

doi: 10.7690/bgzdh.2024.01.006

基于新型聚氨酯弹性体材料在 PBX 炸药载体中的应用

杨金想, 孙晓乐, 杨丰友, 毕晓露, 万力伦

(重庆红宇精密工业集团有限公司研究二所, 重庆 402760)

摘要: 为提高高聚物粘结炸药 (polymer bonded explosive, PBX) 炸药载体的力学强度, 在炸药的粘结剂体系中引入聚氨酯弹性材料进行聚醚/聚酯粘结剂高强度载体设计。通过调控聚氨酯弹性体制备过程中多元醇的比例和分子量、固化剂的种类, 利用旋转流变仪和多功能万能材料试验机开展材料固化速率性能分析和固化后聚氨酯弹性体对端羟基聚丁二烯 (hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB) 粘结剂体系力学强度影响规律分析。结果表明: PCL-PTMG 聚氨酯弹性体拉伸强度的大小与固化剂的固化速率相关; 改变聚酯聚醚分子量对弹性体抗拉强度的影响不大; 当聚酯聚醚的比例为 4:1 时, 弹性体抗拉力学强度最优; 聚氨酯弹性体增大了 HTPB 粘结剂体系强度。

关键词: PBX 炸药载体; 聚氨酯弹性体; 固化速率; 力学强度; HTPB 粘结剂

中国分类号: TJ55 **文献标志码:** A

Application of New Polyurethane Elastomer in PBX Explosive Carrier

Yang Jinxiang, Sun Xiaole, Yang Fengyou, Bi Xiaolu, Wan Lilun

(No. 2 Research Institute, Chongqing Hongyu Precision Industry Group Co., Ltd., Chongqing 402760, China)

Abstract: In order to improve the mechanical strength of polymer bonded explosive (PBX) explosive carrier, the polyurethane elastic material was introduced into the explosive binder system to design the high strength carrier of polyether/polyester binder. By adjusting the proportion and molecular weight of polyols and the type of curing agent in the preparation of polyurethane elastomer, the curing rate performance of the material was analyzed by rotary rheometer and multi-functional universal material testing machine, and the influence of cured polyurethane elastomer on the mechanical strength of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) binder system was analyzed. The results showed that the tensile strength of PCL-PTMG polyurethane elastomer was related to the curing rate of curing agent; the change of polyester polyether molecular weight had little effect on the tensile strength of elastomer; when the ratio of polyester polyether was 4:1, the tensile mechanical strength of elastomer was the best; polyurethane elastomer increased the strength of HTPB binder system.

Keywords: PBX explosive carrier; polyurethane elastomer; curing rate; mechanical strength; HTPB binder

0 引言

高聚物粘结炸药 (PBX) 是一种由含能颗粒和聚合物粘结剂组成的颗粒增强型复合材料, 聚合物粘结剂主要由端羟基聚丁二烯 (HTPB) 组成^[1-4]。为提高 PBX 炸药的抗过载安定性, 一方面需研发新型高能钝感的炸药, 另一方面需提升 PBX 炸药载体的强度^[5]。HTPB 基聚氨酯具有优异的热性能、黏结性能和力学性能^[6], 已实现在推进剂和 PBX 炸药中的规模应用, 尤其是在高强度侵彻抗过载弹药领域的研究是当今的热点^[7]。

聚氨酯材料是一类产品和形态多样化的多用途合成树脂, 在日常生活中的各个领域都有广泛应用。聚氨酯弹性体作为一种高分子聚合材料, 主要是由软、硬 2 个段相组成, 即以多元醇和异氰酸酯反应形成的重复单元——氨基甲酸酯基团 (—NH—COO—)^[8-9]。其中, 在聚氨酯分子的内部和

分子之间也存在大量的氢键, 氢键的存在使得聚氨酯弹性体的两段相之间形成别具一格的交叉相, 这种特殊区别的交叉相使得弹性体具有良好的结构强度和力优异的综合性能^[10-11]。聚氨酯弹性体以耐磨、耐低温、高强度、耐油著称。

聚四氢呋喃醚二醇简称 PTMG, 在常温下为白色蜡状固体, 在 40℃ 左右熔化为低粘度无色至浅黄色透明液体。聚己内酯二醇简称 PCL, 常温下为白色蜡状固体, 熔点 55~58℃。根据文献报道, 以 PCL 和 PTMG 为前驱体制备的聚氨酯弹性体材料具有较高的拉伸强度、良好的弹性、优良的耐撕裂性能和低温柔顺性高温粘附性^[12]。

本研究以实现新型聚氨酯弹性体材料在 HTPB 粘结剂体系中的应用为出发点, 采用旋转流变仪, 分析聚氨酯弹性体材料固化过程中的粘度变化; 采用多功能万能材料试验机, 通过改变聚氨酯弹性体

收稿日期: 2023-09-15; 修回日期: 2023-10-15

第一作者: 杨金想 (1993—), 男, 安徽人, 硕士。

前驱体材料中的比例、聚氨酯材料固化剂的种类以及聚酯聚醚的分子量，考察各种因素对该弹性体材料的抗拉力学性能的影响，分析聚氨酯弹性体对 HTPB 粘结剂体系强度的影响；最终发现聚酯聚醚的比例为 4:1 时，弹性体抗拉力学强度最优，聚氨酯弹性体增大了 HTPB 粘结剂体系强度。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚己内酯二醇，PCL2000， M_n 为 2000；PCL3000， M_n 为 3000；聚四氢呋喃醚二元醇，PTMG1000， M_n 为 1000；PTMG2000， M_n 为 2000；4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)，二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)，甲苯二异氰酸酯(TDI)。

1.2 主要仪器与设备

旋转流变仪，HAAKE MARS III，德国赛默飞(上海)仪器有限公司；真空型防爆安全烘箱，HGY120F1，重庆汉瞻仪器有限公司；电子万能材料试验机，5965 型，ITW 集团英斯特朗。

1.3 试样的制备

按照设定的比例，将称量好的聚氨酯弹性体前驱体 PCL、PTMG 和 HTPB 加入到三口烧瓶中，在 65 °C，0.01 MPa 条件下，加热熔解旋蒸脱水处理 30 min，后加入计量的固化剂，搅拌均匀后，取出部分样品进行里边性能的测试，剩余样品进行抽真空处理，转移至哑铃状模具中。然后在真空油浴烘箱中，进行 65 °C，常压恒温固化 3 d。

1.4 性能测试

采用旋转流变仪 GT-XB32DM 对所需测试样品进行测试。首先打开空气压缩机，开机，开设备，打开流变测试软件，选择测试所需要的温度及测试模式和元件。由于 PCL 的熔解温度为 55~58 °C，为防止已熔解的 PCL 析出，选择测试温度为 ≥ 60 °C。待试验台温度达到目标温度后，用滴管滴加了含固化剂的 PCL-PTMG，点击运行，进行测试分析即可。设置剪切速率为 10 s^{-1} ，剪切时间为 3 600 s。

采用多功能万能材料试验仪对所需测试样品进行测试。先打开稳压电源、设备开关，再打开电脑及测试软件。对设备进行调试以及限位器的设定后，根据聚氨酯材料选择相应拉伸测试方法，拉伸速率为 10 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 PCL 和 PTMG 的流变性能

为实现聚氨酯弹性体材料在 PBX 炸药载体中的应用，采用旋转流变仪对新型聚氨酯弹性体前驱体材料 PCL-PTMG 以及混合物开展固化速率性能分析，测试 PCL/PTMG 不同分子量的材料与 TDI、IPDI、HMDI 在给定的温度条件下粘度随时间的变化情况，如表 1 所示。

表 1 不同分子量的粘度变化 mPa·s

样品	初始粘度	1 h 粘度
PCL3000+TDI	1 300	25 000
PCL3000+IPDI	550	1 250
PCL2000+IPDI	550	1 550
PCL2000+HMDI	550	3 250
PTMG3000+TDI	900	1 800
PTMG3000+IPDI	610	590
PTMG1000+IPDI	124	134
PTMG1000+HMDI	94	100

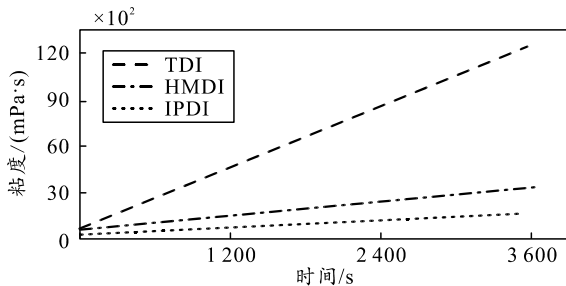
由上表可知，PCL 小分子量样品比大分子量样品粘度增长快，这表明相对分子质量越小，聚合物 PCL 分子与异氰酸酯固化剂分子反应速度越快。PCL 体系中，不同固化剂粘度增加速率由高到低分别为 TDI>HMDI>IPDI；PTMG 体系分子量对粘度增加速率影响不明显；PTMG 体系中，不同固化剂粘度增加速率由高到低分别为 TDI>IPDI≈HMDI。由以上结论可知，PCL 的固化粘度增长较快，PTMG 固化粘度稳定；固化剂 TDI 与 2 种材料的固化反应速率均最快。据文献报道，当 PCL 与 PTMG 的比例为 4:1 时，聚氨酯弹性体的力学性能最优^[8]；因此，以典型配方 PCL2000:PTMG1000=4:1 为基础，考察了固化剂种类、固化温度、前驱体分子量和前驱体的混合比例对聚酯-聚醚复合粘结剂体系固化粘度的影响。

2.2 聚氨酯弹性体固化前的流变性能

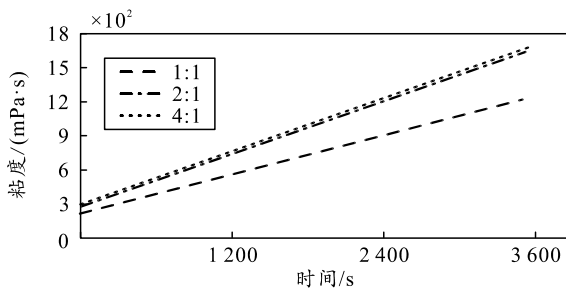
图 1(a)是以 PCL2000:PTMG1000=4:1 为基础，分别加入固化剂 TDI、HMDI 和 IPDI，60 °C 条件下测得的数据图。可以看出，经过 1 h 的剪切，TDI 对聚氨酯弹性体的粘度影响较大，其粘度值由 700 mPa·s 增加到 12 500 mPa·s，固化剂 HMDI 和 IPDI 对聚氨酯弹性体的粘度影响相对一般，但是 1 h 后的粘度值，HMDI 是 IPDI 的 2 倍。由此可以看出，固化剂 TDI 使得聚氨酯弹性体固化反应速率最快，粘度变化巨大；因此，不可以选择 TDI 作为固化剂应用于 PBX 炸药的粘结剂体系中，不满足装药条件要求。固化剂 IPDI 对聚氨酯弹性体的粘度影响相对

最小，固化速率最慢，选择 IPDI 固化体系进行后续的试验研究。

图 1(b)是在 IPDI 固化体系中，通过调节 PCL2000 和 PTMG1000 的比例为 4:1、2:1 和 1:1，60 °C 条件下测得的数据。可以看出，调节聚酯聚醚的比例对聚氨酯弹性体的固化速率影响不大，经过 1 h 的粘度变化量均在 1 100 左右。这表明加热熔解后的 PCL 和 PTMG 的流动性较好，2 种材料的控制比例不会影响聚氨酯弹性体的固化速率，后续将以文献报道的典型配方 PCL:PTMG=4:1 为基础进行研究。



(a) PCL-PTMG 分别在 TDI、HMDI 和 IPDI 下粘度变化

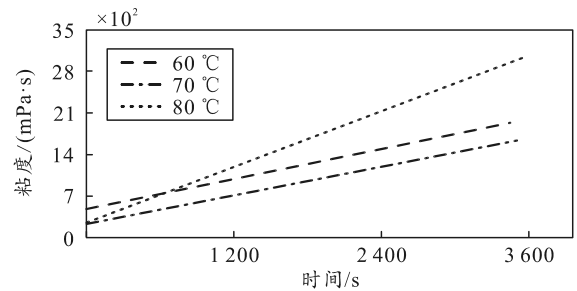


(b) 调节 PCL-PTMG 的比例，在 IPDI 作用下粘度变化

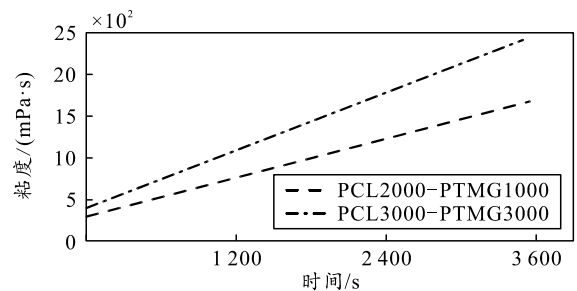
图 1 不同固化剂种类和不同 PCL-PTMG 比例条件下粘度变化 (60 °C)

由以上试验可知，如图 2(a)所示，采用 PCL2000 PTMG1000/IPDI 体系对聚氨酯弹性体在不同温度条件下的固化速率进行分析。通过调节旋转流变仪剪切台的加热温度，可以直接控制其固化温度为 60、70 和 80 °C。可以看出，高温 80 °C 会使聚氨酯弹性体的固化速率增大，其粘度经过 1 h，从 260 mPa·s 增加到 3 070 mPa·s，其增量基本达到 60 和 70 °C 的 2 倍，这表明高温加速了聚氨酯的固化进程。为了降低应用的安全性，60 °C 的固化温度更适合聚氨酯弹性体材料在 PBX 炸药粘结剂体系的应用。图 2(b)为改变 PCL 和 PTMG 的分子量对该聚氨酯弹性体固化速率进行分析的情况。可以看出，改用相对分子质量较大的 PCL3000 和 PTMG3000 对其粘度变化情况进行测试，发现大分子量的多元

醇会使聚氨酯弹性体的固化速率增大。这可能是由于相对分子质量大的多元醇自身的粘度相对较大；因此，加入 IPDI 固化剂后其固化速率相对较快。



(a) PCL2000-PTMG1000/IPDI 体系在不同温度下粘度变化

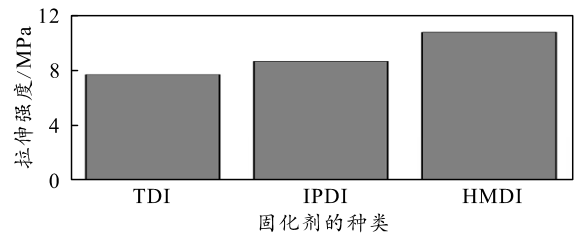


(b) 不同分子量的 PCL、PTMG 的粘度变化

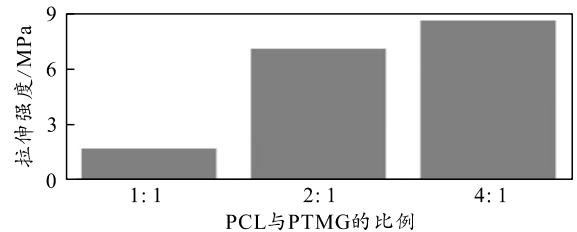
图 2 不同温度和不同多元醇分子量条件下的粘度变化

2.3 聚氨酯弹性体材料固化后的拉伸强度性能

异氰酸酯作为聚氨酯弹性体的硬段相，能够为其造就优异的力学强度、刚性和模量；因此，通过在熔解的 PCL 和 PTMG 中分别加入固化剂 TDI、HMDI 和 IPDI，经过在真空油浴烘箱中，进行 60 °C 常压恒温固化 3 d 后，退模，通过万能材料试验机测试的结果如图 3 和 4 所示。

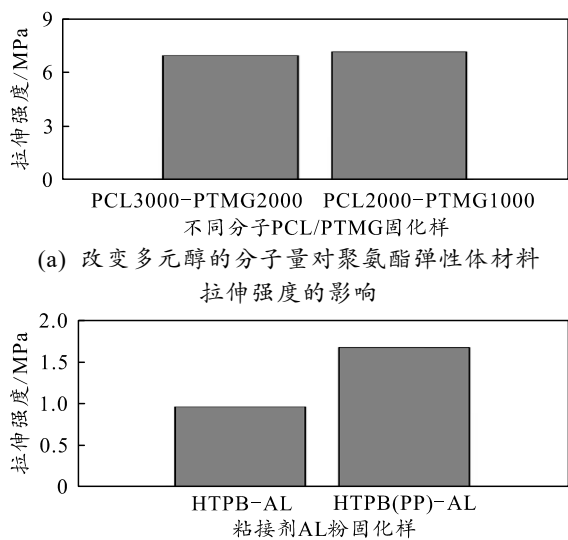


(a) 固化剂种类对聚氨酯弹性体材料拉伸性能的影响



(b) 多元醇 PCL、PTMG 的比例对聚氨酯弹性体材料拉伸性能的影响

图 3 固化剂种类和多元醇 PCL、PTMG 的比例对聚氨酯弹性体材料拉伸性能的影响



(a) 改变多元醇的分子量对聚氨酯弹性体材料拉伸强度的影响
(b) PCL-PTMG 对 HTPB 粘接剂体系的拉伸强度影响
图 4 多元醇分子量和 PCL-PTMG 对聚氨酯弹性体材料拉伸性能的影响

从图 3(a)中可以看出，当固化剂甲苯二异氰酸酯 (TDI) 后，该聚氨酯弹性体的拉伸强度达到 7.74 MPa，固化剂对拉伸强度大小的排序为 HMDI > IPDI > TDI，表明其拉伸强度的大小与固化剂的固化速率相关，固化速率最快的 TDI，其拉伸强度最小。这可能是由于较快的固化速率使得硬段相中的 PCL 和 PTMG 没有时间充分反应生成大量氢键，使得它们彼此之间的相互作用力较小，这就阻碍了硬链段的聚集，降低了软段相和硬段相的微相分离程度。从而使得固化速率最慢的 HMDI 样的拉伸强度最大。

多元醇 PCL2000 和 PTMG1000 为聚氨酯弹性体提供软段相，它具有结晶倾向性。软段相的极性、相对分子质量、分子间的作用力和结构归整性对弹性体的力学性能都有着明显的影响。本实验通过改变多元醇 PCL2000 和 PTMG1000 的比例，探索了不同比例多元醇对聚氨酯弹性体拉伸强度的影响。

从图 3(b)中可以看出，随着 PTMG 所占比例的降低，弹性体的拉伸强度呈现增加的趋势，且当 PCL2000:PTMG1000=4:1 时，弹性体的抗拉强度最大，达到 8.74 MPa。这可能是由于 PCL 分子结构中的酯基具有较大的极性，而 PTMG 中的醚键之间没有极性基团存在；因此，分子的柔软度较好，导致 PCL 的力学强度大于 PMTG。当 PCL2000:PTMG1000=4:1 时，弹性体的抗拉强度最大。

从图 4(a)可以看出，通过改变聚氨酯弹性体中多元醇的相对分子质量，即改用大分子量的

PCL3000 和 PTMG3000 去制备聚氨酯弹性体，改变相对分子质量对弹性体的拉伸强度影响不大。增大多元醇的相对分子质量后，会使弹性体的拉伸强度相对小分子量有所降低。这主要是因为相对分子质量越大越容易结晶，而随着软段相对分子质量的增大，分子链的物理交联点会减少，从而造成分子链的柔顺性变好，拉伸强度减弱。

根据以上测试结果及实际应用结果，把 PCL-PTMG 聚氨酯弹性体引入炸药的 HTPB/IPDI 粘接剂体系中，并通过铝粉胶片的试制，考察了 PCL-PTMG 聚氨酯弹性体对铝粉胶片抗拉力学性能的贡献。图 4(b)中 HTPB-AL 是 HTPB 粘接剂体系加铝粉固化后的胶片，其抗拉强度达到 0.958 MPa；HTPB(PP)-AL 是在 HTPB 粘接剂体系中引入 PCL-PTMG 聚氨酯弹性体材料后制备的铝粉胶片，其抗拉强度达到 1.670 MPa，提高了 74%。这表明，PCL-PTMG 聚氨酯弹性体明显增大了 PBX 炸药载体 HTPB 粘接剂体系的强度，其在 PBX 炸药中有很大的应用价值。

3 结论

1) 在 PCL-PTMG 体系中，TDI 体系固化速率快，固化后拉伸强度最低。IPDI 对聚氨酯弹性体的粘度影响相对最小，固化速率最慢。不同固化速率下 PBX 载体拉伸强度大小的排序为 HMDI > IPDI > TDI。

2) 聚氨酯弹性体中随着 PTMG 所占比例的降低，弹性体的拉伸强度呈现增加的趋势，且当 PCL2000:PTMG1000=4:1 时，弹性体的抗拉强度最大，达到 8.74 MPa。

3) 通过改变聚氨酯弹性体中多元醇的相对分子质量，即改用大分子量的 PCL3000 和 PTMG3000 去制备聚氨酯弹性体，改变相对分子质量对弹性体的拉伸强度影响不大。

4) 在 HTPB 粘接剂体系中引入 PCL-PTMG 聚氨酯弹性体材料后制备的铝粉胶片，其抗拉强度达到 1.670 MPa，提高了 74%。这表明，PCL-PTMG 聚氨酯弹性体明显增大了 HTPB 粘接剂体系强度，其在炸药中有着巨大的潜在应用价值。

参考文献：

- [1] 张明明, 易茂光, 冉靖, 等. HTPB 基浇注 PBX 炸药固化反应动力学研究[J]. 兵工自动化, 2021, 40(4): 93-96.