

文章编号: 1006-9941(2016)11-1097-05

HTPB/TDI 粘结体系的固化反应动力学

吴兴宇¹, 崔庆忠¹, 徐 军²

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 北京奥信化工科技发展有限公司, 北京 100040)

摘要: 为了解决工程应用中遇到的固化终点问题, 采用等温与非等温差示扫描量热法(DSC法), 通过模拟 n 级反应动力学模型, 并根据 Kissinger 法、Crane 法研究了高聚物粘结炸药(PBX)用端羟基聚丁二烯(HTPB)型粘结体系的固化反应动力学。结果表明, HTPB/TDI 粘结体系固化反应的表现活化能为 $54.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应级数为 0.87, 指前因子为 192.80 s^{-1} , 固化反应热 H_0 为 $482.87 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该体系的固化反应过程中存在自催化现象。加入二月桂酸二丁基锡(T12)催化剂后, 粘结体系的固化反应速率增大、反应温度降低。拟合出了固化温度与固化时间之间的函数关系, 当固化温度取 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 求得固化时间约为 3.91 天, 与实际工程应用中的 4~6 天相符。

关键词: 高聚物粘结炸药(PBX); 端羟基聚丁二烯(HTPB); 粘结体系; 固化反应动力学; 差示扫描量热法; 催化反应

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.012

1 引言

粘结体系是高聚物粘结炸药(PBX)中不可缺少的组分, 多为有机高聚物, 可改善混合炸药的物理力学性能并使炸药更加钝感^[1]。端羟基聚丁二烯(HTPB)作为一种液体预聚物, 具有优良的流动性、相对于其它粘结剂更易储存等物理化学性质, 所以被广泛地应用于 PBX 炸药中^[2]。研究粘结体系固化反应动力学行为有助于认识固化反应速率、固化时间、固化温度及固化终点的规律和特点, 进一步促进 PBX 炸药的发展。常用的研究方法有: 差示扫描量热(DSC)法、红外光谱法、核磁共振法、化学分析法、粘度法及动态扭振法等^[3]。

王晓峰等^[4]研究了固化参数对 HTPB 固化反应和力学性能的影响; 常双君等^[5]研究了含铋催化剂对 HTPB 固化反应动力学的影响; 刘晶如等^[6]用非等温 DSC 研究了 Al/HTPB/TDI 体系的固化反应动力学; C. Korah Bina^[7]、Beatriz Lucio^[8]等分别从不同角度对 HTPB 型粘结体系的固化反应进行了研究。近年

来, 国内外的研究主要集中在对粘结体系配方的优化、固化参数的筛选、固化过程中动力学参数的计算以及改善粘结体系的力学、抗老化性能等方面, 但是在工程应用中对 PBX 炸药固化终点的确定均是依靠经验, 缺乏理论计算的科学依据, 无法精确地判定固化终点与固化温度的关系。

为此, 本研究同时采用等温与非等温 DSC 法^[9]分析 HTPB 型粘结体系固化反应动力学及催化剂对固化过程的影响, 拟合出固化时间与固化温度之间的函数关系, 为工程应用中遇到的固化终点问题提供了一种解决途径。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

端羟基聚丁二烯(HTPB), 羟值 $0.757 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 数均相对分子质量 $3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 黎明化工研究院设计院; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 化学纯, 上海维勒化工科技有限公司; 二月桂酸二丁基锡(T12), 阿拉丁试剂(上海)有限公司, 化学纯, 配成质量含量为 1% 的己二酸二辛酯的溶液后待用; Mettler-Toledo AG 2005 型差示扫描量热仪; AB104-N 型电子分析天平, 分度值为 0.1 mg 。

2.2 实验方法

前期^[10]的研究工作表明, 当固化参数 $R = 1.15$ 时, 粘结体系的性能最优, 故试验采用 $R = 1.15$ 时

收稿日期: 2016-04-20; 修回日期: 2016-06-12

基金项目: 国防重点预研基金(015001021-1)

作者简介: 吴兴宇(1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事炸药用粘结体系固化动力学及力学性能研究。e-mail: 2120140259@bit.edu.cn

通信联系人: 崔庆忠(1968-), 男, 副研究员, 主要从事炸药应用化学与工艺学研究。e-mail: cqz_bit@163.com

HTPB与TDI的粘结体系(其中 HTPB 取 40 g,则计算可得 TDI 取 3.0 g),充分搅拌使其混合均匀后,对试样进行等温与非等温 DSC 测试。具体操作为:(1)测试之前,先用纯钢对差示扫描量热仪进行校准,所有测试均在氮气中进行,氮气流量为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;(2)将粘结体系滴入 $40 \mu\text{L}$ 的铝坩埚中,样品用量均为 $(10 \pm 0.1) \text{ mg}$,每测试一组试样需重新配制粘结体系;(3)进行非等温 DSC 测试,温度升温速率分别设置为 5, 10, 15, 20, 25 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围为 30 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$;(4)进行等温 DSC 测试,温度分别设置为 170, 190, 210, 230 $^{\circ}\text{C}$,测试时间为 30 $\text{min}^{[11]}$ 。

取 $R=1.15$ 时 HTPB 与 TDI 的粘结体系,充分混合后,滴加 0.6% 的己二酸二辛酯溶液,再充分搅拌均匀,对试样进行等温与非等温 DSC 扫描,具体操作同上。

3 结果与讨论

3.1 HTPB/TDI 粘结体系固化动力学分析

3.1.1 非等温 DSC 法

HTPB/TDI 粘结体系在不同动态升温速率下的 DSC 曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出,随着动态升温速率的增加,固化峰呈变宽趋势且向高温方向逐渐偏移。这主要是由于粘结体系在升温过程中从无定形态向弹性体转变,当升温速率很快时,粘结体系中的分子链来不及进行规则排列,所以导致固化峰向高温方向偏移且固化的温度范围变宽^[12]。

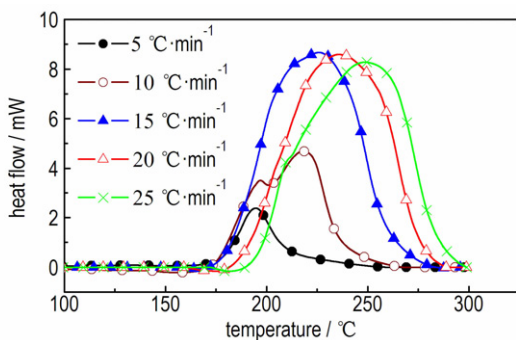


图 1 不同升温速率下 HTPB/TDI 体系的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves at different heating rates of HTPB/TDI system

由于粘结体系在动态温度下更加容易达到完全固化的效果,所以可根据动态固化反应热求出固化反应的总反应热 H_0 ,通常取不同升温速率对应的固化反应热的平均值作为固化反应的总反应热^[13]。不同动态升温速率下 HTPB/TDI 体系固化反应的特征参数见表 1。

表 1 不同升温速率下 HTPB/TDI 体系固化反应的特征参数
Table 1 Characteristic parameters of the curing reaction of HTPB/TDI system at different heating rates

heating rate / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	curing peak temperature / $^{\circ}\text{C}$	curing reaction heat / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	average value of curing reaction heat / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
5	194.23	466.89	
10	217.13	469.97	
15	224.86	476.48	482.87
20	236.08	498.08	
25	249.53	502.92	

求解非等温固化动力学参数,通常采用 Kissinger 动力学方法并且假设动力学方程为^[14]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_k/RT} \times (1-\alpha)^n \quad (1)$$

Kissinger 方程为:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_k} - \frac{E_k}{R T_{pi}}\right), i=1, 2, \dots \quad (2)$$

Crane 方程为^[15]:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_k}{nR} \quad (3)$$

式中, α 为固化反应程度,%; β 为动态升温速率, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; T_p 为 DSC 曲线峰值温度, $^{\circ}\text{C}$; A 为指前因子, s^{-1} ; E_k 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.3145 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; n 为反应级数。

根据 Kissinger 方程和 Crane 方程,分别对 $\ln(\beta/T_p^2) - 1000/T_p$ 和 $\ln\beta - 1000/T_p$ 作图^[16],拟合关系曲线如图 2 所示。图中拟合出的两条直线斜率分别表

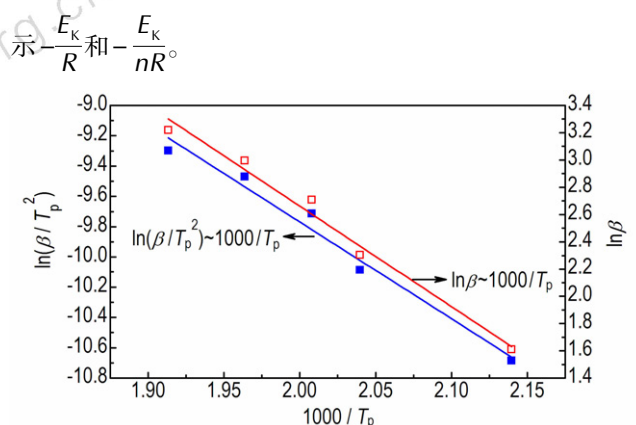


图 2 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $\ln\beta$ 分别对 $1000/T_p$ 的拟合关系曲线
Fig. 2 The fitted relation curves of $\ln(\beta/T_p^2) - 1000/T_p$ and $\ln\beta - 1000/T_p$

由 Kissinger 动力学方法得到粘结体系固化过程

中的表观活化能 E_k 为 $54.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 A 为 192.80 s^{-1} , 线性相关系数 r 为 0.9872 。根据 Arrhenius 方程可以求出与绝对温度 T 相关的反应速率常数 k , 即:

$$k = 192.80e^{-6568.44/T} \quad (4)$$

将由 Kissinger 动力学方法得到的表观活化能带入 Crane 方法进行计算, 可以得到反应级数 n 为 0.87 , 线性相关系数 r 为 0.9830 。由于反应级数 n 为非整数, 说明该粘结体系的固化反应是一个复杂反应, 粘结体系固化反应动力学方程可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 192.80e^{-6568.44/T} (1-\alpha)^{0.87} \quad (5)$$

将 DSC 曲线中的纵坐标对时间求积分, 可以得到反应体系在不同升温速率下的固化度与样品温度的关系, 如图 3 所示。当固化度不再随温度的增加而变化时, 说明体系在该升温速率和固化温度下已经完全固化。从图 3 中可以看出, 在不同的动态升温速率下, 同一温度对应的固化反应的速率不同, 固化度也不同; 升温速率越小, 完全固化时所对应的温度越低, 这是由于在固化反应时粘结体系中的分子链有充足的时间进行规则排列导致的。

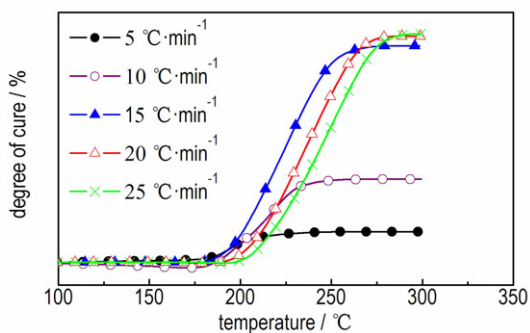


图 3 不同升温速率下体系的固化度与样品温度的关系
Fig. 3 Relationship of the curing degree and sample temperature of the system at different heating rates

3.1.2 等温 DSC 法

粘结体系在等温条件下的 DSC 曲线如图 4 所示。从图 4 可见, 当温度升高时, 反应速率依次加快, 随着固化时间的推移, 固化反应速率又逐渐降低, 这是由于固化反应过程中反应物逐渐消耗, 相对浓度降低导致的^[17]。综合分析图 1、图 3 和图 4 可知, 固化反应速率在一定的时间后才逐渐达到最大值, 说明该体系的固化反应具有一定的诱导期, 又因为在等温 DSC 曲线上也有峰值, 故可以推断出该体系的固化反应中存在

自催化反应现象^[18]。

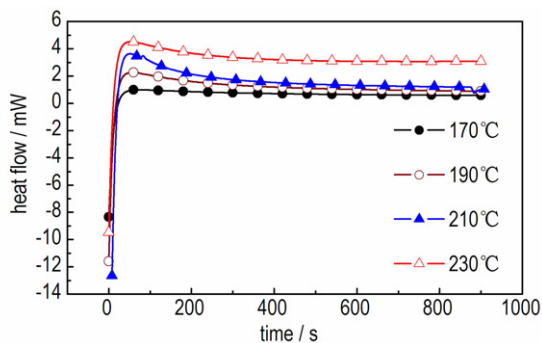


图 4 等温条件下 HTPB/TDI 体系的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of the HTPB/TDI system under isothermal conditions

根据体系在不同恒定温度下的热流随时间的变化, 选定热流开始基本保持不变的时刻作为固化终点, 然后进行指数拟合, 得到粘结体系完全固化所需时间随温度的变化曲线^[19], 如图 5 所示, 并得到相应的函数关系, 表达式如下:

$$y = 4.50 \times 10^5 e^{-0.06x} + 2.05; \quad r = 0.9945 \quad (6)$$

由(6)式可得, 当固化温度 $x = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 完全固化所需时间约为 8.54 天。

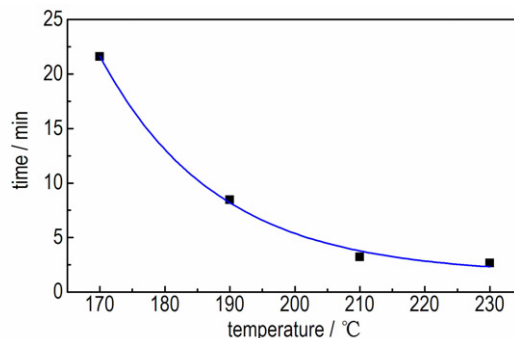


图 5 HTPB/TDI 体系固化时间随固化温度的变化曲线
Fig. 5 Curves of change in curing time with curing temperature for HTPB/TDI system

3.2 催化剂对粘结体系固化动力学的影响

催化剂能够改变粘结体系固化反应的活化能, 其对活化能的影响取决于催化机理, 所以催化剂加入反应体系后, 由于催化机理的不同, 即使化学反应速率明显变大, 但表观活化能却可能降低或者基本不变, 甚至会增加^[20]。在非等温条件下, HTPB/TDI/T12 粘结体系的 DSC 曲线如图 6 所示。

从图 6 可见, HTPB/TDI/T12 粘结体系 DSC 曲线的峰值温度相对于 HTPB/TDI 粘结体系的峰值温度均

向低温方向偏移,说明 T12 催化剂的加入,使得固化反应速率增加、反应温度降低。不同升温速率下 HTPB/TDI/T12 体系固化反应的特征参数见表 2。

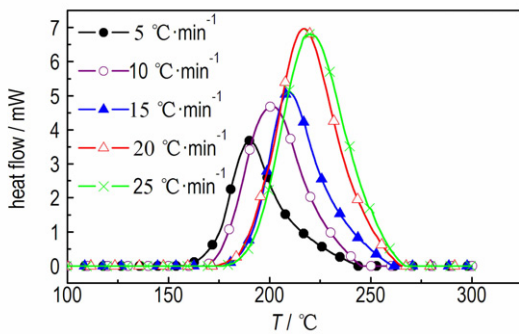


图 6 不同升温速率下 HTPB/TDI/T12 体系的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves at different heating rates of HTPB/TDI/T12 system

表 2 不同升温速率下 HTPB/TDI/T12 体系固化反应的特征参数

Table 2 Characteristic parameters of the curing reaction of HTPB/TDI/T12 system at different heating rates

heating rate / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	curing peak temperature / $^{\circ}\text{C}$	curing reaction heat / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	average value of curing reaction heat/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
5	189.97	247.67	
10	201.14	249.93	
15	209.40	251.79	253.22
20	216.86	255.35	
25	220.58	261.34	

HTPB/TDI/T12 体系的等温 DSC 曲线如图 7 所示,与图 4 对比可知,峰值温度均相应地向低温方向移动,同样说明催化剂的加入可使体系固化速度加快。

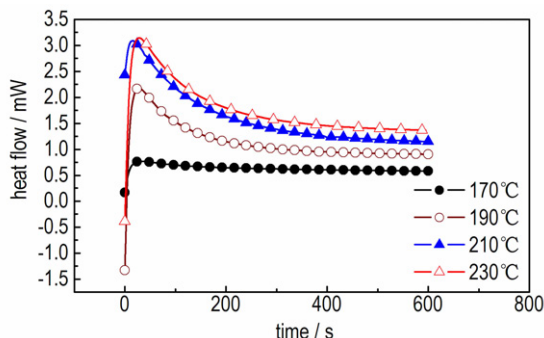


图 7 等温条件下 HTPB/TDI/T12 体系的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of the HTPB/TDI/T12 system under isothermal conditions

根据体系在不同恒定温度下的热流随时间的变

化,拟合出 HTPB/TDI/T12 粘结体系完全固化所需时间随温度的变化曲线,如图 8 所示,并得到相应的函数关系,表达式如下:

$$y = 2.06 \times 10^5 e^{-0.06x} + 0.57 \quad r = 0.9964 \quad (7)$$

由(7)式可得,当固化温度 $x = 60^{\circ}\text{C}$ 时,完全固化所需时间约为 3.91 天,与目前该类体系普遍采用的固化时间(4~6 天)基本相符。

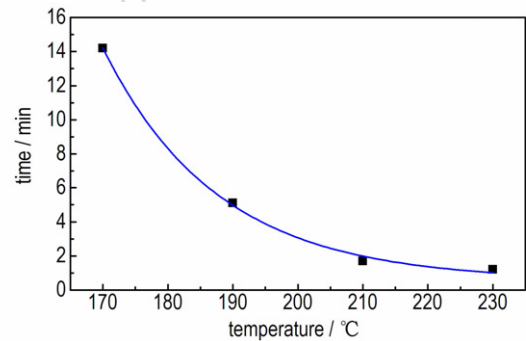


图 8 HTPB/TDI/T12 体系固化时间随固化温度的变化曲线

Fig. 8 Curve of change in curing time with curing temperature for HTPB/TDI/T12 system

4 结论

(1) 通过非等温、等温动力学过程分析,HTPB/TDI 粘结体系反应表观活化能 E_a 为 $54.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 A 为 192.80 s^{-1} , 反应级数 n 为 0.87, 反应速率常数 $k = 192.80 e^{-6568.44/T}$, 该体系固化反应动力学方程为 $\frac{d\alpha}{dt} = 192.80 e^{-6568.44/T} (1-\alpha)^{0.87}$; 体系的固化反应中存在自催化反应现象; 体系固化时间和温度之间的关系为 $y = 4.50 \times 10^5 e^{-0.06x} + 2.05$ 。

(2) 加入 T12 催化剂,HTPB/TDI/T12 粘结体系非等温 DSC 曲线的峰值温度相对于 HTPB/TDI 体系的峰值温度均向低温方向偏移,固化反应速率增加、反应温度降低; 体系固化时间和温度之间的关系为 $y = 2.06 \times 10^5 e^{-0.06x} + 0.57$ 。当固化温度取 60°C 时,完全固化所需时间约为 3.91 天,与工程应用中的固化时间 4~6 天基本相符,从而为工程应用中遇到的固化终点问题提供了一种解决途径。

参考文献:

- [1] 崔庆忠, 刘德润, 徐军培. 高能炸药与装药设计[M]. 北京: 国防工业出版社, 2016: 103-106.
- [2] Beatriz Lucio, José Luis de la Fuente. Rheokinetic analysis on the formation of metallo-polyurethanes based on hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 50: 117-126.
- [3] 李常雄, 戴亚堂, 胡小平, 等. 非等温 DSC 法研究 TiB_2 /环氧树

- 脂 E-44 体系固化动力学[J]. 热固性树脂, 2011, 26(3): 6-10.
- LI Chang-xiong, DAI Ya-tang, HU Xiao-ping, et al. Curing kinetics of TiB₂/epoxy resin E-44 system studied by non-isothermal DSC[J]. *Thermosetting Resin*, 2011, 26(3): 6-10.
- [4] 陈春燕, 王晓峰, 高立龙, 等. 固化参数对 HTPB 固化和力学性能的影响[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(10): 1381-1385.
- CHEN Chun-yan, WANG Xiao-feng, GAO Li-long, et al. Effects of NCO/OH molar ratio on the cure reaction and mechanical property of HTPB [J]. *Chemical Research and Application*, 2013, 25(10): 1381-1385.
- [5] 欧亚鹏, 常双君, 张百磊. 含铋催化剂对 HTPB 固化反应动力学的影响[J]. 含能材料, 2015, 23(6): 568-572.
- OUYa-peng, CHANG Shuang-jun, ZHANG Bai-lei. Effect of bismuth-containing catalysts on HTPB curing kinetics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(6): 568-572.
- [6] 刘晶如, 罗运军. 非等温 DSC 研究 Al/HTPB/TDI 体系的固化反应动力学[J]. 含能材料, 2009, 17(1): 83-86.
- LIU Jing-ru, LUO Yun-jun. Curing kinetics of HTPB/TDI/Al system by non-isothermal DSC[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 83-86.
- [7] Bina C Korah, 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: 753-760.
- [8] Beatriz Lucio, José Luis de la Fuente. Rheological cure characterization of an advanced functional polyurethane[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 596: 6-13.
- [9] 刘天舒, 张宝艳, 陈祥宝. 3234 中温固化环氧树脂[J]. 航空材料学报, 2005, 25(1): 45-47.
- LIU Tian-shu, ZHANG Bao-yan, CHEN Xiang-bao. Study on the cure kinetic of middle temperature curing 3234 epoxy resin system [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2005, 25(1): 45-47.
- [10] WEI Yong-jiang, XU Geng-guang, HUANG Qiu-an, et al. Optimization of HTPB-bonding system used for high-solid-containing PBX based on properties of materials[C]. *Advanced Materials Research*, 2014, 848: 141-145.
- [11] Matthias Wagner. 热分析应用基础[M]. 陆立明, 译. 上海: 东华大学出版社, 2011.
- [12] 王宇, 田春蓉, 芦艾, 等. 聚氨酯相变材料的非等温结晶动力学研究[J]. 塑料科技, 2012, 40(7): 39-43.
- WANG Yu, TIAN Chun-rong, LU Ai, et al. Investigation on the non-isothermal crystallization kinetics of polyurethane phase change materials[J]. *Plastics Science and Technology*, 2012, 40(7): 39-43.
- [13] 代晓青, 肖加余, 曾竟成, 等. 等温 DSC 法研究 RFI 用环氧树脂固化动力学[J]. 复合材料学报, 2008, 25(4): 18-23.
- DAI Xiao-qing, XIAO Jia-yu, ZENG Jing-cheng, et al. Curing kinetics of epoxy resin for RFI process using isothermal DSC[J]. *Acta Materialia Composita Sinica*, 2008, 25(4): 18-23.
- [14] 赵福光, 蒋玉湘, 王曼霞, 等. 非等温 DSC 法研究非异氰酸酯聚氨酯的固化反应动力学[J]. 弹性体, 2014, 24(6): 19-22.
- ZHAO Fu-guang, JIANG Yu-xiang, WANG Man-xia, et al. Study on curing kinetics for non-isocyanate polyurethane by non-isothermal DSC[J]. *China Elastomerics*, 2014, 24(6): 19-22.
- [15] 魏运洋, 李建. 化学反应机理导论[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [16] 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.
- [17] 修玉英, 汪青, 罗钟瑜. 聚氨酯柔性固化剂/环氧体系固化动力学及机理[J]. 热固性树脂, 2008, 23(5): 4-7.
- XIU Yu-ying, WANG Qing, LUO Zhong-yu. Study on curing kinetics and reaction mechanism of flexible polyurethane curing agent and epoxy system[J]. *Thermosetting Resin*, 2008, 23(5): 4-7.
- [18] 高婧韬, 马跃辉, 张清华. 2-甲基咪唑/环氧树脂体系的固化动力学研究[J]. 热固性树脂, 2012, 27(4): 21-24.
- GAO Jing-tao, MA Yue-hui, ZHANG Qing-hua. Study on the curing kinetics of 2-methylimidazole/epoxy resin system [J]. *Thermosetting Resin*, 2012, 27(4): 21-24.
- [19] Sangmook Lee, Jong Han Choi, In-Kwon Hong, et al. Curing behavior of polyurethane as a binder for polymer-bonded explosives[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 980-985.
- [20] 许越. 化学反应动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

Curing Reaction Kinetics of HTPB/TDI Bonding System

WU Xing-yu¹, CUI Qing-zhong¹, XU Jun²

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Beijing Auxin Chemical Technology Ltd., Beijing 100040, China)

Abstract: To solve the problem on end point of curing encountered in engineering application, the curing reaction kinetics of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) type bonding system used for polymer bonded explosive (PBX) was studied by isothermal and non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) through the simulation of n -order reaction kinetic model according to Kissinger method and Crane method. Results show that the apparent activation energy, reaction order, pre-exponential factor and curing reaction heat for curing reaction of HTPB/TDI bonding system are $54.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 0.87, 192.80 s^{-1} and $482.87 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Autocatalytic phenomenon exists in the curing reaction process of the system. After adding the dibutyltin dilaurate (T12) catalyst, the curing reaction rate of the bonding system increases and the reaction temperature decreases. The function relation between the curing temperature and the curing time is fitted and obtained. Calculated curing time is about 3.91 days when the curing temperature is $60 \text{ }^\circ\text{C}$, which is consistent with 4-6 days in the practical engineering applications.

Key words: polymer bonded explosives (PBX); hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB); bonding system; curing reaction kinetics; differential scanning calorimetry; catalytic reaction

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.012