethane cured by TDI, the compression ratio of HTPB-based polyurethane cured by DDI/IPDI increases by 57.3%. The critical response threshold of impact sensitivity test and shear test for PBX tablets cured by DDI/IPDI increases more than 0.25 m, indicating that the impact safety of PBX is improved.

Key words: polymer bonded explosive (PBX); polyurethane; curing agent; mechanical property; dimeryl diisocyanate (DDI); isophorone diisocyanate (IPDI)

CLC number: TJ55; O383.1

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.002