

文章编号:1006-9941(2022)07-0719-07

PBT-TDI体系的固化反应动力学和热力学

张利民¹, 韦承莎², 金波¹, 彭汝芳¹

(1.西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川 绵阳 621010; 2.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

摘要: 为获得3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷-四氢呋喃共聚醚(PBT)-甲苯二异氰酸酯(TDI)黏结剂体系固化反应行为规律,采用微热量热法研究了固化温度、固化比以及增塑剂对PBT-TDI体系固化反应的影响,并对PBT-TDI体系的固化反应动力学和热力学进行了研究与分析。实验结果表明:(1)固化反应温度越高、固化剂TDI含量越多,PBT-TDI体系固化反应速度越快;(2)增加增塑剂2,2-二硝基丙醇缩甲醛与2,2-二硝基丙醇缩乙醛混合物(A3)以及癸二酸二辛酯(DOS)用量会降低PBT-TDI体系的固化反应速度;(3)PBT-TDI体系的固化反应符合 n 级反应动力学模型,其表观活化能 E_a 为 $12.81\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子 A 为 $1.48\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ 。

关键词: 3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷-四氢呋喃共聚醚;固化行为;微热量热法;反应动力学;反应热力学

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022005

1 引言

3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷-四氢呋喃共聚醚(PBT)是一种能量高、感度低且密度大的含能黏结剂,在含能材料领域具有重要的应用价值^[1-2]。PBT常用以取代传统的羟基封端聚丁二烯(HTPB)和羟基封端聚醚(HTPE)等惰性黏合剂,应用于聚合物黏结炸药(PBX)和固体复合推进剂^[3-6]。PBT的端羟基官能团可与各种异氰酸酯进行氨基甲酸酯反应,形成聚氨酯(PU)网络,从而得到机械性能优异的产品^[7-8]。在PBT与异氰酸酯的聚氨酯固化反应中,固化速率、温度和时间是制备聚氨酯基复合材料的重要参数。因此,了解固化速率和动力学对于设计和控制具有特定性能PBT黏合剂系统的制造过程尤为重要。然而,关于PBT和各种异氰酸酯固化反应的热力学和动力学研究鲜见报道。

目前,研究聚合反应动力学的方法主要有傅里叶变换红外光谱(FT-IR)^[9]、核磁共振(NMR)^[10-11]和差示

扫描量热法(DSC)^[12-13]等,它们以不同方式跟踪固化反应过程。其中,FT-IR和NMR属于直接测量方法,这类方法是通过计算反应物和产物官能团的信号强度变化来获得反应动力学参数。但这类方法灵敏度相对较差,对于需要较长时间才能完全固化的聚氨酯体系,无法检测其后固化阶段,也无法获得固化反应的热力学数据。DSC虽然可以获得固化反应的反应动力学和热力学数据,但由于其样品用量小,固化反应的焓值较低,而聚氨酯体系固化反应时间又较长,固化过程中放热速度慢,测试过程中通常没有显著的热量积聚,这使得DSC很难检测到固化反应放热过程^[14-16]。

微热量热法是一种通过检测物理、化学变化过程中微小热量变化来计算实际过程的反应动力学、热力学的方法,具有灵敏度高、可长时间检测、可监测大用量样品等特点,是研究细微热变化和缓慢反应过程最合适的方法之一,长期以来一直用于研究生物过程和生命科学中的分子相互作用等^[17]。羟基封端预聚物和异氰酸酯之间的固化反应是一个缓慢放热的过程,特别是固化反应的最后阶段,其放热速度非常缓慢。前期已有文献报道将微热量热法用于固化反应动力学和热力学研究,如聚-(3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷)和双炔丙基琥珀酸酯的点击反应固化体系^[18],端羟基预聚物HTPB^[19]、聚叠氮缩水甘油醚^[20]、聚缩水甘油醚硝酸酯^[21]和多异氰酸酯的聚氨酯反应固化体系等。

收稿日期:2022-01-07;修回日期:2022-03-02

网络出版日期:2022-05-17

基金项目:国家自然科学基金资助(21875192)

作者简介:张利民(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:18683660545@163.com

通信联系人:金波(1982-),男,教授,主要从事含能材料研究。e-mail:jinbo0428@163.com

引用本文:张利民,韦承莎,金波,等.PBT-TDI体系的固化反应动力学和热力学[J].含能材料,2022,30(7):719-725.

ZHANG Li-min, WEI Cheng-sha, JIN Bo, et al. Curing Reaction Kinetics and Thermodynamics of the PBT-TDI Binder System[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(7):719-725.

为探讨不同固化反应条件对PBT和TDI固化反应行为的影响规律,本研究提出采用微热量热法研究不同条件下端羟基预聚物PBT与甲苯二异氰酸酯(TDI)的等温固化反应过程,期望为PBT-TDI体系的实际固化提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

PBT, 数均分子量 2800, 羟值 36.50 mg KOH/g, 中国工程物理研究院化工材料研究所; 2,2-二硝基丙醇缩甲醛与 2,2-二硝基丙醇缩乙醛混合物(A3), 中国工程物理研究院化工材料研究所; 癸二酸二辛酯(DOS), >95%, 阿拉丁试剂; TDI, 98%, 麦克林。所有试剂使用前均未进行进一步纯化。

微热量热仪 RD496, 绵阳中物热分析仪器有限公司, 灵敏度 $64.53 \mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$, 25 °C 时测得 KCl(光谱纯)在蒸馏水中的标准摩尔溶解焓为 $(17.237 \pm 0.028) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与文献值 $(17.241 \pm 0.018) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 相比^[22], 误差小于 0.02%。

2.2 固化反应过程

按照一定化学反应计量比准确称取一定质量的 PBT 和 TDI, 加入到反应标准池中, 室温搅拌混合均匀 (5 min), 然后将标准池放置于 RD-496 炉腔中, 记录一定恒温条件下反应放热所产生的热电势随时间变化曲线。在探讨增塑剂对固化反应的影响时, 将 PBT 与增塑剂按比例称取并在室温下搅拌均匀, 再加入一定量的 TDI, 常温搅拌 5 min 后装入铝管并置于炉腔中进行反应。PBT 与 TDI 的固化反应原理如图 1 所示。

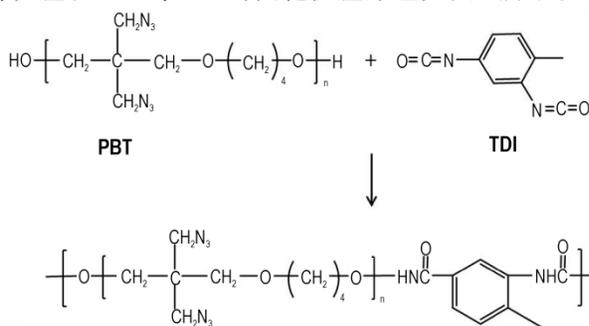


图 1 PBT 与 TDI 的固化反应

Fig.1 The curing reaction of PBT and TDI

3 结果与讨论

3.1 温度对 PBT-TDI 体系固化反应的影响

异氰酸酯与羟基的反应速率与温度密切相关^[23]。

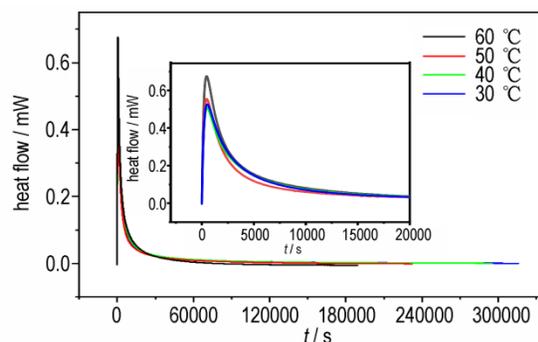
为探究温度对 PBT-TDI 体系固化反应的影响, 确定固化温度, 按照羟基(—OH)与异氰酸酯基(—NCO)摩尔比 1:1 来控制 PBT 和 TDI 的用量, 将 PBT-TDI 体系分别控制在 30, 40, 50 °C 和 60 °C 下进行等温固化反应实验, 各原料用量见表 1。

表 1 不同温度下 PBT-TDI 固化体系配方表

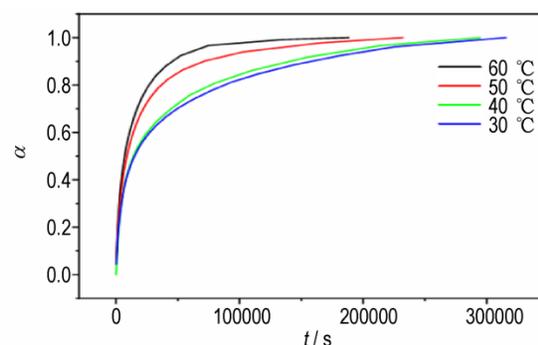
Table 1 Contents of PBT-TDI curing system at different temperatures

contents of curing system	T / °C			
	30	40	50	60
m(PBT) / g	2.0794	2.0735	2.0160	2.0035
m(TDI) / g	0.1204	0.1191	0.1122	0.1170

PBT-TDI 体系在不同等温条件下, 固化反应放热所产生的热流随时间变化曲线如图 2a 所示。从图 2a 中可以发现, 各个温度下的热流曲线均呈“单峰式”。表明反应初期放热较为剧烈, 且温度越高, 反应放热越多(曲线最高点)。随着时间的延长, 固化反应释放的热量逐渐减少, 最终热流曲线趋于平稳, 表明反应逐渐减弱。



a. heat flow curves



b. relationships between reaction depth (α) and time

图 2 不同温度下固化热流及固化反应深度随时间变化曲线

Fig.2 Heat flow curves and relationships between reaction depth (α) and time at different temperatures

定义固化反应深度 α ^[18-21]为:

$$\alpha = \frac{H_t}{H_0} \quad (1)$$

式中, H_t 为固化反应时间为 t 时反应放出的热量, J ; H_0 为固化反应放出的总热量, J 。

图2b为不同温度下固化反应深度随时间变化曲线。从图2b中可以看出,不同温度条件下的固化反应深度曲线皆在反应初期增长较快,中后期增长较慢。且温度越高,增长速率越快。表明反应初期,活性官能团的浓度较高,反应官能团之间的“碰撞”几率更大,有利于固化反应的进行;且环境温度的升高可以提高反应活性,同时增加高分子链段的运动能力,促进固化反应进行。随着反应进程的不断深入,活性官能团的数量不断减少,而生成的“链结”(—NHCO—)不断增多。反应体系粘度也逐渐增大,分子链的运动能力下降,使官能团间反应几率逐渐降低^[24-26]。

为了进一步研究PBT与TDI固化反应动力学,获得其动力学参数,采用等温固化模型^[27]对不同温度下的固化反应进行计算分析。

n 级动力学模型如公式(2)所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

式中, n 为反应级数; k 为反应速率常数, s^{-1} 。

将固化反应深度 α 代入该模型,可得公式(3):

$$\ln \left[\frac{1}{H_0} \left(\frac{dH}{dt} \right)_i \right] = \ln k + n \ln \left[1 - \left(\frac{H}{H_0} \right)_i \right] \quad i=1, 2, \dots, L \quad (3)$$

以 $\ln[1-(H/H_0)_i]$ 为横坐标, $\ln[(dH/dt)_i/H_0]$ 为纵坐标作图,可得反应级数 n (曲线斜率)与反应常数对数 $\ln k$ (曲线截距)。将 $\ln k$ 与 $1/T$ 作图,由Arrhenius方程^[20](公式(4))可得指前因子 A 与表观活化能 E_a 。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

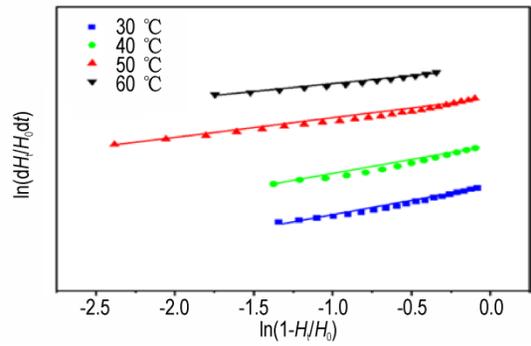
式中, A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为实验温度, K 。

不同温度下 $\ln[(dH/dt)_i/H_0]$ 与 $\ln[1-(H/H_0)_i]$ 的拟合曲线见图3a, $\ln k$ 与 $1/T$ 的拟合关系见图3b。

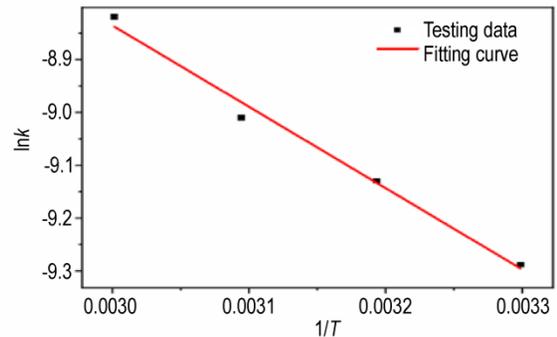
将温度 T 和速率常数 k 带入公式(5)可得各个固化温度下的吉布斯自由能变 ΔG 。

$$\Delta G = RT \ln \frac{RT}{Nhk} \quad (5)$$

式中, ΔG 为吉布斯自由能变, $J \cdot mol^{-1}$; h 为普朗克常数, $6.625 \times 10^{-34} J \cdot s$; N 为Avogadro常数, $6.024 \times 10^{23} mol^{-1}$ 。



a. $\ln[(dH/dt)/H_0]$ vs. $\ln(1-H_t/H_0)$



b. $\ln k$ vs. $1/T$

图3 不同温度下 $\ln[(dH/dt)/H_0]$ 与 $\ln(1-H_t/H_0)$ 关系图及 $\ln k$ 与 $1/T$ 拟合图

Fig.3 Fitting curves of $\ln[(dH/dt)/H_0]$ versus $\ln(1-H_t/H_0)$ and linear fitting of $\ln k$ versus $1/T$ at different temperatures

对Eyring方程^[27]两边取对数可得公式(6)。将 $\ln(k/T)$ 与 $1/T$ 作图,由斜率与截距分别得到动力学参数焓变 ΔH 和熵变 ΔS 。

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \frac{k_B}{h} \quad (6)$$

式中, ΔH 为焓变, $J \cdot mol^{-1}$; ΔS 为熵变, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; k_B 为玻尔兹曼常数, $1.3807 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ 。

指前因子 A 、反应级数 n 、相关系数 r 及表观活化能 E_a 等参数见表2。

从表2中可以看出,该模型的相关性良好。PBT-TDI体系固化吉布斯自由能变(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)分别为 $-102.08 kJ \cdot mol^{-1}$ 、 $8.80 kJ \cdot mol^{-1}$ 与 $-0.29 kJ \cdot K^{-1}$ 。不同固化温度下的反应速率常数 k 与反应级数 n 不同,表明不同温度下的固化反应速率不同。 $\ln k$ 随温度升高而增大,表明固化反应速率随温度升高而增大。此外,PBT与TDI反应的表观活化能 E_a 约为 $12.81 kJ \cdot mol^{-1}$, E_a 数值较小,进一步表明固化反应速率较快,故在实际固化时,可在固化速率较快的 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行固化。

表2 不同温度下固化参数

Table 2 Curing parameters at different temperatures

T / K	n	$\ln k$	r	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	r	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	r
303.15	2.48	-9.29	0.98				-97.66			
313.15	3.03	-9.13	0.99				-100.59			
323.15	2.08	-9.01	0.99	12.81	-4.21	0.99	-103.57	8.80	-0.29	0.99
333.15	1.80	-8.87	0.99				-106.48			
mean	2.35	-9.08					-102.08			

Note: n is reaction order; k is rate constant; r is correlative coefficient; E_a is activation energy; A is pre-exponential factor; ΔG is Gibbs free energy change; ΔH is enthalpy change; ΔS is entropy change.

3.2 固化比对PBT-TDI体系固化反应的影响

为了探究异氰酸酯用量(—NCO)对PBT-TDI体系固化反应的影响,采取不同固化比,即异氰酸酯基与羟基摩尔比分别为0.8, 1.0, 1.2的反应物进行实验,固化温度根据3.1中的固化实验选在固化周期较短的60℃进行。各原料用量见表3。

表3 不同固化比下PBT-TDI固化体系配方表

Table 3 Contents of PBT-TDI curing system at different curing ratios

contents of curing system	curing ratio		
	0.8	1.0	1.2
$m(\text{PBT}) / \text{g}$	1.9915	2.0035	2.0059
$m(\text{TDI}) / \text{g}$	0.0923	0.1170	0.1394

不同—NCO/—OH固化比条件下固化体系反应所放出热量随时间变化曲线如图4a所示,固化反应深度随时间变化曲线如图4b所示。从图4a~4b中可知,在异氰酸酯与羟基的固化比例为0.8, 1.0, 1.2的情况下,各反应的热流曲线以及固化反应深度曲线几乎重合,仅有微小差异。

在不同固化比条件下,进一步对固化反应深度随时间变化曲线进行微分处理,如图5a所示。从图5a可以看出,异氰酸酯比例越高,反应速率越快,这是因为固化剂含量越高,可参与反应的活性基团就越多,单位时间内异氰酸酯与羟基“接触”的概率越大,反应速率越快。故在固化比为0.8~1.2范围内,为了加快反应速率,在固化时可选择固化比1.2进行实验;但当异氰酸酯比例过高时,固化后样品较脆,故实际固化时为防止制品太脆产生裂纹,选择固化比1.0更好。不同固化比条件下固化体系 $\ln[(dH_t/dt)/H_0]$ 与 $\ln(1-H_t/H_0)$ 的拟合关系如图5b所示,由此可计算出不同比例下PBT与TDI反应的速率常数 k 、反应级数 n 以及相关系数 r ,见表4。因此,60℃下PBT-TDI体系的固化反应模型

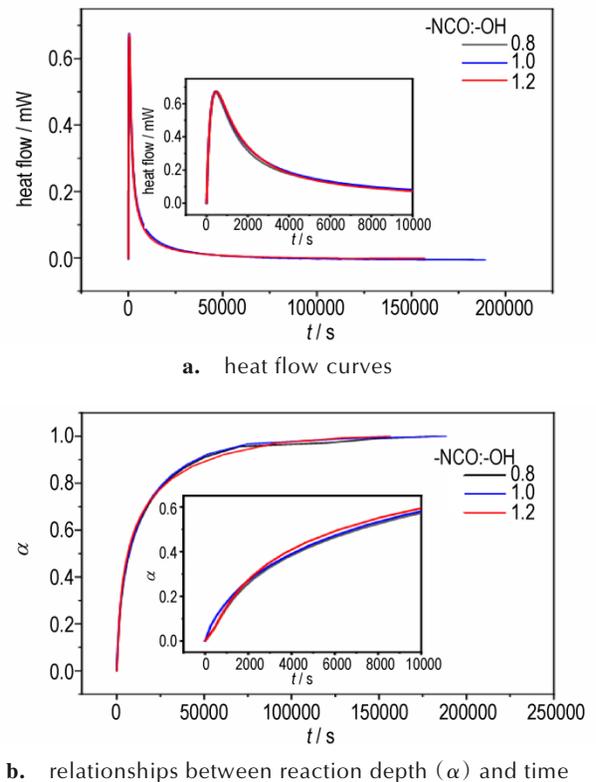


图4 不同固化比热流及固化反应深度随时间变化曲线

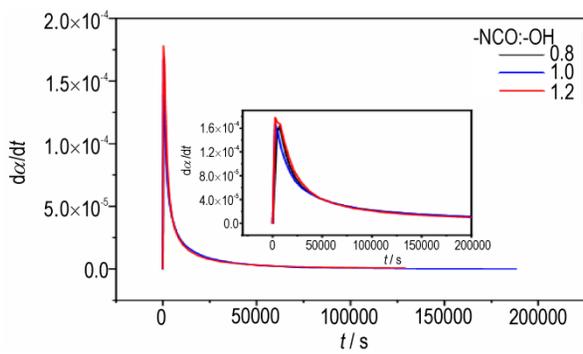
Fig. 4 Heat flow curves and relationships between reaction depth (α) and time with different curing ratios

为 $d\alpha/dt=10^{-3.90}(1-\alpha)^{1.84}$ 。

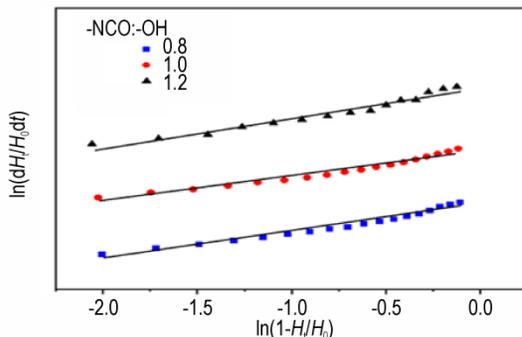
3.3 增塑剂对PBT-TDI体系固化反应的影响

增塑剂是一类可以改善聚合物加工成型或者柔性的小分子添加剂。为探究增塑剂对PBT-TDI体系固化反应的影响,本研究通过改变增塑剂种类(A3与DOS)和用量(30%和50%)探讨增塑剂对固化反应的影响。固化温度为60℃,固化比为1:1。表5为不同增塑剂及含量下固化体系配方。

不同增塑剂及增塑剂用量对PBT与TDI固化反应的影响如图6所示。图6a为固化反应热流曲线,从图6a



a. differential curves of reaction depth



b. $\ln[(dH_t/dt)/H_0]$ vs. $\ln(1-H_t/H_0)$

图5 固化反应深度微分及 $\ln[(dH_t/dt)/H_0]$ 与 $\ln(1-H_t/H_0)$ 关系

Fig.5 Differential curves of reaction depth and fitting curves of $\ln[(dH_t/dt)/H_0]$ versus $\ln(1-H_t/H_0)$

表4 不同固化比下固化参数

Table 4 Curing parameters at different curing ratios

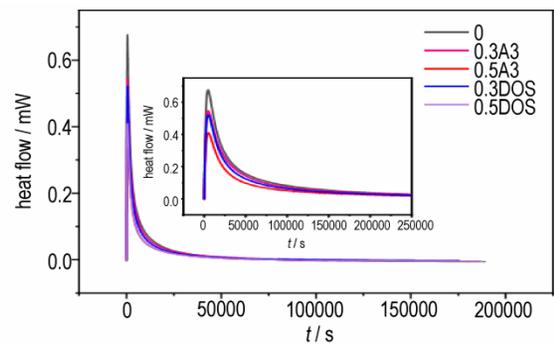
-NCO/-OH	lnk	n	r
0.8	-9.34	1.55	0.99
1.0	-8.87	1.80	0.98
1.2	-8.72	2.16	0.99
mean	-8.98	1.84	

表5 不同增塑剂及含量下PBT-TDI固化体系配方表

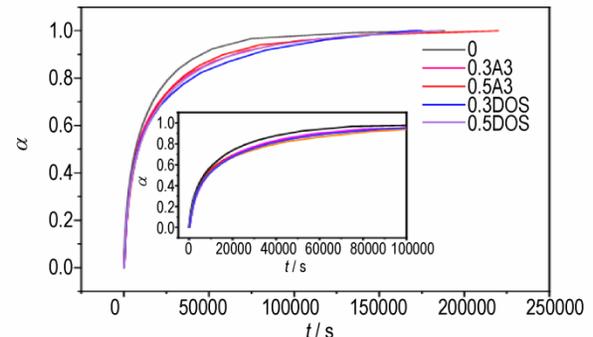
Table 5 Contents of PBT-TDI curing system with different plasticizers

samples	m(plasticizer) / g		m(PBT) / g	m(TDI) / g
	A3	DOS		
0	0	0	2.0035	0.1170
0.3A3	0.4793	0	1.5977	0.0924
0.5A3	1.0276	0	2.0552	0.1187
0.3DOS	0	0.6631	2.2103	0.1282
0.5DOS	0	0.8589	1.7177	0.0933

中可以发现,加入增塑剂以后,0.3A3、0.5A3、0.3DOS与0.5DOS的固化反应放热曲线的峰高均有所降低,表明增塑剂的使用对反应放热有不同程度的影响。



a. heat flow curves



b. relationships between reaction depth (α) and time

图6 不同增塑剂下固化热流曲线和固化反应深度随时间变化曲线

Fig.6 Heat flow curves and relationships between reaction depth (α) and time with different plasticizers

图6b为固化反应深度随时间变化曲线,从图6b中可以发现,加入增塑剂后,0.3A3、0.5A3、0.3DOS与0.5DOS的固化反应深度随时间变化增加的趋势均有所减缓,表明固化反应速度在一定程度上有所降低。这归因于增塑剂A3、DOS加入后稀释了整个固化反应体系,使可参与反应的活性基团浓度降低,反应速率减慢。而加入相同量的增塑剂时,0.3A3的放热曲线峰高比0.3DOS曲线峰高下降趋势明显较小,0.5A3的曲线峰高与0.5DOS曲线峰高相比亦如此。这可能是由于A3增塑剂与PBT的相容性更好,分子链舒展更“宽松”,活性基团的暴露更充分。

不同增塑剂种类及含量下固化体系的 $\ln(dH_t/dt)/H_0$ 与 $\ln(1-H_t/H_0)$ 关系如图7所示,由此可计算出不同增塑剂种类和含量下PBT与TDI体系固化反应的速率常数 k 、反应级数 n 以及相关系数 r ,见表6。从图7中可以看到,加入增塑剂后,各曲线相关性仍良好;从表6中的数据可以发现,加入增塑剂后,反应速率常数均下降。不同增塑剂下降的数值略有差异,但同种增塑剂加入的量越多,反应速率常数下降越多。

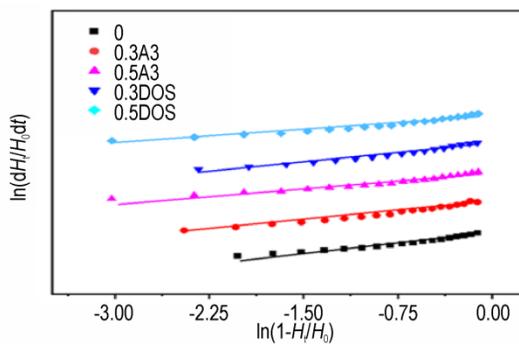


图7 不同增塑剂 $\ln[(dH_t/dt)/H_0]$ 与 $\ln(1-H_t/H_0)$ 关系图

Fig.7 Fitting curves of $\ln[(dH_t/dt)/H_0]$ versus $\ln(1-H_t/H_0)$ with different plasticizers

表6 不同增塑剂及含量下固化参数

Table 6 Curing parameters with different plasticizers

samples	n	$\ln k$	r
0	1.80	-8.87	0.99
0.3A3	2.07	-9.05	0.99
0.5A3	1.61	-9.19	0.99
0.3DOS	1.90	-9.12	0.99
0.5DOS	1.63	-9.37	0.99

4 结论

(1) 采用微热量热法研究了PBT-TDI体系在30, 40, 50 °C及60 °C的等温固化情况。结果表明, 温度越高, 固化速率越快。

(2) 采用微热量热法研究了PBT-TDI体系在60 °C下不同异氰酸酯比例(—NCO:—OH=0.8, 1.0, 1.2)的固化情况。结果表明, 在实验比例下, 异氰酸酯比例越高, 反应速率越快。通过引入等温固化模型, 得到PBT-TDI体系的固化表观活化能 E_a 为 12.81 kJ·mol⁻¹, 反应级数 n 为 1.84, 动力学模型为 $da/dt=10^{-3.90}(1-\alpha)^{1.84}$ 。

(3) 采用微热量热法研究了PBT-TDI体系在60 °C、异氰酸酯基与羟基等摩尔比下, 增塑剂分别为0.3A3、0.5A3、0.3DOS及0.5DOS的固化情况。结果表明, 在反应体系中引入增塑剂会降低固化反应的反应速率, 且加入量越多, 速率下降越明显。

参考文献:

- [1] YOSHIO O. Thermal decomposition of azide polymers[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17(5): 226-231.
- [2] ZHAI Jin-xian, JIA Hong-hui, GUO Xiao-yan. Sequence structure, morphology and viscosity behavior of 3, 3-bis(azidomethyl) oxetane-tetrahydrofuran random copolyether[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(6): 643-648.
- [3] MULAGE K S, PATKAR R N, DEUSKAR V D, et al. Studies on

a novel thermoplastic polyurethane as a binder for extruded composite propellants [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25(4): 233-245.

- [4] 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.
- [5] ZHAI Jin-xian, YANG Rong-jie, LI Jian-min. Catalytic thermal decomposition and combustion of composite BAMO-THF propellants[J]. *Combustion and Flame*, 2008, 154(3): 473-477.
- [6] YANG Yan-jing, BAI Yang, ZHAO Feng-qi, et al. Effects of metal organic framework Fe-BTC on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2016, 6: 67308-67314.
- [7] JIAN Xiao-xia, HU Yi-wen, ZHENG Qi-long. Effect of thermal processing temperature on the microphase separation and mechanical properties of BAMO/THF polyurethane[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2017, 37(2): 169-176.
- [8] TANG Gang, ZHANG Zai-juan, LI Xiao-yu, et al. BAMO-THF copolymer-based energetic thermoplastic polyurethanes with a decent bonding property [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(1): 32-39.
- [9] DILEK K, SAIM Ö. Kinetic study of the reaction between hydroxyl-terminated polybutadiene and isophorone diisocyanate in bulk by quantitative FTIR spectroscopy [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 66: 1979-1983.
- [10] 贾林, 谢五喜, 杜姣姣, 等. 用 LF-NMR 研究三苯基铋 BAMO-THF/TDI 黏结剂体系的固化反应 [J]. *火炸药学报*, 2015, 38(1): 69-73.
JIA Lin, XIE Wu-xi, DU Jiao-jiao, et al. Effects of bismuth triphenyl on the curing reaction of BAMO-THF/TDI binder system by LF-NMR [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1): 69-73.
- [11] DUBOIS C, DÉSILETS S, AIT-KADI A, et al. Bulk polymerization of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) with tolylene diisocyanate (TDI): A kinetics study using ¹³C-NMR spectroscopy [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 58: 827-834.
- [12] MANU S K, SEKKAR V, SCARIAH K J, et al. Kinetics of glycidyl azide polymer-based urethane network formation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110: 908-914.
- [13] 王薪, 申迎华, 姚维尚, 等. 新型叠氮共聚酯黏合剂的固化反应动力学研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2018, 27(9): 16-19.
WANG Xin, SHEN Ying-hua, YAO Wei-shang, et al. Study on the curing kinetics of a new type of azido copolymer adhesive [J]. *China Adhesives*, 2018, 27(9): 16-19.
- [14] BEATRIZ L, JOSÉ L L F. Non-isothermal DSC and rheological curing of ferrocene-functionalized, hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2016, 107: 60-68.
- [15] HU Jian-hua, SHAN Ji-ye, ZHAO Jian-qing, et al. Isothermal curing kinetics of a flame retardant epoxy resin containing DOPO investigated by DSC and rheology [J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 632: 56-63.
- [16] VARGAS M A, VÁZQUEZ H, GUTHAUSEN G. Non-isothermal curing kinetics and physical properties of MMT-reinforced unsaturated polyester (UP) resins [J]. *Thermochimica Acta*,

- 2015, 611: 10-19.
- [17] LIN Fu-yung, CHEN Wen-Yih, HEARN M T W. Microcalorimetric studies on the interaction mechanism between proteins and hydrophobic solid surfaces in hydrophobic interaction chromatography: Effects of salts, hydrophobicity of the sorbent, and structure of the protein[J]. *American Chemical Society*, 2001, 73: 3875-3883.
- [18] LI Na, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Study on curing reaction thermokinetics of azide binder/bispropargyl succinate by microcalorimetry [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(6): 808-813.
- [19] XIAO Yi-yi, JIN Bo, PENG Ru-fang, et al. Kinetic and thermodynamic analysis of the hydroxyl-terminated polybutadiene binder system by using microcalorimetry [J]. *Thermochemical Acta*, 2018, 659: 13-18.
- [20] TAO Jing-jing, JIN Bo, PENG Ru-fang, et al. Isothermal curing of the glycidyl azide polymer binder system by microcalorimetry [J]. *Polymer Testing*, 2018, 71: 231-237.
- [21] CHEN Jun-jie, JIN Bo, LUO Guan, et al. Thermodynamics and kinetics of polyglycidyl nitrate-based urethane network formation by microcalorimetry [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 132: 397-404.
- [22] KILDAY M V. The enthalpy of solution of srm-1655 (KCl) in H₂O [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standard*, 1980, 85: 467-481.
- [23] 杨泽, 胡冬冬, 刘涛, 等. 高压气体氛围中的聚氨酯非等温固化动力学[J]. *化工学报*, 2018, 69(11): 4728-4736.
- YANG Ze, HU Dong-dong, LIU Tao, et al. Non-isothermal curing kinetics of polyurethane under high pressure gas atmosphere [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2018, 69(11): 4728-4736.
- [24] 蔡贾林, 高登攀, 郑申声, 等. 季戊四醇丙烯酸酯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, ZHENG Shen-sheng, et al. Curing kinetics and rheology property of acrolein-pentaerythritol resin system [J]. *Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(6): 558-562.
- [25] 曹聪, 陈昊哲, 刘晓航, 等. 正丁基缩水甘油醚改性环氧树脂的性能及固化动力学[J]. *热固性树脂*, 2017, 32(5): 19-22.
- CAO Cong, CHEN Hao-zhe, LIU Xiao-hang, et al. Curing kinetics and properties of n-butyl glycidyl ether modified epoxy resins [J]. *Thermosetting Resin*, 2017, 32(5): 19-22.
- [26] 吴凯, 刘玉存, 贾康辉, 等. EHTPB/HMDI粘合体系催化剂的选择与固化反应动力学[J]. *火工品*, 2021 (2): 45-48.
- WU Kai, LIU Yu-cun, JIA Kang-hui, et al. Selection of catalysts and curing kinetics of EHTPB/HMDI binder system [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2021 (2): 45-48.
- [27] 高胜利, 陈三平, 胡荣祖, 等. 化学反应的热动力学方程及其应用[J]. *无机化学学报*, 2002, 18: 362-366.
- GAO Sheng-li, CHEN San-ping, HU Rong-zu, et al. Derivation and application of thermodynamic equations [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 18: 362-366.

Curing Reaction Kinetics and Thermodynamics of the PBT-TDI Binder System

ZHANG Li-min¹, WEI Cheng-sha², JIN Bo¹, PENG Ru-fang¹

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: To explore the curing reaction behavior of 3,3-bis(azidomethyl)oxetane-tetrahydrofuran copolyether (PBT) and toluene diisocyanate (TDI) binder system, the effects of curing temperature, curing ratio and plasticizer on the curing reaction of PBT-TDI system were investigated by microcalorimetry, and the curing reaction kinetics and thermodynamics of PBT-TDI system were studied and analyzed. The experimental results show that: (1) the higher the curing temperature and the higher the TDI content, the faster the curing reaction; (2) increasing the amount of plasticizer bis(2,2-dinitropropyl)acetal/bis(2,2-dinitropropyl)formal (A3) and dioctyl sebacate (DOS) would reduce the curing reaction speed of the PBT-TDI system; (3) the curing reaction of the PBT-TDI system fits well with the *n*-th order reaction kinetic model with an activation energy of 12.81 kJ·mol⁻¹ and a pre-exponential factor of 1.48×10⁻² s⁻¹.

Key words: 3,3-bis(azidomethyl)oxetane-tetrahydrofuran copolyether; curing behavior; microcalorimetry; reaction kinetics; reaction thermodynamics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022005

(责编: 王馨逸)