

文章编号: 1006-9941(2014)03-0371-05

固化温度对浇注 PBX 固化应力的影响

陈春燕, 王晓峰, 徐洪涛, 冯晓军, 高立龙, 南海

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为改进固化工艺, 确保浇注高聚物粘结炸药(PBX)的发射安全性, 采用自制的间接应力感应器测试了浇注 PBX 药浆从液态到固态转变过程中应力的变化。研究了固化温度对浇注 PBX 固化应力的影响。结果表明: 热固性浇注 PBX 固化过程包括从常温到固化温度的快速热膨胀, 恒温固化阶段的热膨胀与交联收缩及固化降温时的冷缩变形三个阶段。研究了恒温固化过程中测试瓶的变形。根据变形情况计算了浇注 PBX 的固化应力。固化温度对 PBX 变形影响明显。当固化温度为 100, 90, 80, 60 °C 时, 浇注 PBX 在固化过程中的最大热应力分别为 2.14, 0.72, 0.56, 0.29 MPa; 固化过程的收缩应力分别为 0.29, 0.25, 0.24, 0.21 MPa, 显示固化温度对恒温阶段固化热应力及收缩应力影响较大, 固化温度越高, 固化热应力及收缩应力越大。可以根据固化过程的应变-时间曲线, 采取前期低温固化以减小固化应力, 在固化应力变化平稳的后期升高温度以提高效率的变温固化工艺。

关键词: 高分子化学; 热固性; 高聚物粘结炸药(PBX); 固化应力; 固化温度

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.018

1 引言

热固性浇注高聚物粘结炸药(PBX)以低分子量预聚物为粘结剂与高能炸药黑索今(RDX), 奥克托今(HMX)等混合, 在一定温度下浇注到弹体中, 采用升温固化工艺, 形成具有一定力学性能的产品。固化过程是获得良好力学性能的重要环节。

在热固性浇注 PBX 的制备过程中发现在固化前后会发生体积的变化, 同时还会产生一定的热应力。体积变化及产生的热应力大小会随固化工艺变化, 在实际生产中发现在采用不当的胶粘剂和固化工艺时, 体积变化产生的残余应力会使浇注 PBX 与弹壁分离, 热应力会导致浇注 PBX 内部产生微观缺陷。然而现阶段对热固性浇注 PBX 从液态到固态转变过程中应力的产生及演变还处于感性认识的层面, 缺乏数据支持, 直接影响固化工艺参数的选择^[1], 所以测试固化应力并分析其影响因素, 对浇注 PBX 配方及固化工艺的选择至关重要。

国内外很多学者采用不同的实验方法对聚合物及

复合材料的固化应力进行了测试, 效果较好的为 Giulio Marchesi 等采用的通用试验机法^[2]和“填埋电阻丝”法^[3]。通用试验机法要求样品的高度不变, 固化过程产生的应力直接作用到试验机的压头上, 对于浇注 PBX 这种特殊的含能材料, 密封材料的选择及安全程度的确认都较为困难。“填埋电阻丝”法对于测试聚合物与粘结面之间的固化应力是有效的, 但对整体固化应力的测试电阻丝的填埋位置不好选择。国内的金晓等^[4]采用将粘贴有应变片的基板直接放入浆料中, 成功测试到了陶瓷浆料在液固转化过程中的应力, 但此方法要求基板始终与浆料保持紧密接触状态, 而装入弹壳的浇注 PBX 基板的固定极为困难。本研究对此方法进行了改进, 采用测试瓶成功监测到浇注 PBX 药浆从液态到固态过程中应力的变化历程, 分析了固化温度对固化应力的影响, 为浇注 PBX 固化工艺的设计提供了数据支持。

2 实验部分

2.1 原料

粘结剂为端羟基聚丁二烯(HTPB), 固化剂为 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI), 粘结剂和固化剂的配比按照固化参数为 1 计量, 催化剂为三苯基铋(加入量为总量的 0.01%), 铝粉(Al, 平均粒径为 13 μm, 占总配方的 20%), 黑索今(RDX, 占总配方的 64%)。

收稿日期: 2013-08-05; 修回日期: 2013-12-02

基金项目: 国防 973 资助项目(51340030101)

作者简介: 陈春燕(1979-), 男, 在读博士, 主要从事热固性浇注 PBX 的固化及力学性能研究。e-mail: ccyanzi04@163.com

通信联系人: 王晓峰(1967-), 男, 研究员, 主要从事混合炸药配方及工艺研究。e-mail: wangxf_204@163.com

2.2 实验装置

本试验采用 YE3818 动态应变放大器, 120 Ω 的 BB120-44A(11)250 耐高温应变片, 对浇注 PBX 固化过程的应力进行了测量, 应变片采用半桥接法, 采用两个应变片, 一片为工作片, 另一片为温度补偿片。试验数据通过 HBM 公司 GEN5i 数采仪进行采集, 采集频率为 10 s^{-1} , 固化应力测试结构图如图 1 所示, 实物照片如图 2 所示。其核心部位为放置于烘箱中的应力测试瓶, 测试瓶的材质为铝, 厚度为 0.4 mm, 高 120 mm, 瓶身直径为 50 mm, 实验前用丙酮对瓶内壁清洗三次, 再用硅烷偶联剂 (KH550) 与丙酮配制的 10% 溶液对瓶内壁进行处理, 将处理过的铝瓶放入 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱, 烘 10 h 去除多余的丙酮。选取铝瓶总高的中间区域用 1000 目的砂纸进行打磨, 在应变片没有电极点的一面均匀涂抹环氧胶液, 粘贴于测试瓶瓶身外壁中间区域的同等位置, 分别用透明胶带固定, 130 $^{\circ}\text{C}$ 固化 3 h。

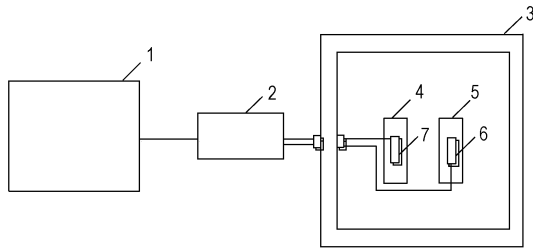


图 1 固化应力测试装置结构

1—数采仪, 2—动态应变仪, 3—烘箱, 4—铝瓶(空白样), 5—铝瓶(内装热固性 PBX 药浆), 6, 7—应变片

Fig. 1 Structure of the device used to measure curing stresses
1—digital indicator, 2—dynamic strain indicator, 3—oven, 4—aluminium bottle filled with no curing agent PBX, 5—aluminium bottle filled with thermosetting PBX, 6, 7—strain gauges



图 2 固化应力测试装置照片

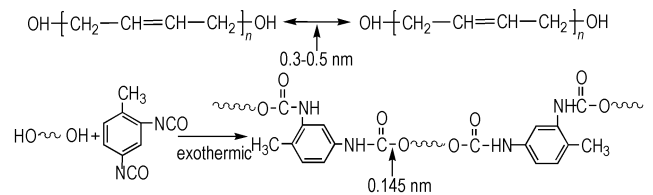
Fig. 2 Photograph of testing device for curing stress

2.3 测试原理

HTPB 基浇注 PBX 的固化过程就是 HTPB 与其固化剂的交联反应, 浇注 PBX 药浆在从液态到固态的转变过程中伴随着热量的释放, 热膨胀使分子网络涨大,

同时树脂在从液态到固态的转变过程中发生了分子间距离从范德华作用距离(0.3 ~ 0.5 nm)到化学键(约 0.154 nm)的交联收缩^[5](见 Scheme 1)。

本实验将热固性浇注 PBX 装于测试瓶中, 固化过程中测试瓶内物质的形变直接对瓶内壁产生力的作用, 最终使瓶壁变形, 粘贴于测试瓶外壁的应变片发生应变信号, 应变仪显示应变值, 数采仪进行长时间的数据记录, 通过公式 $\sigma = E\varepsilon$ 计算应力的大小。 σ , 测试的应力; E , 测试瓶的弹性模量, $E = 7 \times 10^{10} \text{ Pa}$ (60 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 之间的均值); ε , 测试瓶的应变值。



Scheme 1 Curing reaction of the binder in PBX

2.4 试样制备

HTPB、TDI、RDX、Al 粉按照配方比例在真空捏合机上混合均匀。

将浇注 PBX 药浆注满应力测试瓶, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的振动浇注设备中抽真空 30 min, 脱除因药浆装瓶带入的气泡。盖上瓶盖并用环氧胶封口(以免因热膨胀导致胶液从瓶中泄漏), 同时制作一个不加固化剂的空白测试样以进行对比。按照图 1 进行测试瓶与测试仪器的连接, 将测试瓶放入预先设置好温度的油浴烘箱中, 启动数采仪开始测试。

3 结果与讨论

3.1 不同固化温度下浇注 PBX 的固化历程

图 3 是装有热固性浇注 PBX 的铝瓶在固化过程中的变形情况, 测试瓶在不同时刻(表 1 中括号内的数据为出现此变形的时间)的变形数据见表 1。 ε_1 表示装有热固性浇注 PBX 的测试瓶变形数据, ε_2 表示装有不加固化剂浇注 PBX 的测试瓶变形数据。 ε_3 表示在不同恒温固化阶段, 热固性浇注 PBX 固化反应引起铝瓶的最大变形(装有热固性 PBX 测试瓶最大变形与装有空白样测试瓶变形之差)。 ε_4 表示在恒温固化阶段热固性浇注 PBX 引起测试瓶的收缩变形(2813 min 时空白样测试瓶与热固性 PBX 测试瓶的变形之差)。 ε_5 和 ε_6 分别表示固化降温阶段热固性浇注 PBX 测试瓶和空白样测试瓶的冷缩变形。空白样从常温到 60, 80, 90, 100 $^{\circ}\text{C}$ 的时间分别为 30, 41, 45, 48 min(图 3 中空白样测试瓶

达到变形稳定的开始时间)。在此时间之前热固性浇注 PBX 测试瓶的变形认为是热膨胀引起的。2813 min 时将烘箱温度设置为 25 °C, 测试瓶开始出现从固化温度到 25 °C 的降温过程, 为了使不同固化温度的测试瓶都能降至 25 °C, 以 100 °C 测试瓶降至 25 °C 的时间 (3735 min) 为测试终点, 2813 ~ 3735 min 间的变形认为是降温的冷缩变形。所以固化温度为 60, 80, 90,

100 °C 所对应的恒温固化阶段的时间分别为 30 ~ 2813 min, 41 ~ 2813 min, 45 ~ 2813 min 和 48 ~ 2813 min。由图 3 可见, 浇注 PBX 药浆经历了从常温到固化温度的线性热膨胀变形, 恒温固化阶段的热膨胀和交联收缩变形, 固化物降温冷缩变形三个阶段; 固化温度的设置直接影响浇注 PBX 升温 and 降温时热膨胀的形变及恒温固化阶段固化热和交联反应引起的形变。

表 1 铝瓶应变测试结果

Table 1 Strain of test bottle

| T/°C | $\epsilon_1 / \times 10^{-6}$ | $\epsilon_2 / \times 10^{-6}$ | $\epsilon_3 / \times 10^{-6}$ | $\epsilon_4 / \times 10^{-6}$ | $\epsilon_5 / \times 10^{-6}$ | $\epsilon_6 / \times 10^{-6}$ |
|------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 100 | 115.45 (300) 80.42 (2813) | 84.84 (300) 84.61 (2813) | 30.61 | 4.19 | 78.6 (100 ~ 25 °C) | 84.5 (100 ~ 25 °C) |
| 25 | 1.75 (3735) | 0.081 (3735) | | | | |
| 90 | 82.97 (336) 69.00 (2813) | 72.63 (336) 72.62 (2813) | 10.34 | 3.62 | 67.27 (90 ~ 25 °C) | 72.55 (90 ~ 25 °C) |
| 25 | 1.73 (3735) | 0.071 (3735) | | | | |
| 80 | 73.95 (500) 62.04 (2813) | 65.96 (500) 65.42 (2813) | 7.99 | 3.38 | 60.34 (80 ~ 25 °C) | 65.37 (80 ~ 25 °C) |
| 25 | 1.72 (3735) | 0.045 (3735) | | | | |
| 60 | 49.82 (678) 42.80 (2813) | 45.61 (678) 45.84 (2813) | 4.21 | 3.04 | 40.92 (60 ~ 25 °C) | 45.81 (60 ~ 25 °C) |
| 25 | 1.88 (3735) | 0.034 (3735) | | | | |

Note: ϵ_1 is the strain of test bottle filled with thermosetting PBX at curing stage; ϵ_2 is the strain of test bottle filled with no curing agent PBX at curing stage; ϵ_3 is the maximum strain of test bottle produced by thermosetting PBX at curing stage; ϵ_4 is the shrinkage strain of test bottle produced by thermosetting PBX at curing stage; ϵ_5 is the shrinkage strain of test bottle produced by thermosetting PBX at cooling stage; ϵ_6 is the shrinkage strain of test bottle produced by no curing agent thermosetting PBX at cooling stage.

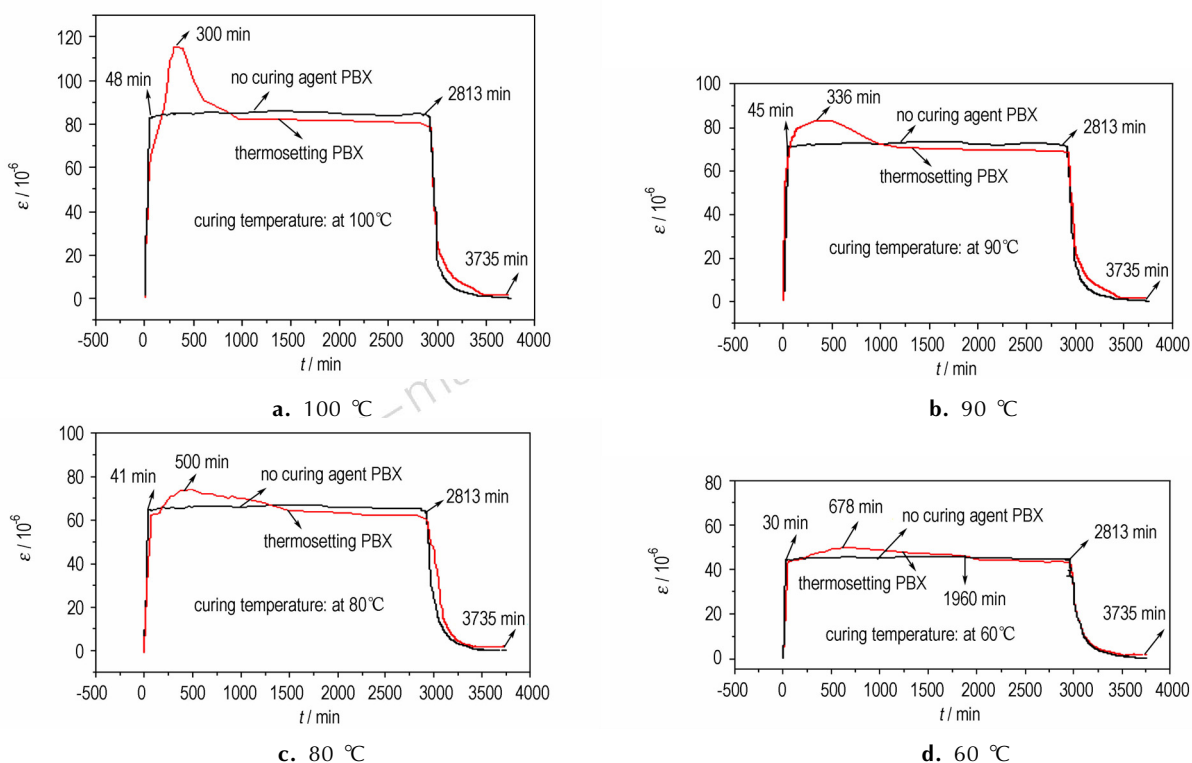


图 3 不同固化温度下热固性 PBX 药浆和空白样引起测试瓶的变形

Fig. 3 Strain of test bottle filled with thermosetting PBX and no curing agent PBX at different curing temperature

3.2 固化温度对固化应力的影响

由图 3 可见在 100℃ 固化时应变片测到的铝瓶在一段时间内有一个尖锐的变形峰, 随着固化温度的降低, 因固化导致的铝瓶变形峰越来越平缓。固化温度越高, 铝瓶出现最大变形峰的时间越早, 且持续时间越短。这与很多学者用等温 DSC 法研究热固性树脂的固化放热情况与时间的关系所得到的结论一致^[6-8]。可以认为间接应力测试实验中, 铝瓶上出现的变形是热固性树脂 HTPB 固化反应过程中固化放热所产生的热应力和固化交联所引起的收缩应力的耦合结果, 开始热应力大于收缩应力, 呈现在铝瓶上的是一个热膨胀峰。随着固化反应的继续进行, 固化放热量逐渐减少, 固化网络逐渐增大, 呈现在铝瓶上的变形为收缩现象。在不同固化温度下空白样只对铝瓶产生了从常温到固化温度的热膨胀变形。恒温固化阶段热固性 PBX 与空白样引起铝瓶应变之差即是瓶内浇注 PBX 因固化反应引起的铝瓶应变, 从虎克定律即可计算出 PBX 药浆在恒温阶段的固化应力大小。表 1 中的应变对应的应力大小见表 2。

表 2 固化应力计算数据

Table 2 The datas of curing stress

| $T/^\circ\text{C}$ | σ_3/MPa | σ_4/MPa | σ_5/MPa | σ_6/MPa |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 100 | 2.14 | 0.29 | 5.50 | 5.91 |
| 90 | 0.72 | 0.25 | 4.70 | 5.07 |
| 80 | 0.56 | 0.23 | 4.22 | 4.57 |
| 60 | 0.29 | 0.21 | 2.86 | 3.20 |

Note: σ_3 is the maximum stress produced by thermosetting PBX at curing stage; σ_4 is the shrinkage stress produced by thermosetting PBX at curing stage; σ_5 is the shrinkage stress produced by thermosetting PBX at cooling stage; σ_6 is the shrinkage stress produced by no curing agent thermosetting PBX at cooling stage.

由表 2 可见, 当固化温度为 100, 90, 80, 60℃ 时, 浇注 PBX 在固化过程中的最大热应力(对应固化阶段的最大变形峰)可分别达到 2.14, 0.72, 0.56, 0.29 MPa, 固化阶段的收缩应力分别为 0.29, 0.25, 0.24, 0.21 MPa。固化温度越高, 在恒温固化阶段, 浇注 PBX 的最大热应力越大。其原因为固化温度越高, 固化速率越大, 固化放热较为集中, 从而使最大热应力越大。较大的固化热应力会给浇注 PBX 内部带来空洞、裂纹等缺陷。固化温度越高, 热固性 PBX 的收缩应力越大, 这主要是由固化度的大小决定的, 固化温度越高, 在相同的固化时间内固化度越高, 也即单体从分子到固化网络的交联更加密实, 从而呈现了更大的收缩量及收缩应力。

由表 2 可见, 在固化降温阶段, 固化温度越高, 降至相同温度的变形应力越大, 这主要是由物质的冷缩变形与温度差的关系决定的(温差越大冷缩变形越大)。因为浇注 PBX 弹壳的不规则性, 在单位时间内较大的收缩应力会导致浇注 PBX 在某些部位与弹壳分离。在弹药发射阶段极易在此部位形成绝热剪切带最终影响其发射安全性。所以在固化工序参数设置时, 在固化的前期可以采取 60℃ 固化, 以避免固化过程的较大热应力(固化前期 0~1960 min), 在 60℃ 变形较为缓慢的后期(后期 1960~2813 min), 提高固化温度以达到提高效率减小残余应力的目的。固化完成后采取缓慢的台阶式降温, 以减小单位时间内的温差, 达到降低单位时间收缩应力的目的。

4 结 论

(1) 采用自制的应力测试设备测量了热固性浇注 PBX 固化过程中药浆从液相到固相转变过程中应力的变化历程, 提供了热固性浇注 PBX 固化应力数据。

(2) 热固性浇注 PBX 固化过程包括常温到固化温度的快速热膨胀, 恒温固化阶段的热膨胀与交联收缩及固化降温阶段的冷缩现象。此固化历程的揭示可为改善浇注 PBX 的固化工序提供指导。

(3) 固化温度为 100, 90, 80, 60℃ 时, 浇注 PBX 在固化过程中的最大热应力分别为 2.14, 0.72, 0.56, 0.29 MPa; 固化过程的收缩应力分别为 0.29, 0.25, 0.24, 0.21 MPa。固化温度越高, 浇注 PBX 固化过程中的膨胀与收缩现象出现的越早且变形越大, 固化应力越大; 固化完成后降温阶段浇注 PBX 的收缩应力也越大。此固化阶段固化应力变化规律的揭示为浇注 PBX 固化工序参数的正确选择提供了依据。

参考文献:

- [1] 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 Xiao, CAI Kai, LIU Wei, 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.
- [2] Giulio M, Breschi L, Antonioli F, et al. Contraction stress of low-shrinkage composite materials assessed with different testing systems[J]. *Dental Materials*, 2010, 26(10): 947-953.
- [3] 郭源君, 庞佑霞, 李文斌. 耐磨胶粘涂层固化残余应力的测试分析[J]. 摩擦学学报, 1997, 17(3): 263-266.
GUO Yuan-jun, PANG You-xia, LI Wen-bin. Measurement analysis of solidifying residue stress of anti wear adhesive coatings[J]. *Tribology*, 1997, 17(3): 263-266.
- [4] 金晓, 余娟丽, 杨金龙, 等. 凝胶注模固化应力的研究[J]. 硅酸

- 盐学报, 2012, 40(9): 1271-1277.
- JIN Xiao, YU Juan-li, YANG Jin-long, et al. A study on internal stress of slurry solidification during gelcasting[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(9): 1271-1277.
- [5] Boaro L C, Goncalves F, Guimares T C, et al. Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites[J]. *Dental Materials*, 2004, 20(10): 313-321.
- [6] 孙文兵. 等温 DSC 法研究聚醚胺与环氧树脂固化反应动力学[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(6): 843-847.
- SUN Wen-bing. Curing kinetics of DGEBA/Polyether amine by isothermal DSC[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2010, 28(6): 843-847.
- [7] Wang C S, Kwag C. Cure kinetics of an epoxy-anhydride-imidazole resin system by isothermal DSC[J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2006, 14: 445-454.
- [8] Assche G V, Hemelrijck A V, Rahier H. Modulated differential scanning calorimetry: isothermal cure and vitrification of thermosetting systems[J]. *Thermochemica Acta*, 1995, 268(15): 121-142.

Effects of Temperature on Curing Stresses of Casting Plastic Bonded Explosives

CHEN Chun-yan, WANG Xiao-feng, Feng Xiao-jun, XU Hong-tao, GAO Li-long, NAN Hai, ZHENG Ya-feng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: To improve curing process and to ensure the the launch safety of casting plastic bonded explosives (PBX), the strain change in the process of transition of from liquid to solid for casting PBX was measured by a self-designed-made indirect stress sensor. The effect of curing temperature on the curing stresses of casting PBX was studied. Results show that curing process of PBX includes three stages: the rapid thermal expansion from room temperature to curing temperature, the thermal expansion and crosslinking shrinkage at curing temperature and the shrinkage at cooling stage. The deformation of the test bottles was studied. The casting solidification strain of casting PBX was calculated according to the deformation. The solidification temperature has an obvious effect on deformation of PBX. When the solidification temperature are 100, 90, 80, and 60 °C, the maximum curing stresses of PBX are 2.14, 0.72, 0.56, and 0.29 MPa, respectively, and the shrinkage stresses of PBX networks are 0.29, 0.25, 0.24, and 0.21 MPa, respectively, revealing that the curing temperature at isothermal curing stage has a greater influence on the thermal stress and shrinkage stress, the higher curing temperature, the bigger curing thermal stress and shrinkage stress. According to the strain-time curve of the solidification process, the low temperature curing to reduce the curing stress in the earlier stage and elevated temperature in the later stage of the curing stress changes smoothly are taken to improve the efficiency of variable temperature curing process.

Key words: polymer chemistry; thermosetting; polymer bonded explosives (PBX); curing stress; curing temperature

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.018