

文章编号: 1006-9941(2012)05-0587-05

HMX 基 PBX 试件与聚氨酯粘接胶之间的相容性

左玉芬, 熊 鹰, 陈 捷, 夏敬琼, 王 茜

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900)

摘 要: 用微热量热仪得到了 100 °C 下老化 20 d 内 HMX 基高聚物粘结炸药(PBX)与聚氨酯粘接胶及二者接触体系的放热量和放热速率随时间的变化曲线。用 TG-DSC 和 FTIR 分析了老化前后的样品。结果表明: HMX 基 PBX 与聚氨酯粘接胶是相容的; 受热后, HMX 基 PBX 试样的表面结构没有变化, 而聚氨酯粘接胶部分结构发生了降解。

关键词: 物理化学; 高聚物粘结炸药(PBX); 聚氨酯; 量热分析; 红外分析; 相容性

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.015

1 引 言

武器在整个寿命剖面中, 绝大部分时间处于库存阶段, 各部件中的材料在库存过程中其性能会逐步发生变化, 这些变化会导致材料间相容性发生变化, 从而影响武器材料的贮存寿命^[1]。在相容性研究方面, 美国利用其先进实用的气体采集、监测分析技术, 对武器系统中许多材料的相容性变化进行了研究, 并建立了气氛监测数据与武器老化、腐蚀等性能之间的关联性^[2]。国内研究者在大量原材料的安定性和相容性研究基础上, 也着手对库存材料的老化相容性进行了研究, 建立了部分老化装置和实验方法, 对一些含能材料的相容性做了比较深入的研究^[3-5], 但对于试件级含能材料的相容性研究报道不多。为此, 本研究以 HMX 基 PBX 小试件、聚氨酯粘接胶为研究对象, 利用已建立的老化手段和实验方法对其在一定条件下的相容性进行了研究。

2 实验

2.1 试样

HMX 基高聚物粘接炸药试件, $\Phi 10$ mm \times 5 mm, 自制; 聚氨酯粘接胶: 0.2 mm 厚的薄片, 根据实验所需剪裁大小, 自制。

2.2 仪器和实验条件

微热量热仪: 法国 SETARAM 公司 BT2.15 型, 恒

温 100 °C; 德国 NETZSCH STA449C 型 TG-DSC 联用仪, 试样量约 2.5 mg(将 PBX 小试件碾磨成粉末), 气氛为 N₂, 升温速率分别为 5, 10, 20 °C \cdot min⁻¹; 傅里叶红外光谱仪(FTIR), 美国 Nicotol 公司 6700 型, 衰减全反射(ATR)。

3 结果与讨论

3.1 微热量热实验

利用 BT2.15 微热量热仪对在 100 °C 下连续加热近 20 d 的 HMX 基 PBX 小试件与聚氨酯粘接胶的独立组分及二者接触体系(质量比 1:1)的热熔、放热速率进行了分析, 结果如图 1 所示。从图 1a 可见, HMX 基 PBX 小试件、聚氨酯粘接胶及 HMX 基 PBX 小试件/粘接胶各体系在恒温 100 °C 下不同反应时间周期内均表现为放热, 但聚氨酯粘接胶的放热量明显大于 HMX 基 PBX 小试件及 HMX 基 PBX 小试件/聚氨酯粘接胶的放热量, 且随着反应时间的增加, 放热量不断累计增大; HMX 基 PBX 小试件/粘接胶的放热量稍大于 HMX 基 PBX 小试件, 但随着反应时间的增加, 放热量增加不明显, 与 HMX 基 PBX 小试件的放热趋势相近似。比较 HMX 基 PBX 小试件/聚氨酯粘接胶接触体系的实测放热曲线(图 1a 中曲线 C)与两个独立体系的放热量叠加绘制成的一条理论放热曲线(图 1a 中曲线 D), 发现 HMX 基 PBX 小试件/聚氨酯粘接胶接触体系实测放热曲线位于理论放热曲线之下, 参照 GJB772A-1997^[6] 微热量热相容性评价标准认为 HMX 基 PBX 小试件与聚氨酯粘接胶在 100 °C 下持续受热 20 d, 二者之间的相容性没有发生变化。

收稿日期: 2012-04-17; 修回日期: 2012-05-10

作者简介: 左玉芬(1965-), 女, 副研究员, 从事含能材料的热性能研究。e-mail: zuoyufen@yahoo.cn

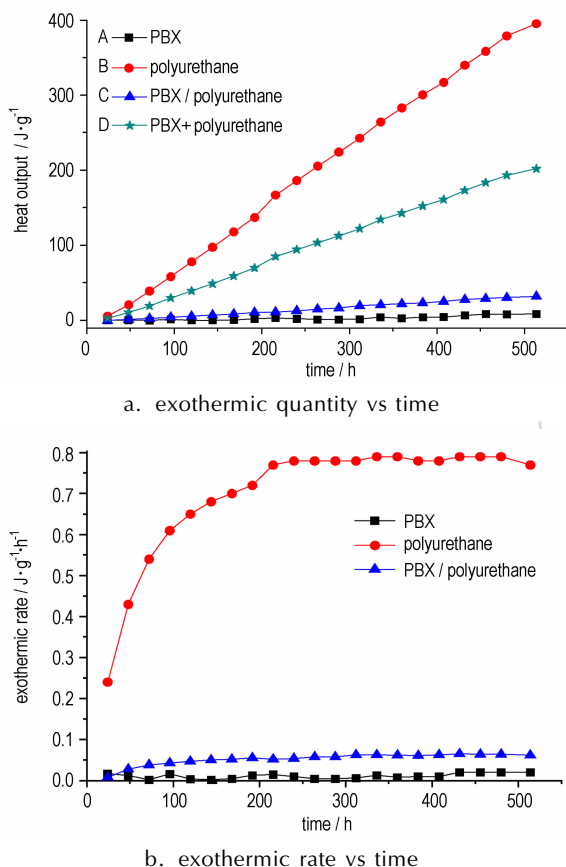


图1 100 °C老化20天内PBX、聚氨酯及它们接触体系的放热量(a)和放热速率(b)随时间的变化曲线

Fig. 1 The curves of change in exothermic quantity and exothermic rate of PBX, polyurethane and their contacted system with time during the aging by 100 °C/20 d

从图1 b可以看出,聚氨酯粘接胶的放热速率明显大于HMX基PBX小试件/粘接胶接触体系和HMX基PBX小试件,接触体系的放热速率又稍大于HMX基PBX小试件,聚氨酯粘接胶的放热速率在加样后前10 d,表现出随着反应时间的增加,放热速率逐渐增大,但在第10 d以后,放热速率基本保持稳定,不再发生大的变化;接触体系的放热速率在加样后前7 d,放热速率虽在逐渐增大,但增加的幅度不大,在第7 d以后,基本保持平稳的状态;而HMX基PBX小试件在不同反应时间的放热速率均变化不大。

3.2 热处理前后样品的TG-DSC测试及分解动力学

对在100 °C下持续受热20 d的HMX基PBX小试件、聚氨酯粘接胶单独组分及二者的接触组分进行了不同升温速率的TG-DSC分析,并分别与各自老化前样品进行了比较,测试结果如图2、图3所示。

从图2各图谱可以看出,不同种类HMX基PBX

的分解过程都很快,DSC分解峰很尖锐,除了不同升温速率下的分解峰温有差异外,在同一升温速率下,热处理前HMX基PBX小试件的分解峰温与热处理后单独组分及与聚氨酯粘接胶接触的HMX基PBX的分解峰温基本相同,峰温变化均在1.5 °C以内(见表1),说明在100 °C下持续受热20 d的HMX基PBX小试件单独组分及与粘接胶接触的HMX基PBX,其分解性能基本没变。

由于HMX基PBX分解、失重比较彻底,分解峰非常尖锐,因此利用三种升温速率下的DSC分解峰温,利用Kissinger和Ozawa两种方法^[7-8]对其进行动力学参数计算,分解峰温和计算结果见表1。从表1可以看出,采用两种方法计算的活化能值接近,但经热处理后的两种样品,其活化能值显著增大,不过指前因子也随之增大,这可能是由于HMX本身的热分解动力学特征受实验过程影响较大所致^[9-11]。采用Arrhenius公式计算各种样品270 °C时的分解速率常数,结果非常接近。由此可以得出,在100 °C下持续受热20 d的HMX基PBX单独组分及与粘接胶接触的HMX基PBX,其热性能没有发生明显变化。

由于聚氨酯粘接胶在不同升温速率下的热效应不明显,DSC无法测出其分解峰温,因此选用不同升温速率下的DTG曲线来分析几种粘接胶的分解过程,发现粘接胶分解过程分三个阶段。比较不同升温速率下每个分解阶段的峰顶温度,只有在升温速率5 °C·min⁻¹下,三种粘接胶在第一个分解阶段的峰顶温度基本相同,在其他两个升温速率下,三种粘接胶在第一个分解阶段的峰顶温度均有所差异,第二、第三分解阶段的峰顶温度在三个升温速率下也有所不同,但差异不大。

表1 HMX基PBX的分解峰温及动力学参数

Table 1 Decomposition peak temperature and kinetic parameters of HMX based PBX

sample	β /°C·min ⁻¹	T_p /°C	Kissinger		Ozawa	
			E /kJ·mol ⁻¹	A /s ⁻¹	k ($T=270^\circ\text{C}$)	E /kJ·mol ⁻¹
unaged PBX	5	273.2				
	10	277.5	321.5	6.23×10^{28}	7.45×10^{-3}	314.5
	20	283.7				
PBX(100 °C)	5	274.5				
	10	276.1	470.2	1.32×10^{43}	7.89×10^{-3}	455.9
	20	281.2				
PBX contacted with polyurethane (100 °C)	5	273.9				
	10	277.4	542.1	1.04×10^{50}	7.51×10^{-3}	524.3
	20	280.2				

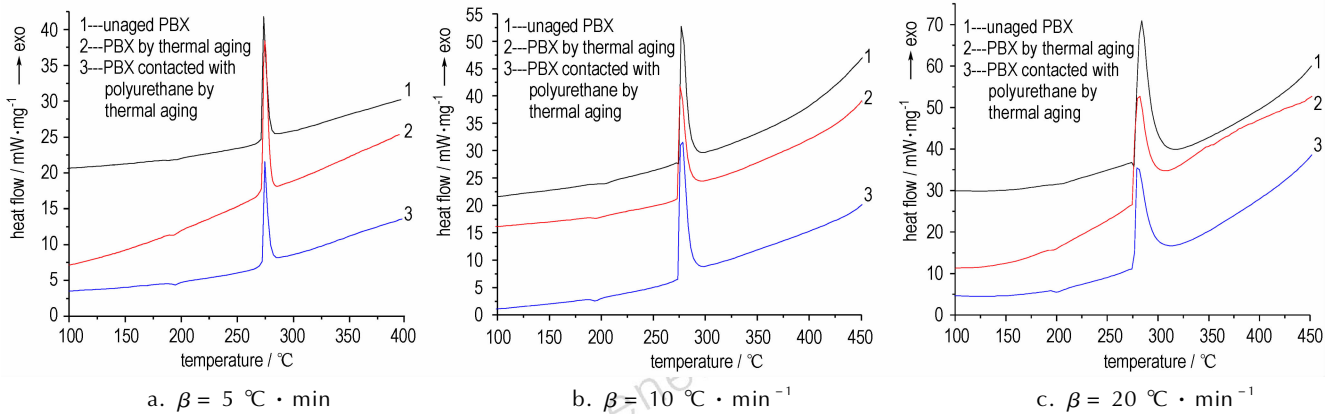


图 2 不同加热速率下 PBX 试件的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of PBX specimens at different heating rates

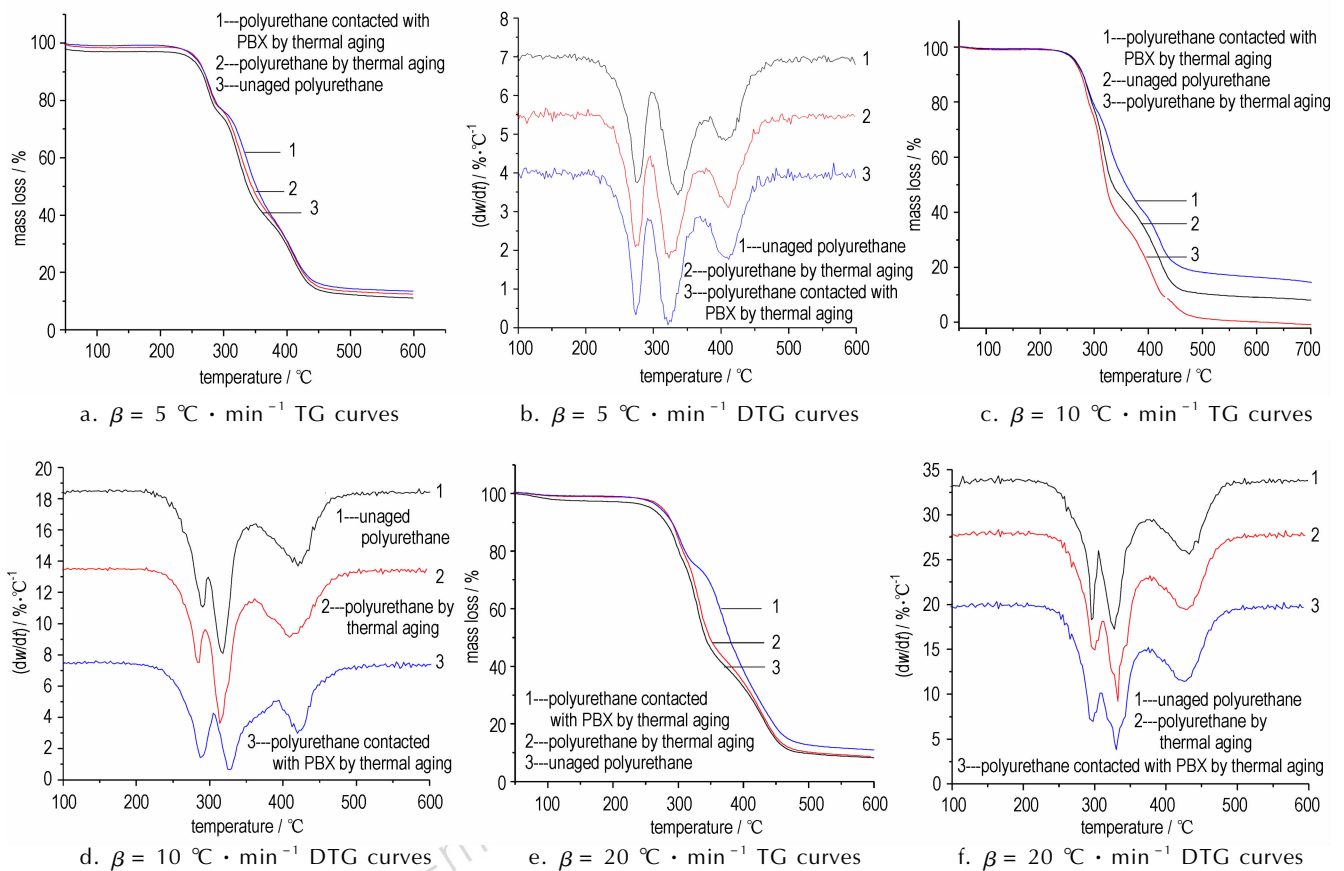


图 3 不同加热速率下聚氨酯的 TG、DTG 曲线

Fig. 3 TG, DTG curves of polyurethane at different heating rates

由于粘接胶的 DSC 分解峰温不明显,因此利用三种升温速率下 TG 实验数据进行动力学计算,相对材料的热安定性来说,其第一个分解阶段最为重要,所以采用不同升温速率下第一个阶段转化率 $\alpha = 0.6$ 时对应的温度(根据经验,等转化率 $\alpha = 0.6$ 时接近粘接胶的第一个分解峰温,此区间温度相对固定,容易确定,不会因为人为选点引起较大差异。)通过 Kissinger 和

Ozawa 两种方法^[7-8]计算活化能,对应的分解峰温和计算结果见表 2。从表 2 结果可以看出,两种方法得到的活化能值一致,但经热处理后的样品,其活化能显著减小,与 HMX 基 PBX 的活化能变化趋势相反,即粘接胶原样 > 粘接胶/100 °C > 与 HMX 基 PBX 接触的粘接胶/100 °C,但指前因子也随之减小。采用 Arrhenius 公式计算得到 270 °C 时的分解速率常数,结

果也很相近。由此可以得出,在 100 °C 下持续受热 20 d 的粘接胶单独组分及与 HMX 基 PBX 接触的粘接胶,其热性能没有发生明显变化。但观察热处理后的粘接胶的外观,无论接触与否,其颜色均明显加深,可能经热处理后的粘接胶,其微观结构有一定的变化,因此进一步进行红外光谱分析。

表 2 聚氨酯在 $\alpha = 0.6$ 时实验温度及动力学参数

Table 2 Temperatures and kinetic parameters of polyurethane at $\alpha = 0.6$

sample	β /°C·min ⁻¹	T_p /°C	Kissinger			Ozawa
			E /kJ·mol ⁻¹	A /s ⁻¹	k ($T=270^\circ\text{C}$) /kJ·mol ⁻¹	E /kJ·mol ⁻¹
unaged polyurethane	5	274.8				
	10	284.5	205.3	2.47×10^{17}	4.44×10^{-3}	204.0
	20	291.2				
polyurethane (100 °C)	5	275.5				
	10	282.3	155.2	3.38×10^{12}	4.05×10^{-3}	156.4
	20	296.6				
polyurethane contacted with PBX(100 °C)	5	276.4				
	10	285.0	130.4	1.17×10^{10}	3.38×10^{-3}	133.3
	20	301.7				

3.3 红外光谱分析

采用 FTIR 衰减全反射(ATR)法对在 100 °C 下连续受热 20 d 的 HMX 基 PBX 与聚氨酯粘接胶的接触和非接触试件的表界面结构进行了表征,结果如图 4、图 5 所示。

比较图 4 中三条曲线发现在 100 °C 下受热 20 d 的 HMX 基 PBX 单独试件及与粘接胶接触的小试件,其所有特征峰位均与原样一致,峰面积变化也不大,说明在此受热条件下粘接胶对 HMX 基 PBX 小试件的表面结构基本没影响。

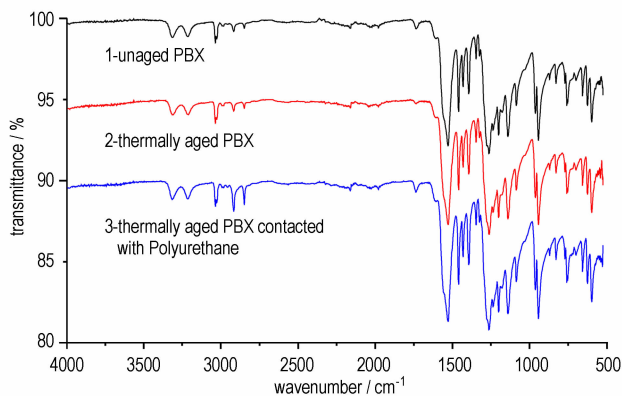


图 4 PBX 试件的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of PBX specimens

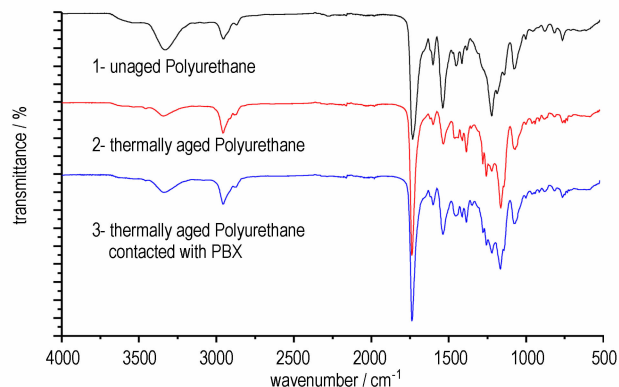


图 5 聚氨酯粘接胶的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of polyurethane gum

从图 5 未老化粘接胶红外光谱峰可见, 3331 cm^{-1} 处为聚氨酯粘接胶中硬段的氨基甲酸酯中 N—H 伸缩振动峰,因硬段含量少,所以其吸收峰强度很弱。 2855 cm^{-1} 和 2958 cm^{-1} 为软段 CH_2 的对称和反对称伸缩振动吸收峰, $1415 \sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收带为聚氨酯中苯环的特征吸收峰, 1383 cm^{-1} 处的吸收峰为异氰酸酯基团的对称伸缩振动峰。 1733 cm^{-1} 为氨基甲酸酯的羰基伸缩振动吸收峰。 1222 cm^{-1} 和 1076 cm^{-1} 为软段醚键 C—O—C 的伸缩振动吸收峰。

比较图 5 中三条曲线发现在 100 °C 下持续受热 20 d 的聚氨酯粘接胶,无论接触与否,其多数峰位与原样一致,没有变化,但其 3331 cm^{-1} 处氨基甲酸酯中 N—H 伸缩振动峰较原样弱。此外, 1383 cm^{-1} 处的异氰酸酯基团峰强度增强,说明聚氨酯粘接胶的部分结构发生了降解;钟发春等人^[11]曾利用在线 XPS 分析不同温度老化下的聚氨酯粘接胶,发现经不同温度老化的聚氨酯薄膜出现了 N_{1s} 元素含量(原子百分比)随老化温度升高而下降的趋势。这表明聚氨酯胶粘剂的降解发生在比较薄弱的氨基甲酸酯基团上。

4 结论

HMX 基 PBX 小试件与聚氨酯粘接胶接触后在 100 °C 下持续受热 20 d,二者之间的相容性没有发生变化;受热后的 HMX 基 PBX 小试件,其表面结构没有变化,受热后的聚氨酯粘接胶部分结构发生了降解。

参考文献:

- [1] Deininger J P, Tanski J A. A Methodology for Examining system Aging Due to Interactions Between Chemically Incompatible Materials. LA-UR-99-3453 [R].
- [2] David M Chambers, Steve Maccolm, Jerry Lthaca, et al. Solid

- phase microextraction analysis of B83 SLTS and Core B Compatibility Test Unit. UCRL-JC-133766[R]. 1999.
- [3] 左玉芬, 程克梅, 徐瑞娟. HMX 与高聚物在老化过程中的相容性[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(3): 330-332.
ZUO Yu-fen, CHENG Ke-mei, XU Rui-juan. Compatibility of HMX and polymer in the aging process[J]. *Chemical Research and Application*, 2004, 16(3): 330-332.
- [4] 左玉芬, 余凤涓, 程克梅. 一定条件下硝酸酯炸药与聚氨酯胶的相互作用研究[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(6): 691-695.
ZUO Yu-fen, YU Feng-mei, CHENG Ke-mei. Interaction of nitrate ester explosive and polyurethane binder[J]. *Chemical Research and Application*, 2008, 20(6): 691-695.
- [5] 陈捷, 彭强, 钱文. HMX 基 PBX 试件的热安定性及与高分子材料的相容性[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 661-663.
CHEN Jie, PENG Qiang, QIAN Wen. Thermal Safety and Compatibilities with silicone Rubber Cushion and Polyurethane of PBX Specimen Based on HMX. [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 661-663.
- [6] GJB772A-1997 方法 502.2[S]. 微热量热法.
- [7] 胡荣祖. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [8] 左玉芬, 陈捷, 常昆. 改性 RHT-902 炸药热分解反应动力学研究[J]. 含能材料, 2004(增刊): 333-335.
ZUO Yu-fen, CHEN Jie, CHANG Kun. Study on Thermal Decomposition Kinetics of Modified RHT-902 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (supplement): 333-335.
- [9] 刘子如, 刘艳, 范夕萍. RDX 和 HMX 的热分解 I. 热分析特征量[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 63-72.
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping. Thermal Decomposition of RDX and HMX Part I: Characteristic Values of Thermal Analysis [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(2): 63-72.
- [10] 刘子如, 阴翠梅, 刘艳. RDX 和 HMX 的热分解 II. 动力学参数和动力学补偿效应[J]. 火炸药学报, 2004, 27(4): 72-79.
LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, LIU Yan. Thermal Decomposition of RDX and HMX Part II: Kinetic Parameters and Kinetic Compensation Effects [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(4): 72-79.
- [11] 刘子如, 刘艳, 范夕萍. RDX 和 HMX 的热分解 III. 分解机理[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 14-18.
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-pin. Thermal Decomposition of RDX and HMX Explosives Part III: Mechanism of Thermal Decomposition [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(4): 14-18.
- [12] 钟发春. 有机材料、高分子材料老化机理研究[R]. 绵阳: 中国工程物理研究院化工材料研究所, 2008.
ZHONG Fa-chun. Investigation on aging mechanism of organic materials and polymers [R]. Mianyang: Institute of Chemical Materials, CAEP, 2008.

Compatibility of HMX Based PBX Specimens and Polyurethane Gum

ZUO Yu-fen, XIONG ying, CHEN jie, XIA Jing-qiong, WANG lin

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang, Sichuan 621900)

Abstract: The curves of changes in exothermic mass and exothermic rate of polymer bonded explosive (PBX), polyurethane gum and their contacted system with time during the aging by 100 °C/20 d were obtained by a microcalorimeter. The samples before and after aging were tested by TG-DSC and FTIR. The results show that HMX based PBX and polyurethane is compatible. After being aged, the surface structures of HMX based PBX show no change, while the partial structures of polyurethane gum undergo degradation.

Key words: physical chemistry; polymer bond explosives (PBX); polyurethane; calorimetry; infrared analysis; compatibility

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.015