

文章编号: 1006-9941(2017)02-0155-06

# 在线红外法研究季戊四醇丙烯酸酯树脂的预聚反应动力学

史远通, 刘慧慧, 罗 观, 蔡贾林

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘 要:** 采用在线红外法研究了季戊四醇丙烯酸酯树脂的预聚反应动力学, 在反应温度为338.15, 348.15 K和358.15 K及催化剂硫酸二乙酯酸(DES)的用量为2%和4%时, 监测反应体系中官能团 $\text{=CH}_2$ 浓度的变化, 计算得出了该聚合反应的动力学方程, 并对固化产物的力学性能进行了研究。结果表明: 该反应为二级反应, 但该反应初期和后期的表现反应速率、反应活化能相差很大, 当DES用量为2%时, 反应初期和后期的活化能分别为 $36.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $49.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 当DES用量为4%时, 反应初期和后期的活化能分别为 $61.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $69.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; DES用量为2%和4%时, DES的用量对固化产物的力学性能影响不明显; 反应温度对固化产物的力学性能有显著影响, 当DES的用量为2%和4%时, 出现在338.15 K时的最大抗拉强度分别为41.99 MPa和41.17 MPa, 出现在358.15 K时的最大断裂延伸率分别为8.47%和7.27%。

**关键词:** 在线红外; 季戊四醇丙烯酸酯树脂; 反应动力学; 力学性能

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.02.011

## 1 引 言

季戊四醇丙烯酸酯树脂(123树脂)是由季戊四醇和丙烯酸酯在酸催化剂作用下反应制成的一种粘稠状透明液体树脂, 其主要成分包括一丙烯酸酯季戊四醇和二丙烯酸酯季戊四醇等<sup>[1]</sup>。季戊四醇丙烯酸酯树脂是一种高性能粘结剂, 可用于火箭推进剂和高聚物粘结炸药(PBX)<sup>[2]</sup>。Christoph D K G<sup>[2]</sup>在专利中介绍了一种使用丙烯酸-季戊四醇预聚物制备的火箭推进剂, 该推进剂有较高的燃速与燃温。Ely B<sup>[3]</sup>采用季戊四醇丙烯酸酯树脂作粘结剂, 得到了综合性能良好的推进剂。以季戊四醇丙烯酸酯做粘结剂的主要优点为: 使用该树脂制备的推进剂和PBX炸药在点火前有足够的强度, 在贮存时遇到高温和冲击不会产生龟裂或断裂, 可长时间承受 $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ 的低温和 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温冲击<sup>[3]</sup>。

季戊四醇丙烯酸酯树脂的预聚反应过程是其固化的关键步骤。季戊四醇丙烯酸酯树脂含有不饱和碳碳双键, 其固化反应的实质是双键在酸催化剂作用下与体

系中残留的羟基发生醚化反应而交联<sup>[4]</sup>。对季戊四醇丙烯酸酯树脂体系固化过程的已有研究已构建起固化反应的粘度模型<sup>[5]</sup>, 但还未能对其反应动力学进行详细描述, 而固化过程中的反应动力学参数不仅是预聚过程和反应程度的表征, 还直接影响到季戊四醇丙烯酸酯树脂固化产物的物理及力学性能, 因此对季戊四醇丙烯酸酯树脂的预聚反应动力学进行研究具有重要意义。

在线红外法是研究反应动力学的常用方法, 杨鹏飞<sup>[6]</sup>等采用在线红外的方法通过监测反应过程中 $\text{-NCO}$ 的变化研究了甲苯-2,4-二异氰酸酯-聚环氧丙烷二元醇的聚合反应, 得到其反应活化能等相关参数; 韩涛<sup>[7]</sup>等利用在线红外的方法对甲基丙烯酸十八酯基油溶性聚合物的反应过程进行了研究, 为工艺关键控制参数的确定和优化提供了依据; 彭云云等<sup>[8]</sup>采用类似方法研究了纤维素在热裂解过程中的反应动力学, 对反应过程进行了详细描述, 闫泽群<sup>[9]</sup>、陈建福<sup>[10]</sup>、王洪武<sup>[11]</sup>等采用类似方法对不同反应体系的预聚反应动力学进行了研究, 收到了良好效果, 然而, 季戊四醇丙烯酸酯树脂的预聚反应动力学却少有研究, 其动力学研究的落后严重制约了其在PBX中的广泛应用, 鉴于此, 本研究也采用类似方法对季戊四醇丙烯酸酯树脂的预聚反应动力学进行研究。

基于在线红外法的可行性和对季戊四醇丙烯酸酯

收稿日期: 2016-07-30; 修回日期: 2016-10-09

基金项目: 国家火炸药专项

作者简介: 史远通(1989-), 男, 研究实习员, 主要从事混合炸药研究。

e-mail: shiyuantong1107@126.com

通信联系人: 蔡贾林(1986-), 男, 助理研究员, 主要从事混合炸药及粘

接剂改性研究。e-mail: cjl@caep.cn

脂预聚反应动力学的研究需求,本研究利用在线红外法通过对季戊四醇丙烯醛树脂预聚体系中碳碳双键含量变化的跟踪,计算出不同温度及催化剂用量作用下的反应动力学参数,并对固化产物的力学性能进行了研究。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

季戊四醇丙烯醛树脂,黎明化工研究院,平均摩尔质量  $500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,密度  $1.2 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ,粘度  $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ); 催化剂为硫酸二乙酯 (DES),分析纯,成都联合化工试剂研究所。React IRIC 10 型实时在线原位反应分析系统,瑞士梅特勒托利多公司。

### 2.2 实验方法

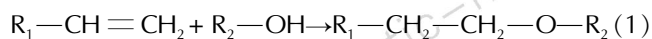
**体系的混合:**为尽量减少试验误差,在树脂体系恒温粘度测量试验中,首先将季戊四醇丙烯醛树脂升温至实验恒温温度,然后加入计算量的催化剂,在恒温水浴中将体系混合均匀。

**在线红外谱图测定:**实验时开启 React IRIC 10 在线红外系统,经干燥氮气吹扫、清洁探头、冷却探测器、仪器校准、稳定温度 5 个步骤后,启动扫描范围,设置分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$  获取背景光谱备用。在带搅拌器和热电偶的四口瓶中加入 DES 并通入氮气,加热至反应温度后将在线红外分析仪探头插入混合体系,开始实时扫描收集聚合体系红外图谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 FI-IR 检测季戊四醇丙烯醛树脂预聚固化反应原理

季戊四醇丙烯醛树脂固化反应是由体系中的双键和羟基在酸催化作用下发生醚化反应而形成交联,当  $C_{-C=CH_2}/C_{-OH} = 1$  时,反应式如下:



其反应机理为:首先,碳碳双键在酸催化剂的作用下释放出电子对,形成碳正离子,然后碳正离子与体系中的羟基发生醚化反应生成烺盐,烺盐再接受电子对生成醚。

在季戊四醇丙烯醛树脂体系中,若反应基团  $C_{-CH=CH_2}/C_{-OH} = 1$ ,则可知反应主要在具有高反应活性的  $R_1-C=CH_2$  上进行,进而以反应物中端双键 ( $=CH_2$ ) 的减少来计算聚合动力学。图 1 为在  $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  下,  $338.15 \text{ K}$  时季戊四醇丙烯醛树脂的吸光度随时间变化的三维图谱。图 1 中 A 处为碳碳双

键的红外吸收峰,B 处为参比基团醛基(体系中残留)的红外吸收峰。

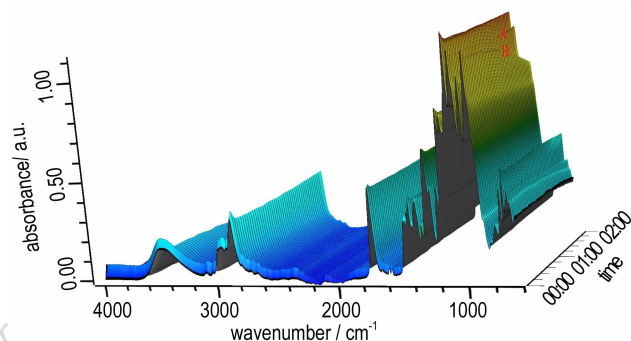


图 1  $338.15 \text{ K}$  时季戊四醇丙烯醛树脂的吸光度随时间变化  
Fig. 1 Change in absorbance of acrolein-pentaerythritol resin with time at  $338.15 \text{ K}$

$338.15 \text{ K}$  时,季戊四醇丙烯醛树脂体系预聚反应过程,碳碳双键 ( $1284 \text{ cm}^{-1}$ ) 及体系中残留醛基 ( $938 \text{ cm}^{-1}$ ) 的红外吸收峰强度随时间变化如图 2 所示。由图 2 可知,由于醛基并没有参与到预聚反应过程中,因而其红外吸收峰强度基本不变,碳碳双键在酸催化剂的作用下与体系中的羟基发生醚化反应,红外吸收峰强度逐渐变弱,且变弱速度逐步增大。

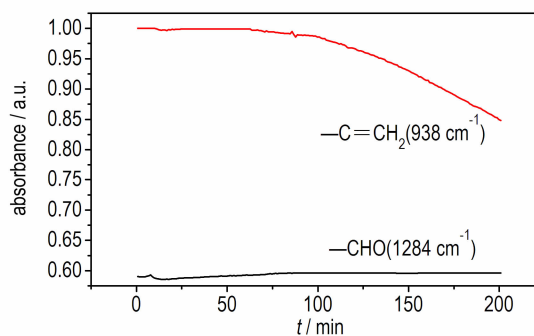


图 2  $338.15 \text{ K}$  时  $-CH=CH_2$  和  $-CHO$  红外吸收峰强度随时间的变化

Fig. 2 Changes in IR absorption peak of  $-CH=CH_2$  and  $-CHO$  with time at  $338.15 \text{ K}$

根据朗伯-比尔定律 (Beer-Lambert)<sup>[12]</sup>,吸光度 ( $A$ ) 与被测样品的浓度 ( $C$ ) 和入射光的光程 ( $b$ ) 成正比

$$A = abc \quad (2)$$

式中, $A$  为吸光度, $a$  为摩尔吸光系数,  $L \cdot (g \cdot cm)^{-1}$ ;  $b$  为入射光的光程,  $cm$ ;  $C$  为样品浓度,  $g \cdot L$ ; 入射光

的光程  $b$  仅取决于波长 ( $\lambda$ )、晶体材料 (金刚石) 和待测样品的折射率 ( $n_1$  和  $n_2$ ) 及入射角 ( $\theta$ ), 而与待测样品的用量无关, 即具有恒光程性质<sup>[13]</sup>。因此式 (2) 可简写作:

$$A = k' C \quad (3)$$

式中,  $k' = ab$ , 其值为常数。

当浓度转化为吸收强度时, 用  $A_0$  和  $A$  分别表示反应基团在反应前和反应时间  $t$  时的吸光度, 用  $C_{A_0}$  和  $C_A$  分别表示反应基团在反应前和反应时间为  $t$  的浓度, 则当  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  和  $-\text{OH}$  浓度相等时, 二级反应动力学公式可以写为:

$$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \quad (4)$$

而  $\frac{1}{C_A} = \frac{k'}{A}$ ,  $\frac{1}{C_{A_0}} = \frac{k'}{A_0}$ , 代入式 (4) 可得:

$$kt = \frac{k'}{A} - \frac{k'}{A_0}$$

变化可得:

$$\frac{1}{A} = \frac{k}{k'} t + \frac{1}{A_0} \quad (5)$$

式中,  $k$  为反应速率常数, 将  $A^{-1}$  对  $t$  作图, 图形应是一条直线, 直线的斜率为  $\frac{k}{k'}$  将其定义为表观速率常数, 阿伦尼乌斯方程为:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

式中,  $k_0$  和  $E_a$  分别为 Arrhenius 方程中的指前因子及活化能, 两边取对数得:

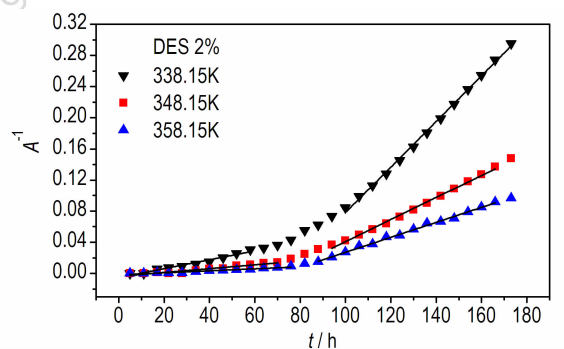
$$\ln \frac{k}{k'} = \frac{E_a}{RT} + \ln \frac{k_0}{k'} \quad (6)$$

### 3.2 表观反应速率常数和表观活化能的计算

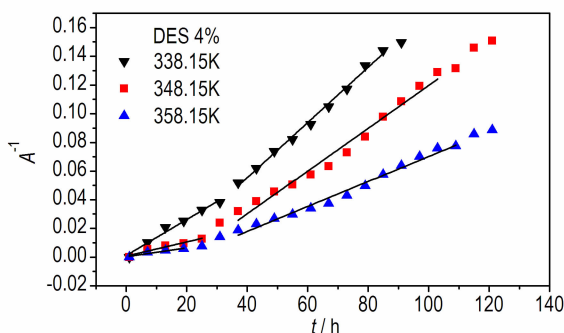
将反应温度为 338.15, 348.15, 358.15 K 及催化剂含量为 2% 和 4% 条件下季戊四醇丙烯酸酯树脂预聚反应中反应基团  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  的吸光度按式 (5) 处理, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 催化剂 DES 含量为 2% 和 4% 时反应初期和后期  $A^{-1}$  与时间  $t$  均为直线关系, 说明将反应

级数假设为 2 的设想是正确的。但季戊四醇丙烯酸酯树脂预聚反应时, 初期和后期的表观速率常数 (即曲线斜率) 差异很大, 这可能是季戊四醇丙烯酸酯树脂的反应历程决定的。反应初期季戊四醇丙烯酸酯树脂的  $-\text{CH}_2$  与催化剂反应生成  $-\text{CH}_2^+$ , 此时端双键的消耗较小, 随着反应的进行,  $-\text{CH}_2^+$  开始与  $-\text{OH}$  反应生成烔盐, 此时端双键的消耗明显增加, 表现为反应速率加快。将反应初期的表观速率常数记为  $k_1/k'$ , 反应后期的表观速率常数记为  $k_2/k'$ , 则不同反应温度下反应初期和反应后期的速率常数如表 1 所示。



a. DES 2%



b. DES 4%

图 3 预聚反应过程中反应基团吸光度随时间的变化

Fig. 3 Changes in absorbance of reactive group with time in the process of prepolymerization reaction

将表 1 中所得到的反应初期表观速率常数  $k_1/k'$  和反应后期表观速率常数  $k_2/k'$ , 代入式 (5), 得到  $T^{-1}$  与  $\ln k/k'$  的关系, 结果如图 4 所示。

表 1 不同反应温度下反应初期与反应后期速率常数

Table 1 Reaction rate constant during the early and late stage of reaction at different temperature

content of DES	2%			4%		
	338.15 K	348.15 K	358.15 K	338.15 K	348.15 K	358.15 K
$(k_1/k') / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-4}$	$9.8 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-3}$
$(k_2/k') / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$9.2 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$

由图 2 可以得到反应的初始吸光度  $A_0$ 。根据式 (3), 由投料的初始浓度  $C_0$  可以得到  $k'$  为 6.6。再由图 4 中直线的截距和斜率可分别求出指前因子和活化能。DES 用量为 2% 和 4% 时, 反应初期和反应后期的指前因子 ( $k_0$ ,  $\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ ) 和活化能 ( $E_a$ ,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 如下:

DES 用量为 2% 时:

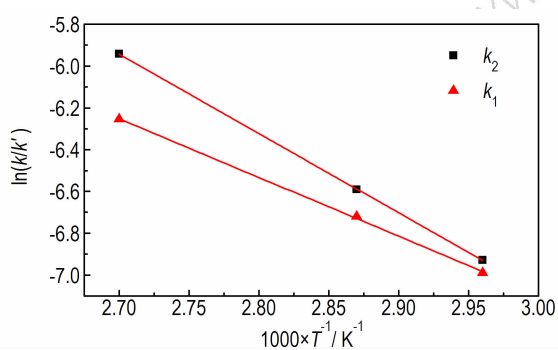
反应初期:  $k_1 = 0.01339 \exp(-36.5/RT)$

反应后期:  $k_2 = 0.01998 \exp(-49.6/RT)$

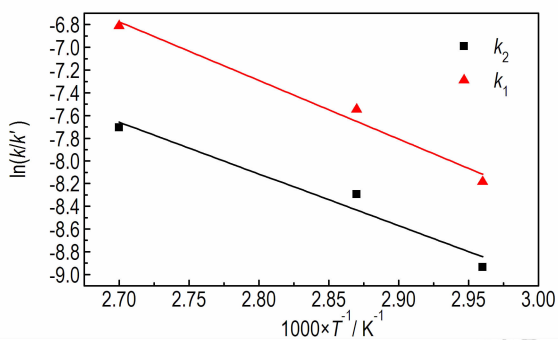
DES 用量为 4% 时:

反应初期:  $k_1 = 0.00433 \exp(-61.0/RT)$

反应后期:  $k_2 = 0.01043 \exp(-69.1/RT)$



a. DES 2%



b. DES 4%

图 4 预聚反应速率常数与温度的关系

Fig. 4 Relationship between reaction rate constant and temperature for prepolymerization reaction

### 3.3 催化剂 DES 用量及反应温度对固化产物力学性能的影响

季戊四醇丙烯酸酯树脂固化产物的抗拉强度和断裂延伸率如图 5 所示。由图 5 可知, DES 含量为 2% 和 4% 时, 在 338.15, 348.15 K 和 358.15 K 的固化温度下, 固化物的抗拉强度和断裂延伸率随温度的变化均表现出相同的规律: 即抗拉强度与反应温度成负相

关, 断裂延伸率与反应温度成正相关, 抗拉强度的最大值均出现在 338.15 K (65 °C), 分别为 41.99 MPa 和 41.17 MPa, 相差仅为 0.82 MPa, 断裂延伸率的最大值均出现在 358.15 K (85 °C), 分别为 8.47% 和 7.27%, 相差仅为 1.2%, 可见, 同一温度下, 催化剂 DES 的用量对季戊四醇丙烯酸酯树脂固化产物的抗拉强度和断裂延伸率的影响并不显著; 而催化剂含量相同, 反应温度不同时, 以催化剂 DES 的用量为 2% 为例, 338.15 K 和 358.15 K 两个反应温度下的固化产物抗拉强度分别为 41.99 MPa 和 36.45 MPa, 相差达到 5.54 MPa, 可见, 温度对固化产物的力学性能有着显著的影响。其原因为: 温度对固化产物力学性能的影响主要通过影响反应体系的固化深度得以体现, 具体反映在固化过程中, 前期已形成的交联固化网络结构存在空间位阻效应, 进而限制未反应官能团的自由运动, 减小其有效的碰撞几率, 阻碍反应的进行, 固化温度越高, 前期固化反应越快, 位阻效应对未反应官能团的限制就越明显, 整体固化程度就越低, 宏观层面上固化产物的抗拉强度就越小; 同理, 固化深度越低, 体系中未反应的树脂含量越大, 其分布在已形成的网络骨架基体中, 且与之相容性良好, 类似于外增塑剂的作用, 根据 Griffith 断裂理论<sup>[14]</sup>, 树脂固化网络基体中的增塑剂能够消耗更多的外能, 从而避免材料基体的破碎, 固化物的断裂延伸率得以提高。

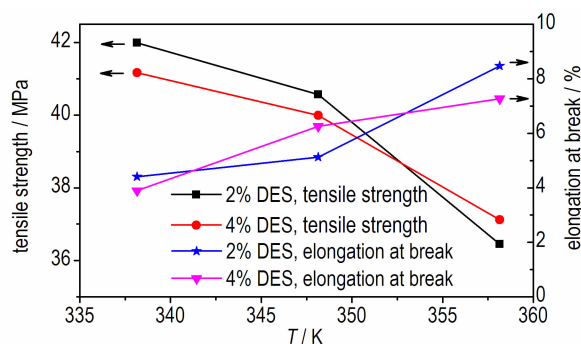


图 5 不同温度下季戊四醇丙烯酸酯树脂的固化产物的抗拉强度和断裂延伸率

Fig. 5 Tensile strength and elongation at break of the cured product for acrolein-pentaerythritol resin at different temperature

事实上, 较高温度的固化产物是预聚反应不完全的表现, 从复合材料的性能提升和制备稳定性而言, 我们需要的产品最好是完全固化的, 即抗拉强度高的, 正如上述, 温度相差 20 K, 抗拉强度的差别达到了 15%。但从工艺实现上, 温度的降低会导致固化周期

的延长,动力学研究表明,当温度从 358.15 K 降低至 338.15 K,达到相同固化深度所需的固化时间分别为 14 h 和 8.5 h,相差了 76.5%。因此在选择固化温度时,应综合考虑材料力学性能和工艺周期的要求。

## 4 结 论

(1) 季戊四醇丙烯酸树脂与硫酸二乙酯的预聚反应为二级反应,遵循二级反应规律,反应具有不恒定的反应速率常数,反应初期的表观速率常数小于后期的表观速率常数;

(2) 通过动力学研究,得到了在硫酸二乙酯用量为 2% 时,季戊四醇丙烯酸树脂与硫酸二乙酯的预聚反应体系初期和后期的活化能,其值分别为  $36.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $49.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,硫酸二乙酯用量为 4% 时,反应体系初期和后期的活化能分别为  $61.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $69.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(3) 固化产物的力学性能研究表明:抗拉强度与反应温度成负相关,断裂延伸率与反应温度成正相关,抗拉强度的最大值出现在 338.15 K ( $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ),分别为 41.99 MPa 和 41.17 MPa,断裂延伸率的最大值出现在 358.15 K ( $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ),分别为 8.47% 和 7.27%,在一定范围内,催化剂的用量对固化产物的力学性能影响不明显。

### 参考文献:

- [1] 于剑昆. 123 树脂的合成、改性及在推进剂和炸药中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(1): 31-39.  
YU Jian-kun. The synthesis, modifying and application in explosives and propellants of 123-resin[J]. *Propellants and Macromolecule Materials*, 2011, 9(1): 31-39.
- [2] Christoph D K G. Propellants: DE, 1054709A1[P]. 1959-04-09.
- [3] Ely B. Heat hardened pentaerythritol-acaclein rocket propellant grains and their production; US, 3218206[P]. 1965-11-16.
- [4] 罗雪梅, 左玉芬, 黄黎明, 等. 硫酸二乙酯酸值对 123 树脂固化的影响研究[J]. 含能材料, 2001, 9(1): 34-36.  
LUO Xue-mei, ZUO Yu-fen, HUANG Li-ming, et al. Influence of acid value in diethyl sulfate on the curing progress of 123 resin[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(1): 34-36.
- [5] 蔡贾林, 高登攀, 郑申声, 等. 季戊四醇丙烯酸树脂体系固化动力学及流变特性[J]. 含能材料, 2015, 23(6): 558-562.

- CAI Jia-lin, GAO Deng-pan, ZHEN Shen-sheng, et al. Curing kinetics and rheology property of acrolein-pentaerythritol resin system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(6): 558-562.
- [6] 杨鹏飞, 李天铎. 甲苯-2, 4-二异氰酸酯-聚环氧丙烷二元醇聚合反应在线红外研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2008, 24(5): 472-475.  
YANG Peng-fei, LI Tian-duo. Kinetic study on tolylene-2, 4-diisocyanate-poly(propylene oxide) bulk polymerization by react IR[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2008, 24(5): 472-475.
- [7] 韩涛, 王晓云, 于萍, 等. 甲基丙烯酸十八酯基油溶性聚合物反应过程的在线红外研究[J]. 山东大学学报, 2011, 41(2): 144-148.  
HANG Tao, WANG Xiao-yun, YU Ping, et al. React IR study of the synthesis of octadecyl methacrylate-based oil soluble polymer[J]. *Journal of Shang Dong University*, 2011, 41(2): 144-148.
- [8] 彭云云, 武书彬. TG-FTIR 联用研究半纤维素的裂解特性[J]. 化工进展, 2009, 28(8): 1478-1484.  
PENG Yun-yun, WU Shu-bin. Characteristics and kinetics of sugarcane bagasse hemicellulose pyrolysis by TG-FTIR[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(8): 1478-1484.
- [9] 闫泽群, 王洪武, 黄岐善, 等. MDI 与 PPG 预聚反应动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(12): 5-8.  
YAN Ze-qun, WANG Hong-wu, HUANG Qi-shan, et al. Pre-polymer reaction kinetics of MDI and PPG[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(12): 5-8.
- [10] 陈建福, 张卫英, 李晓, 等. PHA 与 TDI 本体聚合反应动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5): 77-80.  
CHEN Jian-fu, ZHANG Wei-ying, LI Xiao, et al. Reaction kinetics of the PHA/TDI bulk polymerization[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(5): 77-80.
- [11] 王洪武, 张红, 郑辰, 等. 在线红外研究  $\text{H}_{12}$ MDI 与 PCDL 预聚反应动力学[J]. 聚氨酯工业, 2009, 24(3): 17-20.  
WANG Hong-wu, ZHANG Hong, ZHENG Chen, et al. Study on prepolymer reaction kinetics of  $\text{H}_{12}$ MDI and PCDL by online IR technology[J]. *Polyurethane Industry*, 2009, 24(3): 17-20.
- [12] 邓芹英, 刘岚, 邓慧敏. 波谱分析教程[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 2-3.
- [13] 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 agents and N-100 by FT-IR[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 41-44.
- [14] Griffith AA. Theory of rupture. In: Proceeding of the 1st international conference on applied mechanics [C] // Delft, Holland, 1924: 55-63.



## Prepolymerization Reaction Kinetics of Acrolein-pentaerythritol Resin by Online IR Technology

SHI Yuan-tong, LIU Hui-hui, LUO Guan, CAI Jia-lin

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** The reaction kinetic parameters have an important guiding significance for the prepolymerization of acrolein-pentaerythritol resin. Online IR method was used to study the prepolymerization reaction kinetics of acrolein-pentaerythritol resin. When the reaction temperature was 338.15, 348.15 K and 358.15 K, and the dosage of diethyl sulfate(DES) as catalyst was 2% and 4% respectively, by monitoring the change in concentration of functional group  $\text{=CH}_2$  in the reaction system, the kinetic equation of the polymerization reaction was obtained by calculation and the mechanical property of cured product was studied. The results show that the reaction is a second-order reaction, but the apparent reaction rate and reaction activation energy in the early stage and late stage for the reaction have a large difference. When the dosage of DES is 2%, the apparent activation energy in the early stage and late stage of the reaction is  $36.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $49.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectively. When the dosage of DES is 4%, the apparent activation energy in the early stage and late stage of the reaction is  $61.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $69.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectively. When the dosage of DES is 2% and 4%, the effect of dosage of DES on the mechanical property of cured product is not obvious. The reaction temperature on the mechanical property of cured product has a remarkable influence, when the dosage of DES is 2% and 4%, the maximum tensile strength appeared at 338.15 K is 41.99 MPa and 41.17 MPa, respectively, the maximum elongation at break appeared at 358.15 K is 8.47% and 7.27%, respectively.

**Key words:** online IR technology; acrolein-pentaerythritol resin; reaction kinetics; mechanical property

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.02.011

读者·作者·编者

### 撤稿声明

《含能材料》在此郑重宣布,撤销下列本刊已发表论文:

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法. 2009, 17(2): 166-168.

富氮化合物 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵的合成工艺. 2015, 23(5): 424-427.

2-甲基-4,5-二硝基三唑-1-氧化物的合成与表征. 2014, 22(1):12-16.

多向线性聚能切割弹的研究与应用. 2013, 21(1): 85-91.

由此给广大读者带来的不便敬请谅解。

《含能材料》编辑部