

文章编号: 1006-9941(2007)04-0320-04

## PEG/IPDI 与 PEG/TDI 固化反应动力学研究

张泽义<sup>1</sup>, 李笑江<sup>1,2</sup>, 王 晗<sup>1</sup>, 李凤生<sup>2</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 南京理工大学, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 用二正丁胺滴定法对聚乙二醇(PEG)/甲苯二异氰酸酯(TDI)和PEG/异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应体系分别进行了研究,得到了相应体系在不同温度下的反应速率常数和活化能;并探讨了PEG分子量、固化剂的活性、燃烧催化剂和温度等因素对固化反应动力学参数和活化能的影响。结果表明:异氰酸酯和PEG反应为二级反应;PEG/IPDI和PEG/TDI体系固化反应的活化能分别为46.89 kJ·mol<sup>-1</sup>和41.12 kJ·mol<sup>-1</sup>;两体系的反应速率常数随着固化剂的活性和温度的增加而变大。不同活性的固化剂和燃烧催化剂虽影响两体系的固化反应速率常数,但不影响反应级数。

**关键词:** 高分子化学; EMCDB 推进剂; 反应动力学; 聚乙二醇; 异氰酸酯

**中图分类号:** TJ7; V512; O62

**文献标识码:** A

### 1 引言

改性双基弹性体(EMCDB)推进剂的化学固化分为两步反应,首先二异氰酸酯和含端羟基的聚合物反应生成异氰酸酯基团封端的预聚物,然后预聚物再同硝化棉进行交联反应即可得到聚氨基甲酸酯弹性体<sup>[1]</sup>。弄清这两步的反应规律是制备优良力学性能粒铸 EMCDB 推进剂的基础研究工作,对整个粒铸 EMCDB 推进剂固化工艺条件的改进也具有重要的理论和实际意义。

在粒铸 EMCDB 推进剂中,端异氰酸酯预聚物是由端羟基聚醚(聚乙二醇,PEG)与异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)或甲苯二异氰酸酯(TDI)反应制备的一种液态胶体<sup>[2]</sup>。本文利用二正丁胺滴定法对不同分子量的 PEG/IPDI、PEG/TDI 在不同温度下的反应动力学进行了研究,并探讨了燃烧催化剂对该反应体系动力学的影响。

### 2 实验部分

#### 2.1 原料

聚乙二醇(PEG):分析纯,天津化学试剂厂,80℃下减压脱水至无气泡;异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI):分析纯,进口分装;二正丁胺:分析纯,上海特种试剂中心合成,配成1 mol/L的甲苯溶液。

#### 2.2 实验步骤

将加有一定量 PEG 氯仿溶液,带搅拌的三口烧瓶

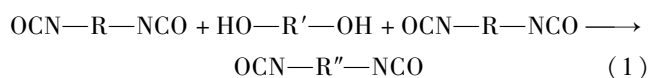
置于恒温槽中,待热平衡后,按—NCO/—OH 摩尔比为2,加入一定量的 IPDI 或 TDI,隔一段时间,用移液管移取5 mL 反应液加入500 mL 锥形瓶内,用移液管加入25 mL 的无水甲苯。然后用另一支移液管加入10 mL 1 mol/L 二正丁胺甲苯溶液,剧烈震荡至混合均匀。混合液在室温下放置12 h 以上,使—NCO 和二正丁胺反应完全。再加入50 mL 乙醇,10 滴溴甲酚绿指示剂,过量的胺用0.5 mol/L 盐酸滴定,当溶液蓝色消失且出现15 s 以上的黄色时,即为滴定终点,并作空白对照试验。在进行催化反应体系的测定时,燃烧催化剂先溶于 PEG 氯仿溶液中,再将规定量的 IPDI 或 TDI 加至反应瓶中,其它步骤同上所述。NCO 基团含量可按  $4.202(B-S)N/W$  计算得到。其中,  $B$  为空白试验的读数, mL;  $S$  为试样读数, mL;  $N$  为盐酸的浓度, mol/L;  $W$  为试样重, g。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 PEG/IPDI = 1: 2 (mol ratio) 体系

##### 3.1.1 无燃烧催化剂体系的固化反应动力学研究

异氰酸酯和羟基的反应为加成反应,当二异氰酸酯过量时,生成—NCO 基团封端的预聚体,反应方程简化如下<sup>[3,4]</sup>:



设—NCO 基团的起始浓度为,羟基的起始浓度为,  $k$  为反应速率常数,  $y$  为—NCO 基团的转化浓度。如果两种基团的反应遵循二级反应,则动力学方程式应该表达为:

收稿日期: 2006-10-23; 修回日期: 2007-01-22

基金项目: 总装“十五”预研基金资助项目(41328030503)

作者简介: 张泽义(1978-),男,硕士研究生,主要从事固体推进剂的配方及成型工艺研究。e-mail: zeyizhang@126.com

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d(c_{A,0} - y)}{dt} = \frac{dy}{dt} = k(c_{A,0} - y)(c_{B,0} - y)$$

$$\text{即 } \frac{dy}{(c_{A,0} - y)(c_{B,0} - y)} = k dt$$

将上式从  $t=0$  积分到  $t=t$  得

$$\frac{1}{(c_{A,0} - c_{B,0})} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - y)}{c_{A,0}(c_{B,0} - y)} = kt$$

$k$  的单位为  $c_0^{-1} t^{-1}$

为研究该体系的反应规律,分别在 25, 50, 60, 70 °C 四个温度下做了—NCO 基团的浓度随时间的变化曲线(见图 1 和 2)。图 1 和 2 的各条曲线变化趋势表明,在反应初期—NCO 基团的浓度随时间减少得很快,并且随温度的增加衰减得更快。随着反应时间的延长,这种衰减逐渐变得缓慢。其原因可能是反应接近平衡状态,羟基浓度降低造成。但图 1 和 2 不同之处是,同一温度下 PEG6000 体系—NCO 基团的浓度随时间的衰减比 PEG10000 体系更快一些。

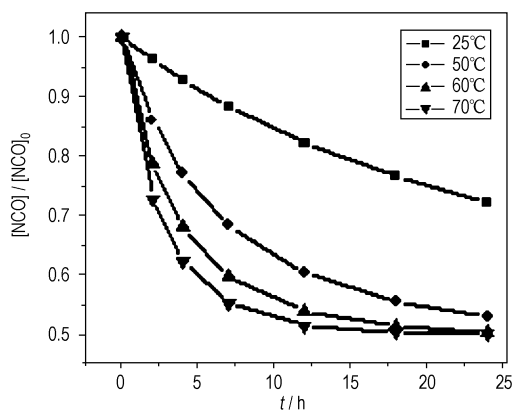


图 1 无催化剂 IPDI/PEG6000 体系—NCO 浓度与时间的关系图

Fig. 1 —NCO concentration vs time in IPDI/PEG6000 system in molar ratio 2: 1 without catalyst

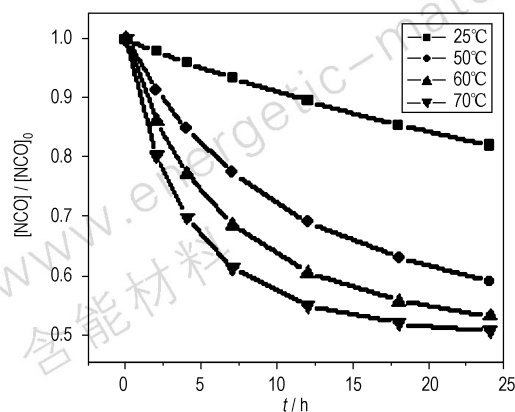


图 2 无催化剂 IPDI/PEG10000 体系—NCO 浓度与时间的关系图

Fig. 2 —NCO concentration vs time in IPDI/PEG10000 system in molar ratio 2: 1 without catalyst

为描述其反应规律,将—NCO 基团的质量分数转化成  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  单位。由于—NCO 和—OH 的起始浓度不等,以  $\frac{1}{(c_{A,0} - c_{B,0})} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - y)}{c_{A,0}(c_{B,0} - y)}$  对时间作图,结果见图 3 和图 4。

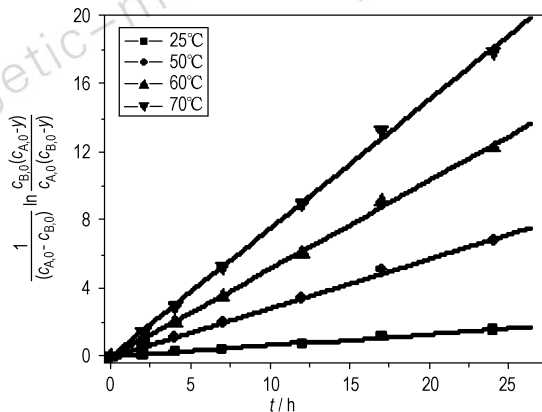


图 3 PEG6000/IPDI 二级反应拟合曲线

Fig. 3 Second order uncatalyzed PEG6000/IPDI reaction plots

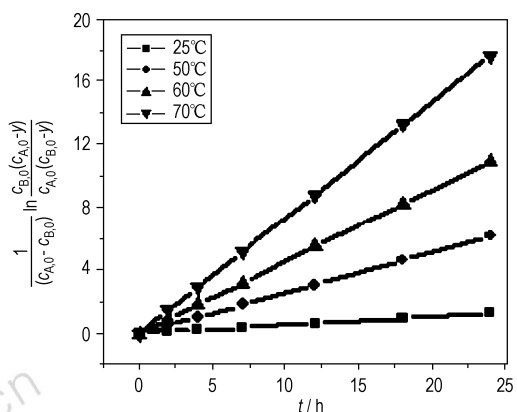


图 4 PEG10000/IPDI 二级反应拟合曲线

Fig. 4 Second order catalyzed PEG10000/TDI reaction plots

图 3 和 4 中每个温度的反应曲线均为直线,所以可以认为此反应在一定的转化率范围内遵循二级反应规律。且随着温度的升高,a、b、c、d 四条直线的斜率也增加。曲线的斜率为该温度下的反应速率常数,结果见表 1。

根据 Arrhenius 方程:  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ ,以  $\ln k$  对  $1/T$  作图,即得到一直线,由此可求出反应速率常数( $k$ )和活化能( $E_a$ )。PEG6000 和 PEG10000 体系的反应速率常数和活化能( $E_a$ )见表 1。

从表 1 可以看出,PEG 分子量和温度对反应速率常数有很大的影响。同一温度下,分子量越大,反应速率常数越小。分析其原因可能是随着 PEG 分子量的增大,分子链增长,其空间位阻增加,使分子运动速率变

小,分子间的有效碰撞数减少,使反应变慢<sup>[5]</sup>。常温下,这一变化更明显。当温度升高,大分子链段运动加快,分子间有效的碰撞就增加,使反应速率有明显的加快。同时预聚物的粘度与 PEG 分子量有很大关系,PEG 分子量越大,预聚物的粘度就越大,分子间的扩散就越不容易,致使测得的反应速率就越小。而活化能则随着的 PEG 分子量的增加而增加。

表 1 无燃烧催化剂—OH/—NCO = 1: 2 的 IPDI/PEG 体系固化反应速率常数( $k$ )和活化能( $E_a$ )

$T$ /°C	PEG6000		PEG10000	
	$k/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
25	0.065	46.89	0.054	49.57
50	0.285		0.256	
60	0.509		0.458	
70	0.752		0.732	

### 3.1.2 有燃烧催化剂体系的固化反应动力学研究

本实验对加入铅盐、铜盐和炭黑复合燃烧催化剂的体系,也分别在 25, 50, 60, 70 °C 温度下做了类似实验,得到了—NCO 基团的浓度对时间的变化曲线,如图 5 和 6 所示。由图 5 和 6 可知,使用燃烧催化剂时,该反应速率明显加快,主要表现为单位时间内—NCO 基团转化率大幅提高。以  $\frac{1}{(c_{A,0} - c_{B,0})} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - y)}{c_{A,0}(c_{B,0} - y)}$  对时间  $t$  作图,仍呈现线性关系,可以推知在催化条件下,IPDI 与 PEG 之间的聚合反应仍属于二级反应,故燃烧催化剂对此体系的反应级数没有影响。根据 Arrhenius 方程,求得活化能  $E_a$ ,见表 2。

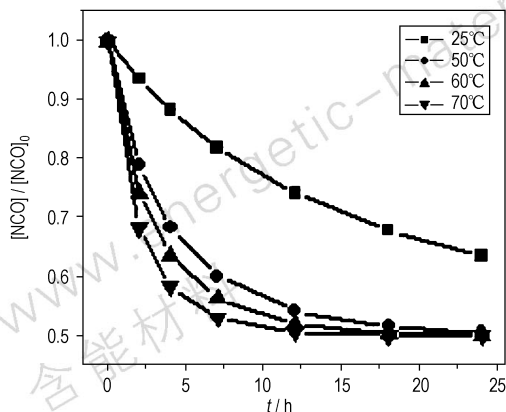


图 5 有催化剂 IPDI/PEG6000 体系—NCO 浓度与时间的关系图  
Fig. 5 —NCO concentration vs time in IPDI/PEG6000 system in molar ratio 2: 1 with catalyst

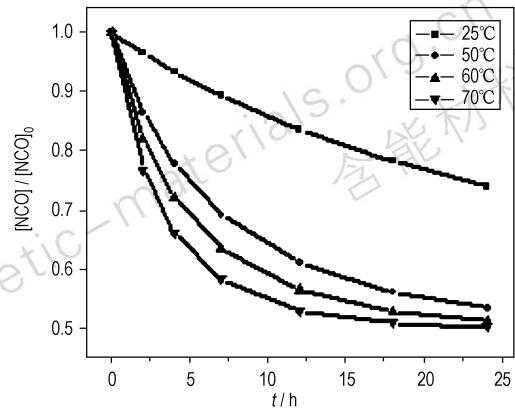


图 6 有催化剂 IPDI/PEG10000 体系—NCO 浓度与时间的关系图  
Fig. 6 —NCO concentration vs time in IPDI/PEG10000 system in molar ratio 2: 1 with catalyst

由表 1 和 2 可看出,燃烧催化剂对 PEG/IPDI 体系有明显的催化作用,使固化反应活化能明显下降,速率加快。但无论有无燃烧催化剂,PEG 分子量大的反应体系的活化能均大于 PEG 分子量小的的活化能。这与 PEG 聚合物分子链的长短有很大的关系,分子链越长,导致 PEG 与 IPDI 反应的活化能就越大。而加入燃烧催化剂后,不论 PEG 的分子量大小,反应的活化能均有不同程度的下降。

表 2 有燃烧催化剂—OH/—NCO = 1: 2 的 PEG / IPDI 体系中交联反应速率常数( $k$ )和活化能( $E_a$ )

Table 2 Rate constants ( $k$ ) and activation energies ( $E_a$ ) for curing reactions systems of PEG and IPDI with catalyst (—OH/—NCO = 1/2)

$T$ /°C	PEG6000		PEG10000	
	$k/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
25	0.117	41.12	0.098	43.63
50	0.511		0.456	
60	0.695		0.653	
70	1.017		0.968	

## 3.2 PEG/TDI = 1: 2 (mol ratio) 体系

### 3.2.1 无燃烧催化剂体系的固化反应动力学研究

为得到不同活性固化剂的反应过程,选择了 PEG/TDI 体系进行类似研究,得到的无催化剂时—NCO 基团的浓度随时间的变化曲线如图 7 和图 8 所示。

由图 7 和图 8 可见,此体系和前述的 PEG/IPDI 体系类似。利用 2 级反应动力学模型进行处理,发现

$\frac{1}{(c_{A,0} - c_{B,0})} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - y)}{c_{A,0}(c_{B,0} - y)}$  对时间作图得到的曲线也为直线,所以此反应为二级反应,求得反应速率常数和

活化能见表 3。与 PEG/IPDI 体系相比,同一温度下,PEG/TDI 体系活化能较小,反应速率常数较大。原因可能是由于 TDI 中的苯环有利于—NCO 的极化,使—NCO 中氧原子的电子云密度增加,而氮原子的电子云密度下降,这样就使 TDI 与活泼 H 离子的反应活性增大。

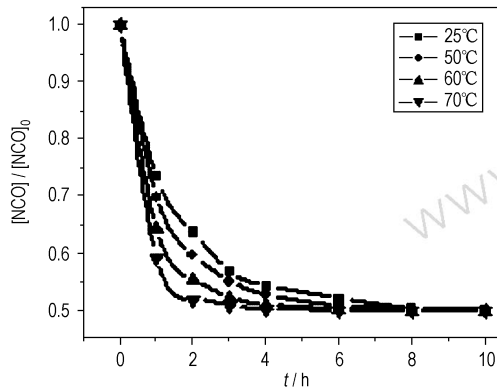


图 7 无催化剂 TDI/PEG6000 体系—NCO 浓度与时间的关系图  
Fig. 7 —NCO concentration vs time in IPDI/PEG6000 system in molar ratio 2: 1 without catalyst

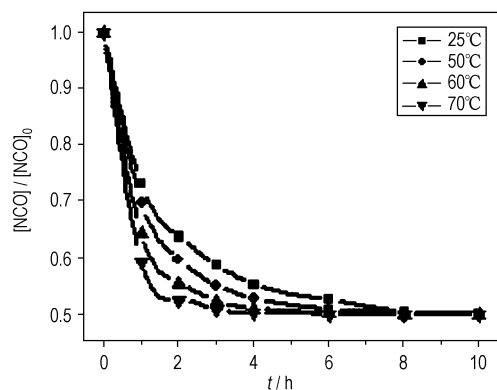


图 8 无催化剂 TDI/PEG10000 体系—NCO 浓度与时间的关系图  
Fig. 8 —NCO concentration vs time in IPDI/PEG10000 system in molar ratio 2: 1 without catalyst

表 3 无燃烧催化剂—OH/—NCO = 1: 2 的 PEG / TDI 体系中  
固化反应速率常数 ( $k$ ) 和活化能 ( $E_a$ )

Table 3 Rate constants ( $k$ ) and activation energies ( $E_a$ )  
for curing reactions systems of PEG and TDI (—OH/—NCO = 1/2)

$T$ /°C	PEG6000		PEG10000	
	$k/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
25	0.853	27.15	0.685	29.30
50	1.789		1.528	
60	2.568		2.112	
70	3.676		3.421	

### 3.2.2 有燃烧催化剂体系的固化反应动力学研究

采用铅盐、铜盐和炭黑 ( $w = 0.3\%$ ) 复合催化剂作

为 PEG/TDI 体系的燃烧催化剂,采用与前文相同的实验方法和数据处理方法,结果也表明,加入燃烧催化剂的 PEG/TDI 反应体系也为二级反应,反应速率常数和活化能见表 4。

表 4 有燃烧催化剂—OH/—NCO = 1: 2 的 PEG / TDI 体系中  
固化反应速率常数 ( $k$ ) 和活化能 ( $E_a$ )

Table 4 Rate constants ( $k$ ) and activation energies ( $E_a$ )  
for curing reactions systems of PEG and TDI  
with catalyst (—OH/—NCO = 1/2)

$T$ /°C	PEG6000		PEG10000	
	$k/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
25	1.241	26.75	1.098	28.73
50	2.801		2.427	
60	3.865		3.785	
70	5.113		4.969	

表 3 和表 4 结果相比表明,加入燃烧催化剂,PEG/TDI 体系的活化能有一定程度的降低,同一温度的反应速率常数有一定的增加。虽然燃烧催化剂对此反应体系也有催化作用,但其催化活性比对 PEG/IPDI 体系弱得多。不论 PEG 分子量的大小,催化的与未催化的活化能相差不多。PEG 分子量对该反应体系活化能影响也不大。

## 4 结 论

(1) PEG/IPDI 与 PEG/TDI 体系反应均为二级反应,燃烧催化剂的加入可降低反应活化能,提高反应速率,但不影响反应级数。

(2) 不论有无燃烧催化剂,PEG/TDI 和 PEG/IPDI 体系的固化反应的活化能随着 PEG 分子量增大有增大的趋势。而同一温度下,反应速率常数有降低趋势。

(3) 异氰酸酯基活性越高,反应体系的活化能就越小。而同一温度下,异氰酸酯活性越高,反应体系的速率常数就越大。

(4) PEG/IPDI 体系固化反应的活化能比 PEG/TDI 体系固化反应的活化能大。而同一温度下,PEG/IPDI 体系的速率常数比 PEG/TDI 体系的速率常数小。

### 参考文献:

[1] 李笑江,李旭利,樊学忠,等. 粒铸 EMCDB 推进剂的性能研究[J]. 推进技术,2001,22(5): 418-421.  
LI Xiao-jiang, LI Xu-li, FAN Xue-zhong, et al. Study on properties of EMCDB propellant shaped by granule-casting process[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(5): 418-421.

(下转 340 页)

- sion, ACS[C], Orlando, Florida. 1999.
- [4] R L Kelley. Parallel Processes Kinetic Model. JANNAF S&MBS, 1987. 10.
- [5] H L J Keizers, J R Miedema. Structural Service Lifetime Modelling for Solid Propellant Rocket Motors[R]. ADA330303.
- [6] 阳建红, 赵光辉, 余志刚, 等. HTPB 复合固体推进剂材料声发射的特性[J]. 火炸药学报, 2000, (1): 56 - 58.  
YANG Jian-hong, ZHAO Guang-hui, YU Zhi-gang, et al. Acoustic emission property of HTPB composite. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, (1): 56 - 58.
- [7] 阳建红, 崔学伟, 辜健, 等. HTPB 复合固体推进剂老化损伤的 CT 研究[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(1): 43 - 45.  
YANG Jian-hong, CUI Xue-wei, GU Jiang, et al. Solid propellant material. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2001, 24(1): 43 - 45.

## Damage Behavior of HTPB Propellant

ZHAO Hai-quan, LI Yan-li, ZHAO Ai-zhu, ZUO Guo-ping

(The 46 Institute of The sixth Academy of CASIC, Huhhot 010010, China)

**Abstract:** In order to understand the influence of damage on the life of rocket motor, the damage and failure behavior of HTPB propellant was studied, and the methods to characterization of damage properties and the ability of propellant anti-damage were studied too. The influence of environment and stress on propellant damage was discussed. It is found that HTPB propellants have different anti-damage properties, depending on the dewetting point stain ( $\varepsilon_a$ ). The damages in the propellant can be characterized by  $E_{5\%}$ , dewetting energy, permanent stain, and S-shape curve of propellant. The environment humidity affects the damage properties of propellants significantly.

**Key words:** solid mechanics; HTPB Propellant; damage; mechanical properties

(上接 323 页)

- [2] 马敏生, 王庚超, 张志平, 等. 红外研究丁羟二异氰酸酯的固化反应动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 1993, (3): 86 - 90.  
MA Min-sheng, WANG Gen-chao, ZHANG Zhi-ping, et al. FT-IR study on the curing reaction kinetics of hydroxylated polybutadiene with diisocyanates [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 1993, (3): 86 - 90.
- [3] 罗魁德. 固体推进剂聚氨酯固化反应模型[J]. 宇航学报, 1986, (3): 19 - 28.  
LUO Kui-de. The Models of the curing reaction of polyurethans in solid propellants [J]. *Journal of Astronautics*, 1986, (3): 19 - 28.
- [4] 李绍雄, 朱吕民. 聚氨酯树脂 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1992.  
LI Shao-xiong, ZHU Lv-ming. Polyurethanes resin [M]. Nanjing: Jiangsu Science & Technology Press, 1992.
- [5] Catherine K B, Krishnan K, Ninan K N, et al. DSC study on cure kinetics of HTPB-IPDI urethane reaction [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 59(1-2): 93 - 100.

## Curing Reaction Kinetics of Polyethylene Glycol with Isophorone Diisocyanate and Toluene Diisocyanates

ZHANG Ze-yi<sup>1</sup>, LI Xiao-jiang<sup>1,2</sup>, WANG Han<sup>1</sup>, LI Feng-sheng<sup>2</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The curing reaction kinetics of polyethylene glycol (PEG) with isophorone diisocyanate (IPDI) or toluene diisocyanate (TDI) were studied by means of chemical titration. The reaction rate constant and activation energy ( $E_a$ ) were obtained. The effect of the molecular weight of PEG, activation of curing agent, temperature and combustion catalysts on curing reaction were discussed. The results show that the reaction order are second. The  $E_a$  of PEG/IPDI and PEG/TDI system are 46.89 kJ · mol<sup>-1</sup> and 41.12 kJ · mol<sup>-1</sup>, respectively. With the increase of temperature and activation of curing agent, the reaction rate constants increase. The activation of cure agent and combustion catalysts have no effect on the order of reaction, but affect the reaction rate constants.

**Key words:** polymer chemistry; EMCDB propellant; reaction kinetics; polyethylene glycol; diisocyanate