

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.02.002

黏结剂相对分子质量对浇注 PBX 固化应力的影响^{*}

赵 娟 徐洪涛 封雪松

西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 采用自行研制的固化应力测试装置,测量了端羟基聚丁二烯(HTPB)基浇注高聚物黏结炸药(PBX)固化过程的应力变化,计算出固化应力数据,分析了黏结剂相对分子质量对热固性浇注 PBX 固化应力的影响,并对其在不同固化温度下的黏结强度进行了测试。结果表明:同一固化温度时,随着 HTPB 相对分子质量的逐渐增大,浇注 PBX 在固化阶段的最大热应力及收缩应力都逐渐减小。固化温度为 100 ℃ 时,相对分子质量为 1 500、2 800、4 000 的 HTPB 基固化物因固化反应所产生的最大热应力分别为 2.14、1.12、1.01 MPa,最大收缩应力分别为 0.29、0.22、0.15 MPa。在固化降温阶段,HTPB 相对分子质量越大,浇注 PBX 的收缩应力也越大。HTPB 相对分子质量相同时,固化物的黏结强度随着固化温度的升高而降低;而固化温度一定时,HTPB 相对分子质量对浇注 PBX 的黏结强度影响不大。

[关键词] 浇注 PBX;固化应力;黏结剂相对分子质量;黏结强度

[分类号] TQ56;O63

引言

热固性浇注高聚物黏结炸药(PBX)在固化过程中会产生一定的热应力,使其固化前后的体积发生变化,这一过程会导致浇注 PBX 内部产生裂纹、环隙、气孔等微观缺陷,从而对其力学、储存等性能产生影响^[1]。PBX 与弹体间出现环隙的主要原因是 PBX 固化变形收缩应力大于其与弹体间的黏结应力。浇注 PBX 的固化过程与其固化工艺参数密切相关,黏结剂、固化剂、催化剂的选择以及其配比变化都会对固化应力产生影响^[2-5]。为了确保浇注 PBX 具有良好的使用性能,需要控制其固化过程,进行固化应力测试可为固化过程的理性认识提供一定的数据支撑。

应力测量方法主要有应变电测法、光测法、脆性涂层法和应变机械测量法等,其中应变电测法因其具有灵敏度与精度高、频率响应好、可数字化与自动化等特点,应用最为广泛^[6]。

本研究基于应变电测法原理,采用自行研制的固化应力测试装置及方法,测量了端羟基聚丁二烯(HTPB)基浇注 PBX 固化过程的应力变化,分析了黏结剂相对分子质量对浇注 PBX 固化应力的影响,并对其在不同固化温度下的黏结强度进行了测试,为其固化工艺参数的选择提供了理论依据。

1 试验部分

1.1 固化应力测试

1.1.1 测试方法及原理

热固性树脂在从液态到固态的转变过程中伴随着热量的释放,热膨胀产生分子的自由体积膨胀,之后又发生弹性收缩,从而形成内应力^[7]。本试验采用铝制的应力测试瓶作为形变介质,将待固化的浇注 PBX 炸药灌装在测试瓶内并进行密封,应变片粘贴在测试瓶外壁,固化过程中测试瓶内物质的膨胀和收缩都会引起测试瓶外壁的形变,通过测量测试瓶外壁应变,可推算固化应力。

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1)$$

式中: σ 为所测固化应力; E 为测试瓶的弹性模量, 7×10^{10} Pa; ε 为测试瓶的应变值。

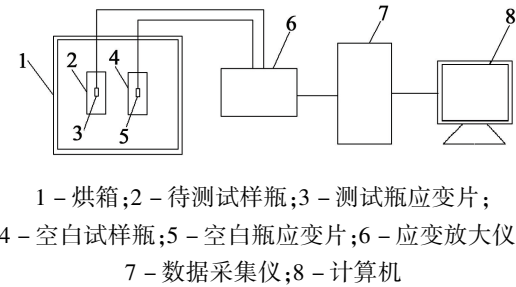
采用 YE3818 动态应变仪,120 Ω 的 BB120-44A (11)250 耐高温应变片进行试验。试验数据通过 HBM 公司 GEN5i 进行采集,采集频率为 10 s⁻¹。

试验时,将待测试样及空白试样分别注满测试瓶,使用环氧胶进行密封,测试瓶上粘贴的应变片与动态应变仪相连接,再接入数据采集仪。然后将待测试样瓶及空白试样瓶均放入温度恒定的烘箱中,启动数据采集仪进行测试。试验装置如图 1 所示。

* 收稿日期:2015-05-28

基金项目:国防 973 资助项目(51340030101)

作者简介:赵娟(1988 ~),女,硕士,研究方向为炸药性能及爆轰化学反应研究。E-mail: canghaiyisu_zj@126.com



1 - 烘箱;2 - 待测试样瓶;3 - 测试瓶应变片;
4 - 空白试样瓶;5 - 空白瓶应变片;6 - 应变放大仪;
7 - 数据采集仪;8 - 计算机
图 1 固化应力测试装置示意图
Fig. 1 Sketch map of the device used to measure curing stresses

1.1.2 试样制备

黏结剂为 HTPB;HTPB,数均相对分子质量 M_1 为 1 500;HTPB,数均相对分子质量 M_2 为 2 800;HTPB,数均相对分子质量 M_3 为 4 000。固化剂为甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)。黏结剂和固化剂摩尔比为 1.0 : 1.1。催化剂为三苯基铋(TPB),质量分数为 0.03%。铝(Al)粉质量分数为 20%。黑索今(RDX)质量分数为 64%。

将不同相对分子质量的 HTPB、TDI、TPB、RDX、Al 粉按配方比例在真空捏合机中搅拌均匀,缓慢注入应力测试瓶中,在振动浇注设备中抽真空去除气泡,然后密封。同时,按照相同的方法制作不加固化剂的空白试样瓶进行对比。所有应力测试瓶均放入 100 ℃ 的烘箱中,按图 1 所示进行固化应力测量。

1.2 黏结强度测试

1.2.1 测试方法及原理

一定形状的标准试件,在规定的温度和加载速率下,黏结部位受拉伸力作用而破坏,其黏结拉伸强度^[8-9]可表示为:

$$Q = F/A。$$
 (2)

式中: Q 为最大黏结强度,MPa; F 为试件黏结处断开时所承受的最大作用力,N; A 为试件的黏结面积,mm²。

试验采用哑铃状试件,中间为 $\varnothing 20$ mm \times 10 mm 的测试样,试件结构见图 2 所示。

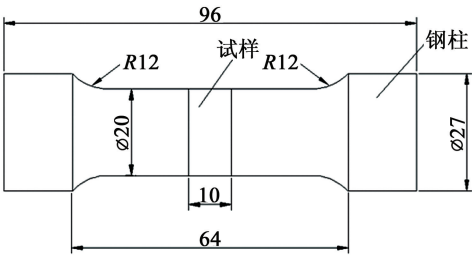


图 2 黏结强度测试装置结构

Fig. 2 Sketch map of the device used to measure binding strength

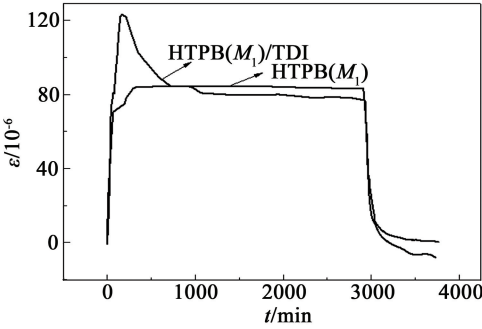
1.2.2 试件制备

将 1.1.2 中 3 种含不同相对分子质量 HTPB 的浇注 PBX 分别在 60、70、80、100 ℃ 的温度下经固化黏结在图 2 所示的哑铃型钢柱上。

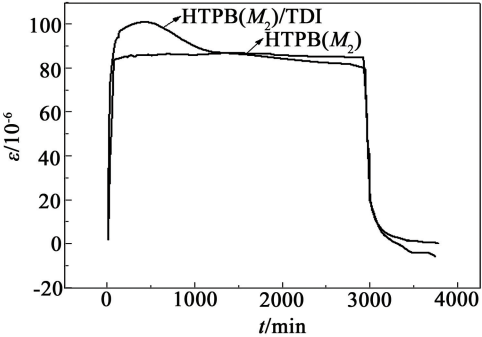
2 结果与分析

2.1 不同相对分子质量 HTPB 基浇注 PBX 固化历程

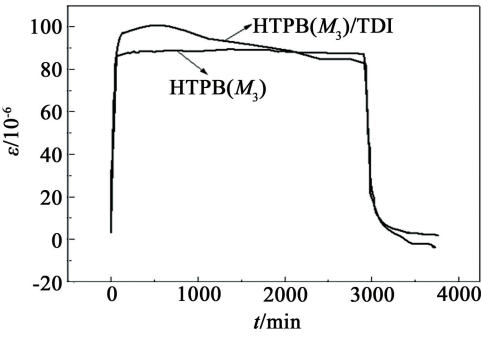
不同相对分子质量 HTPB 基浇注 PBX 在固化过程中所引起应力测试瓶的变形情况如图 3 所示。表 1 为应力测试瓶的变形数据及出现该变形的对应时间。



(a) HTPB(M_1)



(b) HTPB(M_2)



(c) HTPB(M_3)

图 3 不同相对分子质量 HTPB 基浇注 PBX 固化时引起测试瓶的变形

Fig. 3 Strain of test bottle filled with PBX containing HTPB with different relative molecular mass

表 1 应力测试瓶的变形数据

Tab. 1 Strain of test bottle

<i>M</i> (HTPB)	<i>T</i> /℃	<i>t</i> /min	$\varepsilon_1/10^{-6}$	$\varepsilon_2/10^{-6}$	$\varepsilon_3/10^{-6}$	$\varepsilon_4/10^{-6}$	$\varepsilon_5/10^{-6}$
1 500	100	300	115. 45	84. 84	30. 61	—	87. 25
	100	2 813	80. 42	84. 61	—	4. 19	—
	25	3 735	- 6. 83	1. 75	—	—	—
2 800	100	403	101. 31	85. 31	16. 00	—	88. 32
	100	2 813	81. 89	85. 02	—	3. 13	—
	25	3 735	- 6. 43	2. 05	—	—	—
4 000	100	543	100. 70	86. 46	14. 42	—	89. 04
	100	2 813	84. 19	86. 34	—	2. 15	—
	25	3 735	- 4. 85	4. 43	—	—	—

表 1 中, ε_1 表示装有热固性浇注 PBX 的待测试样瓶的变形数据; ε_2 表示装有不含固化剂浇注 PBX 的空白试样瓶的变形数据; ε_3 表示热固性浇注 PBX 固化反应引起应力测试瓶的最大变形, 即 ε_1 取最大值时的 $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$; ε_4 表示在 100 ℃ 恒温固化阶段热固性浇注 PBX 引起应力测试瓶的收缩变形, 即 2 813 min 时的 $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$; ε_5 表示固化降温阶段(即从 100 ℃ 降至 25 ℃ 的过程)待测试样瓶的冷缩变形。

从图 3 和表 1 可看出, 空白试样瓶与待测试样瓶放入烘箱后都在短时间内有一明显的膨胀变形, HTPB 相对分子质量为 1 500、2 800、4 000 的空白试样瓶达到稳定的时间分别为 300、403、543 min, 这一过程中所有应力测试瓶的变形均认为是从常温升至固化温度的线性热膨胀变形。

在 100 ℃ 的恒温过程中, 空白试样瓶的变形保持恒定, 待测试样瓶继续膨胀一段时间后开始发生收缩变形。待测试样瓶经历了固化阶段的热膨胀变形和交联收缩变形, 待测试样瓶与空白试样瓶的应变之差, 即是瓶内热固性浇注 PBX 因固化反应引起的应变。待测试样瓶所出现的变形是由于固化反应过程中, 固化放热的热应力和固化交联的收缩应力间的耦合, 开始热应力大于收缩应力, 显示为膨胀变形, 随着反应的进行, 固化放热量逐渐减少, 固化网络逐渐增大, 显示为收缩变形^[10]。

在 2 813 min, 烘箱开始降温, 至 3 735 min, 从 100 ℃ 降至 25 ℃, 降温导致冷缩变形, 空白试样瓶与待测试样瓶都有着较为明显的收缩变形, 且空白测试瓶的变形比待测试样瓶的变形更快。

2.2 HTPB 相对分子质量对固化应力的影响

根据胡克定律, 由表 1 结果可计算出相应的固化应力数据, 见表 2。表 2 中, σ_3 表示热固性浇注 PBX 固化反应所产生的最大应力; σ_4 表示温度为 100 ℃ 时恒温固化阶段所产生的收缩应力; σ_5 表示

表 2 固化应力计算数据

Tab. 2 Calculation data of curing stress MPa

<i>M</i> (HTPB)	σ_3	σ_4	σ_5
1 500	2. 14	0. 29	6. 11
2 800	1. 12	0. 22	6. 18
4 000	1. 01	0. 15	6. 23

固化降温阶段待测试样瓶的冷缩应力。

由表 2 可知, 随着 HTPB 相对分子质量的逐渐增加, 固化反应阶段的热应力逐渐减小, 相对分子质量为 1 500、2 800、4 000 的 HTPB 基固化物因固化反应所产生的最大应力分别为 2. 14、1. 12、1. 01 MPa。从图 3 可以看出, HTPB 相对分子质量增大的过程中, 应变峰最大值逐渐减小, 应变峰变得圆滑且持续时间增长, 这与文献[11]中运用 DSC 手段测试得到的反应速率和固化反应热量大小趋势一致。具有较小相对分子质量的 HTPB 固化反应速率和固化反应热较大, 这使得较大的热量在高温固化时集中释放, 所以引起测试瓶的变形峰高且尖锐; 具有较大相对分子质量的 HTPB 固化速率较小, 固化反应热以较小的速率释放, 从而引起测试瓶的变形峰矮且圆滑。

恒温固化阶段, 因固化交联引起的收缩应力也随着 HTPB 相对分子质量的增加而减小, 相对分子质量为 1 500、2 800、4 000 的 HTPB 基固化物所产生的最大收缩应力分别为 0. 29、0. 22、0. 15 MPa。这是由于随着 HTPB 相对分子质量的增加, 固化体系的固化速率减小, 固化程度也相应降低。

固化降温阶段, 随着 HTPB 相对分子质量的增加, 测试瓶的冷缩应力增大。HTPB 相对分子质量越大, 形成单个固化网络的结构越大, 当发生冷缩变形时, 具有更多的体积减小空间, 从而导致大相对分子质量 HTPB 固化物的收缩应力更大。

2.3 固化应力对黏结强度的影响

表 3 所示为不同相对分子质量 HTPB 基浇注 PBX 在不同固化温度下所制试样的黏结强度测试结果。

表 3 黏结强度测试结果

Tab.3 Test results of binding strength

温度/℃	kPa		
	<i>M</i>		
	1 500	2 800	4 000
60	207	211	212
70	186	189	191
80	168	173	174
100	145	148	149

从表 3 可以看出,对于相对分子质量相同的 HTPB,其固化物的黏结强度随着固化温度的升高而降低。黏结强度是胶液黏性和固化收缩应力综合作用的体现,固化温度的升高会导致固化收缩应力的增大;因此,在固化温度从 60 ℃ 升至 100 ℃ 的过程中,相对分子质量为 1 500、2 800 和 4 000 的 HTPB 基固化物,其黏结强度分别从 207、211、212 kPa 逐渐降至 145、148、149 kPa。

在 60~100 ℃ 的温度范围内,当固化温度一定时,相对分子质量为 1 500、2 800 和 4 000 的 HTPB 基固化物,其黏结强度差距不大,基本保持一致。由表 2 可知,固化温度为 100 ℃ 时,恒温固化阶段 PBX 因固化反应引起的收缩应力随着 HTPB 相对分子质量的增加而减小,固化降温阶段的冷缩应力随着 HTPB 相对分子质量的增加而增大,综合两个阶段的收缩应力,HTPB 相对分子质量对浇注 PBX 的黏结强度影响不大。

3 结论

1)采用自行研制的固化应力测试方法,测量了不同相对分子质量 HTPB 基浇注 PBX 在固化过程中的应力变化历程,得到相应的固化应力数据。

2)固化温度为 100 ℃ 时,相对分子质量为 1 500、2 800、4 000 的 HTPB 基固化物因固化反应所产生的最大热应力分别为 2.14、1.12、1.01 MPa,最大收缩应力分别为 0.29、0.22、0.15 MPa。HTPB 相对分子质量增大,在同一温度固化时,固化阶段的最大热应力及收缩应力都变小,这主要与 HTPB 的固化速率及固化物的交联密度有关;HTPB 相对分子质量越小,固化速率越大,交联密度也越大。

3)在固化降温阶段,随着 HTPB 相对分子质量的增大,固化物的收缩应力变大,这与固化物的网络结构大小有关,HTPB 相对分子质量越大,所形成的

单个交联网络越大,热胀冷缩现象越明显,从而收缩应力越大。

4)对于相对分子质量相同的 HTPB,其固化物的黏结强度随着固化温度的升高而降低。而固化温度一定时,HTPB 相对分子质量对浇注 PBX 的黏结强度影响不大。

参 考 文 献

[1] KUMAR A S, RAO V B, SINHA R K, et al. Evaluation of plastic bonded explosive (PBX) formulations based on RDX, aluminum, and HTPB for underwater applications [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2010, 35 (4):359-364.

[2] 金晓,蔡锴,刘炜,等. 单体含量对凝胶注模工艺固化时内应力及坯体性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(5):794-798.

JIN X, CAI K, LIU W, et al. Effects of monomer content on internal stresses during solidification process and properties of green bodies by gelcasting[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(5):794-798.

[3] 陈清元,陈中华,程时远,等. HTPB/TDI 的反应动力学研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3): 45-49.

CHEN Q Y, CHEN Z H, CHENG S Y, et al. Study on reaction kinetics of HTPB/TDI by FT-IR[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1996, 12(3):45-49.

[4] 金平,陈建定. HTPB/TDI、HDI 聚合反应动力学研究[J]. 功能高分子学报, 1998, 11(4):493-497.

JIN P, CHEN J D. Study on reaction kinetics of hydroxylated polybutadiene with toluene diisocyanates and hexamethylene diisocyanate[J]. Journal of Functional Polymers, 1998, 11(4):493-497.

[5] 刘晶如,罗运军. 非等温 DSC 研究 Al/HTPB/TDI 体系的固化反应动力学[J]. 含能材料, 2009, 17(1): 83-86.

LIU J R, LUO Y J. Curing kinetics of HTPB/TDI/Al system by non-isothermal DSC [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(1):83-86.

[6] 潘少川. 实验应力分析[M]. 北京:高等教育出版社, 1988:3-7.

[7] BOARO L C C, GONÇALVES F, GUIMARÃES T C, et al. Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites[J]. Dental Materials, 2010, 26(12):1144-1150.

[8] 姚谏,滕锦光. FRP 复合材料与混凝土的粘结强度试验研究[J]. 建筑结构学报, 2003, 24(5):10-17,23.

YAO J, TENG J G. Experimental study on bond strength between FRP and concrete[J]. Journal of Building Structures, 2003, 24(5):10-17,23.

[9] 黄一杰,薛建阳,赵鸿铁,等. 方钢管混凝土粘结强

度试验研究[J]. 建筑科学与工程学报, 2010, 27(1):43-48.

HUANG Y J, XUE J Y, ZHAO H T, et al. Experimental study of bond strength of concrete-filled square steel tube[J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2010, 27(1):43-48.

[10] 陈春燕, 王晓峰, 徐洪涛, 等. 固化温度对浇注 PBX 固化应力的影响[J]. 含能材料, 2014, 22(3):371-375.

CHEN C Y, WANG X F, XU H T, et al. Effects of temperature on curing stresses of casting plastic bonded explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(3):371-375.

[11] 陈春燕, 王晓峰, 高立龙, 等. 不同分子量 HTPB 与 TDI 的固化反应动力学[J]. 含能材料, 2013, 21(6):771-776.

CHEN C Y, WANG X F, GAO L L, et al. Effect of HTPB with different molecular weights on curing kinetics of HTPB/TDI system[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(6):771-776.

Effects of Binder with Different Relative Molecular Mass on Curing Stresses of Casting Polymer Bonded Explosives

ZHAO Juan, XU Hongtao, FENG Xuesong
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] The strain change in the curing process of casting polymer bonded explosives (PBX) containing HTPB was measured by a self-designed device and method. The curing stresses of casting PBX were calculated and the effect of binder with different relative molecular mass on the curing stresses of casting PBX was studied. The bonding strength of casting PBX under different solidification temperature was also tested. Results show that the maximum curing stresses and the shrinkage stresses of PBX decrease with the increasing of relative molecular mass of HTPB under the same curing temperature at isothermal curing stage. When the relative molecular mass of HTPB are 1 500, 2 800, 4 000 and the solidification temperature is 100℃, the maximum curing stresses of PBX are 2.14, 1.12, and 1.01 MPa, and the shrinkage stresses of PBX are 0.29, 0.22, and 0.15 MPa. At cooling stage, the shrinkage stresses of PBX increases with an increase in relative molecular mass of HTPB. For the PBX with same relative molecular mass of HTPB, the binding strength decreases with the increase of solidification temperature, while the relative molecular mass of HTPB has little effect on the binding strength of PBX.

[KEY WORDS] casting polymer bonded explosives; curing stress; relative molecular mass of binder; binding strength

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部