

包装发射药用改性 HDPE 塑料力学性能与热老化寿命预测

张晓志¹, 毛长勇², 刘强², 代久双², 谢金冀², 谢杨军²

(1.中国北方化学研究院集团有限公司, 北京 100089; 2.泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646605)

摘要: **目的** 为解决当前发射药包装物材料存在的结构复杂、自重大、难以适应包装工艺自动化的突出问题, 选用一种可塑性较强的改性 HDPE 塑料作为代替材料。**方法** 利用差热扫描量热仪和真空安定性试验仪研究了改性 HDPE 塑料与典型发射药的相容性; 采用加速热老化试验研究了改性 HDPE 塑料的力学性能变化, 并预测了其热老化寿命; 通过弹道射击试验研究了经过 500 km 公路运输和自由跌落后, 改性 HDPE 塑料内装发射药的内弹道性能变化。**结果** 实验结果表明, 改性 HDPE 塑料与典型发射药的相容性较好; 进行加速热老化试验后, 拉伸强度无明显变化, 冲击强度出现下降趋势; 在 25 °C 贮存条件下, 平均热老化寿命为 17.51 年; 经运输、自由跌落试验后, 改性 HDPE 塑料对内装发射药的保护性较好, 内弹道性能无明显变化。**结论** 改性 HDPE 塑料可作为发射药用包装箱的主要材料。

关键词: 改性 HDPE; 发射药; 热老化寿命; 力学性能

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)01-0186-04

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.01.029

Prediction of Mechanic Performance and Thermal Aging Life of Modified HDPE Plastics for Packaging of Gun Propellants

ZHANG Xiao-zhi¹, MAO Chang-yong², LIU Qiang², DAI Jiu-shuang², XIE Jin-ming², XIE Yang-jun²

(1.China North Chemical Research Institute Group Co., Ltd., Beijing 100089, China;

2.Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646605, China)

ABSTRACT: The paper aims to select a type of modified HDPE plastics for replacement to solve some obvious disadvantages including complicated structure, high weight and difficulty to adapt to the automatic packaging process of current packaging materials for gun propellants. The compatibility of the modified HDPE with typical gun propellants was investigated with differential scanning calorimeter and vacuum stability test device. The mechanical performance change of the modified HDPE was tested by accelerated thermal aging test and its thermal aging life was predicted. The changes of the internal ballistic properties of the gun propellant packaged with the HDPE plastics after road transportation for 500 km and free fall were identified through ballistic firing test. The results showed that the modified HDPE was fully compatible with the typical gun propellant. There was no obvious change to the tensile strength and the impact strength tended to decrease after the accelerated thermal aging test. The average thermal aging life was 17.51 years at a storage temperature of 25 °C. After transportation and free-fall test, the gun propellant was well protected by package from the modified HDPE plastics and no obvious changes occurred to the interior ballistic properties of the gun propellant. Modified HDPE plastics can be used as main material of plastic packaging for gun propellants.

收稿日期: 2019-10-30

基金项目: 基础产品创新计划火炸药科研专项

作者简介: 张晓志 (1965—), 男, 研究员级高级工程师, 主要研究方向为火炸药工艺设计与管理。

KEY WORDS: modified HDPE; gun propellant; thermal aging life; mechanical performance

发射药具有易燃易爆特性,密封包装是保证其在生产、贮存、运输与使用过程中安全、稳定的必要措施^[1—2]。传统包装主要采用红松、冷杉、云杉等优质木箱内套镀锌钢板金属箱方式,力学强度高,密封性强,阻燃、防静电性能优良,但同时存在结构复杂、自重大、制造工艺间断、人工操作劳动强度大、生产效率低、木材资源浪费极大的缺点,难以满足发射药对包装自动化、无人化、智能化生产的迫切需求^[3—4],因此,寻找新型替代材料,设计出便捷实用的包装结构,成为了发射药包装物研究发展的一项重要内容。

近些年,国内外曾先后研制了花格箱、再生木板箱、钢制花格箱、柔性包装以及纸桶等包装产品,但由于无法回收、长储性能差等原因未能推广应用^[5]。工程塑料是民用包装行业的通用材料,具有可塑性强、力学强度高、重量轻、成本低、环保性强等优点,是代替传统发射药包装物的理想材料,已在推进剂用包装物等领域上取得应用^[6]。由于发射药的使用温度范围为 $-40\sim+50\text{ }^{\circ}\text{C}$,所以通用工程塑料中 HDPE 与 PP, PS, PC 等相比具有优良的高低温性能优势,且其化学稳定性好,能耐大多数酸碱的侵蚀,吸水性强,更适合作为发射药包装物的主体材料。根据发射药包装特性,需要在 HDPE 中添加防静电剂、抗氧化剂、防霉剂等功能组分进行改性。文中通过 DSC/VST 相容性试验、热老化试验、弹药射击试验,研究改性 HDPE 塑料对发射药的适用性,包括发射药与改性 HDPE 塑料的相容性、改性 HDPE 塑料老化后的力学性能与寿命预测,以及经过 500 km 公路运输试验和自由跌落试验后内装发射药的内弹道性能。

1 实验

1.1 相容性测试

通过热分析和真空安定性方法,对改性 HDPE 塑料与 5 种典型发射药的相容性进行了测试。差热扫描量热仪(DSC)为 NETZSCH-204 型,试样量为 1.0 mg,

混合试样质量比为 1:1,升温速率为 5, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,流动气氛为高纯氮气(50 mL/min)。真空安定性试验仪(VST)为 YC-1C 型,试样量为 0.5 g,混合试样质量比为 1:1,试验条件为在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 40 h,测量被测试样产生的气体量,计算混合试样净增放气量。

1.2 热老化性能测试

测试设备为 LR-05 型热老化试验箱、SJ-HIT-003 型可控水平冲击试验机、万能材料试验机。将 HDPE 测试样件在 4 个温度(50, 60, 70, 80 $^{\circ}\text{C}$)下同时开展热老化试验,然后进行定期取样测试其各温度下冲击强度和拉伸强度。取样周期为 4, 8, 16, 32, 48, 64, 80, 92 d。

1.3 弹药射击试验

分别依据 GJB 2711—1996《军用运输包装件试验方法》和 GJB 4403—2002《常规兵器弹药包装定型试验规程》进行 500 km 公路运输试验、自由跌落试验^[7—8]。模拟汽车运输试验台为 Y59—4/ZF 型,大型跌落试验架为 3MX1T 型。经过运输和跌落试验的样品依据 GJB 6228—2008《弹道枪、枪弹及其发射药内弹道试验方法》进行内弹道性能测试^[9]。

2 结果与讨论

2.1 改性 HDPE 塑料与发射药之间的相容性

改性 HDPE 塑料作为发射药包装材料,与发射药时时刻刻紧密接触。发射药在存储过程中会发生缓慢的热分解,产生氮氧化物等微量气体,而改性 HDPE 也存在缓慢氧化降解,如果 2 个反应之间互相促进加速,将会带来严重的安全事故。为保障存储安全性,二者必须具有良好的相容性^[10]。为此,研究了改性 HDPE 塑料与单基发射药、硝基胍发射药、硝胺发射药、叠氮硝胺发射药、三基发射药等典型发射药品种的相容性,试验结果见表 1。

表 1 HDPE 包装材料与发射药之间的相容性试验结果
Tab.1 Results of compatibility test of HDPE packaging material with gun propellant

样品	DSC 法			VST 法	
	$\Delta t_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta E/E_a/\%$	试验结果	放气量/mL	试验结果
典型发射药 A/改性 HDPE	—	—	—	—0.152	相容
典型发射药 B/改性 HDPE	<2	5.3	1 级	0.028	相容
典型发射药 C/改性 HDPE	<2	2.9	1 级	0.388	相容
典型发射药 D/改性 HDPE	<2	7.6	1 级	0.683	相容
典型发射药 E/改性 HDPE	<2	1.6	1 级	0.038	相容

从表 1 可以看出,改性 HDPE 塑料与典型发射药的热分解峰温之差 $\Delta t_p < 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta E/E_a$ 远小于 20%,相容性为 1 级。同时对应真空安定性结果显示,试样经过 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 40 h 产生的气体量远小于 3.0 mL,说明改性 HDPE 材料与典型发射药之间无明显反应,相容性良好。

2.2 改性 HDPE 塑料的热老化性能与寿命预测

HDPE 塑料在长储过程中会不可避免地发生热氧化,该过程是典型的自由基链式降解反应,并按照自动催化的步骤进行^[11]。在配方中添加抗氧化剂可以改善 HDPE 塑料的热老化性能,经过热老化试验后改性 HDPE 塑料的冲击强度和拉伸强度结果分别见表 2 和 3。

表 2 热老化试验后材料冲击强度变化结果
Tab.2 Change of impact strength of modified material after thermal aging test kJ/m^2

试验 时间/d	温度/ $^{\circ}\text{C}$			
	50	60	70	80
0	31.78			
4	30.46	30.2	30.83	30.23
8	30.8	29.68	31.2	31.9
16	30.8	30.9	31.05	29.77
32	28.83	29.78	28.6	26.4
48	30.29	28.13	27.55	29.07
64	29.38	—	27.88	—
80	29.54	28.43	26.1	23.27
92	28.87	27.3	26.62	—

表 3 热老化试验后材料拉伸强度变化结果
Tab.3 Change of tensile strength of modified material after thermal aging test MPa

试验 时间/d	温度/ $^{\circ}\text{C}$			
	50	60	70	80
0	26.01			
4	25.13	25.27	25.6	25.31
8	25.08	25.32	25.23	26.09
16	25.58	25.46	25.58	25.64
32	24.97	24.77	25.69	26.38
48	25.91	25.64	26.41	25.96
64	25.54	25.25	25.59	26.19
80	25.62	24.89	26.42	26.52
92	25.27	25.47	26.29	26.46

由表 2 和 3 可知,改性 HDPE 材料拉伸强度原始值为 26.01 MPa,冲击强度原始值为 31.78 kJ/m^2 。在 92 d 的试验时间内,其拉伸强度并未随着老化温度的升高和老化试验时间的延长而表现出明显的劣势规

律,而在相同的试验周期和试验条件下,其冲击强度随着老化时间出现明显的下降趋势,且温度越高下降幅度越大,因此采用改性 HDPE 材料冲击强度保留率作为其贮存寿命表征参数。根据 $P = Ae^{-Kt}$, $K = Ze^{-E/RT}$,通过试验数据计算得出不同温度条件下的老化速率常数,进而可外推预测贮存温度条件下的老化速率常数。以常温 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 作为贮存条件,改性 HDPE 材料在 95%置信度下,其平均寿命约为 17.51 年。

2.3 弹药射击性能

发射药具有易燃易爆特性,改性 HDPE 塑料作为包装发射药塑料箱的主要基础材料和防护材料,必须避免其在包装、装卸、运输、贮存、使用过程中因机械摩擦、撞击等原因发生表面和结构损伤,保证其内弹道性能不受影响。利用弹道射击试验研究了经过 500 km 公路运输和自由跌落后内装发射药的内弹道性能变化,试验结果见表 4。

表 4 某发射药内弹道试验结果
Tab.4 Results of interior ballistic test of gun propellant

环境	温度/ $^{\circ}\text{C}$	初速度平均 值/ $(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	最大膛压平均 值/ MPa	最大膛压最 大值/ MPa
空白	20±2	830	281	292.3
	50±2	869	307.9	317.3
	-45±2	788	239.9	242.8
运输	20±2	829	276.7	289.1
	50±2	867	311.4	319.6
	-45±2	783	240.7	247
跌落	20±2	832	280.8	291.1
	50±2	863	313.8	325.8
	-45±2	790	243.8	251.2
运输+ 跌落	20±2	827	283.6	293.2
	50±2	866	310.4	318.6
	-45±2	792	246.2	257.3

从表 4 可以看出,经 500 km 公路运输试验、自由跌落试验以及经 500 km 公路运输又经自由跌落后,塑料箱内装发射药样品的表面和内部结构均无损伤,其内弹道性能无明显变化,说明塑料箱对内装发射药的保护性较好。

3 结语

改性 HDPE 塑料与 5 种典型发射药相容性较好,无相互促进的加速反应。加速热老化试验后,拉伸强度无明显变化,冲击强度出现下降趋势;以常温 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 作为贮存条件,在 95%置信度下,预测其平均寿命为 17.51 年。经 500 km 公路运输试验、自由跌落试验后,改性 HDPE 塑料对内装发射药的保护

性较好,内弹道性能无明显变化。改性 HDPE 塑料具备作为包装发射药塑料箱主要材料的条件。

参考文献:

- [1] 杨丽侠, 张邹邹, 刘来东. 发射装药热刺激下的易损性响应试验研究[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 71—74.
YANG Li-xia, ZHANG Zou-zou, LIU Lai-dong. Experimental Study on Vulnerability Response of Propellant Charge under Thermal Stimulation[J]. Chinese Journal of Propellants and Explosives, 2008, 31(3): 71—74.
- [2] 刘恒春, 刘志阳, 丁军. 弹药密封包装内部湿度变化规律探讨[J]. 火炸药学报, 1995(3): 19—22.
LIU Heng-chun, LIU Zhi-yang, DING Jun. Study on the Law of Humidity Change in the Inner Sealed Package of Ammunition[J]. Chinese Journal of Propellants and Explosives, 1995(3): 19—22.
- [3] 毛长勇, 代久双, 张晓志, 等. 火炸药产品用包装物现状及发展趋势[J]. 包装工程, 2018, 39(15): 250—254.
MAO Chang-yong, DAI Jiu-shuang, ZHANG Xiao-zhi, et al. The Present Situation and Development Trend of Packaging Materials for Propellant and Explosive Products[J]. Package Engineering, 2018, 39(15): 250—254.
- [4] 高飞, 纪梁宸, 王韶光. 我军军品包装发展的问题及对策[J]. 包装工程, 2008, 29(3): 182—183.
GAO Fei, JI Liang-chen, WANG Shao-guang. Problems and Countermeasures in the Development of Military Packaging for the Army[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(3): 182—183.
- [5] 刘士林. 火炸药包装用纸桶的研究[J]. 包装工程, 1994, 15(1): 8—12.
LIU Shi-ling. Investigation of Cardboard Drums for the Packaging of Propellants and Explosives[J]. Package Engineering, 1994, 15(1): 8—12.
- [6] 孙明亮, 雷坤. 炮弹塑料包装应用探讨[J]. 包装工程, 2003, 24(6): 107—109.
SUN Ming-liang, LEI Kun. Discussion on the Application of Plastic Package for Gun Shells[J]. Package Engineering, 2003, 24(6): 107—109.
- [7] GJB 2711—1996, 军用运输包装件试验方法[S].
GJB 2711—1996, Test Methods for Military Transport Packages[S].
- [8] GJB 4403—2002, 常规兵器弹药包装定型试验规程[S].
GJB 4403—2002, Specification of the Final Test of Packages for Common Weapon Ammunition[S].
- [9] GJB 6228—2008, 弹道枪、枪弹及其发射药内弹道试验方法[S].
GJB 6228—2008, Ballistic Guns, Cartridges and the Interior Ballistic Test Method for the Propellant[S].
- [10] 王琳, 刘子如, 张腊莹. 双基发射药与底火剂的相容性[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 47—50.
WANG Lin, LIU Zi-ru, ZHANG La-ying. The Compatibility of Double-Based Propellants with the Priming Agent[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(1): 47—50.
- [11] 宣卫芳, 王一临, 胥泽奇. 弹药塑料包装材料自然环境老化现象研究[J]. 装备环境工程, 2006, 3(5): 26—30.
XUAN Wei-fang, WANG Yi-lin, XU Ze-qi. Study on the Natural Environment Aging Phenomenon of Plastic Packaging Material for Ammunition[J]. Equipment Environment Engineering, 2006, 3(5): 26—30.