

文章编号: 1006-9941(2001)01-0040-04

粘接炸药的室温硫化硅橡胶胶粘剂的研究

廖宏, 马玉珍

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 选用多种甲基丙烯酸(酯)单体的混合物与 107 硅橡胶进行自由基共聚合改性, 用 IR、GPC 等分析方法对共聚物结构和组成进行了表征。用甲基丙烯酸(酯)改性 107 硅橡胶胶粘剂并配用酸性偶联剂和碱性偶联剂对 JOB-9003、JH-9005 炸药进行粘接试验, 结果表明, 改性后的硅橡胶具有较高的粘接力。

关键词: 硅橡胶; 甲基丙烯酸(酯); 偶联剂; 剪切强度

中图分类号: TQ314.24*6

文献标识码: A

1 引言

室温硫化硅橡胶胶粘剂大致分为单组份和双组份两大类。单组份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; 双组份硅橡胶胶粘剂粘接强度较低, 粘接金属铝的剪切强度为 2~4 MPa, 粘接炸药的剪切强度在 1 MPa 左右。虽然在体系中加入填料及活性高分子材料可有效地提高硅橡胶胶粘剂对金属及部分非金属(玻璃、陶瓷等)的粘接力^[1], 但这些方法对炸药粘接不适用。本项研究采用多种甲基丙烯酸酯对 107 硅橡胶改性, 并对炸药粘接面进行处理, 提高了双组份硅橡胶胶粘剂粘接炸药的剪切强度。

2 实验

2.1 原材料与试剂

炸药: JOB-9003, 密度 1.845 g/cm³; JH-9005, 密度 1.644 g/cm³; 碱性偶联剂: *r*-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、苯胺甲基三乙氧基硅烷(ND-42); 酸性偶联剂: 乙烯基三乙氧基硅烷、钛酸丁酯; 胶粘剂原料: 有机硅树脂 107 硅橡胶; 促进剂: 二月桂酸二丁基锡、正硅酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、丙烯酸; 引发剂: 偶氮二异丁腈; 试剂均为化学纯。

收稿日期: 2000-07-21; 修回日期: 2000-11-28

作者简介: 廖宏(1969-), 女, 副研究员, 从事含能材料胶粘剂配方及性能研究。

2.2 107 硅橡胶的改性及胶液配制

2.2.1 107 硅橡胶的改性

为提高 107 硅橡胶的粘接力, 选用多种甲基丙烯酸(酯)单体的混合物对其进行改性, 混合物的组成及配比分别为: 甲基丙烯酸丁酯(65%)/甲基丙烯酸甲酯(25%)/甲基丙烯酸(5%)/丙烯酸(5%)。为除去阻聚剂, 在混合物与 107 硅橡胶聚合反应前用 5% NaOH 水溶液洗涤甲基丙烯酸(酯)单体的混合物, 再按表 1 中的比例将混合原料装入配有电动搅拌器、冷凝管、温度计的三口烧瓶中, 置于水浴中加热, 通入 N₂ 气保护。当温度达 72 °C 时, 滴加引发剂偶氮二异丁腈的乙酸乙酯溶液, 使聚合反应在 (74 ± 2) °C 下进行, 反应 2~3 h, 即得到改性硅橡胶。

表 1 三种改性硅橡胶原料质量比

Table 1 Quality percentage of material for modified organosilic resin

	1 [#]	2 [#]	3 [#]
甲基丙烯酸(酯)单体混合物	100	100	100
107 硅橡胶	13	30	50
偶氮二异丁腈	0.8	0.9	1.0
乙酸乙酯	100	100	100

(1) 改性硅橡胶的结构与组成

图 1 是 107 硅橡胶的红外光谱图。

将 2[#] 改性硅橡胶用乙酸乙酯反复洗涤, 除去未反应单体及聚甲基丙烯酸(酯), 室温下完全干燥后进行红外光谱分析(见图 2)。

对比图 1、图 2 可见,图 1 中 $3\ 649\ \text{cm}^{-1}$ 处有很强的 O—H 吸收峰,图 2 中该峰明显减弱,说明 107 硅橡胶的端羟基大部分与丙烯酸聚合物结合。 $2^{\#}$ 改性硅橡胶的红外光谱中, $1\ 733\ \text{cm}^{-1}$ 处有很强的 C=O 伸缩振动吸收峰, $1\ 148\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—O 伸缩振动吸收峰, $1\ 457\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—H 弯曲振动吸收峰, $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—H 伸缩振动吸收峰, $1\ 261\ \text{cm}^{-1}$ 处有 Si—CH₃ 中 C—H 的弯曲振动吸收峰, $800\ \text{cm}^{-1}$ 处有 Si—C 伸缩振动吸收峰, $1\ 096\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 020\ \text{cm}^{-1}$ 处为 Si—O—Si 骨架振动吸收峰。由于丙烯酸酯单体及聚合物能完全溶于乙酸乙酯中,经洗涤已除去,因此, $2^{\#}$ 改性硅橡胶是聚二甲基硅氧烷的丙烯酸酯共聚物。

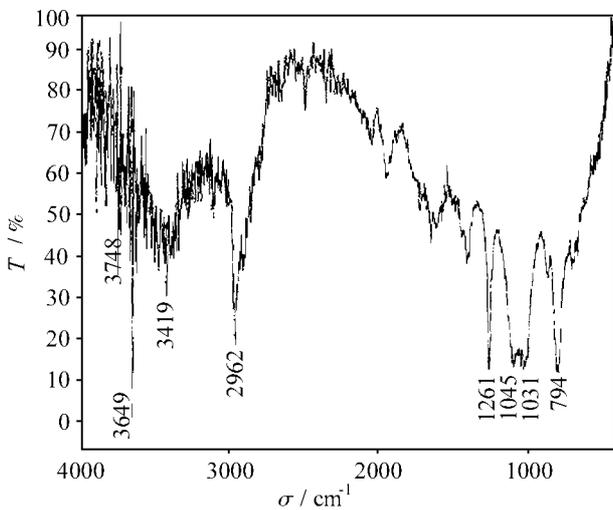


图 1 107 硅橡胶红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of 107 silicon resin

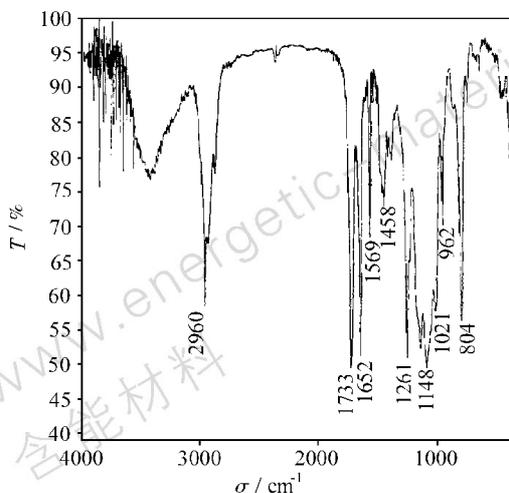
图 2 $2^{\#}$ 改性硅橡胶红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of modified silicon resin

(2) 改性硅橡胶分子量及分子量分布

由表 2 可见,随着 107 硅橡胶投入量的增加,聚硅氧烷含量增加,聚合物中高分子量部分增多,因此分子量增加,分子量分布指数减小^[3]。随着分子量的增加,粘度也增加,特别当 107 硅橡胶投入量达到 50% 时,胶液已难以涂开,因此 107 硅橡胶的投入量在 30% 左右为宜。

表 2 改性硅橡胶分子量及分子量分布

Table 2 The molecular weight and its distribution of modified silicon resin

	\bar{M}_n	\bar{M}_w	D
1 [#] 改性硅橡胶	2.01×10^4	3.73×10^4	1.86
2 [#] 改性硅橡胶	5.27×10^4	8.35×10^4	1.58
3 [#] 改性硅橡胶	6.14×10^4	9.78×10^4	1.50

注: \bar{M}_n 为数均分子量; \bar{M}_w 为重均分子量; D 为分子量分布指数。

2.2.2 胶液的配制

胶液 a: $2^{\#}$ 改性硅橡胶/2% KH-550; 胶液 b: $2^{\#}$ 改性 107 硅橡胶/2% ND-42; 胶液 c: $2^{\#}$ 改性 107 硅橡胶/1% KH-550/1% 钛酸丁酯; 胶液 d: $2^{\#}$ 改性 107 硅橡胶/2% 乙烯基三乙氧基硅烷。

3 结果与讨论

3.1 改性硅橡胶胶液与炸药粘接面接触角的测定

用 5% 盐酸(A)、二月桂酸二丁基锡(B)、乙烯基三乙氧基硅烷(C)分别擦洗处理 JOB-9003、JH-9005 炸药粘接面,测试胶液在经不同处理后的炸药表面的接触角,由接触角的大小反映胶液对炸药粘接面的浸润情况,结果见表 3、表 4。

由表 3、表 4 可见,加入碱性偶联剂的胶液(a、b)在经酸性处理剂(A、C)处理的炸药粘接面的接触角,明显小于经碱性处理剂(B)处理的炸药粘接面的接触角;加入酸性偶联剂的胶液(d),在经碱性处理剂(B)处理的炸药粘接面的接触角,明显小于经酸性处理剂(A、C)处理的炸药粘接面的接触角。这是由于界面酸碱性对粘接性能影响较大,对于表面呈碱性的粘接面,以酸性偶联剂改性的硅橡胶胶粘剂的粘合力远大于以碱性偶联剂改性的硅橡胶胶粘剂的粘接力;对于表面呈酸性的粘接面,以碱性偶联剂改性的硅橡胶的胶粘剂的粘接力远大于以酸性偶联剂改性的硅橡胶胶粘剂的粘接力。即含酸碱性偶联剂的硅橡胶胶粘剂进行粘接时,其粘接力的变化遵从粘合体系酸碱属性匹配的

规律^[2]。

表3、表4实验结果符合粘接界面的酸碱作用原理。

表3 胶液在炸药 JOB-9003 粘接面上的接触角

Table 3 Contact angle of liquid cement

on JOB-9003 surface (°)

胶液	处理剂 A	处理剂 B	处理剂 C	未处理
a	16	22	18	24
b	17	33	20	30
c	23	34	18	12
d	27	20	26	33

表4 胶液在炸药 JH-9005 粘接面上的接触角

Table 4 Contact angle of liquid cement

on JH-9005 surface (°)

胶液	处理剂 A	处理剂 B	处理剂 C	未处理
a	17	34	20	22
b	24	29	24	31
c	19	24	16	11
d	31	21	28	31

值得注意的是,酸性偶联剂与碱性偶联剂配合使用(c)可以提高胶液对炸药表面的浸润能力,特别是对不经处理的炸药的浸润性比单一使用酸性或碱性偶联剂的好。其原理有待深入研究。这种方法炸药表面不需任何处理,且效果最好,适合用于炸药的粘接。

3.2 改性硅橡胶的粘接强度

将不同条件下制得的1[#]、2[#]、3[#]改性硅橡胶按表5分别配制成胶液,并用其分别粘接表面未经处理的JOB-9003、JH-9005,固化后测剪切强度,结果见表6。

比较配方2和配方3的剪切强度数据,两者的剪切强度相当,由于3[#]改性硅橡胶中硅橡胶含量比1[#]、2[#]硅橡胶多,在粘接过程中不易涂敷均匀,工艺实施困难,因此在合成改性硅橡胶过程,将107硅橡胶比例控制在30%左右,选择2[#]改性硅橡胶为宜。

由表6可见,利用丙烯酸改性硅橡胶,粘接炸药的剪切强度明显提高,这是由于丙烯酸树脂侧链或末端带有较高解能的Si—O键,使胶粘剂既具有柔韧性,又具有良好的附着力;在胶粘剂中配合使用酸性偶联剂和碱性偶联剂大幅度提高了对JOB-9003、JH-9005的粘接力,粘接JOB-9003炸药的剪切强度

由1.33 MPa提高到3.34 MPa,粘接JH-9005炸药的剪切强度由0.80 MPa提高到1.95 MPa,配方5对JOB-9003和JH-9005有较好的粘接力,这与接触角的实验结果相符。

表5 硅橡胶胶粘剂配方表

Table 5 Composition of silicon rubber adhesive g

配方	硅橡胶	正硅酸乙酯	促进剂	KH-550	钛酸丁酯
1	1 [#] 改性5	0.5	0.05	—	—
2	2 [#] 改性5	0.8	0.05	—	—
3	3 [#] 改性5	1.0	0.05	0.1	0.1
4	2 [#] 改性5	1.0	0.05	—	0.05
5	2 [#] 改性5	1.0	0.05	0.05	0.05
6	107硅橡胶5	1.0	0.05	0.05	0.05

表6 硅橡胶胶粘剂粘接炸药的剪切强度

Table 6 Shear strength to explosives

of silicon rubber adhesive MPa

配方	互粘炸药	1	2	3	4	5	平均值
1	JOB-9003	2.00	1.90	1.81	1.81	1.69	1.84 ± 0.14
2	JOB-9003	1.87	2.01	1.98	2.26	2.06	2.03 ± 0.18
3	JOB-9003	2.09	2.02	2.12	2.02	2.04	2.06 ± 1.06
4	JOB-9003	2.03	1.91	1.93	1.84	1.86	1.92 ± 0.16
5	JOB-9003	3.50	3.24	3.13	3.30	3.33	3.34 ± 0.11
5	JH-9005	2.07	2.05	1.89	1.93	1.85	1.95 ± 0.13
6	JH-9005	0.84	0.91	0.72	0.89	0.64	0.80 ± 0.10
6	JOB-9003	1.32	1.29	1.34	1.31	1.37	1.33 ± 0.04

4 结 论

(1) 用丙烯酸改性硅橡胶能明显提高胶粘剂对JOB-9003、JH-9005炸药的粘接力。

(2) 酸性、碱性偶联剂混合使用能提高改性硅橡胶胶粘剂对炸药的浸润力。

(3) 硅橡胶的改性选择甲基丙烯酸(酯)/107硅橡胶为100:30较为合适。

参考文献:

- [1] 卢风才,杨桂生. 耐高温胶粘剂[M]. 合成胶粘剂丛书第六册. 北京: 科学出版社, 1993.
- [2] 张开. 粘与密封材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [3] S. B. Lin, Int. J. Study on silicon rubber adhesive[J]. Adhesion and adhesives, 1994, 14(3): 185.

Study on Room-temperature-vulcanization Silicon Rubber Adhesive to Explosives

LIAO Hong, MA Yu-zhen

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

Abstract: The free radical copolymers were prepared by using the mixture of several alkyl acrylic acid or ester and 107 silicon rubber. The structure and composition of the copolymers were characterized by IR, GPC, etc. And the modified silicon rubber added with acid and base coupling agent was investigated as a bonding material for JOB - 9003 and JOB - 9005 explosives.

Key words: silicon rubber; alkyl acrylic acid or ester; coupling agent; shear strength

征 稿 启 事

1 征稿内容:

- * 炸药的合成与应用; 装药、成型、加工及探伤技术;
- * 推进剂、火工药剂、枪炮药技术、烟火剂和烟火技术;
- * 含能材料用聚合物、增塑剂及其相关物的合成与应用;
- * 复合含能材料的配方研制及相关科学技术;
- * 含能材料的理化分析和检测; 安定性、相容性以及储存寿命研究;
- * 含能材料的安全性能及对外界刺激响应;
- * 炸药的爆轰性能和爆轰过程的研究;
- * 含能材料的环境适应性和力学性能;
- * 含能材料的热化学和反应动力学;
- * 与含能材料有关的安全防护和环境保护技术; 爆炸技术及其应用;
- * 与本刊学科、专业相关的科研动态、会议简讯、获奖信息、书评或新书介绍等报道性文章。

2 征稿要求:

- * 论点明确, 数据真实可靠。稿件一式两份, 均为打印稿, 最好能同时提供软盘, 格式为 *.TXT。每篇文章(包括图表、公式、表格和文献等)以不超过 6000 字为宜, 研究简报最好不要超过 3000 字。
- * 来稿请一律附上中、英文摘要, 研究论文的英文摘要可稍加详细点明主要结果和结论; 插图图名和文字标注以及表格的题目请用中、英文对照标注; 列出 3~8 个关键词及其英文译文。
- * 使用法定计量单位, 所用的量和单位的符号一律以 GB3100~GB3102-93 为准; 参考文献书写格式遵照 GB7714-87《文后参考文献著录规则》执行。

3 来稿凡属省、部级以上自然科学基金资助项目和国家重点攻关项目者, 请在首页处加上脚注并注明项目编号, 并附上基金项目批准书的复印件。课题曾获奖者请附上获奖证明复印件。为防止稿件涉及本单位秘密, 请附单位审查证明。

4 来稿请提供中图分类号(根据《中国图书馆分类法》第四版)。

5 来稿请附作者简介, 格式如下: 姓名(出生年-), 性别(民族), 籍贯, 职称, 学位, 研究方向及论文篇数。请勿一稿两投。

6 来稿请寄“四川省绵阳市 919 信箱 301 分箱《含能材料》编辑部”, 邮政编码 621900, 电话: (0816)2485362。