

文章编号: 1006-9941(2015)06-0568-05

含铋催化剂对 HTPB 固化反应动力学的影响

欧亚鹏, 常双君, 张百磊

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 采用非等温差示扫描量热法(DSC)研究了三苯基铋(TPB)与三-(乙氧基苯基)铋(TEPB)对端羟基聚丁二烯-2,4-甲苯二异氰酸酯(HTPB-TDI)体系固化反应动力学的影响。测定不同催化剂体系的固化峰温,采用 Kissinger 法和 Crane 法分别计算其动力学参数,得出了相应的固化反应动力学方程。结果表明,加入催化剂后,HTPB-TDI 固化温度降低,固化温差缩短。未加催化剂时固化反应的活化能为 $51.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,加入 TPB 和 TEPB 后活化能分别为 $46.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $40.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,TPB 与 TEPB 均能降低固化反应的活化能,增大反应速率,从而降低反应温度,缩短固化时间。TEPB 能使固化体系在 $34 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的反应速率常数达到使用 TPB 作为催化剂时 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的值,因此 TEPB 催化活性更大,可以用作室温催化剂。

关键词: 端羟基聚丁二烯(HTPB); 催化剂; 固化反应动力学; 热分析

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.012

1 引言

端羟基聚丁二烯(HTPB)由于其生产方便、便于浇注成型,固化物具有优异的力学性能、耐低温性能等优点广泛应用于固体推进剂、浇注 PBX 炸药等领域^[1-3]。HTPB 固化反应情况直接影响其网络结构及力学性能等重要特性^[4],因此 Özkar^[5]、王德新^[6]、王晓峰^[7]等人对其固化反应机理及反应动力学进行了相关研究。HTPB 与固化剂的反应活性低导致装药存在固化温度高、固化时间长等缺点。采用合适的催化剂降低其固化温度,缩短固化时间是生产中切实有效的方法^[8],目前常用的催化剂有二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{AA})_3$)、三苯基铋(TPB)等。Volkova R E^[9]、鲁国林^[10]、LUO S G^[11]等针对各类催化剂的催化活性及其催化机理等做了大量研究。但这些催化剂仍存在固化温度过高的问题。实际生产中以 HTPB 为粘结剂的推进剂及浇注 PBX 炸药的固化温度约为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[12],生产过程安全性低、工艺成本高,装药冷却至室温后产生收缩应力,降低了装药力学性能。

为此,刘训恩等^[13]在 TPB 的基础上研制了三-(乙氧基苯基)铋(TEPB),以期降低固化反应的温度,达到室温固化的目的。国内已经对 TEPB 催化活性进行了初步的研究^[14],但大多侧重于应用研究,还未能从化学反应动力学的角度分析其催化活性。本研究采用非等温差示扫描量热法研究了 TPB 与 TEPB 催化 HTPB-TDI 体系固化反应的动力学,计算其活化能等动力学参数,确立其固化反应动力学方程。从动力学角度上研究了 TEPB 的催化活性并分析其作为室温催化剂的可能性。

2 实验部分

2.1 实验材料

端羟基聚丁二烯(HTPB),数均分子量为 2800,羟值为 $0.78 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,黎明化工研究设计院有限责任公司;2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI),化学纯,北京化学试剂公司;三苯基铋(TPB),化学纯,辽宁营口天元化工;三-(乙氧基苯基)铋(TEPB),纯度(HPLC) 99.54%,中国科学院上海有机化学研究所。

2.2 实验方法

将 HTPB 与 TDI 按照固化参数为 1 配制,在固化体系中按实际生产中催化剂的用量^[15]分别加入浓度为 0.3% 的 TPB、TEPB 两种催化剂。固化过程采用 Setaram DSC131 型差示扫描量热仪测量,实验条件为: N_2 氛围,流量为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,氧化铝制样品池,

收稿日期: 2014-09-25; 修回日期: 2014-11-10

基金项目: 山西省自然科学基金

作者简介: 欧亚鹏(1990-),男,硕士研究生,主要从事浇注 PBX 炸药的催化固化研究。e-mail: ouyapeng@126.com

通信联系人: 常双君(1968-),女,教授,主要从事低易损性炸药配方设计及成型工艺研究。e-mail: junchsh@163.com

温度范围为 20 ~ 300 °C, 升温速率分别为 5, 10, 15, 20 °C · min⁻¹。样品质量约为 20 mg。

3 结果与讨论

3.1 DSC 测试结果

图 1 为升温速率为 15 °C · min⁻¹ 时未加催化剂的 HTPB-TDI 固化体系及两种催化剂催化 HTPB-TDI 固化反应的 DSC 曲线。曲线 Uncatalyzed 表示未加催化剂的空白对照固化体系, 曲线 TPB 及 TEPB 分别表示加入两种催化剂的固化体系。由图 1 可以看出 HTPB 的固化反应为单一的放热反应, 加入催化剂降低了反应温度, 使 DSC 曲线中的放热峰向低温方向移动。

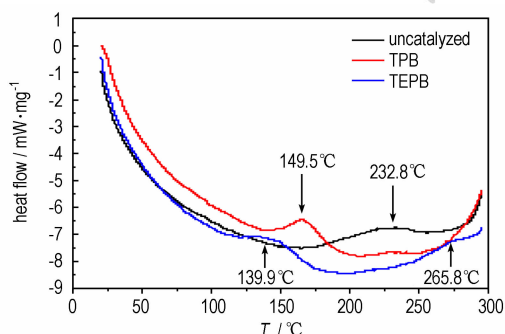


图 1 升温速率为 15 °C · min⁻¹ 时各固化体系的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of different curing system at 15 °C · min⁻¹

加入 TPB 的固化体系中, 除有一个明显的放热峰外, 后期还有一个很微弱的放热峰, 并且只有在升温速率为 15 °C · min⁻¹ 的时候才能观察到。而在其他升温速率时, DSC 曲线上未表现出后期的放热峰, 很可能是后期的反应放热被第一个放热峰覆盖了。TPB 反应机理^[11]表明, TPB 中的铋原子与羟基氢首先络合, 强化了羟基氧的亲核性, TPB 与羟基氢间的作用会使部分氢键缔合态的羟基转化为自由态, 而自由态羟基的氢更易与 TPB 中碱性的铋原子形成络合作用, 使羟基氧的亲核性增强, 更容易进攻异氰酸根中的碳原子, 形成过渡态; 或者直接活化体系中存在的羟基-异氰酸根缔合物, 碱性的铋原子与羟基氢络合强化了羟基氧的亲核性, 使反应更易进行, 最终生成产物氨基甲酸酯。TPB 在形成氨基甲酸酯后会从与羟基形成的络合物中脱出, 而后一个放热峰之所以不明显, 甚至被第一个放热峰覆盖说明 TPB 从络合物中脱出的反应放热很小, 并且反应几乎是与凝胶反应同时进行的, 因此无法单独计算其反应动力学, 所以在此只讨论其前期形成凝胶的化学反应动力学。

表 1 和表 2 是 HTPB-TDI 和 HTPB-TDI-TPB 固化体系 DSC 曲线对应的特征峰温。加入 TPB 的固化体系峰顶温度 T_p 较未加催化剂平均降低了 75 °C, 并且随着升温速率的增大, 峰顶温度差也逐渐增加; 未加催化剂的固化体系中固化起止温差 ($T_f - T_i$) 约为 50 °C, 而 TPB 的加入使 ($T_f - T_i$) 降低至约 20 °C, 催化剂降低了固化反应的温度差, 减少了反应时间。说明 TPB 可有效地降低 HTPB 的固化温度并缩短固化时间。

表 1 HTPB-TDI 固化反应的 DSC 曲线特征峰温

Table 1 DSC characteristic temperatures of HTPB-TDI curing reaction

$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$T_f - T_i / ^\circ\text{C}$
5	153.6	195.6	209.8	56.2
10	187.6	212.9	238.1	50.5
15	200.9	232.8	245.2	44.3
20	212.5	239.9	261.2	48.7

Note: β , heating rate; T_i , the initial curing temperature; T_p , the peak curing temperature; T_f , the end curing temperature.

表 2 TPB 催化 HTPB-TDI 固化反应的 DSC 曲线特征峰温

Table 2 DSC characteristic temperatures of TPB catalysed HTPB-TDI reaction

$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$T_f - T_i / ^\circ\text{C}$
5	116.1	124.2	135.4	19.3
10	128.7	137.8	146.7	18.0
15	138.2	149.5	157.9	19.7
20	152.7	161.6	174.9	22.2

与 TPB 不同的是, 加入 TEPB 的固化体系表现出两个明显的放热峰, 其原因为第一个放热峰的形成是由于 TEPB 首先与羟基络合, 并与异氰酸酯基形成过渡态, 即 HTPB 与 TDI 发生凝胶反应的过程; 第二个放热峰是由于 TEPB 与过渡态的羟基-异氰酸根缔合物不稳定, 催化剂从与羟基形成的络合物中脱出所造成的。TEPB 是在 TPB 的基础上引入了乙氧基, 由于乙氧基电子云密度大, 是给电子基, 因此与羟基络合后较 TPB 更大地增加了其电负性, 使其更容易与异氰酸酯基发生反应, 这就是 TEPB 催化活性高于 TPB 的原因。

TEPB 催化 HTPB-TDI 固化从 DSC 曲线上可以分为明显的前后两个阶段。TEPB 催化 HTPB-TDI 固化前期及后期反应的 DSC 曲线特征峰温见表 3。反应前期的固化体系峰顶温度较未加催化剂平均降低了 90 °C; TEPB 使固化反应前期的 ($T_f - T_i$) 约为 30 °C, 高于 TPB 催化体系的 20 °C。说明 TEPB 能较大地降低

固化反应的温度,但缩短反应时间方面较 TPB 差。而后期反应的温度高说明 TEPB 与羟基-异氰酸根形成的过渡态较稳定。不同催化剂的催化机理虽然存在显著差异,但过渡态越稳定表现为该体系的反应速率越大,催化剂的催化活性越高。而 TPB 后期反应的温度低,甚至被第一个放热峰覆盖说明其生成的过渡态不稳定,这也从反应机理的角度说明了 TEPB 的催化活性高于 TPB。

表 3 TEPB 催化 HTPB-TDI 固化前期及后期反应的 DSC 曲线特征峰温

Table 3 DSC characteristic temperatures of early and later stage of TEPB catalysed HTPB-TDI reaction

β / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	early stage reaction			later stage reaction		
	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$
5	91.1	109.5	121.3	234.2	243.2	259.8
10	109.1	125.7	138.9	240.7	254.1	265.3
15	121.9	139.9	153.6	243.6	265.8	270.9
20	131.2	148.7	162.4	247.2	274.6	288.2

3.2 催化剂催化 HTPB-TDI 体系的固化反应动力学

计算固化反应体系的动力学参数采用有 Kissinger^[16]法和 Crane^[17]法。

Kissinger 公式:

$$d[\ln(\beta/T_p^2)]/d(T_p^{-1}) = -E_a/R \quad (1)$$

Crane 公式:

$$d(\ln\beta)/d(T_p^{-1}) = -(E_a/nR + 2T_p) \quad (2)$$

$$E_a/nR \gg 2T_p, d(\ln\beta)/d(T_p^{-1}) = -E_a/nR$$

式中, E_a 是固化反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 是气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 是绝对温度, K ; n 为反应级数。

对 HTPB 固化反应机理的研究表明 HTPB-TDI 体系的固化反应遵循 n 级反应模型^[18-19], 其反应动力学模型方程如下:

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \quad (3)$$

式中, α 是固化度; t 是时间, s ; $d\alpha/dt$ 是固化速率, s^{-1} ; k 是反应速率常数, s^{-1} , 服从 Arrhenius 关系

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $-\ln\beta$ 分别对 $1000/T_p$ 作图, 通过线性拟合可得到一条直线。TEPB 催化体系的拟合曲线见图 2。结合 Kissinger 公式和 Crane 公式可求得其活化能 E_a , 指前因子 A 及反应级数 n 。表 4 为无催化剂的 HTPB-TDI 固化体系及 TPB、TEPB 催化 HTPB-TDI 固化体系的动力学参数, 其中无催化剂的 HTPB-TDI

固化体系活化能为 $51.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。陈清元等^[20]在研究 HTPB/TDI 反应动力学时, 采用分子量为 1840 的 HTPB, 研究得出反应活化能为 $34.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。陈春燕等^[7]对不同分子量 HTPB 与 TDI 固化反应动力学的研究表明分子量与羟值对 HTPB 与 TDI 反应的活化能存在较大的影响。由于研究所采用的 HTPB 不同, 导致了活化能存在一定差异。

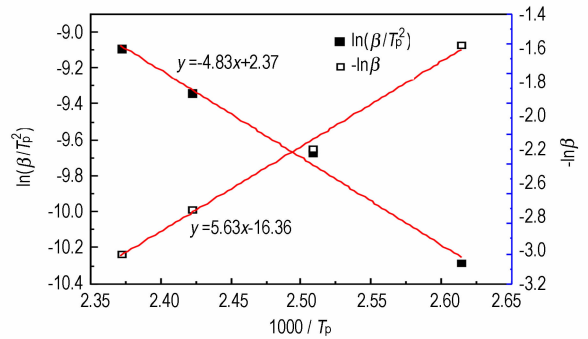


图 2 TEPB 催化体系前期反应的 $-\ln\beta$ 和 $\ln(\beta/T_p^2)$ 分别对 $1000/T_p$ 的拟合关系曲线

Fig. 2 Linear fitting of $-\ln\beta$ and $\ln(\beta/T_p^2)$ with $1000/T_p$ for early stage of TEPB catalyzed system

表 4 各固化体系的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of different curing systems

catalyst system	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	n
uncatalyzed	51.29	7.7×10^4	0.86
TPB	46.43	2.4×10^5	0.87
TEPB at early stage	40.14	5.2×10^4	0.85
TEPB at later stage	93.12	6.0×10^8	0.91

将上述参数代入方程(3)和(4)可得:

HTPB-TDI 体系的固化反应动力学方程为:

$$d\alpha/dt = 7.7 \times 10^4 \exp(-6169/T) (-\alpha)^{0.86}; \quad (5)$$

HTPB-TDI-TPB 体系的固化反应动力学方程为:

$$d\alpha/dt = 2.4 \times 10^5 \exp(-5584/T) (1-\alpha)^{0.87}; \quad (6)$$

HTPB-TDI-TEPB 体系的固化反应前期动力学方程为:

$$d\alpha/dt = 5.2 \times 10^4 \exp(-4828/T) (1-\alpha)^{0.85}; \quad (7)$$

HTPB-TDI-TEPB 体系的固化反应后期动力学方程为:

$$d\alpha/dt = 6.0 \times 10^8 \exp(-11199/T) (1-\alpha)^{0.91}. \quad (8)$$

TPB 催化体系的 A 大于未加催化剂的固化体系, 说明 TPB 不仅降低了固化反应的活化能, 且增大了分子的碰撞频率从而加快了反应速率, 这是 TPB 能有效降低反应温度, 缩短固化时间的内在原因。TEPB 进一步降低了反应的活化能, 但 A 小于 TPB 催化体系, 这也是其能较大程度地降低反应温度, 固化时间却较

TPB 催化体系长的原因。表 4 结果说明三个固化体系的反应级数基本一致,说明催化剂并不能改变其基本的基元反应,固化反应能较好地符合 n 级反应模型。

由以上动力学方程可知,固化反应速率常数 k 与反应温度 T 呈线性关系,反应速率常数决定了该温度下固化反应速率的快慢。表 5 是部分温度下各催化体系的反应速率常数。实际生产中以 TPB 为催化剂的 HTPB-TDI 粘结剂的固化温度为 50 ~ 60 °C。当固化温度为 60 °C 时,加入 TPB 作催化剂的固化体系反应速率常数为 $1.25 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$,高于未加催化剂时 121 °C 的 k 值,但聚氨酯固化温度一般都在 100 °C 以下,温

度过高会导致异氰酸酯基团与氨基甲酸酯或脲键反应,产生交联键,降低聚氨酯的性能;而且高温会严重影响推进剂与浇注 PBX 炸药生产过程中的安全性。这也是在固化过程中加入催化剂降低其固化温度的重要原因。而以 TEPB 作催化剂的固化体系在 44 °C 时反应速率常数为 $1.26 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$,即达到了加入 TPB 催化时 60 °C 的 k 值,这说明 TEPB 的加入可以降低反应温度。加入 TEPB 的固化体系在 34 °C 时的反应速率常数即可高于使用 TPB 作为催化剂时 50 °C 时的反应速率常数。此数据从反应动力学角度证明了 TEPB 作为室温(25 ~ 35 °C)固化催化剂的可行性。

表 5 不同温度下各催化体系中的反应速率常数

Table 5 Reaction constants of different catalyst system under different temperature

catalyst system	k/s^{-1}							
	34 °C	40 °C	44 °C	50 °C	60 °C	70 °C	100 °C	121 °C
without catalyst	1.44E-04	2.12E-04	2.72E-04	3.91E-04	6.93E-04	1.19E-03	5.06E-03	1.22E-02
TPB	3.03E-03	4.29E-03	5.37E-03	7.45E-03	1.25E-02	2.04E-02	7.56E-02	1.68E-01
TEPB _{at early stage}	7.69E-03	1.04E-02	1.26E-02	1.68E-02	2.63E-02	4.01E-02	1.24E-01	2.48E-01
TEPB _{at later stage}	8.62E-08	1.73E-07	2.73E-07	5.25E-07	1.48E-06	3.96E-06	5.48E-05	2.72E-04

4 结 论

(1) 无催化剂的 HTPB-TDI 固化体系的 $E_a = 51.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, HTPB-TDI-TPB 固化体系的 $E_a = 46.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, HTPB-TDI-TPB 固化体系反应前期的 $E_a = 40.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,催化剂的加入降低了反应的活化能,降低了反应温度。

(2) HTPB-TDI-TPB 体系的固化反应动力学方程为: $d\alpha/dt = 2.4 \times 10^5 \exp(-5584/T)(1-\alpha)^{0.87}$, HTPB-TDI-TEPB 体系的固化反应前期动力学方程为: $d\alpha/dt = 5.2 \times 10^4 \exp(-4828/T)(1-\alpha)^{0.85}$,TEPB 催化 HTPB 固化反应速率大于 TPB 催化反应速率,TEPB 催化活性较高。

(3) 加入 TEPB 的固化体系在 34 °C 时反应速率常数即高于加入 TPB 的固化体系在 50 °C 时的反应速率常数。TEPB 可在室温条件下催化 HTPB-TDI 固化。

参考文献:

- [1] WANG Jing-yu, AN Chong-wei, LI Gang, et al. Preparation and performances of castable HTPB/CL-20 booster explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36: 34-41.
- [2] Kumar S Adapaka, Rao B Vepakomma, Sinha K Rabindra, et al. Evaluation of plastic bonded explosive (PBX) formulations based on RDX, aluminum, and HTPB for underwater applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35: 359-364.

- [3] Nanda KumarJogesh and Ramakrishna A P. Development of AP/HTPB based fuel-rich propellant for solid propellant ramjet [C] // AIAA paper 2013: 4149-4171.
- [4] Ahmad Nadeem, M B Khan, Ma XY, UI-Haq Noaman and Ihtasham-ur-Rehman. Dynamic mechanical characterization of the crosslinked and chainextended HTPB based polyurethanes [J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2012, 20: 683-691.
- [5] DKincal, S Özkar. Kinetic study of the reaction between hydroxyl-terminated polybutadiene and isophorone diisocyanate in bulk by quantitative FTIR spectroscopy [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66 (10): 1979-1983.
- [6] 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 fouier transform infrared spectrum [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 9(6): 64-68.
- [7] 陈春燕, 王晓峰, 高立龙, 等. 不同分子量 HTPB 与 TDI 的固化反应动力学 [J]. *含能材料*, 2013, 21(6): 771-776. CHEN Chun-yan, WANG Xiao-feng, GAO Li-long, et al. Effect of HTPB with different molecular weights on curing kinetics of HTPB/TDI system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 771-776.
- [8] Korah C Bina, Kannan G K, Ninan. N K 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] Volkova R E, Tereshatov V V, and Karmanov I V. Influence of the concentration of iron(III) tris(acetylacetonate) used as urethane formation catalyst on the structure and properties of cold-cure polyurethanes [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, 84(8): 1414-1417.

- [10] 鲁国林, 夏强, 杜娟. 三苯基铋对高燃速丁羟推进剂的催化固化作用研究[J]. 含能材料, 1999, 7(2): 60-61.
LU Guo-lin, XIA Qiang, DU Juan. Catalysis effect of TPB on the cure of HTPB-based high burning rate propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(2): 60-61.
- [11] LUO S G, TAN H M, ZHANG J G, et al. Catalytic mechanisms of triphenyl bismuth, dibutyltin dilaurate, and their combination in polyurethane-forming reaction [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(6): 1217-1225.
- [12] Thibieroz B, Lecume S, Bigot Y. Development and characterization of PBX cast at ambient temperature. In: *Sensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium [C]* // 2001: 531-542.
- [13] 刘训恩, 缪琳, 陈力, 等. 三-(乙氧基苯基)铋的合成及应用[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15(6): 7-9.
LIU Xun-en, MIAO Lin, CHEN Li, et al. Synthesis and application of tris-(ethoxyphenyl) bismuthine [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 7-9.
- [14] 刘训恩, 唐松青. 室温固化催化剂的研制和在固体推进剂中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(2): 4-6.
LIU Xun-en, TANG Song-qing. Development of ambient temperature curing catalysts and their applications in solid propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2004, 2(2): 4-6.
- [15] 鲁国林, 夏强, 杜娟. 丁羟推进剂粘合剂体系固化催化研究[J]. 推进技术, 1998, 19(6): 97-100.
LU Guo-lin, XIA Qiang, DU Juan. Study on curing catalysis of HTPB propellant binder system [J]. *Journal of Propulsion technology*, 1998, 19(6): 97-100.
- [16] Jaroslav Sestak. Is the original Kissinger equation obsolete today: not obsolete the entire non-isothermal kinetics [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(1): 3-7.
- [17] Crane W L, Dynes J P, DKaelble H. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. *Polymer Letter Edition*, 1973, 11: 533.
- [18] Singh M, Kanungo K B, Bansal K T. Kinetic studies on curing of hydroxy-terminated polybutadiene prepolymer-based polyurethane networks [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(4): 842-846.
- [19] Han J L, Yu C H, Lin Y H, et al. Kinetic study of the urethane and urea reactions of isophorone diisocyanate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(6): 3891-3902.
- [20] 陈清元, 陈中华, 程时远, 等. HTPB/TDI 的反应动力学研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3): 45-49.
CHEN Qing-yuan, CHEN Zhong-hua, CHENG Shi-yuan, et al. Study on reaction kinetics of HTPB/TDI by FT-IR [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1996, 12(3): 45-49.

Effect of Bismuth-containing Catalysts on HTPB Curing Kinetics

OU Ya-peng, CHANG Shuang-jun, ZHANG Bai-lei

(School of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Effect of triphenyl bismuth (TPB) and tri (ethoxyphenyl) bismuthine (TEPB) on kinetics of hydroxyl terminated polybutadiene-toluene diisocyanate (HTPB-TDI) curing reaction were studied by non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC). Characteristic temperature of curing systems were measured for calculating kinetic parameters by Kissinger and Crane method and the curing reaction kinetic equations was established. Results show that catalysts decrease the curing temperature and shorten the curing temperature gradient. Activation energy (E_a) of uncatalyzed HTPB-TDI curing system is $51.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the E_a of HTPB-TDI are decreased to $46.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $40.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ by using TPB and TEPB. Both catalysts lower reaction temperature and curing time through decreasing activation energy of curing reaction and accelerating reaction rate. The reaction rate constant value of HTPB-TDI catalyzed by TEPB at 34°C is similar to that of HTPB-TDI catalyzed by TPB at 50°C , indicating that the catalytic activity of TEPB is higher than that of TPB and it's available for ambient catalyst.

Key words: hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB); catalyst; curing kinetics; thermal analysis

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.012