

文章编号: 1006-9941(2007)01-0039-03

# 原位填充改性增强特种炸药用胶粘剂粘接强度的研究

甄瑞燕, 周元林, 何方方, 谢长琼, 肖豪

(西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 为提高室温硫化硅橡胶(RTV)胶粘剂粘接炸药的强度,采用原位填充白炭黑法增强甲基丙烯酸(酯)改性RTV胶粘剂,测试结果显示该胶粘剂粘接炸药时,粘接强度明显提高。硅橡胶黏度为 $4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,白炭黑含量为 $1.0\% \sim 2.5\%$ 时,配合适量交联剂、偶联剂,RTV胶粘剂粘接炸药的剪切强度超过 $3.2\text{ MPa}$ ,最高达 $3.52\text{ MPa}$ 。同时选用扫描电子显微镜(SEM)、红外(IR)等分析方法表征白炭黑的分散性、增强改性RTV胶粘剂的结构,结果表明:采用原位填充法白炭黑在RTV胶粘剂中分散均匀,而且部分白炭黑与甲基丙烯酸(酯)改性硅橡胶形成共聚物,补强效果较共混法好。

**关键词:** 有机高分子材料; 室温硫化硅橡胶(RTV); 白炭黑; 原位聚合法; 剪切强度

**中图分类号:** TJ55; TQ314

**文献标识码:** A

## 1 引言

室温硫化硅橡胶胶粘剂(RTV胶粘剂)化学结构非常稳定,具有优异的耐高低温性、突出的阻尼减震性<sup>[1]</sup>,与多种炸药相容,长期储存性能稳定,对粘接炸药而言,是一种非常理想的胶粘剂。单组分RTV胶粘剂粘接强度较高,但黏度大,常用作密封材料;双组分RTV胶粘剂黏度小,可用作胶粘剂,但未经补强的RTV胶粘剂粘接强度低,粘接炸药的剪切强度在 $1\text{ MPa}$ 左右,在硅橡胶体系中加入填料、硅橡胶改性等可有效地提高有机硅橡胶对炸药的粘接强度<sup>[2]</sup>。本研究采用原位填充白炭黑法对改性双组分RTV胶粘剂补强,提高了双组分RTV胶粘剂粘接炸药的剪切强度。

## 2 实验

### 2.1 原材料及测试仪器

端羟基聚二甲基硅氧烷(硅橡胶黏度 $\eta$ 分别为 $1, 4, 10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ),KH-550( $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷),2#气相白炭黑,4#气相白炭黑,以上均为中蓝晨光化工研究院产品。

JOB-9003炸药,密度 $1.845\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,中国工程物理研究院; $\alpha$ -甲基丙烯酸,甲基丙烯酸甲酯,正硅酸乙酯,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;甲基丙

烯酸丁酯,二月桂酸二丁基锡,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,上海试四赫维化工有限公司;乙酸乙酯(EA),分析纯,成都市联合化工试剂研究所。

Nicolet 800型红外吸收光谱仪(美国Nicolet公司);AG-2000A电子万能试验机(日本岛津),试验速率: $10.00\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ;S-440型立式扫描电子显微镜(英国)。

### 2.2 实验

#### 2.2.1 改性硅橡胶的制备

先用KH-550对2#、4#气相白炭黑改性,再用乙酸乙酯超声分散 $30\text{ min}$ 后备用;将甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸按一定比例配成单体混合液。将单体混合液 $100\text{ g}$ 与硅橡胶 $30\text{ g}$ 混合,其他成分按表1配比, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时,滴加偶氮二异丁腈,约 $0.5\text{ h}$ ,升温至 $74\text{ }^\circ\text{C}$ ,再滴加白炭黑,约 $1.5\text{ h}$ ,继续反应 $2\text{ h}$ ,即得到原位增强改性硅橡胶。按表1中白炭黑质量分数,增强改性硅橡胶依次编为:4#白炭黑补强胶为改性胶 $A_0 \sim A_9$ ,2#白炭黑补强胶为改性胶 $B_0 \sim B_9$ 。

#### 2.2.2 双组分RTV胶粘剂制备

将增强改性硅橡胶与正硅酸乙酯、KH-550、二月桂酸二丁基锡按一定比例混合配成RTV胶粘剂。

## 3 结果与讨论

### 3.1 增强改性硅橡胶的结构

将硅橡胶、增强改性硅橡胶(已除去未反应单体及聚甲基丙烯酸(酯))进行红外分析,其谱图如图1和图2所示。

收稿日期: 2006-06-28; 修回日期: 2006-08-31

基金项目: 中国工程物理研究院联合基金(ZK043084)

作者简介: 甄瑞燕(1980-),女,在读硕士,现从事高分子材料的改性研究。e-mail: yanzih2008@163.com

表1 增强改性硅橡胶的原料质量配比

Table 1 Mass percentage of materials for modified silicone rubber

the liquid of monomers/g	silicone rubber/g	AIBN/g	EA/g	silica white/%									
70	30	1.0	100	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	5.0	7.0	9.0

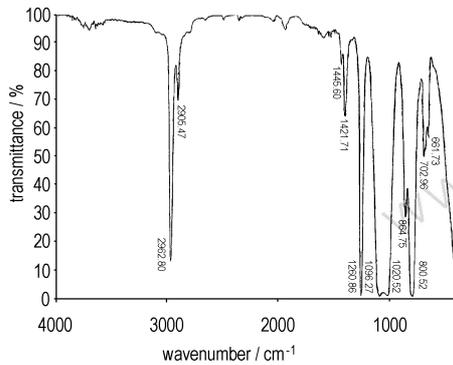


图1 硅橡胶红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of silicone rubber

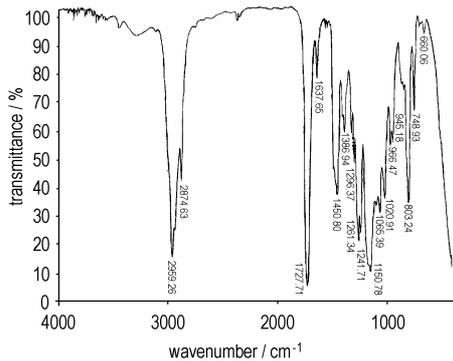


图2 改性RTV胶粘剂红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of modified RTV adhesive

对比图1和图2发现：①图1中约 $3300\text{ cm}^{-1}$ 处有很弱的氢键缔合O—H振动吸收峰，该峰在图2中明显增强，应属于白炭黑表面羟基；②图1中约 $3700\text{ cm}^{-1}$ 处有较强的游离O—H吸收峰，该峰在图2中明显减弱，说明硅橡胶的端羟基大部分与甲基丙烯酸聚合物结合；③图2中 $2959\text{ cm}^{-1}$ 处C—H吸收峰明显比图1中吸收峰强且宽，表明 $\text{CH}_3$ 大量增加；④图2中 $1450\text{ cm}^{-1}$ 处为C—H吸收峰， $1727\text{ cm}^{-1}$ 处为酸(酯)中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰， $1150\text{ cm}^{-1}$ 处为C—O强吸收峰，由于甲基丙烯酸酯单体及聚合物已除去，说明甲基丙烯酸酯原位聚合成功，改性硅橡胶应为部分白炭黑、甲基丙烯酸(酯)与硅橡胶的共聚物。

### 3.2 硅橡胶黏度对RTV胶粘剂剪切强度的影响

改变硅橡胶黏度制得改性胶 $A_2 \sim A_6$ ，配成RTV

胶粘剂粘接JOB-9003炸药，室温固化后测试剪切强度，测试结果见表2。剪切强度测试方法为：采用直径 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的圆柱形药柱，用汽油清洗药柱的粘接表面，待溶剂挥发后，用胶粘剂对接药柱，室温固化3 d后，用万能材料试验机测试粘接样品的剪切强度。

表2 硅橡胶黏度对RTV剪切强度的影响

Table 2 Effect of viscosity of silicone rubber on shear strength of modified adhesive

$\eta/\text{Pa} \cdot \text{s}$	the shear strength/MPa				
	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$
1	1.35	2.13	2.26	1.66	1.90
4	3.25	3.52	3.41	2.82	2.75
10	1.29	0.96	1.05	0.81	0.73

由表2可知，硅橡胶的黏度为 $1\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时，黏度较小，制备的RTV胶粘剂涂敷效果好，但剪切强度也不高；硅橡胶黏度为 $10\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时，黏度太大，胶粘剂难以涂敷均匀，影响了胶粘剂的剪切强度；黏度为 $4\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的硅橡胶制备的RTV胶粘剂涂敷效果好，白炭黑的补强效果明显，粘接炸药的剪切强度在 $3\text{ MPa}$ 左右。

### 3.3 白炭黑分散性对RTV胶粘剂粘接强度的影响

白炭黑表面含有大量硅羟基，使得白炭黑的聚集体总倾向于凝聚，所以本实验采用KH-550改性后再共混或原位填充<sup>[3]</sup>。将 $4^\#$ 白炭黑按表1中配比直接填充到黏度为 $4\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的硅橡胶中，得到共混胶样，选 $4^\#$ 白炭黑为 $1.5\%$ 的共混胶样与改性胶 $A_3$ 分别配成RTV胶粘剂，固化后将两样品截面分别做电子扫描电镜，对应结果如图3、图4所示。比较两图发现，改性胶 $A_3$ (见图4)分散均匀，胶样中的气泡较少，而共混胶样(见图3)分散不均匀，样品中有大量气泡。因为白炭黑比表面积大，很容易团聚，改性硅橡胶黏度又大，白炭黑直接填充(共混)时分散性自然差，而原位填充法在单体混合液中已分散均匀，很好地解决了白炭黑的分散问题。

用上述两种RTV胶粘剂粘接JOB-9003炸药，测试其剪切强度，结果如表3所示。

比较表3结果可见，原位填充白炭黑补强效果比

共混填充的好很多,这是因为原位填充法提高了白炭黑的分散性从而提高了 RTV 胶粘剂对炸药的粘接性能。从图 4 中也可以看出白炭黑与硅橡胶不是简单地混合,因为白炭黑在甲基丙烯酸(酯)单体中均匀分散,甲基丙烯酸(酯)单体与硅橡胶聚合时,也会与白炭黑表面的部分羟基反应,形成强的化学键,使白炭黑成为胶粘剂的不可分割的一部分,对提高 RTV 胶粘剂的粘结性能也起了贡献作用。

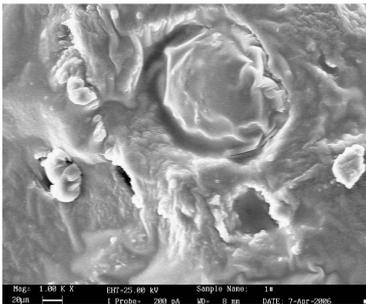


图 3 共混胶的扫描电镜照片(1000 倍)

Fig. 3 SEM photograph of the blend adhesive (1.0 KX)

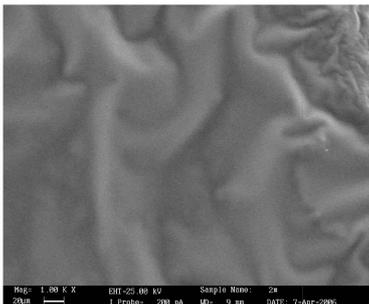


图 4 原位填充胶样(A<sub>3</sub>)的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM photograph of the adhesive by polymerization in situ method A<sub>3</sub> adhesive(1.0 KX)

表 3 白炭黑填充方法对 RTV 胶粘剂剪切强度的影响  
Table 3 Effect of the filled method of silica white on shear strength of RTV adhesive

silica white/%	the shear strength/MPa	
	blend adhesives	modified adhesives in situ
0.5	2.12	3.25
1.0	2.56	3.52
1.5	2.05	3.41

3.4 白炭黑含量及粒径对 RTV 胶粘剂剪切强度的影响  
将 A<sub>0</sub> ~ A<sub>9</sub>, B<sub>0</sub> ~ B<sub>9</sub> 配成 RTV 胶粘剂粘接 JOB-9003 炸药,室温固化后测试剪切强度,依据测试结果做图 5。

从图 5 中可得,含量相同时 4<sup>#</sup>白炭黑补强效果比 2<sup>#</sup>白炭黑的好,因为白炭黑的粒径越小,吸附的硅橡胶

分子越多,硅橡胶分子的体积分数越大,对硅橡胶的补强效果就越好,而 4<sup>#</sup>白炭黑约 400 nm,2<sup>#</sup>白炭黑约 1 μm,所以 4<sup>#</sup>白炭黑补强效果比 2<sup>#</sup>白炭黑好。

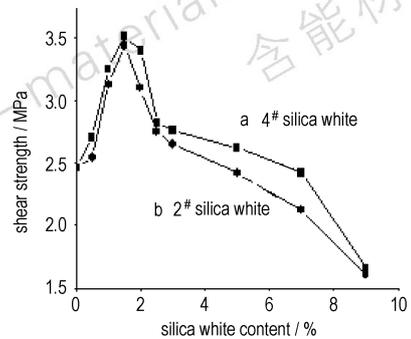


图 5 白炭黑含量对 RTV 胶粘剂的剪切强度的影响

Fig. 5 Effect of silica white content on shear strength of modified RTV adhesive

从图 5 中还发现 4<sup>#</sup>白炭黑含量由 0 增加至 9.0% 时,胶粘剂剪切强度由 2.46 MPa,增加到 3.52 MPa,然后迅速下降,当白炭黑含量 7%、9% 时,剪切强度仅为 2.42 MPa、1.65 MPa,而未用白炭黑补强的改性胶粘剂即胶 A<sub>0</sub> 强度为 2.46 MPa,所以白炭黑含量超过 7% 时,对改性硅橡胶已起不到补强作用。这是因为白炭黑补强时基本单元是弹性白炭黑聚集体<sup>[4]</sup>,白炭黑聚集体与共聚物分子链网络相互延伸,交错混杂在一起。当有外力拉时,硅橡胶裂纹偏转的同时还伴随着 SiO<sub>2</sub> 粒子链的拔出,使拔出阻力增大,从而提高了硅橡胶的粘结性能。所以白炭黑含量太低时,SiO<sub>2</sub> 粒子链与硅橡胶分子链作用弱,补强效果就不理想;但随着白炭黑含量增大,超过 3% 时,硅羟基增多,物理胶联点增多,RTV 胶粘剂出现结晶<sup>[5]</sup>,而且白炭黑含量太高,胶粘剂稠度大,使得白炭黑的补强效果下降。因此白炭黑含量在 1.0% ~ 2.5% 时对 RTV 胶粘剂补强效果较佳,粘结炸药的剪切强度大于 3.20 MPa,最高为 3.52 MPa。

## 4 结 论

用原位填充白炭黑增强改性 RTV 胶粘剂,明显提高了胶粘剂对 JOB-9003 炸药的粘接力,最高可达 3.52 MPa,同时很好地解决了白炭黑的分散问题;研究发现硅橡胶的黏度在 4 Pa·s 左右,白炭黑含量控制在 1.0% ~ 2.5% 时,所制得的改性增强硅橡胶对炸药的粘结性能较好。

(下转 46 页)

## Characteristics of HTPB Propellant with High Solid Contents

LIU Chang-bao, LIU Yun-fei, YAO Wei-shang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** To improve the performance of the propellant, energy properties, mechanical properties and combustion properties of HTPB propellants were studied. The results show that the theoretical specific impulse is enhanced with the increasing of solid contents, and reaches 270.62 s when the solid contents are 90% (including AP 37%, RDX 36.6%, Al 17.4%). The pressure exponent of 90% solid contents HTPB propellant (including AP 43%, RDX 30%, Al 17%) is about 0.34 and  $\varepsilon_m$  reaches 50% at  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . By modifying the different contents and particle size distributions of AP or RDX, the burning rate of 88% solid contents HTPB propellant (including AP 48%, RDX 23%, Al 17%) is enhanced from  $7.0\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  to  $10.9\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , and the pressure exponent is about 0.4, and  $\varepsilon_m$  reaches 74% at  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Key words:** applied chemistry; HTPB propellant; energy property; mechanical property; combustion property

(上接 41 页)

### 参考文献:

- [1] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 第一版. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 廖宏, 赵祺, 李光宪. 炸药用胶粘剂的研究进展[J]. 火工品, 2003, (1): 29-32.
- LIAO Hong, ZHAO Qi, LI Guang-xian. Progress of study on adhesives used for explosives[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2003, (1): 29-32.
- [3] 于欣伟, 陈姚. 白炭黑的表面改性技术[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2002, 1(6): 12-16.
- YU Xin-wei, CHEN Yao. Surface modification technology of silica[J]. *Journal of Guangzhou University(Natural Science Edition)*, 2002, 1(6): 12-16.
- [4] Friedlander S K. Polymer-like behavior of inorganic nanoparticle chain aggregates[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 1999, 1(1): 9-15.
- [5] 何颖, 李春忠, 胡彦杰. 纳米二氧化硅结构对硅橡胶性能的影响[A]. 全国高分子材料科学与工程研讨会论文集[C], 上海. 2004, 279-282.

## Increasing the Adhesion Strength of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber Adhesive by Polymerization in situ Method

ZHEN Rui-yan, ZHOU Yuan-lin, HE Fang-fang, XIE Chang-qiong, XIAO Hao

(Department of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** In order to improve the adhesion strength of room temperature vulcanized silicone rubber (RTV) adhesive bonding JOB-9003 explosive, silica white 2 $\mu$  or 4 $\mu$  were used to reinforce modified silicone rubber by methyl acrylic acid or ester in situ. The structure of reinforced RTV adhesive and dispersibility of silica white in adhesive were characterized by IR and SEM. Effects of different viscosities of silicone rubber, contents of silica white on shear strength of RTV adhesive were investigated. The results show that the adhesion strength of RTV adhesive is improved greatly, when the viscosity of silicone rubber is  $4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ , the shear strength of 2 $\mu$  and 4 $\mu$  silica white reinforced RTV adhesive bonding JOB-9003 explosive increases from 3.2 MPa to 3.52 MPa as contents of silica white change from 1.0% to 2.5%, and the reinforcement effect of 4 $\mu$  silica white is better than that of 2 $\mu$  silica white in evidence.

**Key words:** organic polymer materials; room temperature vulcanized silicone rubber(RTV); silica white; polymerization in situ; shear strength