

文章编号:1006-9941(2023)01-0041-07

聚合物对DNAN及其熔铸炸药力学性能的影响

张蒙蒙¹,王红星¹,崔学谨²,李秉擘¹,方学谦¹,罗一鸣^{1,3}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 陆军装备部驻辽阳地区军事代表室, 辽宁 辽阳 111000; 3. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

摘要: 为了研究聚烃、聚酯、聚氨酯、聚醚各类聚合物对2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)及其混合炸药力学性能的影响规律,采用X射线无损检测法研究了微晶蜡(WAX)、聚异丁烯(PIB)、聚丁二酸丁二醇(PBS)、聚己二酸己二胺(PA)、聚3,3,-二(硝酸酯基甲基)氧丁环(PBNMO)与DNAN的物理互溶性;通过显微镜观测含聚合物试样的凝固过程,分析了试样在凝固过程中的结晶特征,计算了样品的凝固线速率;在优选的聚合物基础上,采用材料试验机研究了聚合物含量对DNAN及混合炸药力学强度影响规律;分析了聚合物对DNAN及DNAN基混合炸药力学性能强化机理。结果表明,与DNAN分子具有氢键或 π 键作用的PBS、PA、PBNMO可与DNAN试样良好互溶;可熔聚合物的加入使DNAN结晶固液界面平滑,凝固线速率降低54%以上,其中PBNMO对DNAN结晶形貌及凝固线速率改善最为明显;PBNMO可显著提高DNAN及其混合炸药试样的力学性能,添加2%PBNMO可使混合炸药抗拉强度、抗剪强度提高100%以上;机理研究表明,可熔聚合物通过改善试样微观凝固形貌,形成“钢筋混凝土”结构,达到减少材料内部缺陷、提高裂纹生长阻力的效果进而增强DNAN基混合炸药力学性能。

关键词: 含能材料;熔铸炸药;2,4-二硝基苯甲醚(DNAN);力学增强;聚合物;DNTF

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021264

0 引言

熔铸炸药具有工艺简单、成本低、工业基础广泛等特征,是混合炸药领域重要的炸药种类,占比达到90%。由于脆性特征,熔铸炸药装药在制备、使用、储运等过程中易产生裂纹,使得炸药装药存在安全隐患^[1]。近年来2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药以其优异的不敏感性得到了重视,形成了系列配方且部分已应用于武器系统中^[2-9]。然而,DNAN呈现出比三硝基甲苯(TNT)更脆的特性^[10],在应力作用下更易产生裂纹。受限于此,DNAN基熔铸炸药主要应用于小尺寸战斗部装药,而在大尺寸装药应用中存在裂纹难以控制的问题。

为降低DNAN基混合炸药装药裂纹带来的安全风险,提高装药质量,研究人员主要采用工艺优化和配方改进的方法对DNAN装药性能进行优化。在工艺优化研究方面,焦云多等^[11]通过优化控制DNAN基熔铸药浆温度、药块大小及加入速度、真空度以及护理工艺,克服了某战斗部装药内部裂纹的问题;金大勇等^[12]在块铸工艺基础上,对药块采取加热熔化棱角的预整形方法,提高了DNAN基熔铸炸药装药质量;牛国涛等^[9]通过对战斗部装药进行分舱,减小了DNAN基熔铸炸药热应力集中,抑制了裂纹的产生,即使在高温冲击下,战斗部装药也表现出较好的抗裂纹性能;蒙君昶等^[13]报道了通过压力浇铸成型工艺使DNAN/奥克托今(HMX)炸药抗拉强度提高9.9%。目前采用的工艺控制方法在一定程度上提高了DNAN熔铸炸药的装药质量,但受限于载体脆性特点,DNAN基熔铸炸药力学性能未获得显著提高。在配方改进研究方面,蒙君昶等^[14-15]报道了通过添加0.2%~0.8%表面活性剂Tween60、聚合物乙酸丁酸纤维素(CAB)可提高DNAN与固相材料的黏附功,使HMX/DNAN、黑索今

收稿日期:2021-10-05;修回日期:2021-11-10

网络出版日期:2022-04-18

作者简介:张蒙蒙(1986-),男,副研究员,主要从事含能材料制备及表征研究。e-mail:XSKY2000@163.com

通信联系人:罗一鸣(1980-),男,研究员,主要从事混合炸药制备与表征研究。e-mail:iarmlym@126.com

引用本文:张蒙蒙,王红星,崔学谨,等. 聚合物对DNAN及其熔铸炸药力学性能的影响[J]. 含能材料,2023,31(1):41-47.

ZHANG Meng-meng, WANG Hong-xing, CUI Xue-jin, et al. Effect of Polymers on Mechanical Properties of DNAN and Its Melt-cast Explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(1):41-47.

(RDX)/DNAN 炸药抗拉强度提高 16%~140%,最高可达 2.33 MPa。Qian W 等^[16]报道了季戊四醇丙烯酸酯树脂(APER)含量在 1%~6% 范围时,可使 DNAN/RDX 炸药抗拉强度提高 19%~112%,最高达 4.59 MPa。张蒙蒙等^[17]报道了含 2% 聚 3,3-二(硝酸酯基甲基)氧丁环(PBNMO)的 DNAN/RDX/Al/AP 炸药抗拉强度可达 6 MPa。相比于工艺优化方法,通过配方中添加聚合物可使得 DNAN 基熔铸炸药力学性能得到显著提高,为炸药装药质量控制提供了有效途径。

上述研究表明,不同含量的聚合物 CAB、APER、PBNMO 对 DNAN 基混合炸药力学性能具有不同的促进作用,而聚合物类型等因素变化对 DNAN 基混合炸药力学性能的影响规律及微观作用机制未见报道。根据常见聚合物主链特点,本研究以典型聚烃、聚酯、聚氨酯、聚醚等化合物为研究对象,开展不同类型聚合物对 DNAN 凝固过程的影响,分析聚合物含量对 DNAN 及 DNAN 基混合炸药力学性能的影响规律及聚合物增强力学性能的机理,探讨 DNAN 基熔铸炸药力学增强用聚合物类型及用量规律,以期对 DNAN 基混合炸药力学性能改性提供技术积累。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,4-二硝基苯甲醚,工业品,湖北东方化工有限公司;黑索今,2类,甘肃银光化学工业集团有限公司;铝粉,FLQT-3,鞍钢实业微细铝粉有限公司;微晶蜡(WAX),80#,中国石化集团资产经营管理公司济南分公司;聚异丁烯(PIB),数均分子量(M_n)为 2000,山东力昂新材料科技公司;聚丁二酸丁二醇(PBS), M_n 为 2312,西安近代化学研究所;聚己二酸己二胺(PA), M_n 为 1953,西安近代化学研究所;PBNMO, M_n 为 2258,西安近代化学研究所。

BX51 显微镜,日本奥林巴斯公司;K2800 热台,广州市明美光电技术有限公司;TGA/DSC3+ 差示量热仪,美国梅特勒托利多公司;AG-IC100KN 材料试验机,日本岛津株式会社。

1.2 样品制备

按照表 1 中 0#~5# 试样组成称取总量为 500 g 试样投入到油浴熔药锅内,控制温度不超过 120 °C 搅拌至物料全部熔化,将料浆注入预热至 60 °C 的 $\Phi 20$ mm、 $\Phi 40$ mm \times 100 mm 铜开合模具中,自然冷却至室温,取出药柱用车床截断获得 $\Phi 20$ mm \times 20 mm 规格药

柱,收集车削药粉。DNAN 基混合炸药需先将 DNAN 及可熔物熔化后加入固相材料熔混均匀,其它步骤及方法同上。

表 1 含不同聚合物的 DNAN 样品组成

Table 1 Components of the DNAN sample with different polymers

samples	the components of the samples/%
0#	100DNAN
1#	10WAX/90DNAN
2#	10PIB/90DNAN
3#	10PBS/90DNAN
4#	10PA/90DNAN
5#	10 PBNMO/90DNAN

1.3 测试方法

1.3.1 动态凝固过程数据采集及数据处理

称取 1 mg 待测试样粉末于 $\Phi 15$ mm 盖玻片上,放置于热台加热至 100 °C 熔化后小心地盖上 $\Phi 8$ mm 盖玻片,在物镜放大 5 倍条件下通过显微镜观测、调整样品至视场中无显著气泡。待样品熔化保温 5 min 后关闭热台,自然降温,开启显微镜录像功能,待试样完全凝固后关闭录像。采集试样最终凝固状态照片,利用显微镜自带标尺测量凝固始末的距离,结合视频中的时间,参照文献^[17]计算试样凝固线速率,在所得视频中截取试样凝固过程特征照片。

1.3.2 力学性能测试

将样品制备成 $\Phi 20$ mm \times 20 mm 试样,采用材料试验机在常温下开展试样力学性能测试,抗压、抗剪强度按 GJB772A-1997 方法 415.1、416.1 进行试验,抗拉强度按照 Q/AY91-1990(劈裂法)进行试验。

2 结果与讨论

2.1 聚合物与 DNAN 物理互溶性

由于常见聚合物与 DNAN 载体存在密度差,在熔混过程中存在分离析出的可能,为测试以上聚合物与 DNAN 载体的互溶性,按照表 1 制备了 $\Phi 40$ mm 试样并开展 X 射线无损检测,结果如下图 1 所示。

图 1 表明,含 WAX(1#)、PIB(2#) 样品相比于纯 DNAN(0#) 试样出现明显的分层现象,聚合物形成的低密度区位于药柱上层,而含 PBS(3#)、PA(4#)、PBNMO(5#) 的样品中未出现分层现象。分析认为, DNAN 中含有醚基、硝基基团,与 PBS 中酯基、PA 中酰胺基、PBNMO 中醚基等基团在 π 键或氢键作用下产生强

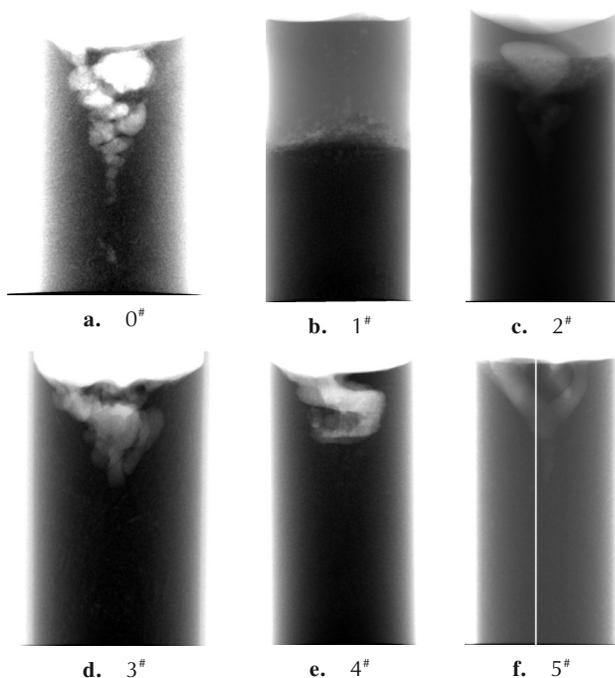


图1 含不同聚合物的DNAN试样X检测照片
Fig.1 The X-ray photographs of DNAN samples with different polymers

相互作用力,使上述聚合物与DNAN在熔化过程中达到了互混的效果,因此含PBS(3#)、PA(4#)、PBNMO(5#)的DNAN样品未出现分层现象;而WAX、PIB中无极性

基团,与DNAN分子无强作用力,且其密度低于DNAN,在熔混时漂浮于体系上层。表明与DNAN分子产生 π 键或氢键作用力是聚合物与DNAN互熔的基础。

2.2 聚合物对DNAN结晶形态的影响

为了从微观角度揭示不同类型聚合物对DNAN凝固过程的影响规律,利用显微镜在5倍放大条件下研究薄层中试样凝固过程,获得的试样凝固特征照片,如图2所示。

图2表明,含WAX(1#)、PIB(2#)样品微观凝固过程中结晶呈树枝晶生长,固液界面呈锯齿状,与DNAN样品(0#)相似;含PBS(3#)、PA(4#)、PBNMO(5#)样品结晶呈细小树枝状,结晶前沿平滑。分析认为,WAX、PIB与DNAN不互熔,导致样品1#和2#中DNAN连续相遭到一定的破坏,但连续的DNAN相仍保持纯DNAN的结晶形态特征。PBS、PA、PBNMO与DNAN具有良好互熔性,聚合物分子以“网络状”分布于DNAN熔体中,聚合物分子链起到了“绳索”阻拦效果,使得结晶呈细密针状,固液界面平滑。研究表明,与DNAN互熔的聚合物可改善DNAN凝固过程中的结晶形态,获得平滑的固液界面,为制备高质量装药奠定良好基础。

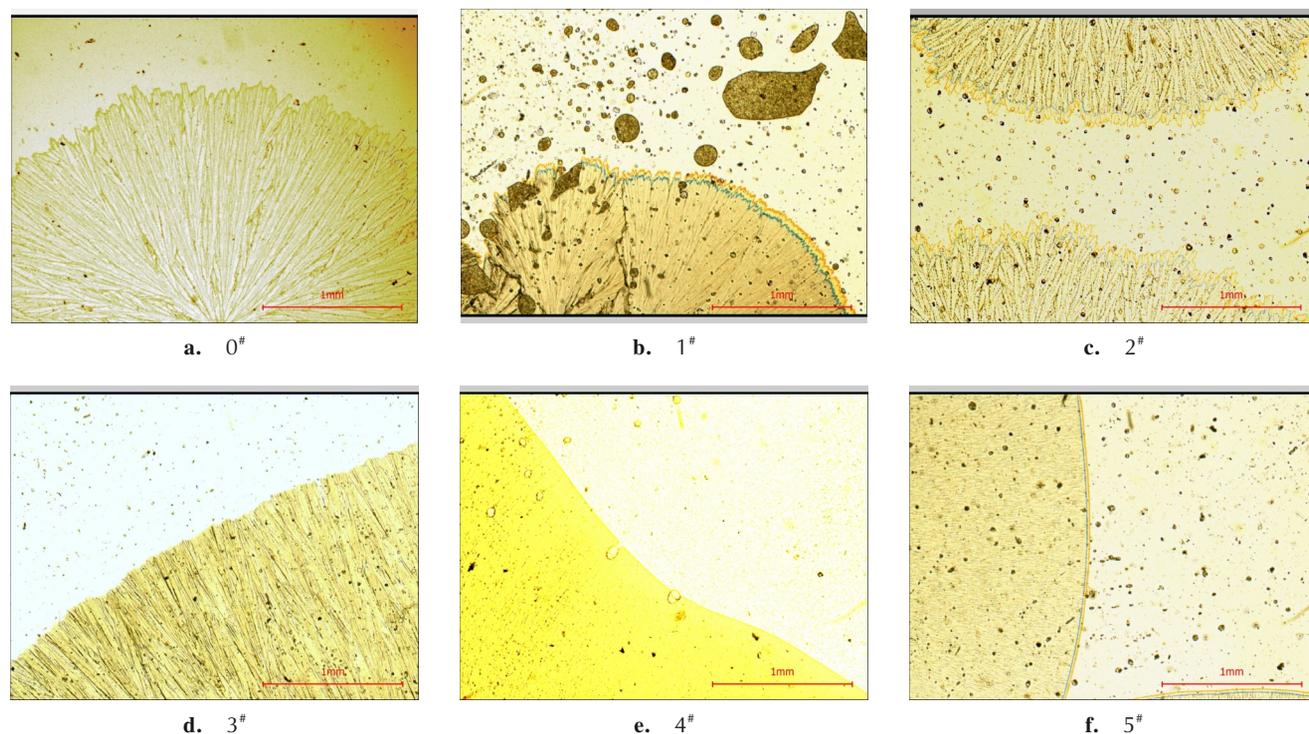


图2 含不同聚合物的DNAN试样显微照片
Fig.2 The micrographics of DNAN with different polymers

2.3 聚合物对 DNAN 凝固线速率的影响

为研究聚合物对 DNAN 凝固线速率的影响规律,利用显微镜在 5 倍放大条件下采集试样动态凝固过程视频,利用显微镜工作站对凝固距离和时间进行分析,计算获得样品凝固线速率如表 2 所示。

表 2 含不同聚合物的 DNAN 样品凝固线速率

Table 2 Solidification linear velocity of DNAN samples with different polymers

samples	polymer	solidification line rate / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	relative solidification line rate / %
0 [#]	-	0.9033	100
1 [#]	WAX	0.8736	96.7
2 [#]	PIB	0.8521	94.3
3 [#]	PBS	0.4152	46.0
4 [#]	PA	0.3831	42.4
5 [#]	PBNMO	0.3584	39.7

表 2 表明,与 DNAN(0[#])试样相比,含 WAX(1[#])、PIB(2[#])试样凝固线速率下降 3.3%~5.7%,而含 PBS(3[#])、PA(4[#])及 PBNMO(5[#])试样凝固线速率下降 54.0%~60.3%。结合晶体凝固理论^[18]分析认为,PBS、PA 及 PBNMO 的熔入导致 DNAN 体系粘度增大,熔态 DNAN 分子向凝固界面运动受阻,导致试样凝固线速率下降。WAX、PIB 与 DNAN 分子间无强作用力,少量混入的聚合物以孤岛形式存在于连续相中,但并未改变 DNAN 的凝固特征,试样仍按照纯 DNAN 结晶方式凝固,因此试样 1[#]、2[#]凝固线速率相比纯 DNAN(0[#])样品略微降低。研究表明,与 DNAN 互熔的聚合物可降低 DNAN 凝固线速率,使得熔铸炸药补缩过程更充分,为获得高质量装药奠定良好基础。

2.4 典型聚合物含量对 DNAN 力学性能的影响

为进一步研究聚合物用量对载体 DNAN 的力学性能影响规律,选择对 DNAN 的微观凝固形态、凝固线速率具有明显改善作用的 PBNMO 作为典型聚合物代表,采用 2.2 中的方法开展含 1%~20% PBNMO 的 DNAN 试样(6[#]~10[#])制备并进行试样抗压、抗拉、抗剪性能测试,试样组成及性能测试结果如表 3 所示。

表 3 表明,随着聚合物 PBNMO 含量由 1% 提高至 20%,DNAN 试样力学性能呈现先增长后趋于缓和的趋势,且抗压强度显著高于抗拉、抗剪强度。分析认为,测试药柱制备时长径比大,DNAN 试样主要沿径向向内生长,DNAN 树枝状结晶导致晶界沿径向分布,试样在抗拉、抗剪测试过程中更易沿具有“预制”缺

表 3 不同含量聚合物的 DNAN 试样力学性能

Table 3 Mechanical properties of DNAN samples with different polymers content

samples	the components of the samples/%	compressive strength /MPa	tensile strength /MPa	shear strength /MPa
0 [#]	100DNAN	3.52	0.51	0.31
6 [#]	1PBNMO/99DNAN	5.63	0.83	0.73
7 [#]	2PBNMO/98DNAN	9.35	1.53	0.81
8 [#]	5PBNMO/95DNAN	12.35	1.90	1.22
9 [#]	10PBNMO/90DNAN	16.82	2.78	1.58
10 [#]	20PBNMO/80DNAN	17.30	3.64	1.83

陷处断裂,聚合物 PBNMO 虽可改善 DNAN 凝固过程、增强 DNAN 力学性能,但试样径向凝固的特征并未改变,因此其抗拉、抗剪强度仍小于抗压强度。聚合物 PBNMO 改善了 DNAN 试样凝固过程的形态、降低了其凝固线速率,减少其缺陷;另外,聚合物长链结构能增强 DNAN 试样的力学性能,因此随着聚合物含量增加试样的力学性能呈现增长的趋势。文献[17]中含 10%PBNMO 的 DNAN 试样相对密度达到了 98.9%,已经接近了熔铸炸药装药相对密度的上限,另外受 DNAN 脆性的特点限制^[10],继续提高聚合物 PBNMO 含量对 DNAN 力学性能改善效果并不明显。

2.5 典型聚合物含量对 DNAN 基混合炸药力学性能的影响

聚合物含量过多不仅导致 DNAN 基熔铸炸药粘度增大,带来工艺问题,同时导致混合炸药爆炸威力降低,而含量过低力学增强效果有限。为进一步研究聚合物含量对 DNAN 基混合炸药的力学性能影响规律,开展 DNAN/RDX/Al/WAX 配方体系中 PBNMO 含量在 0%~4%(11[#]~15[#])的力学性能研究,试样组成及力学性能结果如表 4 所示。

表 4 数据表明,随着聚合物 PBNMO 含量提高,DNAN 基混合炸药试样力学性能呈现增长趋势,其中抗拉、抗剪强度显著增强。分析认为,DNAN 混合炸药力学性能测试试样凝固过程由外向内的特征并未改变,基于缺陷(晶界)径向分布的事实,试样抗压强度高于抗拉、抗剪强度。当 DNAN 基混合炸药中加入互熔的聚合物 PBNMO 后,一方面炸药凝固固液界面平滑导致缺陷减少,另一方面在裂纹发展过程中 PBNMO 分子链阻碍了裂纹的生长,且随聚合物含量增加阻碍作用增强,进而使得 DNAN 混合炸药试样抗拉、抗剪

表4 不同聚合物含量混合炸药试样的力学性能

Table 4 Mechanical properties of DNAN based explosives with different polymers content

samples	the components of the samples/%	compressive strength/MPa	tensile strength/MPa	shear strength/MPa
11#	25DNAN/43RDX/30Al/2WAX	6.97	1.53	1.04
12#	24.5DNAN/43RDX/30Al/0.5PBNMO/2WAX	7.43	1.86	1.57
13#	24DNAN/43RDX/30Al/1 PBNMO/2WAX	7.65	2.11	1.76
14#	23DNAN/43RDX/30Al/2PBNMO/2WAX	7.54	3.37	2.15
15#	21DNAN/43RDX/30Al/4PBNMO/2 WAX	8.31	5.60	3.87

强度显著改善。混合炸药中RDX、Al固相颗粒相对于DNAN属于“硬”材料,混合炸药力学性能随PBNMO含量增大而呈现出继续增长的趋势。表4结果表明,相比于对比试样(11#),含2%PBNMO试样(14#)的抗拉强度由1.53 MPa提高至3.37 MPa,抗剪强度由1.04 MPa提高至2.15 MPa,抗拉、抗剪强度提高100%以上。

2.6 聚合物对DNAN基混合炸药力学性能影响机理

载体作为熔铸炸药的连续相,其存在的缺陷或疏松区域是熔铸炸药发生断裂的力学性能“薄弱点”。DNAN中添加互熔聚合物后试样结晶固液界面平滑、凝固线速率下降,凝固缺陷及疏松显著降低,熔铸炸药力学性能“薄弱点”减少,炸药力学性能提高;另外,熔入的聚合物以网络状分布于混合炸药中与固相颗粒形成“钢筋混凝土”结构,进一步提高试样力学强度。在以上两方面的作用下,含可熔聚合物的DNAN基混合炸药力学性能显著提高。

为进一步阐明聚合物改善DNAN基混合炸药力学性能的机理,结合晶体断裂理论^[19],以易造成熔铸

炸药断裂的拉应力为刺激因素,建立了DNAN、聚合物增强DNAN以及聚合物增强DNAN混合炸药的裂纹生长模型,如图3所示。DNAN凝固过程由于以粗大树枝晶为主,缺陷率较高,在拉应力作用下极易沿结晶缺陷或晶界发生断裂;聚合物改性DNAN的微观凝固界面改善减少了缺陷,同时聚合物增强使得试样抗拉强度有所提高,但由于唯一的固相材料DNAN为脆性材料,当聚合物含量继续提高时试样的力学性能受DNAN脆性的限制难以继续提高。在混合炸药中聚合物改善了炸药凝固过程,且在“硬”固相材料作用下,构建了“钢筋砂石混凝土”的结构,试样12#~15#抗拉强度随聚合物PBNMO含量提高而显著改善。在3.2节聚合物对DNAN结晶形态的影响研究基础上,选择另一种可明显改善DNAN微观凝固形态的聚合物PA开展验证试验,制备组成为23DNAN/43RDX/30Al/2PA/2WAX的试样并测试得到其抗拉强度为2.85 MPa,相比于不含聚合物的11#样品抗拉强度1.53 MPa提高86%,验证了可熔聚合物对DNAN炸药力学性能增强机理。

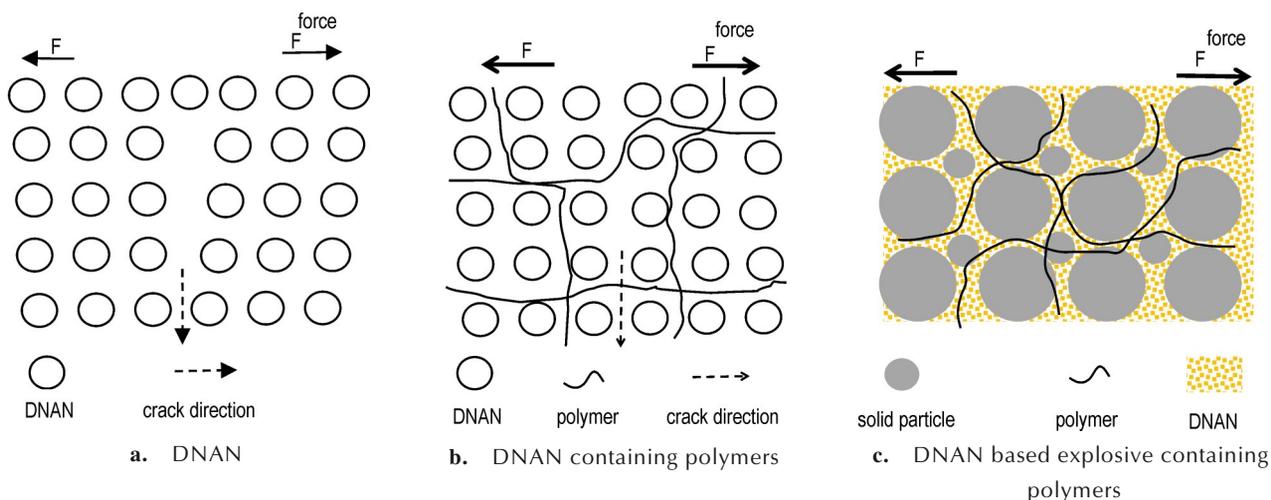


图3 裂纹生长模型及聚合物增强机制

Fig.3 The crack growth model and polymer enhancement mechanism

3 结论

(1) 聚合物与DNAN互溶性研究表明, DNAN与聚烃类聚合物不互溶, 与聚酯、聚氨酯、聚醚在氢键或 π 键作用下可良好互溶。

(2) 微观凝固特征及凝固线速率研究表明, 添加质量分数10%的聚合物PBS、PA、PBNMO可使DNAN微观凝固形态明显改善、凝固线速率显著下降54.0%~60.3%、缺陷减少, 与DNAN互溶是聚合物改善DNAN混合炸药力学性能的基础。

(3) 力学性能研究表明, 随着聚合物PBNMO含量的提高, DNAN试样力学性能显著提高, 在RDX、Al粉“硬颗粒”的增强作用下, 含2%PBNMO的DNAN基混合炸药试样抗拉、抗剪强度提高100%以上。

(4) 聚合物对DNAN基混合炸药力学影响机理研究表明, 互溶聚合物通过改善DNAN微观凝固界面形态, 形成“钢筋混凝土”结构, 使DNAN基熔铸炸药力学性能显著提高。

参考文献:

- [1] 马卿, 舒远杰, 罗观, 等. TNT基熔铸炸药: 增韧增弹的途径及作用[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 618-629.
MA Qing, SHU Yuan-jie, LUO Guan, et al. Toughening and elasticizing route of TNT based melt cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 618-629.
- [2] John N, Daniel D. Development of a practical reduced sensitivity composition B replacement[C]//32th international annual conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001: 1-8.
- [3] Ravi P, Badgajar D M, Gore G M, et al. Review on melt cast explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393-403.
- [4] Taylor S, Park E, Bullion K, et al. Dissolution of three insensitive munitions formulations[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 342-348.
- [5] Davies P J, Provas A. Characterization of 2, 4-dinitroanisole: An ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations[R]. Defence Science and Technology Organisation, DS-TO-TR-1904, 2006.
- [6] Davies P J, Provas A. DNAN: a replacement for TNT in melt-cast formulations[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Orlando, Bristol, United Kingdom, 2006.
- [7] Provas A, Wall C. Thermal testing of 2, 4-dinitroanisole (DNAN) as a TNT replacement for melt-cast explosive[C]//International annual conference Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany, 2011.
- [8] 王春光, 魏敏, 刘学柱, 等. DNAN基高威力钝感熔铸炸药装药工艺应用[J]. 兵工自动化, 2013, 32(1): 42-45.
WANG Chun-guang, WEI Min, LIU Xue-zhu, et al. Charging technology application of high power insensitive melt-pour explosive based on DNAN[J]. *Ordnance Industry Automation*, 2013, 32(1): 42-45.
- [9] 牛国涛, 金大勇, 王亲会, 等. 装药结构对大尺寸熔铸炸药裂纹的影响[J]. 火工品, 2015(1): 30-33.
NIU Guo-tao, JIN Da-yong, WANG Qin-hui, et al. Effect of charge structure on charge quality of large size melt-cast explosive[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015(1): 30-33.
- [10] 赵凯, 王浩, 王玮. DNAN力学性能分析[J]. 火炸药学报, 2016, 9(4): 68-72.
ZHAO Kai, WANG Hao, WANG Wei, et al. Analysis of the mechanical properties of DNAN[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2016, 9(4): 68-72.
- [11] 焦云多, 曾晓华, 陈洋, 等. 大当量DNAN基熔铸炸药装药质量控制方法[J]. 兵工自动化, 2019, 38(8): 23-26.
JIAO Yun-duo, ZENG Xiao-hua, CHEN Yan, et al. Method of charge quality control for large equivalent DNAN-base melt cast explosive[J]. *Ordnance Industry Automation*, 2019, 38(8): 23-26.
- [12] 金大勇, 王亲会, 牛国涛, 等. DNAN基熔铸炸药的预整形同步块铸技术研究[J]. 爆破器材, 2015, 44(2): 48-52.
JIN Da-yong, WANG Qin-hui, NIU Guo-tao, et al. Study on the preshaping and synchronous block-molded casting technique of a melt-cast explosive based DNAN[J]. *Explosive Materials*, 2015, 44(2): 48-52.
- [13] 蒙君熨, 周霖, 金大勇, 等. 成型工艺对2, 4-二硝基苯甲醚基熔铸炸药装药质量的影响[J]. 兵工学报, 2018, 39(9): 1719-1726.
MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, JIN Da-yong, et al. Effect of forming process on casting quality of 2, 4-dinitroanisole-based casting explosive[J]. *Acta Armamentarii*, 2018, 39(9): 1719-1726.
- [14] MENG Jun-jiong, LUO Yi-ming, NIU Guo-tao, et al. Effect of additives on the interface binding strength of DNAN/HMX melt-cast explosives[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 38(4): 467-482.
- [15] 蒙君熨, 周霖, 金大勇, 等. 功能助剂对DNAN/RDX熔铸炸药界面黏结强度的影响[J]. 含能材料, 2018, 26(9): 765-771.
MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, JIN Da-yong, et al. Effect of functional additives on interface bonding strength of DNAN/RDX melt-cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(9): 765-771.
- [16] Qian W, Chen X Z, Luo G. Polymer reinforced DNAN/RDX energetic composites: interfacial interactions and mechanical properties[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(3): 726-741.
- [17] 张蒙蒙, 罗一鸣, 李秉肇, 等. 固相颗粒和聚合物对DNAN微观凝固及力学性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 345-351.
ZHANG Meng-meng, LUO Yi-ming, LI Bing-bo, et al. Influence on mechanical and micro solidification of DNAN by solid additives and polymer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 345-351.
- [18] 胡庚祥, 蔡洵, 戎咏华. 材料科学基础[M]. 第三版. 上海: 上海交通大学出版社, 2010: 231-239.
HU Geng-xiang, CAI Xun, RONG Yong-hua. Fundamentals of materials science[M]. The third edition. Shanghai: Shanghai jiao tong university press, 2010: 231-239.
- [19] 甄良, 邵文柱, 杨德庄. 晶体材料强度与断裂微观理论[M]. 第一版. 北京: 科学出版社, 2018: 288-300.
ZHEN Liang, SHAO Wen-zhu, YANG De-zhuang. Microscopic theory of strength and fracture of crystal materials[M]. The first edition. Beijing: Science press, 2018: 288-300.

Effect of Polymers on Mechanical Properties of DNAN and Its Melt-cast Explosives

ZHANG Meng-meng¹, WANG Hong-xing¹, CUI Xue-jin², LI Bing-bo¹, FANG Xue-qian¹, LUO Yi-ming^{1,3}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Liaoyang Military Representative Office of Army Equipment Department, Liaoyang 111000, China; 3. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

Abstract: In order to study the effect of polymers such as polyolefin, polyester, polyurethane and polyether on the mechanical properties of DNAN and its mixed explosives, the physical miscibility of different polymers with DNAN was studied by X-ray testing, in which polymers were microcrystalline wax(WAX), polyisobutylene(PIB), polybutylene succinate(PBS), polyadipic acid hexanediamine (PA) and poly(3, 3-di (nitrate ester methyl) oxybutyl) (PBNMO). The solidification process of the polymer-containing samples was observed by microscopic. The dynamic crystallization characteristics of the samples during solidification were analyzed, and the linear velocity of crystal growth was calculated. Based on the optimized polymer, the influence of polymer content on the mechanical strength of DNAN and its mixed explosives was studied by material testing machine. The mechanical strengthening mechanism of polymer to DNAN and DNAN based explosives was analyzed. The results show that PBS, PA and PBNMO have good mutual solubility with DNAN under the action of hydrogen bonds or π bonds. The addition of fusible polymer makes the solid-liquid interface of DNAN crystals smooth and the solidification linear velocity decreases by more than 54%. Among them, the PBNMO has the most obvious improvement on the crystal morphology and solidification linear velocity of DNAN. PBNMO could significantly improve the mechanical properties of DNAN and its based explosives, and the mechanical strength increases with the increase of polymer content. When the polymer PBNMO content was 2%, the tensile strength and shear strength of DNAN based explosives increase more than 100%. The mechanism study shows that the fusible polymer can improve the mechanical properties of DNAN-based explosives by improving the microstructure of the sample and forming the "reinforced concrete" structure to reduce the internal defects and improve the crack growth resistance.

Key words: energetic materials; melt-cast explosives; 2, 4-dinitroanisole; mechanical reinforcement; polymer; DNTF

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021264

(责编:王馨逸)