

文章编号:1006-9941(2021)01-0048-05

PBT与BPS固化反应特性

肖立柏,高红旭,任晓宁,赵凤起,付青山,曲文刚,莫洪昌

(西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了解叠氮黏合剂/非异氰酸酯固化剂固化体系的反应特性,通过微量热法研究了3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷与四氢呋喃共聚醚(PBT)与非异氰酸酯固化剂-丁二酸二丙炔醇酯(BPS)黏结体系的固化反应过程,采用Kissinger法和Crane法计算了该黏结体系固化反应的动力学参数和特征温度,根据333.15、343.15、353.15和363.15 K四个等温条件下该黏结体系完全固化所需的时间拟合了完全固化时间与温度的方程。结果表明,PBT/BPS黏结体系固化反应的表观活化能为 $81.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子为 $10^{8.48} \text{ s}^{-1}$,反应级数为0.93,固化反应热为 $-926.88 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$;该黏结体系的凝胶温度为319.29 K,固化温度344.52 K,后固化温度为366.11 K;该黏结体系固化反应中存在自催化现象;拟合出的该黏结体系完全固化时间与温度之间的关系式为 $y=8.3345\times 10^4 e^{-0.02309x}-11.116$ 。

关键词: 3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷与四氢呋喃共聚醚(PBT);丁二酸二丙炔醇酯(BPS);固化;动力学;微量热

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2020160

1 引言

固体推进剂作为各类火箭、导弹完成发射的动力源,是实现远程、精确打击的物质基础,也是火箭、导弹等武器装备研制的关键技术,其性能的好坏直接影响到武器装备的使用性能和作战效能。复合固体推进剂主要由黏合剂与氧化剂及金属燃料和其他功能助剂组成。其中,黏合剂最重要的作用是通过固化反应形成三维网络结构,将所有填充物黏结在一起,并赋予推进剂以理想的力学性能^[1-3]。3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷与四氢呋喃共聚醚(PBT)是近年来发展起来的新型含能黏合剂,具有能量高、感度低、热稳定性好、低温力学性能良好等优点,已在复合固体推进剂领域开展了应用研究。丁腾飞等^[4]通过力学、低场核磁、红外分析方法,研究了两种异氰酸酯固化剂结构对PBT弹性体力学性能的影响规律。沈业炜等^[5]研究了中性键合剂粒度、用量以及固化网络交联分子量对高温性能的影响

规律,利用组合键合剂技术,优化出了高、低、常温力学性能优良的PBT钝感高能推进剂配方。吴战武等^[6]优化出了PBT推进剂配方,制备了含5%铝粉的PBT叠氮三组元推进剂,研究了其能量、燃烧及力学性能。翟进贤等^[7]制备了含 Fe_2O_3 、OME和OMB燃烧催化剂的BAMO-THF复合推进剂,通过燃速、热分析、熄火表面形貌研究了三种燃烧催化剂对其燃烧性能的影响规律。

目前PBT固体推进剂固化方式是利用PBT黏合剂中的端羟基与异氰酸酯类固化剂中的异氰酸酯基反应形成弹性基体,但是这种传统的固化方式受水分影响较大,固体组份或环境中的水与异氰酸酯易反应产生 CO_2 气体,导致其力学性能、燃烧性能、感度、稳定性和易损性等达不到设计要求^[8-10]。

为了解决PBT推进剂固化过程中存在的上述问题,非异氰酸酯类固化技术引入到PBT黏合剂体系中,通过叠氮基与碳碳不饱和键的1,3-偶极成环反应实现叠氮黏合剂固化^[11],避免了水与异氰酸酯反应影响固体推进剂各项性能指标。本研究利用微量热仪具有样品量大、量热精准和项分离混合技术的优点,研究了叠氮黏合剂PBT与丁二酸二丙炔醇酯(BPS)固化反应过程,建立固化反应动力学方程,探索完全固化所需时间与温度关系,为PBT/BPS黏结体系在火炸药中的研

收稿日期:2020-06-30;修回日期:2020-08-17

网络出版日期:2020-11-18

基金项目:国防科技重点实验室基金资助(6142603190303)和科工局基础产品创新项目资助

作者简介:肖立柏(1982-),男,副研究员,主要从事含能材料性能研究。e-mail:lbxchem@163.com

引用本文:肖立柏,高红旭,任晓宁,等. PBT与BPS固化反应特性[J]. 含能材料,2021,29(1):48-52.

XIAO Li-bai, GAO Hong-xu, REN Xiao-ning, et al. Curing Characteristics of PBT and BPS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1):48-52.

究和应用提供数据基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷与四氢呋喃共聚醚(PBT),数均分子量5000,羟值 $22.34 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$,黎明化工研究院;丁二酸二丙炔醇酯(BPS),西安近代化学研究所自制。

C80量热仪,法国SETARAM仪器公司,实验前仪器经过标准物质钢校准。

2.2 实验过程

(1) 非等温固化试验

PBT在333.15 K下真空干燥1 h,然后按照—C≡C—/(—N₃)摩尔比为1/1准确称量PBT和BPS样品放入玛瑙研钵中研磨,称取一定量的混合后的样品进行非等温微量热试验,升温速率分别为0.1、0.2、0.4 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 和0.6 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$,样品量约 $(100\pm 15) \text{ mg}$,样品池为标准池,温度范围:室温~430 K。

(2) 等温固化试验

根据酯挥发性的特性,选取333.15、343.15、353.15 K和363.15 K四个温度进行等温试验,样品池为膜混合反应池。

3 结果与讨论

3.1 非等温固化反应

四个不同升温速率下PBT/BPS黏结体系微量热曲线如图1所示。由图1可知,实验过程中升温速率越快,PBT/BPS黏结体系峰温越高、峰越窄,说明固化反应所需时间与实验升温速率呈正比。黏结体系随着实验升温速率增加,单位时间产生的热效应变大,从而使热惯性变大,导致固化反应向高温方向移动、时间变短。

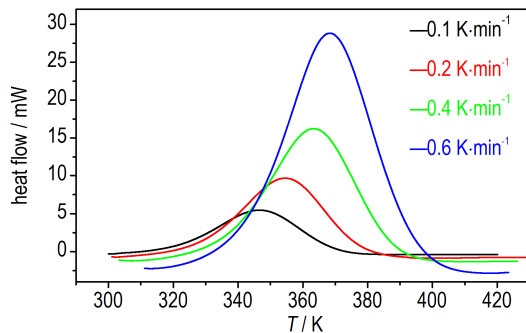


图1 PBT/BPS黏结体系的微量热曲线

Fig.1 Microcalorimetric curves of PBT/BPS system

根据图1微量热曲线特征,由CALISTO PROCESSING软件计算可获得表征PBT/BPS黏结体系固化反应的数据,结果见表1。

表1 PBT/BPS体系固化反应的特征参数

Table 1 Characteristic parameters of the curing reaction in PBT/BPS system

$\beta / \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	T_o / K	T_p / K	T_f / K	$\Delta H_o / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
0.1	321.68	346.74	369.04	-937.76
0.2	328.10	354.54	377.61	-929.34
0.4	335.97	363.07	387.56	-918.54
0.6	341.28	368.39	394.33	-921.89
average				-926.88±8.54

Note: T_o is the onset temperature, T_p is the peak temperature, T_f is the final temperature, ΔH_o is the total heat of reaction.

通常采用Kissinger和Crane动力学方法计算非等温固化反应动力学参数。

3.1.1 Kissinger法

根据升温速率 β 和固化反应峰温 T_p ,利用Kissinger法可直接求出表观活化能 E_a 和指前因子 A 的值,从而避免反应机理函数可能带来的误差。Kissinger方程^[12]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_p} \quad (1)$$

式中, β 为动态升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; T_p 为曲线峰值温度, K; A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

$\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的拟合曲线见图2。由图2可计算得到曲线的斜率和截距,根据Kissinger方程可计算获得表观活化能 E_a 和指前因子 A 分别为 $81.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $10^{8.48} \text{ s}^{-1}$,相关系数 r_k 为0.999,说明方程回归效果较好。

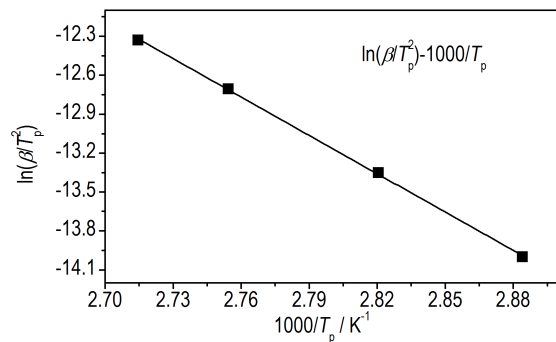


图2 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ 曲线

Fig.2 $\ln(\beta/T_p^2)$ as a function of $1/T_p$ for PBT/BPS using Kissinger method

3.1.2 Crane法

Crane法可直接通过Kissinger法得到的表观活化能计算该黏结体系固化反应的反应级数, Crane方程^[13]为:

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

由于 E_a/nR 远大于 $2T_p$, 因此可将式(2)简化为式(3)

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

式中, E_a 为 Kissinger 法计算获得的表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; n 为反应级数。

$\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 关系曲线见图3。通过拟合可得到斜率为 -10570.04 , 相关系数 r_c 为 0.9999 , 由式(3)计算可获得 PBT/BPS 黏结体系固化反应的反应级数为 0.93 。PBT/BPS 黏结体系反应级数为非整数, 说明该黏结体系的固化反应是一个复杂反应, 根据 n 级反应动力学模型可获得 PBT/BPS 黏结体系固化反应动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{8.48} \exp\left(\frac{-9855.66}{T}\right) (1-\alpha)^{0.93} \quad (4)$$

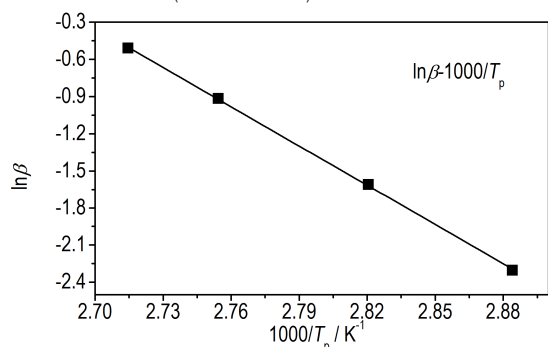


图3 $\ln\beta-1/T_p$ 曲线

Fig.3 $\ln\beta$ as a function of $1/T_p$ for PBT/BPS using Crane method

将量热曲线中的纵坐标对温度求积分, 可以得到 PBT/BPS 黏结体系在不同升温速率下的固化度与温度的关系, 如图4所示。由图4可知, 升温速率越慢, 该黏结体系完全固化的温度越低; 相同温度下, 升温速率越快, 固化度越低; 黏结体系完全固化时, 升温速率快所对应的温度高, 这是因为升温速率越快, 达到相同温度所需时间就短, 时间短, 分子链上的叠氮基与炔基的反应次数就会减少, 因此固化度就会降低, 黏结体系完全固化所需的温度就会增加。

3.1.3 固化反应特征温度

交联固化结构的构建是影响复合推进剂体系最终

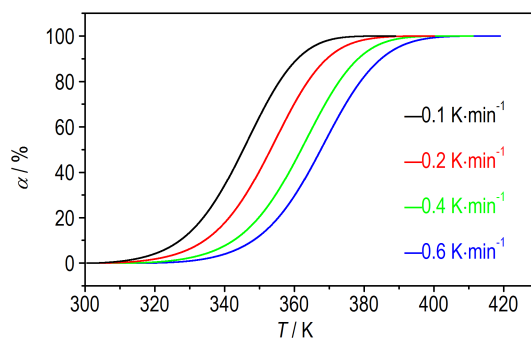


图4 不同升温速率下PBT/BPS体系的固化度与温度关系曲线
Fig.4 Curves between the curing degree and sample temperature at different ramping rates of 0.1, 0.2, 0.4 and 0.6 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

性能的主要因素之一, PBT基复合推进剂制备过程中固化温度的选择, 会直接影响到PBT基复合推进剂体系的力学性能、感度和易损性等性能^[14-15]。PBT/BPS样品固化反应起始温度 T_0 、恒温固化温度 T_p 和完全固化温度 T_f 与升温速率 β 之间的关系曲线见图5, 拟合方程分别为 $T_0 = 319.29 + 38.37\beta$ 、 $T_p = 344.52 + 42.06\beta$ 和 $T_f = 366.11 + 49.30\beta$, 相关系数分别为 0.977 、 0.968 和 0.979 。由结果可知, 反应起始温度 T_0 、恒温固化温度 T_p 和完全固化温度 T_f 与升温速率 β 基本上线性关系。将方程中的升温速率 β 外推至 0 时, 便可得到 PBT/BPS 黏结体系固化反应特征温度—凝胶温度 T_{gel} 、固化温度 T_{cure} 及后固化温度 T_{treat} , 其值分别为 319.29 、 344.52 和 366.11 K, 固体推进剂的固化过程为恒温固化, 因此固化温度 T_{cure} 对工艺的指导性更重要, 与表1对比可知, 升温速率越小, 反应的特征参数 T_0 、 T_p 和 T_f 与固化反应特征温度 T_{gel} 、 T_{cure} 和 T_{treat} 越接近。这种升温速率外推预测固化工艺参数的方法对实际固化温度具有一定的参考价值。

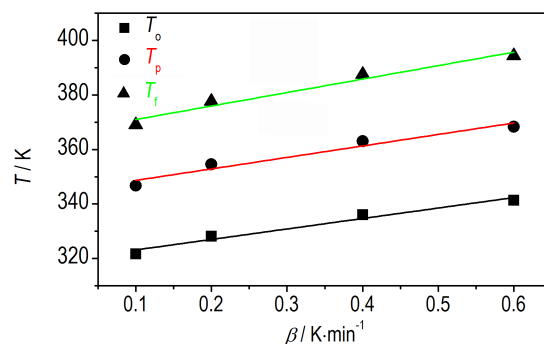


图5 $T_{o(p,f)}-\beta$ 曲线

Fig.5 $T_{o(p,f)}$ as a function of β for PBT/BPS

3.2 等温固化反应

该体系等温微量热曲线如图6所示。从图6可

知,等温温度越低,反应速率越小,固化反应时间越长,固化反应速率的趋势均是先增加后降低,可能是由于反应过程中PBT与BPS固化体系黏度逐渐增加和浓度逐渐降低所导致。综合图1、4和6可知,PBT/BPS黏结体系的固化反应速率需要一定的时间才会逐渐达到最大值,说明PBT/BPS黏结体系的固化反应具有一定的诱导期,又因为该黏结体系在等温量热曲线上也有峰值,因此可推断该黏结体系固化反应过程中存在自催化反应现象。

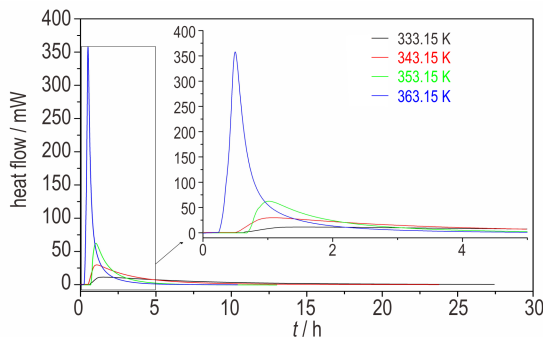


图6 等温条件下PBT/BPS体系的微量热曲线

Fig.6 Isothermal microcalorimetric curves of PBT/BPS system

以不同等温条件下的热流曲线中热流开始保持不变的时间作为固化终点,进行完全固化所需时间与温度的数据拟合,拟合曲线如图7所示,函数关系表达式如下:

$$y=8.3345 \times 10^4 e^{-0.02309x} - 11.116 \quad r=0.9971 \quad (5)$$

由式(5)可以推测不同温度下PBT/BPS黏结体系完全固化所需要的时间。当固化温度 $x=323.15\text{K}$ 时,完全固化所需时间约 36.79 h,对后续BPS在PBT黏结剂体系中的应用提供数据支撑。

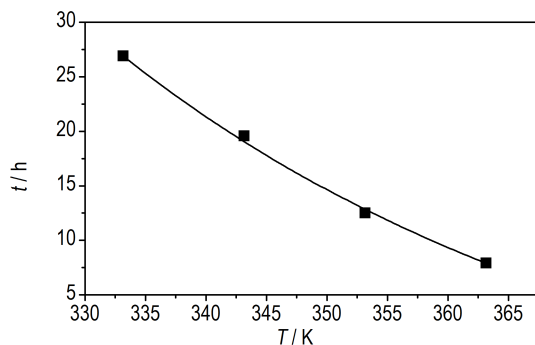


图7 PBT/BPS黏结体系完全固化时间与温度的关系曲线

Fig.7 Curve of complete curing time and curing temperature of PBT/BPS binding system

4 结论

(1)升温速率越快,PBT/BPS黏结体系峰温越高、

峰越窄,完全固化所需时间越短,PBT/BPS黏结体系固化反应的表现活化能 E_a 为 $81.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 A 为 $10^{8.48} \text{ s}^{-1}$,反应级数 n 为 0.93,反应速率常数 $k=10^{8.48} \exp(-99855.07/T)$;该黏结体系固化反应凝胶温度 T_{gel} 、固化温度 T_{cure} 及后固化温度 T_{treat} 分别为 319.29、344.52 K 和 366.11 K。

(2)PBT/BPS黏结体系完全固化时间与温度之间的关系为 $y=8.3345 \times 10^4 e^{-0.02309x} - 11.116$,可为PBT/BPS黏结体系在推进剂体系中的应用提供理论依据。

(3)通过非等温和等温过程分析,确定了PBT/BPS黏结体系固化反应中存在自催化反应现象。

参考文献:

- [1] 王伟,韩世民,张得亮,等.聚缩水甘油醚硝酸酯增塑剂的性能[J].含能材料,2019,27(1):9-13.
WANG Wei, HAN Shi-min, ZHANG De-liang, et al. Properties of polyglycidyl nitrate plasticizer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(1): 9-13.
- [2] 胡义文,左海丽,郑启龙,等.PBT基复合固体推进剂高温蠕变行为研究[J].固体火箭技术,2018,41(1):41-46.
HU Yi-wen, ZUO Hai-li, ZHENG Qi-long, et al. Creep behavior of composite solid propellant based on PBT at high temperature[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2018, 41(1): 41-46.
- [3] 庞爱民,黎小平.固体推进剂技术的创新与发展规律[J].含能材料,2015,23(1):3-6.
PANG Ai-min, LI Xiao-ping. The innovation and development of solid propellant technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 3-6.
- [4] 丁腾飞,翟进贤,郭晓燕,等.两种固化剂对PBT弹性体力学性能的影响[J].含能材料,2020,28(1):56-61.
DING Teng-fei, ZHAI Jin-xian, GUO Xiao-yan, et al. Effect of curing agent types on mechanical properties of PBT elastomer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(1): 56-61.
- [5] 沈业伟,仇玉成,童丽伦.PBT钝感高能推进剂高温力学性能调节技术研究[J].推进技术,2018,39(11):2595-2600.
SHEN Ye-wei, ZHANG Yu-cheng, TONG Li-lun. Study on adjustment technology for high temperature mechanical properties of PBT insensitive high energy propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2018, 39(11): 2595-2600.
- [6] 吴战武,刘旭峰,纪明卫,等.少烟PBT推进剂制备及性能研究[J].爆破器材,2019,48(4):17-21.
WU Zhan-wu, LIU Xu-feng, JI Ming-wei, et al. Preparation and properties of reduced smoke PBT propellant[J]. *Explosive Materials*, 2019, 48(4): 17-21.
- [7] 翟进贤,杨荣杰.BAMO-THF复合推进剂催化燃烧特性分析[J].推进技术,2010,31(2):226-229.
ZHAI Jin-xian, YANG Rong-jie. Analysis on properties of catalytic combustion of composite BAMO-THF propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2010, 31(2): 226-229.
- [8] Iqbal M M, Liang W. Modeling the moisture effects of solid ingredients on composite propellant properties[J]. *Aerospace Science and Technology*[J]. 2006, 10(8): 659-699.

- [9] 李晓光. 衬层粘接性能的研究进展[J]. 飞航与导弹, 2006 (8): 60-62.
LI Xiao-guang. Research progress of liner adhesive performance [J]. *Winged Missile Journal*, 2006 (8): 60-62.
- [10] 尹华丽, 李东峰, 张纲要. IPDI型HTPB推进剂界面软化因素研究[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(1):44-48.
YIN Hua-li, LI Dong-feng, ZHANG Gang-yao. Study on the interface softening factors of HTPB-IPDI propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(1):44-48.
- [11] 万里强, 扈艳红, 罗永红, 等. 3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷-四氢呋喃共聚醚与二炔基树脂的固化反应研究[C]//第13届全国复合材料学术会议. 成都, 2004: 327-331.
WAN Li-qiang, HU Yan-hong, LUO Yong-hong, et al. Study on curing reaction kinetics of 3, 3-bis (azidomethyl) oxetane-tetrahydrofuran copolymer and diacetylenyl resin [C]// 13th National Conference on Composite Materials. ChengDu, 2004: 327-331.
- [12] Kissinger H E. Reaction kinetics in different thermo analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702-1706.
- [13] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. *Polymer Science: Polymer Letter Edition*, 1973, 11: 533-540.
- [14] 蔡如琳, 吴倩, 王敏, 等. PBT基叠氮型聚氨酯弹性体的形态结构与微相分离[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(4): 488-492.
CAI Ru-lin, WU Qian, WANG Min, et al. Structure and phase segregation of PBT azido-typed polyurethane elastomer [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42 (4) : 488-492.
- [15] 苗建波, 边利峰, 朱宏春, 等. 网络结构及增塑剂对PBT弹性体玻璃化转变的影响[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(1): 78-84.
MIAO Jian-bo, BIAN Li-feng, ZHU Hong-chun, et al. Effect of network structure and plasticisers on the glass transition behavior of the PBT elastomer [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(1):78-84.

Curing Characteristics of PBT and BPS

XIAO Li-bai, GAO Hong-xu, REN Xiao-ning, ZHAO Feng-qi, FU Qing-shan, QU Wen-gang, MO Hong-chang

(Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to understand the reaction characteristics of azide binder/non-isocyanate bonding system, curing processes of 3, 3-bis (azidomethyl) oxetane-tetrahydrofuran copolymer (PBT)/bis-propargyl-succinate (BPS) binding system were investigated by microcalorimetry. The kinetic parameters and characteristic temperatures of PBT/BPS binding system were calculated through Kissinger method and Crane method. The equation between the complete curing time and the curing temperature was also fitted, demonstrating that the apparent activation energy, pre-exponential factor, reaction order and heat for curing reaction of PBT/BPS bonding system are $81.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $10^{8.48} \text{ s}^{-1}$, 0.93 and $-926.88 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The values of gelation temperature, curing temperature and post-curing temperature were examined to 319.29 K, 344.52 K and 366.11 K, respectively. Besides, self-catalyzed phenomenon could be witnessed to exist in the curing reaction process of the PBT/BPS bonding system. The equation between the complete curing time and the curing temperature was $y=8.3345\times 10^4 e^{-0.02309x}-11.116$.

Key words: 3, 3-bis (azidomethyl) oxetane-tetrahydrofuran copolymer (PBT); bis-propargyl-succinate (BPS); curing reaction; kinetics; microcalorimetry

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020160

(责编: 王艳秀)