

文章编号: 1006-9941(2017)05-0360-06

## 不同催化剂条件下 HTPB/IPDI 黏结剂体系的固化过程

马慧<sup>1</sup>, 刘玉存<sup>1</sup>, 柴涛<sup>1</sup>, 郭嘉昀<sup>1,2</sup>, 胡拖平<sup>1</sup>, 罗进<sup>1</sup>, 张俊<sup>1</sup>

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051; 2. 四川科技职工大学, 四川成都 610101)

**摘要:** 为了解不同催化剂[二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、乙酰丙酮铁(FeAA)、辛酸亚锡(TECH)、三亚乙基二胺(DABCO)、三苯基铋(TPB)、纳米氧化锌(nano-ZnO)]条件下 HTPB/IPDI 黏结剂体系的固化过程, 采用黏度法研究了 45 °C 时, 不同催化剂作用下, 端羟基聚丁二烯(HTPB)/异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)体系的黏度-时间关系, 并探讨了固化反应速率的变化。结果表明, 45 °C 时, 无催化剂和不同催化剂作用下 HTPB/IPDI 体系的流变反应速率常数分别为:  $k_{\text{blank}}=0.002$ ,  $k_{\text{DBTDL}}=0.045$ ,  $k_{\text{FeAA}}=0.0439$ ,  $k_{\text{TECH}}=0.0335$ ,  $k_{\text{DABCO}}=0.0051$ ,  $k_{\text{TPB}}=0.0036$ ,  $k_{\text{nano-ZnO}}=0.0034$ 。不同催化剂对 HTPB/IPDI 体系固化反应速率常数的影响效果为: DBTDL>FeAA>TECH>DABCO>TPB>nano-ZnO。在 HTPB/IPDI 体系中, 使用 DBTDL, FeAA, TECH, DABCO, TPB, nano-ZnO 作为催化剂时, 黏结剂体系的适用期分别为 0.3, 0.7, 1.9, 6.7, 16, 18 h。通过固化过程中浆料适用期和反应速率常数  $k$  的变化情况分析, 认为 TPB 更适合作为 HTPB/IPDI 体系的固化催化剂。黏度对数随时间的增长趋势均呈现出前期快后期慢, 向图线右下方偏离的两阶段现象。造成这一现象的主要原因是由于 IPDI 中 NCO 基团反应活性的明显差异导致: IPDI 中的伯 NCO 基受到环己烷环和甲基的位阻效应, 其反应活性明显低于环上的仲 NCO 基的反应活性。

**关键词:** 端羟基聚丁二烯/异佛尔酮二异氰酸酯(HTPB/IPDI); 催化剂; 适用期; 固化反应

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.002

### 1 引言

基于端羟基聚丁二烯(HTPB)异氰酸酯的聚氨酯黏结剂体系具有优异的流动性和高固相载荷能力, 在高性能固体火箭推进剂和浇注型高聚物黏结炸药(PBX)配方中得到了广泛应用。浇注 PBX 的固化过程本质上就是黏结剂体系的交联固化形成聚氨酯橡胶弹性体的过程。实际上, 从加入异氰酸酯固化剂的那一刻起, 异氰酸酯与 H 端羟基聚丁二烯就开始发生反应并开始生成聚氨酯网络结构, 导致浆料的黏度开始增长, 若聚氨酯网络结构生成过快, 不利于大尺寸弹体的浇注, 而固化反应速率过慢则可能导致固相物的沉降, 因此, 研究固化体系的流变性能对理解浇注 PBX 炸药的加工性能极为重要。各国科学工作者采用旋转黏度法对 HTPB 异氰酸酯黏结剂体系固化过程的流变

动力学进行了研究<sup>[1-7]</sup>, 实验结果表明, 该方法能够直接对固化体系的黏度变化进行测试, 简单实用, 并且可同时获取固化过程中的流变数据和流变动力学的相关参数, 对黏结剂体系及浆料适用期的测试更是一种必不可少的方法。但现有文献中关于不同催化剂对同一黏结剂体系黏度增长的影响没有系统全面的报道, 所以筛选催化剂时缺少相关数据。

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)是一种非对称的脂环族二异氰酸酯, 其反应活性低于芳族异氰酸酯, 如甲苯二异氰酸酯(TDI)<sup>[8]</sup>。与 TDI 相比, IPDI 作为固化剂的黏结剂体系, 能够赋予药浆更长的适用期, 有利于大尺寸弹体的浇注<sup>[9]</sup>, 同时以 IPDI 为固化剂制得的弹性体断裂伸长率也更高。另外 IPDI 不含苯环结构, 其毒性远低于芳族异氰酸酯 TDI。因此在实验中选择 IPDI 作为固化剂研究。

本研究采用黏度法对 HTPB/IPDI 黏结剂体系与不同催化剂在设定温度下固化过程中的黏度变化进行了在线监测, 并分别计算体系固化过程的流变反应速率, 比较不同催化剂对 HTPB/IPDI 黏结剂体系催化作用的差异, 并对体系的固化反应历程进行了分析, 以为 HTPB 黏结剂体系的配方设计提供依据。

收稿日期: 2016-10-18; 修回日期: 2016-12-15

基金项目: 国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金资助(U1330131)

作者简介: 马慧(1984-), 女, 博士研究生, 主要从事高分子黏结炸药的研究。e-mail: mahui20032011@163.com

通信联系人: 刘玉存(1961-), 男, 教授, 博导, 主要从事含能材料与火炸药的研究。e-mail: lyc2ct@sina.com

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

Mettler Toledo AL 201-IC 型电子天平(美国), BUICH V-700 型真空泵(瑞士), HH-SA 型数显恒温油浴锅(常州赛普实验仪器厂), SNB-1A 型数显黏度计(上海方瑞仪器有限公司), HH-1 型数显恒温水浴锅(常州智博仪器有限公司), AM 90L-H 型数显电动搅拌机(上海昂尼仪器仪表有限公司)等。

黏结剂, 端羟基聚丁二烯(HTPB), 工业纯, 洛阳黎明化工研究设计院, 在 105 °C/0.07 MPa 条件下抽真空脱水 2 h, 并密封避光保存。固化剂, 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 工业纯, 德国巴斯夫股份有限公司。催化剂, 乙酰丙酮铁(FeAA), 分析纯, 天津格瑞恒业科技有限公司; 二月桂酸二丁基锡(DBTDL), 分析纯, 美国空气化工产品公司; 辛酸亚锡(TECH), 分析纯, 江苏雅克科技股份有限公司; 三亚乙基二胺(DABCO), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 三苯基铋(TPB), 分析纯, 上海市笛柏化工有限公司; 纳米氧化锌(nano-ZnO), 分析纯, 上海市迈坤化工有限公司。

### 2.2 实验过程

按化学计量比  $R$  值为 1.0 计算 HTPB 和固化剂 IPDI 用量, 使用电子天平准确称量按计量比计算得到的 HTPB, 加入到干燥的烧杯中, 同时加入催化剂, 催化剂的用量为黏结剂体系总质量的 0.1%; 使用数显电动搅拌机高速搅拌 5 min ( $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 然后加入固化剂 IPDI, 继续搅拌 5 min, 使黏结剂体系各组分充分混合均匀, 搅拌完成后将烧杯放入真空干燥器中在真空度为 0.01 MPa 条件下抽真空 5 min 脱出气泡。将制备好的黏结剂混合液倒入测量杯中, 然后放入预先设定好温度的恒温水浴锅中(误差  $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 转子号 29#, 转速  $0.5 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 2.3 化学流变模型

一般情况下, 反应体系的黏度增长与聚氨酯交联结构的生成时间呈指数关系, 在等温条件下聚氨酯体系的黏度变化随固化时间的关系可用阿伦尼乌斯化学流变模型(Arrhenius chemo rheological model)式(1)进行描述<sup>[8]</sup>:

$$\ln(\eta(t)_T) = \ln(\eta_0(T)) + k_\eta(T)t \quad (1)$$

式中,  $\eta_0(T)$  是未固化体系在温度  $T$  条件下的黏度,  $k_\eta(T)$  为在温度  $T$  条件下固化过程的流变反应速率常数,  $t$  为固化时间。

## 3 结果与讨论

### 3.1 体系的流变反应速率常数和适用期

HTPB/IPDI 黏结剂体系的适用期较长, 药浆流动性好, 在浇注型 PBX 炸药中应用广泛, 但是 IPDI 的反应活性较低, 需要在较高温度下 ( $60 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 固化成型, 由于高温固化在药柱冷却的过程中容易产生应力收缩, 造成药柱的缺陷如裂纹、脱黏等现象, 影响药柱的性能, 甚至造成产品的报废。所以, 为了在相对较低的温度下加快其固化反应, 就需要改变黏结剂体系的配方, 首先考虑的就是添加合适的催化剂, 因此, 将固化温度设定为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , 逐一考察不同催化剂对 HTPB/IPDI 体系的催化活性, 并分别测试、记录在各种催化剂存在的条件下(各催化剂用量均为黏结剂体系总质量的 0.1%), HTPB/IPDI 黏结剂体系的黏度增长随时间的变化, 如图 1 所示, 其适用期总结见表 1。

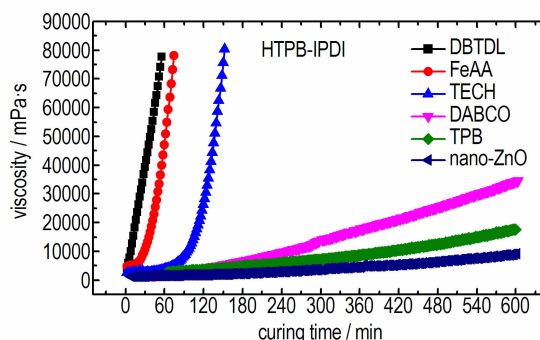


图 1 不同催化剂条件下 HTPB/IPDI 体系固化反应的黏度变化 ( $45 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Fig. 1 Changes in the viscosity of curing reaction for HTPB/IPDI system at  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  under the conditions of different catalysts

表 1 HTPB/IPDI 黏结剂体系的流变反应速率常数 ( $45 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Table 1 The rheological reaction rate constant of HTPB/IPDI binder system at  $45 \text{ }^\circ\text{C}$

mass fraction of catalyst /0.1%	rheological reaction rate constant $k_\eta$ / $\text{min}^{-1}$	$R^2$	$k_\eta/k_{\text{Nil}}$	pot life /h
DBTDL	0.0450	0.8944	22.50	0.3
FeAA	0.0439	0.9853	21.95	0.7
TECH	0.0335	0.9652	16.75	1.9
DABCO	0.0051	0.9412	2.55	6.7
TPB	0.0036	0.9909	1.80	~16.0
nano-ZnO	0.0034	0.9952	1.70	>18.0
Nil	0.0020	0.9660	-	>20.0

Note: Nil means without catalyst.  $k_{\text{Nil}}$  is the rheological reaction rate constant of HTPB/IPDI binder system without catalyst.

从图 1 可以看出, HTPB/IPDI 体系所使用的 6 种不同的催化剂, 对 HTPB/IPDI 黏结剂体系的催化效果分为两种类别: 即催化效果较为显著的有机金属化合物类, 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)、乙酰丙酮铁 (FeAA) 和辛酸亚锡 (TECH); 催化效果较弱的三亚乙基二胺 (DABCO)、三苯基铋 (TPB) 和纳米金属催化剂——纳米氧化锌 (nano-ZnO)。DBTDL、FeAA 和 TECH 催化剂中 Sn 原子与 Fe 原子呈较强的碱性, 且与中心原子相连的取代基为供电子基, 使 Sn 原子与 Fe 原子的亲核性增强, 从而使 DBTDL、FeAA 及 TECH 显示出很强的催化活性。而 DABCO 属于叔胺类催化剂, 叔胺的碱性很弱, 但 DABCO 具有一种笼式结构, 几乎没有空间位阻, 使两个裸露的 N 原子具有较强的催化作用。有机金属化合物 TPB 结构中含有 3 个苯环, 而苯环的给电子能力较弱, 使得 Bi 原子的亲核性减弱, 从而使 TPB 的催化活性较弱。

为了定量衡量不同催化剂对 HTPB/IPDI 体系催化作用的差别, 将图 1 中黏度值取对数, 并对固化时间  $t$  作图, 如图 2 所示, 由式 (1) 可得, 直线的斜率即为在某一温度下黏结剂体系的流变反应速率  $k_n$ 。表 1 中总结了 HTPB/IPDI 体系在固化反应温度为 45 °C 时, 不同催化剂作用下的流变反应速率常数  $k$ 、相关系数, 以及催化条件下流变反应速率常数与空白实验流变反应速率的比值。

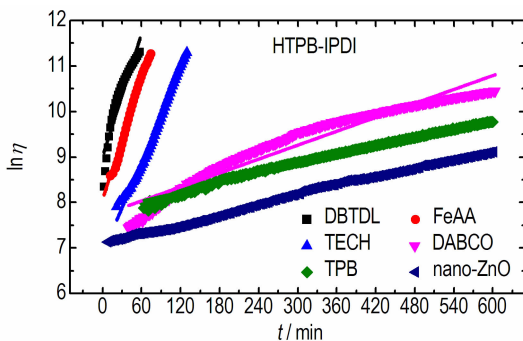


图 2 不同催化剂条件下 HTPB/IPDI 体系在 45 °C 时  $\ln \eta$  对固化时间  $t$  的拟合结果

Fig. 2 Fitting results of  $\ln \eta$  vs curing time  $t$  for HTPB/IPDI system at 45 °C under the conditions of different catalysts

浆料适用期对于浇注型 PBX 炸药的施工和后期性能密切相关, 是非常重要的工艺参数, 适用期通常定为体系黏度增长到 20000 ~ 25000 mPa · s 所耗费的时间, 在此范围内, 药浆的流动性和可加工性能好<sup>[1]</sup>。一般而言, 工业配方的适用期需要到达 4 h, 才

能保证炸药配方各组分混合过程的充分性、均匀性和一定尺寸药柱浇注的完整性<sup>[10]</sup>。因此, 本研究将体系黏度增长到 20000 mPa · s 所用时间作为衡量适用期的节点, 由图 1 得到各黏结剂体系的适用期, 总结见表 1。在 HTPB/IPDI 体系中, 使用 DBTDL、FeAA、TECH 3 种催化剂, 其适用期分别为 0.3、0.7、1.9 h, 低于工业配方施工要求的适用期 4 h<sup>[10]</sup>, 不利于 PBX 浇注炸药的加工成型。使用 DABCO 作为催化剂, 适用期约为 6.7 h, 适用期基本满足工业配方要求。使用 TPB 体系的适用期约为 16 h, 曲线和拟合直线重合较好, 表明反应速率常数  $k$  在固化过程中前期后期基本一致。nano-ZnO 作为催化剂时, 体系的黏度增长缓慢, 适用期大于 18.0 h。

### 3.2 不同催化剂对 HTPB/IPDI 黏结剂体系的催化效果

从表 1 可以看出, 添加 DBTDL 的 HTPB/IPDI 体系的流变反应速率常数约为空白体系的 22.50 倍, 显示出极强的催化活性; FeAA 和 TECH 的催化效率约为空白体系的 21.95 倍和 16.75 倍; DABCO、TPB 和 nano-ZnO 的催化活性较低, 催化效率约分别为空白体系的 2.55 倍、1.80 倍和 1.70 倍。由此, 可以得出 6 种催化剂对 HTPB/IPDI 体系的催化活性由大到小依次为: DBTDL > FeAA > TECH > DABCO > TPB > nano-ZnO > 空白。

### 3.3 HTPB/IPDI 黏结剂体系的固化反应机理分析

由图 2 发现, 随着固化反应的进行, HTPB/IPDI 体系黏度的增长均呈现出向图线右下方偏离的趋势, 说明 HTPB 与 IPDI 固化反应过程中反应速率普遍出现前期快后期慢的两阶段现象, 可能的原因是, 黏结剂体系所使用的 HTPB 和 IPDI 分子空间结构及官能团所处位置对固化反应速率造成的影响。HTPB 是一种聚烯烃类多元醇, 其—OH 类型包括“C”型、“G”型、“V”型、“T”型、“H”型及“L”型, 一般情况下, HTPB 中不同类型—OH 的反应活性有所差异<sup>[11-13]</sup>。实验使用的 HTPB 结构如图 3 所示, 其中—OH 为 H 型。

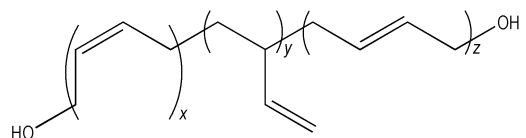


图 3 HTPB 结构

Fig. 3 The structure of HTPB

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 的工业品是含有顺式 (cis-) 和反式 (trans-) 异构体的混合物, 其真实结构

较为复杂,IPDI 核磁共振法(NMR)和气相色谱法(GC)的测试结果表明,IPDI 含有约 70%~75%的顺式异构体和 25%~30%的反式异构体<sup>[14]</sup>。IPDI 中含有两个活性不同的异氰酸酯基(NCO group),即通过亚甲基与环己烷相连的伯 NCO 基(primary NCO group)、与环己烷直接相连的仲 NCO 基(secondary NCO group),因此,IPDI 具有四种构象结构,如图 4 所示。

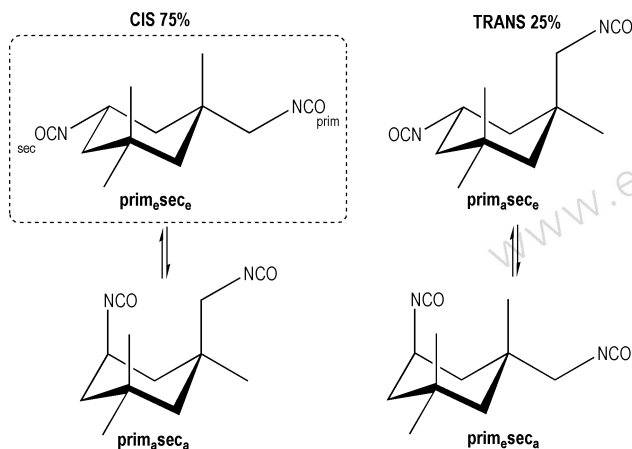


图 4 IPDI 的 4 种构型

Fig. 4 Four kinds of conformations for IPDI

从图 4 中看到 IPDI 具有四种构型,与 HTPB 两个不同位置的羟基( $-OH$ )反应,理论上会有 8 种同分异构的产物,亦应有八个反应速率常数。由于该体系的反应历程非常复杂,难以进行定量研究,为了研究 IPDI 在氨基甲酸酯形成过程中的反应活性的差异,研究者

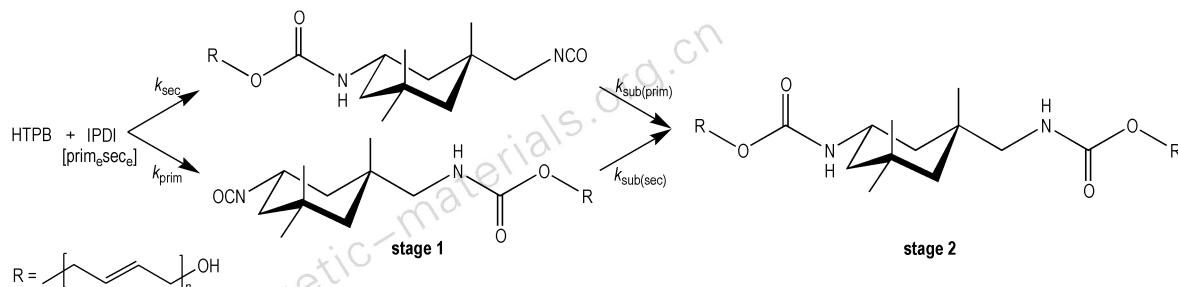


图 5 HTPB/IPDI 固化反应过程

Fig. 5 Curing reaction scheme of HTPB/IPDI

该模型首先将 IPDI 的结构简化为 IPDI[ $\text{prim}_e \text{sec}_e$ ],即顺式 IPDI,其两个 NCO 官能团呈平伏状分布,如图 5 中左上角虚线框中所示,并假定 HTPB 的两个 OH 基的反应活性一致。在固化反应的第一阶段(stage 1),HTPB 的 $-OH$ 基分别与 IPDI 的伯异氰酸酯基( $\text{NCO}_{\text{prim}}$ )与仲异氰酸酯基( $\text{NCO}_{\text{sec}}$ )发生反应生

做了不同的假设以简化这一复杂体系的固化过程<sup>[15-20]</sup>。根据 M. I. Aranguren 等<sup>[15]</sup>的研究,由于 HTPB 分子量较大,HTPB 中两个不同位置的羟基的反应活性差异较小,不会导致固化过程中反应速率的明显差异。因此,对于 HTPB/IPDI 体系反应速率的差异主要考虑固化剂 IPDI 中异氰酸酯基团( $-NCO$ )反应活性差异。M. Rochery 等<sup>[18]</sup>通过<sup>13</sup>C NMR 和<sup>1</sup>H NMR 联立分析,确认 IPDI 的仲 NCO 基( $\text{NCO}_{\text{sec}}$ )的结构以平伏(equatorial)位置为主要,轴向(axial)位置次要。结合 IPDI 顺式、反式异构体的比例可以发现,IPDI 的同分异构体主要以图 4 左上角虚线框中的结构为主。因此,对 IPDI 分子中 NCO 基团反应活性差异的研究就可以简化,并将研究重点放在伯 NCO 基( $\text{NCO}_{\text{prim}}$ )与仲 NCO 基( $\text{NCO}_{\text{sec}}$ )的活性差异。由于 IPDI 中的  $\text{NCO}_{\text{prim}}$  基受到环己烷环和  $\alpha$ -取代甲基的位阻效应,其反应活性比环上的  $\text{NCO}_{\text{sec}}$  基的反应活性低许多, $\text{NCO}_{\text{sec}}$  反应活性约为  $\text{NCO}_{\text{prim}}$  的 1.3~2.5 倍<sup>[4,14]</sup>。因此,本实验中固化反应表现出的两阶段现象,主要是由于固化剂 IPDI 中两个 NCO 基所处位置不同,活性不同,使得固化反应速率常数前期快后期慢。另一原因可能是在于交联反应使得产物分子量增大从而导致活性降低。

西班牙的 B. Lucio 等<sup>[4]</sup>与法国的 F. Burel 等<sup>[20]</sup>对 IPDI 两个非对称的 NCO 基团的反应活性差异进行了研究,并对 HTPB/IPDI 固化反应历程的两个阶段做出了假设,如图 5 所示。

成单氨基甲酸酯,反应速率常数分别为  $k_{\text{prim}}$  和  $k_{\text{sec}}$ ;由于  $\text{NCO}_{\text{sec}}$  基团的活性比  $\text{NCO}_{\text{prim}}$  基团活性高,因此第一阶段的反应速率  $k_1$  主要表现为  $k_{\text{sec}}$ ,在不同文献中<sup>[4,16,20]</sup>, $k_{\text{sec}}/k_{\text{prim}}$  的值大约为 1.7~2.5。在固化反应的第二阶段(stage 2),第一阶段中生成的单氨基甲酸酯与未发生反应的 IPDI 生成二氨基甲酸酯,反应速

率常数分别为  $k_{\text{sub}(\text{prim})}$  和  $k_{\text{sub}(\text{sec})}$ , 根据 NCO 基团反应活性的差异, 第二阶段的反应速率  $k_2$  主要表现为  $k_{\text{sub}(\text{prim})}$ , 综合分析 IPDI 与 HTPB 的反应历程, 考虑各阶段发生的主反应, 两阶段反应速率的比值  $k_1/k_2$  主要应该是  $k_{\text{sec}}/k_{\text{sub}(\text{prim})}$ 。本课题组在前期研究中<sup>[21]</sup>, 通过 FTIR 法对 HTPB/IPDI 体系的固化反应进行了研究, 同样发现该体系无论是否加入催化剂, 均呈现出前期固化反应速率较快, 后期固化反应速率较慢的两阶段现象, 并且在不添加催化剂情况下,  $k_1/k_2$  的值在不同固化温度下为 1.7~1.9; 在添加 TECH 作为催化剂时,  $k_1/k_2$  的值为 1.8~2.8, 与本实验现象及相关文献报道相符。

## 4 结论

(1) HTPB/IPDI 黏结剂体系所使用的 6 种不同的催化剂, DBTDL、FeAA 和 TECH 对体系的催化效果显著, 催化效率约为空白体系的 22.50~16.75 倍; DABCO、TPB 和 nano-ZnO 的催化效果较弱, 催化效率约为空白体系的 2.55~1.70 倍。不同催化剂对 HTPB/IPDI 体系的催化活性次序为: DBTDL>FeAA>TECH>DABCO>TPB>nano-ZnO>空白。

(2) 在 HTPB/IPDI 体系中, 使用 DBTDL、FeAA、TECH、DABCO、TPB、nano-ZnO 催化剂时黏结剂体系的适用期分别为 0.3、0.7、1.9、6.7、16、18 h。DBTDL、FeAA、TECH 作为催化剂时, 体系的适用期小于 4 h, 不利于 PBX 浇注炸药的加工成型; DABCO、TPB 作为催化剂时, 体系的适用期较长, 且 TPB 催化剂具有固化反应后期反应速率常数  $k$  不减少的特性。纳米金属 nano-ZnO 的催化活性较弱, 适用期长, 但体系的黏度增长缓慢。

(3) HTPB/IPDI 体系的固化反应表现出前期快后期慢的两阶段现象, 主要原因可能是由于固化剂 IPDI 中两个 NCO 基团的反应活性具有明显差异, 从而使固化反应速率常数前期快后期慢。另一原因可能在于交联反应使得产物分子量增大从而导致活性降低, 使固化反应后期的反应速率下降。

### 参考文献:

- [1] 轩春雷, 唐桂芳, 李欣. 浇注 PBX 药浆适用期的研究[J]. 火炸药学报, 2005(4): 18-20.  
XUAN Chun-lei, TANG Gui-fang, LI Xin. Investigation on the pot life of casting PBX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005(4): 18-20.
- [2] Rao M R, Scariah K J, Varghese A, et al. Evaluation of criteria

for blending hydroxy terminated polybutadiene (HTPB) polymers based on viscosity build-up and mechanical properties of gumstock[J]. *European Polymer Journal*, 2000, 36(8): 1645-1651.

- [3] Varghese A, Scariah K J, Bera S C, et al. Processability characteristics of hydroxy terminated polybutadienes[J]. *European Polymer Journal*, 1996, 32(1): 79-83.
- [4] Lucio B, de la Fuente J L. Rheokinetic analysis on the formation of metallo-polyurethanes based on hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 50: 117-126.
- [5] Lee S, Choi J H, Hong I K, et al. Curing behavior of polyurethane as a binder for polymer-bonded explosives[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 980-985.
- [6] 郑申声, 关立峰, 董兰, 等. HTPB/N100 体系的聚合反应动力学和黏度变化[J]. 含能材料, 2011, 19(3): 291-294.  
ZHENG Shen-sheng, GUAN Li-feng, DONG Lan, et al. Reaction kinetics and viscosity variation of HTPB/N100 polymerization system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(3): 291-294.
- [7] 谢斌, 肖承, 罗观. HMX 基浇注 PBX 药浆表现黏度的实验研究[J]. 火炸药学报, 2015(2): 58-61.  
XIE Xiao, XIAO Cheng, LUO Guan. Experimental study on the apparent viscosity of HMX-based casting PBX slurry[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015(2): 58-61.
- [8] Bina C K, Kannan K G, Ninan K N. DSC study on the effect of isocyanates and catalysts on the HTPB cure reaction[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78(3): 753-760.
- [9] Sekkar V, Raunija T S K. Issues related with pot life extension for hydroxyl-terminated polybutadiene-based solid propellant binder system[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(2): 267-274.
- [10] Daniel M A. Polyurethane binder systems for polymer bonded explosives[R]. Defence Science and Technology Organisation Edinburgh (Australia) Weapons Systems DIV, 2006.
- [11] Vilar W D, Menezes S M C, Akcelrud L. Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. *Polymer Bulletin*, 1994, 33(5): 557-561.
- [12] Vilar W D, Menezes S M C, Seidl P R. Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene VI. Reactions with solvent during polymerization[J]. *Polymer Bulletin*, 1997, 38(3): 311-318.
- [13] Vilar W D, Moutinho M T M, Menezes S M C, Coutinho F M B. Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene V. Structure of polymers produced by thermal and photochemical hydrogen peroxide decomposition[J]. *Polymer Bulletin*, 1997, 38(3): 319-325.
- [14] 刘益军. 聚氨酯弹性体手册(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 34-35.  
LIU Yi-jun. Handbook of Polyurethane Elastomers (second edition)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 34-35.
- [15] Aranguren M I, Williams R J J. Kinetic and statistical aspects of the formation of polyurethanes from toluene diisocyanate[J]. *Polymer*, 1986, 27(3): 425-430.
- [16] 王新德, 张捷, 刘艳艳, 等. IPDI 与 HTPB 反应动力学傅里叶红外研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(6): 64-68.  
WANG Xin-de, ZHANG Jie, LIU Yan-yan, et al. Researches on IPDI and HTPB reaction kinetics by Fourier transform infrared spectrum[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(6): 64-68.

- [17] Hailu K, Guthausen G, Becker W, et al. In-situ characterization of the cure reaction of HTPB and IPDI by simultaneous NMR and IR measurements[J]. *Polymer Testing*, 2010, 29(4): 513–519.
- [18] Rochery M, Vroman I, Lam T M. Kinetic model for the reaction of IPDI and macrodiols: study on the relative reactivity of isocyanate groups [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2000, 37(3): 259–275.
- [19] Hatada K, Ute K, Oka K I, et al. Unambiguous  $^{13}\text{C}$ -NMR assignments for isocyanate carbons of isophorone diisocyanate and reactivity of isocyanate groups in Z-and E-stereoisomers[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1990, 28(11): 3019–3027.
- [20] Burel F, Feldman A, Bunel C. Hydrogenated hydroxy-functionalized polyisoprene (H-HTPI) and isocyanurate of isophorone diisocyanates (I-IPDI): reaction kinetics study using FTIR spectroscopy[J]. *Polymer*, 2005, 46(1): 15–25.
- [21] GUO J H, LIU Y C, CHAI T, et al. Kinetic and Thermodynamic studies on curing reaction of HTPB-IPDI binder system by FT-IR measurements[C] // Proceedings of the 2015 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, 2015: 539–544.

## Study on the Curing Process of HTPB/IPDI Binder System under Different Catalysts Conditions

MA Hui<sup>1</sup>, LIU Yu-cun<sup>1</sup>, CAI Tao<sup>1</sup>, GUO Jia-hu<sup>1,2</sup>, HU Tuo-ping<sup>1</sup>, LUO Jin<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>1</sup>

(1. Chemical Engineering and Environment College, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Science and Technology University of Sichuan Staff, Chengdu 610101, China)

**Abstract:** To understand the curing process of hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) /isophorone diisocyanate (IPDI) binder system under the conditions of different catalysts [ dibutyltin dilaurate (DBTDL), ferric acetylacetonate (FeAA), tin (ii) ethylhexanoate (TECH), diazabicyclooctane (DABCO), triphenylbismuth (TPB) and nano zinc oxide (nano-ZnO) ], the relationship of viscosity vs. time for HTPB/IPDI system under the action of different catalysts at 45 °C was studied by viscosity method, and the changes in curing reaction rate were discussed. Results show that the rheological reaction rate constant for HTPB/IPDI system without catalyst and under the action of different catalysts at 45 °C is determined as  $k_{\text{blank}}=0.002$ ,  $k_{\text{DBTDL}}=0.045$ ,  $k_{\text{FeAA}}=0.0439$ ,  $k_{\text{TECH}}=0.0335$ ,  $k_{\text{DABCO}}=0.0051$ ,  $k_{\text{TPB}}=0.0036$  and  $k_{\text{nano-ZnO}}=0.0034$ . The effect of different catalysts on the curing reaction rate of HTPB/IPDI binder system decreases in the order of DBTDL>FeAA>TECH>DABCO>TPB>nano-ZnO. In the HTPB/IPDI system, when DBTDL, FeAA, TECH, DABCO, TPB and nano-ZnO are used as catalyst, the pot-life of the binder system is 0.3, 0.7, 1.9, 6.7, 16, 18 h, respectively. Through the change situation analyses of the pot life and the reaction rate constant  $k$  for slurry during the curing process, considering that TPB is more suitable to be used as the curing catalyst of HTPB/IPDI system. The trend of the logarithm of viscosity increases with time reveals the phenomenon of two defined stages, fast early stage and slow later period, and deviation from the bottom right of graph line. The main reason for this phenomenon is due to the obvious reactive differences of NCO groups in IPDI. Since the steric effect of the methyl group and the cyclohexane ring, the reactivity of primary NCO group is significantly lower than the secondary NCO group.

**Key words:** hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) /isophorone diisocyanate (IPDI); catalyst; pot-life; curing reaction

**CLC number:** TJ55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.002