

文章编号: 1003-1480 (2003) 01-0029-04

炸药用胶粘剂的研究进展

廖宏¹, 赵祺¹, 李光宪²

(1. 中国工程物理研究院化材所, 四川 绵阳, 621900; 2. 四川大学高分子材料与工程系, 四川 成都, 610065)

摘 要: 为研制相容性好、粘接强度高的炸药用粘接剂, 从原理上探讨了环氧、硅橡胶、聚氨酯3种类型的胶粘剂, 从工艺方面分析了影响粘接质量的因素。结果表明:合适的溶剂、配料顺序、配胶量、固化温度、固化时间、胶液使用时间是影响粘接强度的主要因素。

关键词: 胶粘剂; 粘接强度; 固化

中图分类号: TQ564

文献标识码: A

Progress of Study on Adhesives Used for Explosives

LIAO Hong¹, ZHAO Qi¹, LI Guang-xian²

(1. Institute of Chemical Material, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900;

2. Sichuan University Polymer Material and Engineering Department, Chengdu, 610065)

Abstract: Three kinds of adhesives such as epoxy, silicon rubber and urethane has been explored in order to develop adhesives with good compatibility and high bonding strength. Factors that influence bonding quality has been analyzed technologically. Research result show that suitable solvent, order of ingredient mixing, quantity of adhesives, solidifying temperature and time, as well as application time of solvent are the main factors that influence bonding strength.

Key words: Adhesive; Bonding strength; Solidify

随着武器系统的发展, 大多数单质炸药不能全面满足武器发展提出的各项要求, 需要在其中加入其它组分来改善炸药的某些性能, 即为混合炸药。对一些大尺寸、形状复杂的产品, 往往需要将炸药与炸药或其他材料进行粘接。

粘接是一个复杂的界面现象, 涉及高分子化学、界面化学、分析化学、材料力学、流变学等多个领域。胶粘剂一般是含多个组分的聚合物材料, 目前在武器中的应用越来越广泛, 要求也越来越高。一般胶粘剂虽然具有耐高温、耐腐蚀、高强度等性能, 但综合性能却难以满足要求, 因此不仅需要进行胶粘剂配方的研究, 还需对炸药

与被粘物界面结构、表面处理等方面进行研究, 以提高药柱的综合性能。

1 胶粘剂配方设计

胶粘剂的配方是决定粘接接头性能的关键因素。由于不同配方的胶粘剂具有不同的工艺性能和粘接质量, 因此, 必须根据被粘物材料的品种、使用环境及质量要求来设计合理配方, 才能获得高质量的粘接接头。由于与炸药相容的要求, 选择的胶粘剂必须呈中性或弱酸性, 目前用于炸药粘接的胶粘剂主要有环氧、硅橡胶、聚氨酯3种

收稿日期: 2002-10-08

作者简介: 廖宏 (1969-), 女, 副研究员, 从事炸药粘接用胶粘剂的研究。

类型。

1.1 环氧类胶粘剂

1.1.1 环氧树脂的特性

环氧树脂是热塑性线性结构, 具有粘度可调节、易固化、机械强度高、粘接强度高、良好的耐化学性、易于改性等特点。

1.1.2 环氧树脂的固化体系

环氧树脂经常使用的固化剂是胺类固化剂, 但胺类固化剂与炸药的相容性差。本文主要介绍能够室温固化、中性或弱酸性的固化剂。

1.1.2.1 酸酐类固化剂^[1~2]

酸酐通常在高温下才能固化环氧树脂, 固化过程主要反应历程如下: 首先是环氧树脂中羟基上的活泼氢使酸酐发生开环反应; 开环后的酸酐形成羧基, 羧基可以与环氧基加成反应生成酯类, 产物中含有羟基; 生成的羟基在高温下可以进一步与环氧基发生加成反应; 生成的羟基也可以使酸酐继续开环。

羟基使酸酐开环, 只有第一步与催化有关。酸酐开环后可以和第一个环氧基反应, 也可以和2个、3个以上的环氧基继续反应。因此, 酸酐的用量与环氧基用量并不是一一对应。酸酐固化环氧树脂的条件及性能如表1所示。

表1 几种常见酸酐固化环氧树脂的条件及性能

测试项目	MNA	HHPA	PA	THPA
用量/%	90	78	75	78
促进剂/%	1	0.1	0.1	1
固化条件 (°C/h)	120/3 +150/4	90/2+ 150/24	100/1+ 160/4	100/2
热变形温度 /°C	144	132	150	128
拉伸强度 /MPa	120	110	135	105
延伸率/%	4.5	6.4	6.0	4.5

注: 表中缩写 PA——邻苯二甲酸酐, HHPA——六氢苯二甲酸酐, THPA——四氢苯二甲酸酐, MNA——甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐。

从表1可以看出, 选用酸酐的种类不同, 固化条件与固化物的性能也不同。酸酐与环氧树脂的固化温度要求较高, 一般在100°C以上, 固化物的耐热性、力学强度较好。

1.1.2.2 乙二酸

由于乙二酸常温下是针状晶体, 在粘性的环氧树脂中的分散性较差, 需要加入一定的稀释剂降低胶料的粘度, 改善胶料的工艺性能。当加入少量稀释剂时, 由于胶料粘度降低, 流动性较好, 提高了胶粘剂对被粘物表面的润湿性能, 粘接强度升高。但加入的稀释剂过多, 会降低胶粘剂的交联度, 造成粘接强度下降^[3]。

固化剂用量是影响环氧胶粘接性能的重要因素, 按乙二酸反应基团与环氧基1:1进行反应的方法计算, 乙二酸用量为树脂用量的25.9%。一般粘接试件的剪切强度随乙二酸用量的增加呈上升趋势, 但增加幅度较小。这是由于稀释剂含环氧基团, 也可以参与固化反应, 乙二酸用量增加, 相应地增加了胶料的交联度, 使固化物的强度增高, 从而增加了样品的粘接强度。

1.1.3 填料对环氧胶性能的影响

填料是不参与反应的惰性物质。在胶粘剂配方中, 通过加入一定的固体填料的方式, 不仅可以降低成本, 而且可以改善胶粘剂的性能, 如抑制反应热, 延长胶料的使用期, 降低树脂固化物的收缩性等。填料的用量有一定的范围, 用量过多, 树脂的粘度过大, 不利于工艺操作, 也难以使填料颗粒完全被树脂润湿, 使胶粘剂的性能降低。不同的填料及其加入量对固化物的热膨胀系数、热变形温度、吸水率等有不同的影响, 应根据需要选择填料并控制其加入量。

1.2 室温硫化硅橡胶胶粘剂

室温硫化硅橡胶胶粘剂弹性好, 具有优良的工艺性能、环境适应性能、电性能等。室温硫化硅橡胶胶粘剂大致分为双组分和单组分两大类。由于线性聚硅氧烷有序的螺旋状结构, 整个聚硅氧烷分子显示非极性, 表现出低的内聚能, 所以硅橡胶自身的强度和对各种材料的粘接强度都较低。单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂粘接强度较高, 但粘度大, 常用作密封材料; 双组分的有机硅胶粘剂粘接强度较低, 粘接金属铝的剪切强度在2~4MPa, 粘接炸药的剪切强度在1MPa左右, 通过在体系中加入填料、活性高分子材料以及硅橡胶改性等可有效地提高有机硅胶粘剂对炸药的粘接力^[4]。

1.3 聚氨酯胶粘剂

聚氨酯胶粘剂分为单组分和双组分两大类。单组分聚氨酯胶粘剂依靠空气中的水分进行固化, 在

反应过程中易产生气泡,粘接强度受空气中湿度的影响很大;使用较多的是双组分的聚氨酯胶粘剂。双组分聚氨酯胶粘剂的一个组分是端异氰酸基的预聚体,另一个组分是含羟基化合物的固化剂。通常双组分聚氨酯胶粘剂对炸药有较好的粘接力,可以采用不同的固化剂和促进剂以调节固化时间并获得不同的粘接性能。

2 粘接工艺研究

由于被粘物表面的组成、结构、性能不同,粘接接头的使用环境条件各异,粘接所用的胶粘剂配方、粘接工艺也会有相应的变化。即使应用同样的胶粘剂,也会因为对粘接质量的不同要求,需要调整粘接工艺,以改善胶粘剂的性能,获得最佳的粘接效果。

影响胶粘剂性能的工艺因素较多,主要包括被粘接材料的表面处理、配胶工艺、固化工艺3个方面。对于不同配方的胶粘剂,各种因素对粘接性能的影响作用大小不同。一般固体表面都受到不同程度的污染,如果对粘接质量要求较高,粘接面必须经过表面处理。

2.1 粘接面的表面处理^[5~7]

两种材料或同种材料经胶粘剂粘接形成的粘接接头,其强度除与胶粘剂及被粘物本身强度有关外,在很大程度上还取决于胶粘剂与被粘物之间结合的好坏及其耐久性,而表面处理对粘接剂与被粘物的界面结合的影响极为显著。要得到强度高、耐久性好的粘接,必须有良好的粘接表面,使胶粘剂能完全润湿被粘接面。

由于对炸药粘接面的处理不能采用等离子体、酸碱液化学处理等方法,因此通常选择溶剂进行清洗,并且要求溶剂对炸药微溶或不溶。从表2可以看出,与无水乙醇、丙酮处理的药柱表面比较,经硅烷偶联剂KH-560处理的药柱表面与

清洗剂	炸药/水	炸药/环氧
无水乙醇	84	44
丙 酮	66	38
KH-560	56	35

水和环氧树脂的接触角明显降低,说明偶联剂改善

药柱表面的润湿效果较好。

2.2 配胶工艺对粘接强度的影响

2.2.1 配料顺序对固化度的影响

一种胶粘剂往往包含多种活性组分,有时还需要加入填料等惰性物质。由于组分之间的化学反应及其速度会影响胶粘剂的分子结构,因而也影响其性能。

同一种胶粘剂在相同的固化条件下固化,因配料时加料顺序的不同,产物的固化度也不同。胶粘剂的配料顺序中,当有填料组分时,应在其它各组分加入并搅拌均匀后再加入为宜,否则也会影响粘接效果,因为填料的吸附作用可以改变胶料配比。如果胶粘剂中需要加入活性强的固化剂或促进剂,也应该后加入,以避免组分在没有混合均匀时,发生局部反应,影响粘接质量。

2.2.2 配胶量对胶料使用期的影响

如果胶粘剂的固化是一个放热过程,那么配制的胶料过多,反应产生的热量不能及时散发,在胶料中就会产生热量的积累,使胶料的温度升高,温度升高又会促使反应速度加快,进一步加速放热。过高的温度使胶料出现沸腾、冒泡现象,不仅使胶料中的低沸点物质挥发、损失,而且在胶层中留下气泡等缺陷,严重影响胶粘剂的使用。

2.3 固化工艺对粘接强度的影响^[8~9]

液态的胶粘剂在浸润被粘物表面以后,必须经过固化过程才能承受各种负荷。固化是胶粘剂通过溶剂挥发、熔体冷却、乳液凝聚等物理作用或交联、接枝、缩聚、加聚等化学作用,变为固体,并具有一定强度的过程。固化是获得良好粘接性能的关键过程。固化一般可分为凝胶、基本固化、后固化3个阶段。在一定的温度条件下,胶料经过一段时间达到一定强度,表面已硬化、不发粘,但固化并未结束,此时为凝胶。再经过一段时间,反应基团大部分参加反应,达到较高的交联程度,此时为基本固化状态。后固化是为改善粘接性能,或因工艺过程的需要,将基本固化后的粘接件在一定温度下保持一段时间,补充固化,进一步提高固化程度,并可以有效地消除内应力,提高粘接强度。

2.3.1 固化温度

根据粘接强度要求,胶粘剂的固化反应需在一定的温度下进行。由于聚合物固化常常是包含多个反应的复杂过程,而不同反应的活化能和速率常数

不同。温度不仅决定反应的机理,也决定固化反应进行的程度。在固化反应的最后阶段,官能团消耗程度的增大虽然不明显,但是它对固化产物的性能却有很大的影响。因为反应是受扩散控制的,最终反应程度将受所形成的网格的几何因素所限制,因此,固化温度对最终的反应程度起决定性的影响。在使用热固性胶粘剂时,在一定的时间范围内,延长固化时间和提高固化温度并不等效。降低固化温度难以用延长固化时间来补偿,降低固化温度会降低性能。因此,需要通过实验确定胶粘剂适宜的固化温度^[10-11]。

除了确定一个合适的恒温温度外,升温速率也十分重要。升温速率的快慢直接影响升温过程中固化的进行、润湿和粘接的匹配,影响的结果表现为胶粘剂固化后残存热应力的大小。升温速率快,残存热应力大,升温速率慢,残存热应力小。对于厚胶层的粘接,由于传热的影响大,升温速率的影响更明显。如果升温速率太快,将会残存很大的热应力,并使胶层均匀性差,而且由于固化的同步性差,导致胶层内部缺陷较多。升温速率通过影响固化过程的进行,也影响胶粘剂的分子结构、分子构象,从而直接影响粘接强度。所以加热固化时,必须重视升温速率的选择,过快的升温速率可能导致粘接失败^[12-14]。

2.3.2 固化时间

胶粘剂需要一定的时间完成固化过程,充分固化后的胶接接头才有较好的力学性能。

2.3.3 胶液使用时间

加入固化剂、促进剂、填料等助剂后的胶粘剂会逐渐交联,使胶粘剂粘度增大,对炸药的浸润性差,粘接性能下降。对升温固化的胶粘剂,存放过程中的交联反应更为明显,研究其存放时间对粘接强度的影响就显得非常重要。

3 结束语

随着武器研究的发展,要求胶粘剂在粘接力、柔韧性、环境适应性等方面有更优越的性能,尚需

在胶粘剂研制、粘接工艺等方面进一步开展工作。

参考文献:

- [1] 李印柏. 粘接与表面粘涂技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [2] Lee L. H.. Adhesive Bonding [M], New York: Plenum Press, 1991.
- [3] LeMay J. D. Issues with the use of DMSO for warhead dismantlement via dissolution [C]. 19th Department of energy conference on compatibility, aging and service life, 1994.
- [4] Dodiuk H., Kening S., Liran I.. Room temperature curing epoxy adhesive for elevated temperature service [J]. J. Adhesion, 1990, 31: 203~221.
- [5] Marsh A. L., Schoonover J. R.. Infrared spectroscopy of a polyurethane elastomer under thermal stress [C]. Los Alamos National Lab., International conference on fourier transform spectroscopy 11th, Athens, GA, Aug, 1997.
- [6] Mackie R. I., Su N.. The effect of aging and environment on the static and fatigue strength of adhesive joints [J]. J. Adhesion, 1993, 42: 191~207.
- [7] Pearson R. A.. Sources of toughness in modified epoxy [Z]. MSE, University of Michigan, 1990.
- [8] 潘慧铭. 材料的表面能与粘接界面的酸碱作用 [J]. 粘接, 1999 (20): 45~47.
- [9] 江明. 高分子合金的物理化学 [M]. 四川: 四川教育出版社, 1988.
- [10] 李长江. 高分子材料在武器中的应用 [J]. 炸药通讯, 1986 (2): 21~25.
- [11] 张开. 高分子界面科学 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- [12] 楚士晋. 炸药热分析 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [13] 孙国祥. 高分子混合炸药 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.
- [14] 吴人洁等. 高聚物的表面与界面 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.