

适用于复合铝热剂的胶体粘结剂的制备

贾栓柱 杜仕国* 甄建伟 闫 军

(陆军工程大学石家庄校区,石家庄 050003)

摘 要 为改善复合铝热剂应用方式,将复合铝热剂胶体化,使复合铝热剂胶体具有粘结性、可塑性及良好的燃烧性能。胶体采用液体丁腈橡胶(NBR)作为胶体粘结剂的基体,硝酸钾(KNO_3)作为添加剂。将不同质量配合比的 NBR 与 KNO_3 进行燃烧,采用 XRD 对橡胶燃烧产物进行分析,通过燃烧现象与燃烧产物确定 NBR 与 KNO_3 最佳质量配合比为 4:3。为使液体 NBR 拥有良好的流动性及燃烧性能,对橡胶稀释剂进行了筛选,确定火棉胶(NC)为橡胶最佳稀释剂,橡胶/ KNO_3 混合物与火棉胶的最佳质量配合比为 1:1 条件下,制得的复合铝热剂胶体燃烧时间适中,燃烧时间为 27s,燃烧速度平稳、燃烧完全,具有较好的燃烧性能。

关键词 胶体粘结剂,丁腈橡胶,硝酸钾,火棉胶,镁粉

Preparation of colloidal binder for composite aluminum heat agent

Jia Shuanzhu Du Shiguo Zhen Jianwei Yan Jun

(Shijiazhuang Campus, Army Engineering University, Shijiazhuang 050003)

Abstract In order to improve the application method of composite aluminum heat agent, the compound aluminum heat agent was colloidized, so that the composite aluminum heat agent colloid had adhesiveness, plasticity and good combustion performance. The colloids used liquid nitrile rubber (NBR) as the matrix for the colloidal binder, KNO_3 as the additive. The mass ratio of nitrile rubber and KNO_3 was measured by burning. XRD was used to analyze the rubber combustion products. The best mass ratio was determined to be 4:3 by the combustion phenomenon and combustion products. In order to make the liquid nitrile rubber had good fluidity and combustion properties, the thinner was screened. And the best choice of the diluent for the rubber was collodion (NC). The best mass ratio of the rubber- KNO_3 mixture to the collodion was 1:1. The combustion time was 27 seconds, the combustion speed was stable, the combustion was complete, and the combustion performance was good.

Key words colloidal binder, nitrile rubber, KNO_3 , collodion, magnesium powder

铝热剂为铝粉与氧化物混合物,其发生氧化还原反应产生大量热与熔融金属的性质被广泛应用在切割、焊接等领域^[1-2]。粉状铝热剂的应用由于对模具的需求,应用的领域受到了极大的限制。复合铝热剂可燃胶体通过铝热剂胶体化,即铝热剂与可燃胶体粘结剂混合,以达到预期的燃烧性能、黏度及流动性能,增加铝热剂自身的可塑性,摆脱模具的限制,从而提高应用领域范围。

铝热剂反应蔓延过程较快,而橡胶属于高分子长链有机物,在弱氧条件下燃烧主要为橡胶受热分解析出可燃气体、析出气体在表面与氧气接触燃烧放热两个阶段交替进行。在这个过程中燃烧主要受析出气体的扩散控制^[3],燃烧速率慢。从而导致铝

热剂反应蔓延因橡胶燃烧不完全受阻,因此为保证铝热剂能够正常反应,需要增加橡胶的反应速率。

橡胶作为高分子材料,被广泛应用在生活中的各个领域。液体橡胶为相对分子质量 10000 以下的黏稠状可流动液体^[4],拥有较好的粘着性,但橡胶种类结构各异,不同的化学成分及分子结构其燃烧性能大不相同。橡胶为大分子结构,其氧指数在一定程度上可反映其燃烧性能,氧指数是指材料在氮/氧混合气体中实现燃烧所需的最低氧浓度^[5]。为增加橡胶的燃烧速率,需要减少气体析出到与氧气接触反应之间的时间,从而增大放热速率,同时放出的热量增大气体析出的速率,从而达到增大橡胶燃烧速率的目的。因此,通过在橡胶中加入可分解产生氧

作者简介:贾栓柱(1993-),男,硕士,主要从事防护材料与特种能源研究。

联系人:杜仕国(1957-),男,博士,教授,主要从事防护材料与特种能源研究。

气的物质,可使橡胶解析出的气体与产生的氧气快速接触,从而达到加快橡胶反应快速及橡胶完全燃烧的目的。

硝酸钾(KNO_3)与氯酸钾(KClO_3)在燃烧过程中均会分解产生氧气(O_2),但 KClO_3 具有强氧化性,与铝粉等长时间接触会产生氧化还原反应,且 KClO_3 长时间储存稳定性较差。 KNO_3 则稳定性好,因此本研究选取 KNO_3 作为辅助燃烧添加剂。

1 实验部分

1.1 材料

丁腈橡胶(NBR,10000 分子量以下,氧指数为 19%~22%),天津市明基金泰橡塑原料厂;火棉胶(NC)、硝酸钾(KNO_3),均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,分析纯),天津市永大化学试剂有限公司。

电子天平(JM-12001 型),上海力衡仪器仪表有限公司;多晶 X 射线衍射仪(XRD,XD6 型),北京普析通用仪器有限责任公司;尼康照相机(D300 型),尼康公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 橡胶的选择

常见橡胶的燃烧性能见表 1。从表 1 可知,顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶易燃,且不会在燃烧过程中滴落,具有较好的燃烧性能。

表 1 常见橡胶的燃烧性能

胶种类	氧指数/ %	燃烧 性能	残渣状态与气味
天然橡胶(NR)	19~20	易燃	软化、滴落、起泡、残渣无粘性
异戊橡胶(IR)	19~20	易燃	软化、滴落、起泡、残渣无粘性
顺丁橡胶(BR)	19~20	易燃	残渣无粘性
丁苯橡胶(SBR)	19~20	易燃	略膨胀,残渣有节无粘性
氯丁橡胶(CR)	38~41	难燃	膨胀
丁腈橡胶(NBR)	19~22	易燃	略膨胀,残渣有节无粘性,特殊 气味
丁基橡胶(IIR)	19~20	易燃	软化、滴落、起泡
乙丙橡胶(EPM)	19~20	易燃	烟雾具有辣味
氯磺化聚乙烯 橡胶(CSM)	27~30	难燃	软化、滴落、起泡

4 种橡胶的粘结性见表 2。从表 2 可知,丁腈橡胶粘结性与其他 3 种橡胶相比,具有较突出的粘结性能,常温下呈黏稠液体状态,分子量通常在 10000 以下,微黄色或白色,无味。因此本研究选取液体丁

腈橡胶作为研究对象。

表 2 4 种橡胶的粘结性

性能	顺丁橡胶	丁苯橡胶	丁腈橡胶	乙丙橡胶
对铝、铝合金 粘合	—	特定胶黏剂 特定材料	特定胶黏剂 特定材料	—
粘着性	不好	可以	较好	不好
耐水性	—	好	好	好
耐汽油性	—	不好	好	不好

1.2.2 稀释剂的选择

液体橡胶由于其高分子特性,与铝热剂混合时过于黏稠,且其流动性较差,不利于与铝热剂的混合,且过于黏稠会增加液体橡胶在铝热剂胶体中的比重,影响铝热剂燃烧性能。因此,需要加入与橡胶相容性较好,且燃烧性能较好的稀释剂^[6]。各种稀释剂与丁腈橡胶的相容性见表 3。从表 3 可知,火棉胶、无水乙醇和汽油与丁腈橡胶的相容性均较好,长时间接触不会发生反应。本研究选择火棉胶作为稀释剂。

表 3 各种稀释剂与丁腈橡胶的相容性

稀释剂	火棉胶	无水乙醇	汽油
相容性	好	好	好

1.2.3 样品的制备

丁腈橡胶与 KNO_3 的配合比见表 4。从表 4 可知,设计丁腈橡胶与 KNO_3 的不同配合比,达到丁腈橡胶与 KNO_3 的最佳燃烧效果。

表 4 丁腈橡胶与 KNO_3 的配合比

样品编号	1	2	3	4	5
丁腈橡胶用量/g	10	10	10	10	10
KNO_3 用量/g	0	2.5	5.0	7.5	10.0

在不添加铝热剂情况下,确定丁腈橡胶为 10g、 KNO_3 用量为 7.5g(见表 4 中样品 4)为最佳配合比(4:3)混合后,分别与无水乙醇、汽油、火棉胶按照质量配合比分别为 1:0.7、1:0.7、1:1 条件下,即制得复合铝热剂胶体。

1.3 样品的测试

采用多晶 X 射线衍射仪(XRD,XD6 型,北京普析通用仪器有限责任公司)对样品产物成分进行分析。采用尼康照相机(D300 型,尼康公司)对样品燃烧后的物质进行拍摄,分析样品燃烧结果。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

在丁腈橡胶用量为 10g、KNO₃ 用量为 7.5g(见表 4 中样品 4)配合比(4:3)条件下,样品 4 的 XRD 谱图见图 1。样品 4 的衍射峰及其对应的标准衍射峰见表 5。从图 1 和表 5 可知,随着 KNO₃ 用量的增多,样品的衍射峰逐渐增高变窄,样品的纯度提高,杂质减少,这说明丁腈橡胶与 KNO₃ 用量的配合比逐渐达到合理的配合比,反应主要产生氧化钾(K₂O)、硝酸钾(K₃NO₃)、碳化钾(KC₉),因此丁腈橡胶与 KNO₃ 的最佳质量配合比为 4:3。

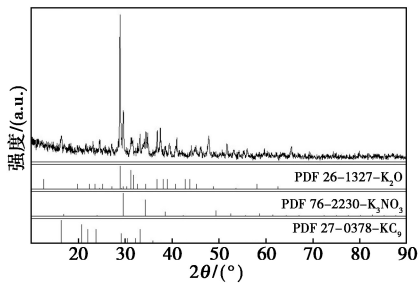


图 1 样品的 XRD 谱图

表 5 样品 4 的衍射峰及其对应的标准衍射峰

成分	对应 PDF 卡片	2θ(晶面)
K ₂ O	PDF # 26-1327	12.68(003), 29.02(225), 31.29(117),
		31.85(207), 36.88(335), 38.17(611),
K ₃ NO ₃	PDF # 76-2230	39.02(612), 42.87(622), 43.84(615)
		16.99(100), 29.65(111), 34.37(200),
KC ₉	PDF # 27-0378	38.58(210), 49.40(220), 52.62(300),
		58.68(311)
		16.40(004), 20.84(111), 22.07(112),
		23.91(023), 29.26(115), 30.49(106),
		32.29(026), 33.22(008)

2.2 橡胶的阻燃等级与氧指数分析

橡胶的阻燃等级与氧指数见表 6。从表 6 可知,橡胶高阻燃等级的氧指数范围为 30%~40%。

表 6 橡胶的阻燃等级与氧指数

阻燃等级	低度阻燃	中度阻燃	高阻燃
氧指数范围/%	<20	20~30	30~40

2.3 燃烧现象分析

2.3.1 丁腈橡胶与 KNO₃ 不同配合比的燃烧现象分析

丁腈橡胶与 KNO₃ 不同配合比燃烧现象见表 7。从表 7 可知,随着 KNO₃ 用量的增多,橡胶燃

烧的速度以及燃烧完全度在增加,在丁腈橡胶与 KNO₃ 配合比为 4:3 条件下,样品的燃烧现象为黑烟很少,燃烧较快,产物为白色,燃烧完全,燃烧时间为 23s;但是在丁腈橡胶与 KNO₃ 配合比达到 1:1 条件下,橡胶燃烧一半突然熄灭,这是由于 KNO₃ 过多导致产生气体过多,同时由于燃烧还原物的减少,造成燃烧不稳定,甚至熄灭。

表 7 丁腈橡胶与 KNO₃ 不同配合比燃烧现象

样品编号	燃烧现象	燃烧时间/s
1	有明显黑烟,燃烧很慢,黑色产物,燃烧不完全	91
2	有明显黑烟,燃烧慢,黑色产物,燃烧不完全	63
3	有明显黑烟,燃烧较快,黑色产物,燃烧不完全	40
4	黑烟很少,燃烧较快,产物为白色,燃烧完全	23
5	无黑烟,燃烧快,火苗窜动,燃烧一半突然熄灭	15

样品燃烧产物图见图 2。从图 2(a)可以看出,没添加 KNO₃ 的样品被引燃部分的燃烧产物中还有白色橡胶夹杂,燃烧不完全,这是由于弱氧条件下,橡胶析出气体燃烧产热率不足为橡胶的分解再析出气体提供足够的分解热。从图 2(b)、图 2(c)、图 2(d)可以看出,样品燃烧部分的燃烧产物没有夹杂橡胶的现象,可见加入 KNO₃ 对橡胶燃烧反应的重要性。

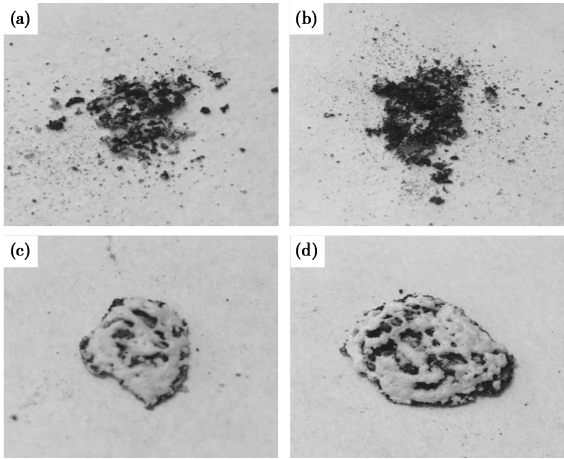


图 2 样品的燃烧产物图

[(a)样品 1;(b)样品 2;(c)样品 3;(d)样品 4]

2.3.2 稀释剂与胶体不同配合比的燃烧现象分析

不同稀释剂稀释后样品的燃烧现象见表 8。从表 8 可知,通过对比 3 组稀释剂稀释样品的燃烧现象可知,火棉胶稀释剂稀释过后的胶体燃烧现象最佳,燃烧现象为燃烧时间适中、速度平稳、燃烧完全,燃烧时间为 27s;由于汽油为 C5~C12, C 链较长,

(下转第 142 页)