

某弹药包装筒用改性ABS塑料贮存寿命评估研究

李颖¹, 肖敏^{1,2,3}, 杨万均^{1,2,3}, 王辉^{1,2,3}, 张世艳^{1,2,3}

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039; 2. 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039;
3. 重庆市腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要:通过开展不同温度条件下的热氧老化试验,对某弹药包装筒用改性ABS塑料的贮存老化性能进行评估,发现该材料的变色与试验温度有明显关系,温度越高变色越明显。通过统计分析外推预测了常温下的贮存寿命。

关键词:热氧老化试验; 改性塑料; 老化性能; 贮存寿命

DOI:10.7643/issn.1672-9242.2013.03.002

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)03-0005-03

Storage Life Evaluation of Modified ABS Plastic for Ammunition Packaging

LI Ying¹, XIAO Min^{1,2,3}, YANG Wan-jun^{1,2,3}, WANG Hui^{1,2,3}, ZHANG Shi-yan^{1,2,3}

(1. No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;

2. Natural Environmental Test and Research Center of Science, Chongqing 400039, China;

3. Chongqing Engineering Institute for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

Abstract: Thermal oxidization aging tests were carried out under different temperature condition, and the storage ageing performance of modified ABS plastic used in ammunition packaging was evaluated. It was founded that color changing of the material has close relation with test temperature; the higher temperature, the more serious color changing occur. The storage life of modified ABS plastic ammunition packaging was predicted with extrapolation method.

Key words: thermal oxidization ageing; modified plastic; aging performance; storage life

高分子材料在自然环境中的老化一般包括热氧老化、光氧老化和臭氧老化,其性能影响因素主要有氧、太阳光、臭氧、热、水分、腐蚀介质以及机械应力^[1]。在贮存环境条件下,影响高分子材料最重要的是热和氧两个环境因素,高分子材料主要以热氧老化为主。热作用将加速高分子材料交联、降解等化学变化的发生,在宏观上表现为材料物理机械性

能的改变。在材料性能变化过程中,一些性能与老化时间呈现出单一变化的特征,按照性能与老化时间关系的经验公式,可求得性能变化速度常数。在材料结构与老化机理未发生突变的温度范围内,速度常数与热力学温度的关系一般符合阿伦尼乌斯方程^[2-3]。基于这一试验原理,针对某弹药包装筒用改性ABS塑料开展了不同温度条件下的热氧老化试

收稿日期: 2013-01-03

作者简介: 李颖(1963—),女,重庆人,工程师,主要研究方向为装备环境工程。

验,并选取对温度非常敏感的冲击强度指标作为衡量其性能变化的判定依据,通过数据处理,对该材料在常温下的贮存寿命进行了评估。

1 试验

1.1 试样制备

试验样品材料为某弹药包装筒用改性ABS塑料。按照该弹药包装筒实际的注塑成型工艺,将样品加工成符合GB/T 1043.1—2008《塑料简支梁冲击性能的测定 第1部分:非仪器化冲击试验》要求的A型缺口冲击样。根据产品验收规范,经检验,选择了表面平整,无气泡、裂纹、分层、明显杂质和加工损伤等缺陷的样品开展不同温度下的老化试验。其中,原始性能检测中平行试样为10件,各试验温度点每周性能检测平行试样为5件。

1.2 试验方法

试验前,采用美国TA公司差式扫描量热仪DSC Q100对材料进行热分析测试,获得材料的玻璃化温度约为136℃。因此,分别在128℃和120℃两个温度点对6件样品进行了24 h热老化试验来进行摸底。摸底试验结果显示,128℃下试样发生变形和轻微变色,而120℃下试样未出现明显变化。根据摸底试验结果,热老化试验选择了90,100,110,120℃共4个温度点。确定好试验温度点后,采用误差为±1℃的热老化试验箱对试验样品开展了为期48 d的热老化试验。

1.3 检测周期确定

为了获得受试材料样品在不同温度下较为准确的性能变化规律,需要安排足够的数据测试点(一般应大于10个);根据高分子材料老化规律,选择前期取样密集、后期取样间隔长的方式^[1,4]。为此,试验安排了14个周期的取样测试,分别为4,8 h,0.5,1,2,4,6,8,12,16,20,24,32,48 d。

2 试验结果

每次取样样品均按GB/T 2918—1998《塑料试样

状态调节和试验的标准环境》进行处理,分别对其进行了外观检测和缺口冲击强度测试。

试样原始缺口冲击强度数据平均为46.90 kJ/m²。

不同老化温度下,各周期测得缺口冲击强度数据,利用格罗布斯准则剔除粗大误差后,经计算得到试验结果,见表1。

试验期间,对所取试样外观变化进行了检查,

表1 样品热氧老化试验缺口冲击强度变化结果

Table 1 Notch impact strength of specimen after thermal oxidation aging

试验时间/d	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)			
	90℃	100℃	110℃	120℃
0.17	46.34	—	—	45.80
0.33	48.14	46.98	—	42.13
0.50	48.04	45.78	46.3	45.05
1	—	46.22	46.46	43.27
2	—	46.32	46.3	43.35
3	—	—	46.66	41.27
4	48.96	44.74	44.38	41.53
6	—	44.22	—	40.33
8	47.08	44.12	42.32	38.80
12	47.7	43.36	44.78	38.95
16	40.02	37.52	36.96	31.75
20	39.74	37.40	36.24	31.20
24	40.52	37.80	35.44	30.30
32	40.56	37.08	35.18	20.20
48	38.50	37.24	32.42	—

试验过程中4个温度点的试样均出现了不同程度的变色现象,其中120℃下的样品变色最为明显,90℃下的样品颜色变化最小。对于其他外观性能,所有样品在整个试验中均未发生粉化、裂纹、斑点、起泡等老化现象。

3 分析与计算

3.1 初步分析

从表1来看,不同温度样品的缺口冲击强度性能下降速率有明显差异,随着温度的升高,下降速率

加快。

从外观检测结果来看,样品中颜料粒子在不同温度下的分解也与试验温度有明显关系。温度越高,颜料粒子分解越严重,变色越明显,但所有样品在整个试验中均未发生粉化、裂纹、斑点、起泡等老化现象,说明试验所选择的温度点是合适的,获得试验数据有效。

3.2 试验结果的统计分析

对材料缺口冲击强度的变化结果进行统计分析,获得试验温度下材料缺口冲击强度与试验时间的关系曲线和老化模型,如图1所示,其中 R 为相关系数。分析结果表明,材料缺口冲击强度同老化时间之间符合指数模型,见式(1)。

$$y = ae^{bx} \quad (1)$$

式中: y 为缺口冲击强度值, kJ/m^2 ; x 为试验时间, d ; a, b 为常数。

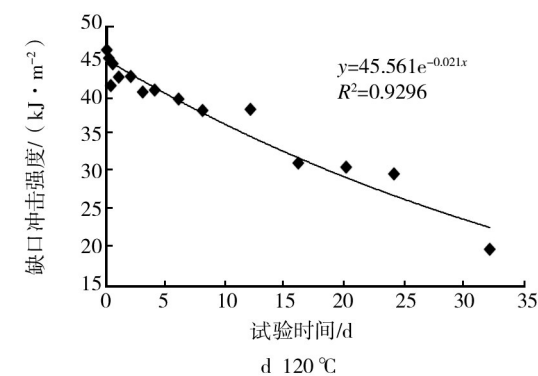
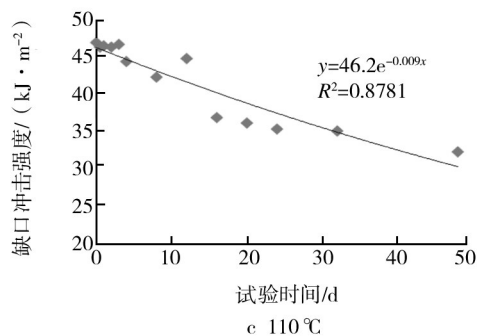
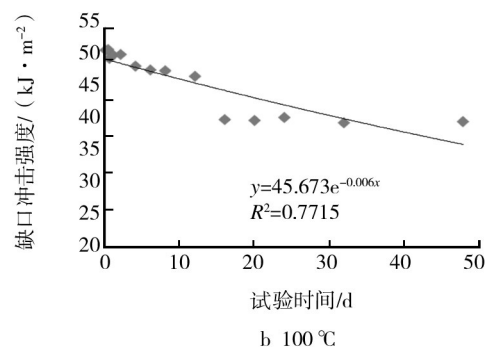
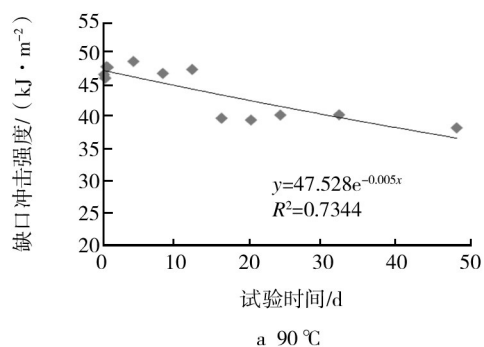


图1 试验结果统计拟合曲线与模型

Fig. 1 Fitted curves and model of statistic test results

1986《高分子材料热老化试验方法数据处理规范》,确定以受试试样缺口冲击强度下降50%为失效临界值。根据式(1)和表2,计算不同温度下材料缺口冲

根据图1中统计分析结果和得到的老化模型,列出了不同温度下常数 a, b 统计值,见表2。取显著水平 $\alpha=0.01$,采用相关系数法检验 $R > r_{0.01}(n-2)$,表明该数学模型是可行的。

表2 不同温度下老化模型参数

Table 2 Parameters of aging model under different temperature

老化温度/ $^{\circ}\text{C}$	a	b	R	r_{α}
90	47.528	-0.005	0.8570	0.708 ($\alpha=0.01, n=12$)
100	45.673	-0.006	0.8784	0.661 ($\alpha=0.01, n=14$)
110	46.200	-0.009	0.9371	0.684 ($\alpha=0.01, n=13$)
120	45.561	-0.021	0.9628	0.641 ($\alpha=0.01, n=15$)

3.3 参数计算与寿命评估

高分子材料的贮存寿命评估须给出性能下降的失效临界值作为材料失效的判据,参照QJ/Z 164.2—

击性能下降50%时对应的失效时间 τ ,见表3。

根据阿伦尼乌斯方程,建立失效时间与老化试
(下转第43页)

- [2] GALL K, BIALLAS G, MAIER H J, et al. Environmentally Influenced Microstructurally Small Fatigue Crack Growth in Cast Magnesium[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 396(1): 143—154.
- [3] BIALLAS G, MAIER H J. In-situ Fatigue in an Environmental Scanning Electron Microscope—potential and Current Limitations[J]. International Journal of Fatigue, 2007, 29(8): 1413—1425.
- [4] WANG X S, FAN J H. SEM Online Investigation of Fatigue Crack Initiation and Propagation in Notched Cast Magnesium Specimens[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(7): 2617—2620.
- [5] WANG X S, LIANG F, FAN J H, et al. Investigations on Low-cycle Fatigue Small Crack Initiation and Propagation Mechanism of Cast Magnesium Alloys Based on in-situ Observation with SEM[J]. Philosophical Magazine, 2006, 86(11): 1581—1596.
- [6] ANDERSSON H, PERSSON C. In-situ SEM Study of Fatigue Crack Growth Behaviour in IN718[J]. Int J Fatigue, 2004, 26(3): 211—219.
- [7] ZHANG J Z, ZHANG J Z, MENG Z X. Direct High Resolution in Situ SEM Observations of Very Small Fatigue Crack Growth in the Ultra-fine Grain Aluminium Alloy IN 9052[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(6): 825—828.
- [8] WANG X S, WU B S, WANG Q Y. Online SEM Investigation of Microfracture Characteristics of Concretes at Various Temperature Values[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(7): 1385—1390.
- [9] 徐祖耀, 黄立本, 郇国强. 中国材料工程大典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 553—554.
- [10] WEI R P, LANDES J D. Correlation between Sustained-load and Fatigue Crack Growth in High-strength Steel[J]. Mater Res Stand, 1969, 9(1): 25—27.
- [11] 刘新灵. 疲劳断口的定量分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 42—43.

(上接第7页)

表3 不同温度下样品缺口冲击强度下降50%的时间

Table 3 Time of notch impact strength reduction by 50% under different temperature

老化温度/℃	缺口冲击强度下降50%的失效时间 τ /d
90	141.2897
100	111.1061
110	75.345 48
120	31.627 69

验温度之间关系模型, 见式(2)。

$$\ln \tau = A/T + B \quad (2)$$

式中: A, B 为常数; τ 为失效时间, d; T 为热力学温度, K。

对表3数据进行一元线性回归分析, 计算获得 A, B 分别为 6910.5 和 -13.938, 相关系数 r 为 0.9523。取显著水平 $\alpha = 0.05$, 查相关系数临界值表, $r_{\alpha}(n-2) = r_{0.05}(2) = 0.950$, 相关系数大于临界值, 说明 $\ln \tau$ 与 $1/T$ 之间线性关系显著, 即二者符合:

$$\ln \tau = 6910.5/T - 13.938 \quad (3)$$

从以上计算过程可以看出, 式(3)为试样缺口冲击强度下降50%所需时间与试样所处环境温度的方

程式。通常情况下, 25℃(298 K)被认为是常温环境条件的温度值, 因此利用式(3), 代入常温环境条件的温度值, 可计算出受试材料在常温环境条件下的贮存寿命为 28.6 a。

4 结论

1) 试验过程中该弹药包装筒采用的改性 ABS 塑料的变色与试验温度有明显关系, 温度越高变色越明显, 但所有样品在整个试验中均未发生粉化、裂纹、斑点、起泡等老化现象。

2) 以缺口冲击性能下降 50% 作为失效临界值, 该弹药包装筒采用的改性 ABS 塑料在 25℃ 下贮存, 主要发生热氧老化, 贮存寿命预计为 28.6 a。

参考文献:

- [1] 杨万均, 肖敏, 何建新. 某导弹用乙丙橡胶贮存性能分析[J]. 装备环境工程, 2004, 1(6): 70—72.
- [2] 肖敏, 朱蕾. 包装箱用高性能工程塑料老化性能研究[J]. 包装工程, 2003, 24(6): 47—49.
- [3] 肖敏, 牟献良, 杨万均. 塑钢包装箱材料贮存寿命预测[J]. 包装工程, 2002, 23(4): 27—28.
- [4] 牟献良, 肖敏, 李盛伟. 橡胶密封圈的贮存寿命试验[J]. 环境技术, 2004, 22(1): 4—6.