

文章编号: 1006-9941(2018)07-0572-06

FT-IR 法研究 PBT 粘合剂的固化反应动力学

李洋¹, 陶维斌², 李国平¹, 罗运军¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 辽宁庆阳化工(集团)有限公司, 辽宁 辽阳 111002)

摘要: 为明确 3,3-双(叠氮甲基)氧丁环-四氢呋喃共聚酯(PBT)粘合剂与常用固化剂的反应过程,利用傅里叶变换红外(FT-IR)光谱法研究了 PBT/多异氰酸酯(N100)、PBT/甲苯二异氰酸酯(TDI)和 PBT/TDI/N100 体系,50~80 °C、TPB 催化下的固化反应动力学。结果表明: PBT/N100 在整个固化过程中遵循二级反应动力学规律,表观活化能 $63.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 $A=1.63 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ 。含有 TDI 的体系的固化过程均分为两段,但分段机理不同。PBT/TDI 体系整个固化反应遵循二级反应动力学规律,但由于 TDI 上不同位置—NCO 活性的差异,以转化率 60%为界线分为两个阶段,转化率小于 60%为第一阶段,转化率大于 60%为第二阶段,相同温度下,第一阶段的反应速率明显高于第二阶段,两阶段的表观活化能分别为 $54.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $56.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子分别为 $4.38 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ 和 $1.24 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ 。PBT/TDI/N100 体系反应由于 TDI 和 N100 上—NCO 活性的差异也分为两个阶段,转化率小于 65%主要发生 TDI 扩链,表现为二级反应动力学,表观活化能为 $71.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 $A=4.58 \times 10^8 \text{ h}^{-1}$;转化率大于 65%主要发生 N100 交联,反应速率受扩散控制。TDI/N100 复配时,指前因子较单一 N100 体系和单一 TDI 前后两阶段分别扩大了 28, 10, 37 倍,表明固化剂复配后反应活性位点增加。

关键词: 3,3-双(叠氮甲基)氧丁环-四氢呋喃共聚酯(PBT)粘合剂; 固化动力学; 二级动力学; 表观活化能; 指前因子

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.07.004

1 引言

3,3-双(叠氮甲基)-氧丁环(BAMO)与四氢呋喃(THF)的共聚酯(PBT)粘合剂以其性能特点符合未来固体推进剂的高能、钝感、低特征信号、环境友好等发展趋势,受到含能材料研究者的广泛关注。

研究 PBT 粘合剂体系的固化反应动力学,有利于自主选择反应条件、控制反应进程,这对调控粘合剂体系的网络结构、预估药浆适用期,从而制备力学和工艺性能满足要求的推进剂具有重要意义。傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)是一种能够连续监测单体基团反应程度的分析测试方法,具有信噪比高、扫描速度快、可连续监测、精度高、操作简便等优点,广泛应用于反应动力学的研究^[1-4]。武卓等^[5]用 FT-IR 法研究键合剂与多异氰酸酯 N100 的

反应动力学,得到了反应速率常数和表观活化能。吴艳光等^[6]用 FT-IR 法研究异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与聚叠氮基缩水甘油醚(GAP)预聚物及该预聚物和硝化纤维素(NC)的固化反应,发现两个反应均表现为二级动力学反应。申飞飞等^[7]用 FT-IR 法研究 GAP 与 N100 的催化反应动力学,发现催化剂为三苯基铋(TPB)时,整个固化过程遵循一级动力学规律;以二月桂酸二丁基锡(DBTDL)为催化剂时,转化率<80%时固化反应遵循一级反应规律,之后转变为三维(球对称)扩散机理。

甲苯二异氰酸酯(TDI)是一种芳香族二异氰酸酯,以其—NCO 位置的不同,分为 2,4-和 2,6-两种;N100 是一种多异氰酸酯,平均官能度大于 3.5,此两种物质常用作固体推进剂中的固化剂,单独或配合使用。目前关于 PBT 粘合剂的固化反应未见报道。本研究以 TPB 为催化剂,采用 FT-IR 法研究了 PBT 分别与 N100、TDI 及 N100/TDI 在不同温度下的固化反应动力学,得到了不同反应体系的反应机理、表观活化能和指前因子,为调控 PBT 粘合剂体系的网络结构、确定固化工工艺条件、预估 PBT 推进剂药浆适用期提供参考。

收稿日期: 2017-09-02; 修回日期: 2018-01-03

基金项目: 国家自然科学基金委员会—中国工程物理研究院 NSAF 联合基金资助项目(U1630142)

作者简介: 李洋(1990-),女,硕士研究生,主要从事固体火箭推进剂研究。e-mail: youngli_bit@163.com

通信联系人: 罗运军(1964-),男,教授、博导,主要从事含能材料研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

3,3-双(叠氮甲基)氧丁环(BAMO)-四氢呋喃(THF)共聚醚(PBT): $\overline{M}_n = 5600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 羟值 20.04 KOH $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 黎明化工设计研究院有限责任公司, 使用前 80 °C 真空干燥 48 h; 多异氰酸酯(N100): $\overline{M}_n = 728$, 平均官能度 3.87, 黎明化工设计研究院有限责任公司; 三苯基铋(TPB): 北京化工厂, 配成质量分数为 0.5% 的邻苯二甲酸二乙酯(DOS)溶液; 甲苯二异氰酸酯(TDI-80/20): 纯度 >99.5%, 天津光复精细化工研究所。

仪器: Nicolet 8700 型红外光谱仪, 美国 Thermo electron corporation 公司, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 16 次, 扫描范围 4000~500 cm^{-1} 。

2.2 实验过程

按配比依次称量催化剂、固化剂和 PBT 于烧杯中, 室温下搅拌均匀, 不同体系的 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ 均为 1。在 PBT/N100/TDI 中, TDI 提供的—NCO 的摩尔分数为 44%。测试时, 先将空白 KBr 片放入固体(热裂解)原位池中, 预热至所需温度, 启动软件扫描背景。然后将反应物溶液涂于 KBr 片上并重新置于原位池中, 采集指定温度下不同时刻的红外谱图。实验结束后用软件 Omnic 对谱图峰高进行测量。

3 结果与讨论

3.1 PBT 与 N100 的固化反应动力学

PBT/N100 体系在 50~80 °C 时—NCO 的转化率 α (—NCO) 随时间 t 的变化如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 反应初始阶段, α (—NCO) 随 t 的增加而迅速增大, 随着反应的进行, α (—NCO) 增加的速率变缓。这主要是由于反应初期, 反应基团的浓度大而体系粘度小, 有利于基团之间发生有效碰撞, 当转化率达到一定程度时, 反应基团浓度降低, 且由于交联点的形成, 体系粘度增加, 反应基团的有效碰撞受到抑制, 反应速率变缓。此外, 温度越高, 反应时间相同时, α (—NCO) 越高, 这主要是因为温度越高, 活化分子越多, 反应基团发生有效碰撞的概率越高。

以 $\alpha/(1-\alpha)$ 对时间 t 作图, 并进行线性拟合, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 不同温度下的 $\alpha/(1-\alpha)$ - t 曲线与拟合直线的相关性良好, 表明该固化反应符合

二级动力学规律, 反应速率受基团浓度控制。这与 Baker^[8-9] 和 Farkas^[10] 的研究结果吻合。不同温度下的回归方程、直线斜率及相关系数 r 如表 1 所示。

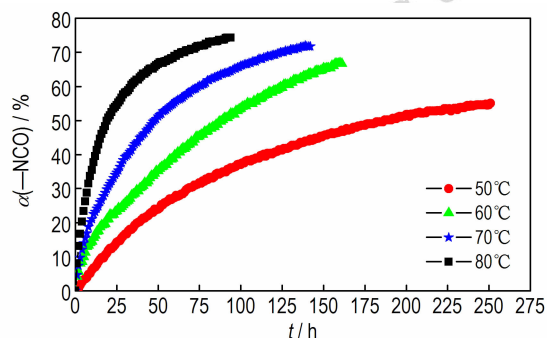


图 1 PBT/N100 体系中—NCO 在不同温度下的 α - t 曲线

Fig. 1 Curves of reaction degree (α) of —NCO vs. time for the PBT/N100 system at different temperatures

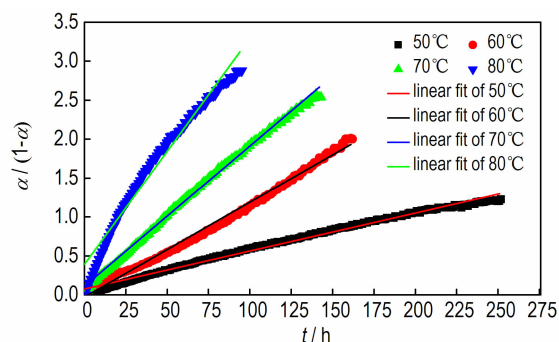


图 2 PBT/N100 体系在不同温度下的 $\alpha/(1-\alpha)$ - t 曲线

Fig. 2 Curves of $\alpha/(1-\alpha)$ vs. time for the PBT/N100 system at different temperatures

表 1 PBT/N100 体系在不同温度时的回归方程和相关系数

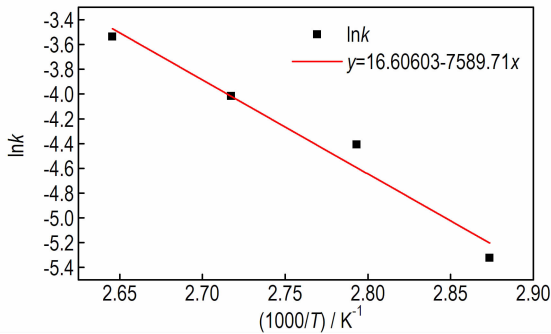
Table 1 Regression equations and correlative coefficients of the PBT/N100 system at different temperature

| $T/^\circ\text{C}$ | regression equation | r |
|--------------------|--------------------------------|---------|
| 50 | $\alpha/(1-\alpha) = 0.00487t$ | 0.99575 |
| 60 | $\alpha/(1-\alpha) = 0.01218t$ | 0.99633 |
| 70 | $\alpha/(1-\alpha) = 0.01801t$ | 0.99858 |
| 80 | $\alpha/(1-\alpha) = 0.02904t$ | 0.98604 |

Note: r is the correlation coefficient.

从表 1 可见, 随着温度的升高, 反应速率常数 k 逐渐增大。对 Arrhenius 公式两边取自然对数, 将不同温度下的 k 代入, 并对 $1/T$ 作图、拟合, 结果如图 3 所示。

图 3 线性拟合的结果为: $y = 16.60603 - 7589.71x$, 相关系数为 0.98422。由此可求得该固化反应的表现活化能为 63.10 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 1.63 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ 。

图3 PBT/N100体系的 $\ln k-1/T$ 曲线Fig. 3 Curves of $\ln k$ vs. $1/T$ for the PBT/N100 system

3.2 PBT/TDI 体系的固化反应动力学

PBT/TDI 体系在 $50 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 时—NCO 的转化率 α (—NCO) 随时间 t 的变化如图 4 所示。

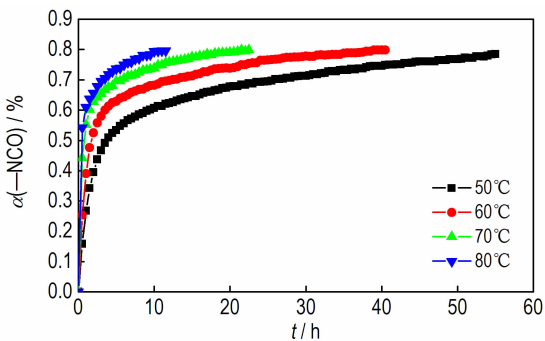
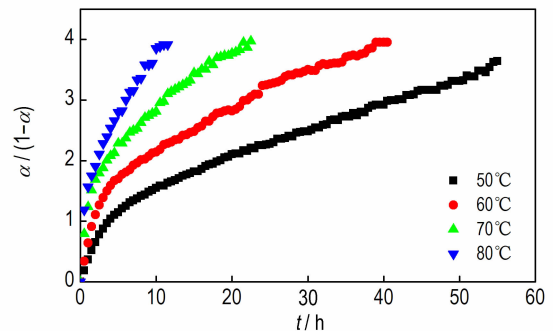
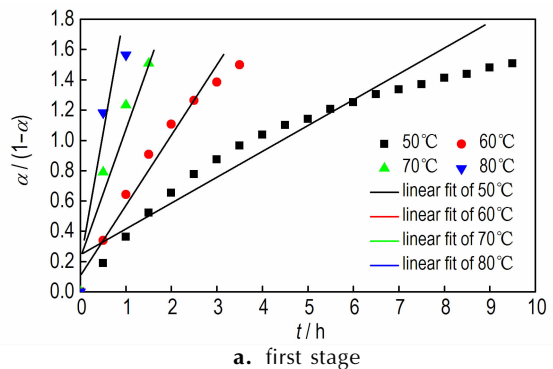
图4 PBT/TDI 体系中—NCO 在不同温度下的 $\alpha-t$ 曲线

Fig. 4 Curves of reaction degree of —NCO vs. time for the PBT/TDI system at different temperatures

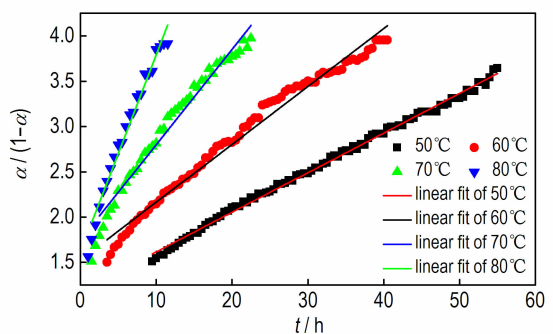
从图 4 可见, 不同温度下, PBT/TDI 体系的固化反应符合聚合物反应的一般规律: 反应初期, α (—NCO) 随时间的增加迅速增大; 随着反应的进行, α (—NCO) 增加的速率变缓; 温度越高, 相同时间内—NCO 的转化率也越高。以 $\alpha/(1-\alpha)$ 对时间 t 作图, 结果见图 5。由图 5 发现, 不同温度下的曲线明显分成两个阶段, 且温度越低越明显, 这主要是由于 TDI 中不同位置的—NCO 的活性和浓度不同造成的。

由于—NCO 取代基位置的不同, TDI 存在 2,4-和 2,6-两种形式的同分异构体, 前者的两个—NCO 基团分别处于— CH_3 的邻位和对位, 后者的均处于邻位。由于— CH_3 的空间位阻效应, 对位—NCO 的活性明显高于邻位。对于 2,6-结构的 TDI, 虽然两个—NCO 的位置对称, 但当其中的一个发生反应后, 空间位阻再度增大, 导致未反应的—NCO 基团活性降低, 反应更困

难。因此, TDI 中—NCO 基团活性依次为: 2,4-TDI 对位—NCO > 游离 2,6-TDI 上的—NCO > PBT-TDI 加成后剩余—NCO。本研究采用的 TDI 中 2,4-和 2,6-结构的分别占 80% 和 20%, 因此在所有一—NCO 中, 处于对位和邻位的分别占 40% 和 60%。由于反应速率受到反应基团的活性和浓度的共同影响, 数据处理发现, 以—NCO 转化率 60% 为界线将图 5 中不同温度下的曲线分两段进行线性拟合的线性相关性较好, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 温度越高, 拟合直线的斜率越大, 即反应速率常数越大。这是因为温度越高, 活化基团含量越高。

图5 PBT/TDI 体系在不同温度下的 $\alpha/(1-\alpha)-t$ 曲线Fig. 5 Curves of $\alpha/(1-\alpha)$ vs. time for the PBT/TDI system at different temperatures

a. first stage



b. second stage

图6 PBT/TDI 体系在不同温度下的 $\alpha/(1-\alpha)-t$ 分段拟合曲线Fig. 6 Fitting curves of $\alpha/(1-\alpha)$ vs. time for the PBT/TDI system at different temperature and stage

表 2 给出了 PBT/TDI 体系在不同温度下,第一、二两个反应阶段的回归方程、直线斜率 k 及相关系数 r 。从表 2 可以看出,相同温度下,第一阶段的 k 值明显高于第二阶段,这与实验结果是相吻合的。

表 2 PBT/TDI 体系两个反应阶段机理函数的回归方程和相关系数

Table 2 Regression equations and correlative coefficients of the PBT/N100 system at different temperature and stage

| stage | $T/^\circ\text{C}$ | regression equation | r |
|--------|--------------------|------------------------------|---------|
| first | 50 | $\alpha/(1-\alpha)=0.25863t$ | 0.98893 |
| | 60 | $\alpha/(1-\alpha)=0.46206t$ | 0.98500 |
| | 70 | $\alpha/(1-\alpha)=0.81621t$ | 0.95879 |
| | 80 | $\alpha/(1-\alpha)=1.12940t$ | 0.92586 |
| second | 50 | $\alpha/(1-\alpha)=0.04556t$ | 0.99642 |
| | 60 | $\alpha/(1-\alpha)=0.06387t$ | 0.99133 |
| | 70 | $\alpha/(1-\alpha)=0.10518t$ | 0.98900 |
| | 80 | $\alpha/(1-\alpha)=0.21763t$ | 0.99070 |

分别将两阶段不同温度下的 k 取自然对数,并对 $1/T$ 作图,结果见图 7。反应第一阶段拟合的结果为 $y=17.59493-6580.88x$,相关系数为 0.99492,此阶段固化反应的表观活化能为 $54.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 $A=4.38 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ 。反应第二阶段拟合的结果为 $y=16.33548-6796.04x$,相关系数为 0.98178。此阶段固化反应的表观活化能为 $56.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 $A=1.24 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ 。

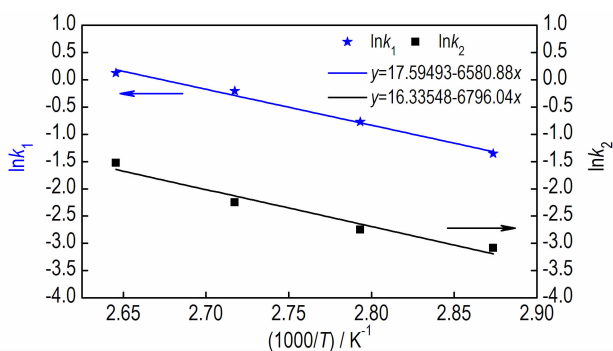


图 7 PBT/TDI 体系两阶段的 $\ln k-1/T$ 曲线
Fig. 7 Curves of $\ln k$ vs. $1/T$ for the two stages of PBT/TDI system

3.3 PBT/N100/TDI 体系的固化反应动力学

PBT/N100/TDI 体系在 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 时 $-\text{NCO}$ 的转化率 $\alpha(-\text{NCO})$ 随时间 t 的变化如图 8 所示。从图 8 可见,不同温度下,PBT/N100/TDI 体系的固化反应符合聚合物反应的一般规律: $-\text{NCO}$ 转化率先快后慢,即反应速率逐渐减小;温度越高,相同时间内的转

化率越高。

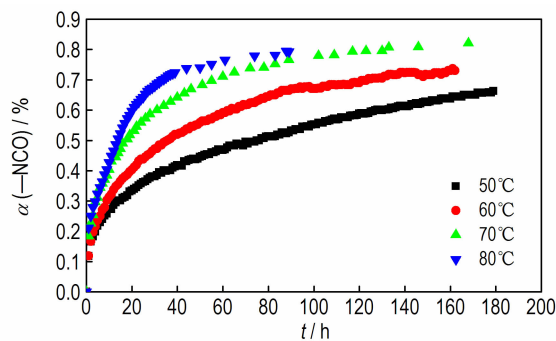


图 8 PBT/N100/TDI 体系中 $-\text{NCO}$ 在不同温度下的 $\alpha-t$ 曲线
Fig. 8 Curves of reaction degree of $-\text{NCO}$ vs. time for the PBT/N100/TDI system at different temperatures

以 $\alpha/(1-\alpha)$ 对时间 t 作图,并进行线性拟合,结果如图 9 所示。从图 9 可知,反应初始阶段, $\alpha/(1-\alpha)-t$ 曲线与拟合直线符合的很好,表明反应初期, PBT/N100/TDI 体系中 $-\text{NCO}$ 与 $-\text{OH}$ 的反应仍遵循二级反应动力学规律。当 $\alpha(-\text{NCO}) > 65\%$ 后, $\alpha/(1-\alpha)-t$ 曲线偏离拟合曲线向下,反应偏离二级动力学规律。温度低时,这种偏离并不明显,温度越高,偏离程度越大并且越早到来。比较表 1、表 2 中相同温度下的反应速率常数 k 可知,TDI、N100 中的 $-\text{NCO}$ 的活性顺序依次为: TDI 对位 $-\text{NCO} >$ TDI 邻位 $-\text{NCO} >$ N100 $-\text{NCO}$,因此在 PBT/N100/TDI 体系中, PBT 先主要与二官能度 TDI 发生扩链反应,再与 N100 发生交联反应。反应前期,反应基团浓度高、体系粘度低,反应速率受反应基团浓度控制;随着反应的进行,空间位阻增大、分子链长度增加, $-\text{OH}$ 的活动能力逐渐减弱,体系粘度增加,反应速率受基团扩散控制。

表 3 给出了 PBT/N100/TDI 体系不同温度下初始阶段的回归方程、直线斜率及相关系数 r 。

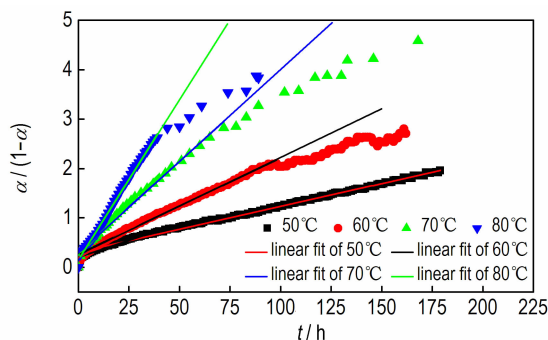


图 9 PBT/N100/TDI 体系在不同温度下的 $\alpha/(1-\alpha)-t$ 曲线
Fig. 9 Curves of $\alpha/(1-\alpha)$ vs. time for the PBT/N100/TDI system at different temperatures

表 3 PBT/N100/TDI 体系在不同温度时的回归方程和相关系数

Table 3 Regression equations and correlative coefficients of the PBT/N100/TDI system at different temperatures

| T/°C | regression equation | r |
|------|--------------------------------|---------|
| 50 | $\alpha/(1-\alpha) = 0.00926t$ | 0.99683 |
| 60 | $\alpha/(1-\alpha) = 0.01950t$ | 0.99678 |
| 70 | $\alpha/(1-\alpha) = 0.03695t$ | 0.99439 |
| 80 | $\alpha/(1-\alpha) = 0.06533t$ | 0.99880 |

将不同温度下的 k 取自然对数, 并对 $1/T$ 作图、拟合, 得到一条直线, 如图 10 所示。

图 10 线性拟合的结果为 $y = 19.9413 - 8559.67x$, 相关系数为 0.99936。由此可求得该固化反应的表观活化能为 $71.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 4.58 \times 10^8 \text{ h}^{-1}$ 。

将以上各体系反应动力学参数列于表 4。从表 4 可见, PBT 与 N100、TDI 的反应均符合二级动力学机理, 其中 TDI 的反应活性明显高于 N100。固化剂 N100 与 TDI 复配后, 固化反应后期偏离二级动力学机理; 固化反应前期由于体系中先主要发生 TDI 的扩

链反应, 随着固化反应的进行, N100 中的某些基团也会逐渐开始参与到反应中, 表现为表观活化能较单独使用时略有提高, 但表观活化能反映的是总包反应的势垒, 只能一定程度上反映出反应进行的难易程度, 而指前因子 A 反映的是活性中心的多少, 与反应物比例变化有关, 固化剂复配后 A 较单一 N100 体系和单一 TDI 前后两阶段分别扩大了 28、10 和 37 倍, 因而复配后活性位点显著增加, 碰撞频率提高, 有效碰撞几率增加。

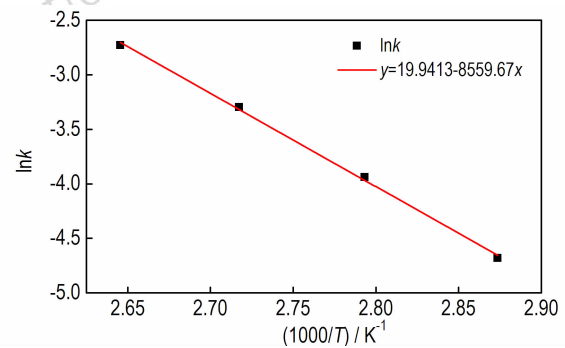


图 10 PBT/N100/TDI 体系的 $\ln k-1/T$ 曲线

Fig. 10 Curve of $\ln k$ vs. $1/T$ for the PBT/N100/TDI system

表 4 TPB 催化下 PBT 粘合剂体系固化反应动力学参数

Table 4 The kinetic parameters of curing reaction for PBT binder systems with TPB as catalyst

| system | reaction mechanisms | $\alpha(-\text{NCO}) / \%$ | $E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | A / h^{-1} |
|--------------|--------------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| PBT/N100 | second-order reaction kinetics | 0~100 | 63.10 | 1.63×10^7 |
| PBT/TDI | second-order reaction kinetics | <60 | 54.71 | 4.38×10^7 |
| | second-order reaction kinetics | >60 | 56.50 | 1.24×10^7 |
| PBT/N100/TDI | second-order reaction kinetics | <65 | 71.17 | 4.58×10^8 |
| | diffusion | >65 | - | - |

Note: $\alpha(-\text{NCO})$ is the conversion ratio of $-\text{NCO}$ group. E_a is the apparent activation energy. A is the pre-exponential factor.

4 结论

(1) 温度为 $50 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, PBT/N100 体系在整个反应过程中遵循二级反应动力学规律, 表观活化能 $E_a = 63.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 1.63 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ 。PBT/TDI 体系的固化反应遵循二级动力学规律, 但明显分为两个阶段。第一阶段—NCO 的转化率小于 60%, 表观活化能 $E_a = 54.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 4.38 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$; 第二阶段—NCO 的转化率大于 60%, 表观活化能 $E_a = 56.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 1.24 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ 。PBT/N100/TDI 体系—NCO 的转化率小于 65% 时遵循二级动力学规律, 表观活化能 $E_a = 71.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 4.58 \times 10^8 \text{ h}^{-1}$; —NCO 的转化率大于 65% 时, 反应速率受扩散控制。

(2) 将 TDI 与 N100 复配, PBT 先与 TDI 发生扩链反应, 后与 N100 发生交联反应。固化体系活性位点增加, 碰撞频率增加, 有效碰撞几率增大。此外, 复配体系对温度的敏感性增大, 高温有利于提高网络结构的完整性。

(3) 本研究确定了 PBT 与不同固化剂反应时的反应机理、表观活化能和指前因子, 明确了反应基团浓度、温度等因素对固化反应速率的影响, 这有利于自主选择反应条件, 控制反应程度, 从而为调控 PBT 粘合剂体系的交联网络结构、预测药浆适用期提供参考。

参考文献:

- [1] 文庆珍, 邹其超, 朱金华, 等. FT-IR 法研究聚氨酯的固化行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 108-112.
WEN Qing-zhen, ZOU Qi-chao, ZHU Jin-hua, et al. FT-IR

- study on the curing behavior of polyurethanes[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2003, 19(1): 108-112.
- [2] 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.
- [3] 李爽, 邓琪明, 贾方娜, 等. FT-IR 光谱法研究低毒固化剂 DDI 与 HTPB 的反应动力学[J]. *含能材料*, 2015, 25(7): 619-623.
LI Shuang, DENG Qi-ming, JIA Fang-na, et al. Reaction kinetics of low-toxic curing agent DDI and HTPB by FT-IR spectra[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 25(7): 619-623.
- [4] 李欣怡, 管习文, 张倩, 等. FT-IR 法研究聚氨酯-TDI 型聚氨酯固化反应动力学[J]. *聚氨酯工业*, 2016, 31(1): 18-21.
LI Xin-yi, GUAN Xi-wen, ZHANG Qian, et al. Study on the curing reaction kinetics of TDI-polyester polyurethane by FT-IR[J]. *Polyurethane Industry*, 2016, 31(1): 18-21.
- [5] 武卓, 李洪旭, 庞爱民, 等. FT-IR 法研究键合剂与 N-100 的反应动力学[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(5): 41-44.
WU Zhuo, LI Hong-xu, PANG Ai-min, et al. Study on the reaction kinetics of bonding agent and N-100 by FT-IR [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 41-44.
- [6] 吴艳光, 罗运军, 葛震, 等. FT-IR 法研究 IPDI 与 GAP 预聚及预聚物和 NC 的固化反应[J]. *火炸药学报*, 2013, 36(1): 43-46.
WU Yan-guang, LUO Yun-jun, GE Zhen, et al. FT-IR study on the curing reaction of isophorone diisocyanate with the glycidyl azide polymer and its prepolymer with nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(1): 43-46.
- [7] 申飞飞, Abbas Tanver, 罗运军. FT-IR 法研究 GAP 与 N100 的催化反应动力学[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(4): 14-18.
SHEN Fei-fei, Abbas Tanver, LUO Yun-jun. FT-IR study on the catalytic reaction kinetics of glycidyl azide polymer with N100 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(4): 14-18.
- [8] Baker J W, Gaunt J. The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part II. The base-catalyzed reaction of phenyl isocyanate with alcohols [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1949, (0): 9-18.
- [9] Baker J W, Bailey D N. The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part VII. The "spontaneous" reaction with amines[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1957, 8(1): 4652-4662.
- [10] Farkas A, Strohm P F. Mechanism of Amine-Catalyzed Reaction of Isocyanates with Hydroxyl Compounds[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1965, 4(1): 32-38.

FT-IR Studies on the Curing Reaction Kinetics of PBT Binder

LI Yang¹, TAO Wei-bin², LI Guo-ping¹, LUO Yun-jun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Liao Ning Qing Yang Chemical Industry Co. Ltd, Liaoyang 111002, China)

Abstract: To clarify the reaction process of 3,3-diazidomethyloxetane (BAMO)-tetrahydrofuran (THF) copolymer (PBT) binder with commonly used curing agents, the curing reaction kinetics at 50-80 °C of PBT/ polyisocyanate (N100), PBT/toluene diisocyanate (TDI) and PBT/TDI/N100 systems under catalyzing of TPB were studied by FT-IR spectroscopy. Results show that the PBT/N100 system follows the second order reaction kinetic law during the whole curing process, its apparent activation energy is 63.10 kJ · mol⁻¹, and the pre-exponential factor A is 1.63 × 10⁷ h⁻¹. The whole curing process of systems containing TDI is divided into two stages, but their mechanism is different. The PBT/TDI system follows the second order reaction kinetic law during the whole curing process, but is clearly divided into two stages at the conversion ratio of 60%, the conversion ratio of the first stage is less than 60% and the conversion ratio of the second stage is higher than 60%, due to differences in the activity of NCO on TDI. The reaction rate of the first stage is faster than that of the second stage at the same temperature. For the first stage, the apparent activation energy is 54.71 kJ · mol⁻¹, and the pre-exponential factor A is 4.38 × 10⁷ h⁻¹. For the second stage, the apparent activation energy is 56.50 kJ · mol⁻¹, and the pre-exponential factor A equals 1.24 × 10⁷ h⁻¹. For the PBT/TDI/N100 system, whose curing process is also divided into two stages at the conversion ratio of 65% due to the differences in the activity of —NCO on TDI and N100. During the first stage, the conversion ratio of less than 65% occurs the expansion chain of TDI, and the curing process follows the second order reaction kinetics, the apparent activation energy is 71.17 kJ · mol⁻¹, and the pre-exponential factor A is 4.58 × 10⁸ h⁻¹, the conversion ratio of —NCO of more than 65% mainly occurs crosslinking reaction of N100, the reaction rate is controlled by diffusion. When TDI and N100 are mixed, the pre-exponential is 28, 10, 37 times larger than single N100 and the two stages of single TDI, respectively, indicating that the active sites increase after the combination of curing agents.

Key words: 3,3-diazidomethyloxetane (BAMO)-tetrahydrofuran (THF) copolymer (PBT) binder; curing reaction kinetics; second order reaction; apparent activation energy; pre-exponential factor

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.07.004