

文章编号: 1006-9941(2011)03-0291-04

HTPB/N100 体系的聚合反应动力学和粘度变化

郑申声¹, 关立峰¹, 董 兰², 吴奎先¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用浓度-时间比法研究端羟基聚丁二烯 (HTPB)/N100 反应动力学, 利用 Matlab 软件计算得到反应级数和不同温度下反应速率常数, 考察了反应速率变化对催化剂用量的依赖关系, 并对过程中粘度与时间的变化关系进行研究。结果表明: HTPB/N100 反应符合一级反应规律, 活化能 $E_a = 70.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 反应速率常数与催化剂用量成正相关; 建立反应体系的粘度-时间指数模型能准确反映过程中两者间的关系。

关键词: 物理化学; HTPB/N100; 反应动力学; 粘度变化规律

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.011

1 引 言

N100 是六次甲基二异氰酸酯 (HDI) 与水的加成、具有缩二脲结构的多异氰酸根聚合物, 平均官能度大于 3。其与带活性羟基物质反应形成交联密度高、高低温性能优良的网络弹性体, 在高聚物粘结炸药 (polymer bonded explosive, PBX)、固体推进剂等军工领域得到广泛应用, 由 N100 与环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚 PET 反应制成的聚氨酯粘结体系, 在硝酸酯增塑聚醚推进剂 (NEPE) 类固体推进剂应用中已经显示了能量水平高、力学性能优良等特点^[1-2]。常用的二官能度异氰酸酯, 即甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPD) 等与 HTPB 反应获得遥爪型聚氨酯弹性体在微观结构上的线性长链间无成键作用, 材料韧性有余、强度不够, 机加形稳性不能保证, 在实际应用中需额外添加增强剂或交联剂以形成网络结构提高其力学性能; 而具有多官能度的 N100 与 HTPB 反应形成空间网络结构, 无外加工艺助剂的前提下获得力学性能相当的聚氨酯材料。研究 HTPB/N100 反应动力学和粘结体系的粘度特性对浇注和固化过程工艺条件的确定具有重要意义。

王晓红^[3-4]等利用 FTIR、DSC 等方法研究了 PET/N100 粘结剂体系的固化过程动力学, 其反应机理函数符合 $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$, 为一级反应。

收稿日期: 2010-06-08; 修回日期: 2010-08-10

基金项目: 中物院化工材料研究所所长基金资助 (626010923)

作者简介: 郑申声 (1982-), 男, 研实, 硕士, 主要从事高聚物粘结炸药配方及工艺研究。e-mail: shneshneg93@163.com

Bandgar^[5]等研究了 HTPB 在 30 ~ 70 °C 范围内粘度变化规律, 提出了粘度-温度的 Arrhenius 流动学模型, 并采用多项式拟合 HTPB/TDI 体系的粘度-时间流动学变化规律。Sekkar^[6-7]等研究了 25, 30, 50, 70 °C 下 HTPB 与 TDI、IPDI 和 HMDI 反应过程中的粘度变化, 发现 HTPB/TDI 体系在 30 °C 下符合指数模型, 但不适用于更高温度。

本实验对 HTPB/N100 聚合反应动力学进行研究, 利用 Matlab 软件和浓度-时间比法确定聚合反应速率常数及反应级数, 考察催化剂用量对反应的影响, 并对工艺过程中影响最为关键的粘度变化规律进行研究, 确定反应体系的粘度-时间流动学模型。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

端羟基聚丁二烯 (HTPB), 工业品, 羟值为 $0.75 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 黎明化工研究院, 85 °C 减压蒸馏 3 h 后使用; N100, $M_n = 714$, 纯度 >99.9%, —NCO 含量为 $5.42 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 黎明化工研究院; 三苯基铋 (TPB), 金坛市天源药业化学研究所, 配成邻苯二甲酸二丁酯溶液; 二正丁胺, 分析纯, 配成 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲苯溶液; 溴甲酚绿, 分析纯, 配成 0.1% 的乙醇溶液; 癸二酸二(2-乙基己基)酯 (DOS) 和乙酸乙酯, 均为分析纯。

BrookField 旋转粘度计 DV-III ultra, BrookField Engineering Laboratories Inc.。

2.2 实验过程

将带有温度计、搅拌器的 500 mL 三口烧瓶置于

恒温槽中, 加定量 HTPB、DOS 和 乙酸乙酯 (HTPB 质量分数为 55.6%), 待热平衡后加入 N100, 控制固化系数 ($-\text{NCO}/-\text{OH}$) = 1, 保持恒定搅拌速率, 同时取出定量的混合液于旋转粘度计中, 记录粘度变化。

定时定量取 HTPB/N100 反应液, 加入 3 mL 二正丁胺-甲苯溶液和 15 mL 乙酸乙酯, 振荡反应 15 min 后, 加数滴溴甲酚绿溶液作指示剂, 再用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸滴定过量二正丁胺, 与空白试验对照, 计算得到取样液中 $-\text{NCO}$ 含量^[8]。

3 结果与讨论

3.1 浓度-时间比法和 Matlab^[9] 确定反应动力学参数

依据物料平衡及反应动力学原理, 采用微分法分析实验数据, 对于 HTPB/N100 在体积恒定的反应器中进行等温反应^[10], 有如下方程:

$$r = -\frac{dC_N}{dt} = k_N C_N^a \quad (1)$$

式中, r 为反应速率, C_N 为 t 时刻 $[\text{NCO}]$, k_N 为反应速率常数, a 为反应级数。

式(1)两边取对数, 得到

$$\ln\left(-\frac{dC_N}{dt}\right) = \ln k_N + a \ln C_N \quad (2)$$

将 $\ln\left(-\frac{dC_N}{dt}\right)$ 对 $\ln C_N$ 作图, 所得到直线的斜率

即为反应级数, 由直线在纵轴上的截距可得到反应速率常数 k_N 。利用 Matlab 编程计算实现这一过程, 计算结果见表 1。

表 1 反应级数和反应速率常数的计算结果

Table 1 Calculation of reaction order and reaction rate constant

temperature/°C	n	k_N (mol/kg·min)
55	0.97	$6.5455 \text{E} - 004$
65	1.02	0.0011
75	1.09	0.0029

3.2 温度对 HTPB/N100 反应的影响

为研究该体系的反应随温度的变化规律, 设定 HTPB/N100 体系在 55, 65, 75 °C 三个温度下进行反应。结果如图 1 所示。

图 1 表明, 温度对 HTPB/N100 的聚合反应速率影响较大, 温度越高, $[\text{NCO}]$ 降低的速率越快, 反应速率越大。如 55 °C 下反应 420 min 后, 转化率仅为 24.74%, 而 75 °C 下反应 210 min 后, 转化率达

44.09%。表 1 列出了程序的运算结果。

据表 1 可知, 反应速率常数随温度升高而增大; HTPB/N100 聚合反应近似为一级反应。反应过程中 $[\text{NCO}]$ 与时间关系符合一级动力学方程:

$$\ln C_N = -k_N t + \ln C_{N0} \quad (3)$$

本实验采用的 N100 与文献[3]中的来源相同, 由于 HTPB 和 PET 具有相同的活性基团, 其反应机理都是 $-\text{NCO}$ 与端羟基的加聚反应; 且二者固化系数相同, 说明 N100 与两种粘结剂的反应体系动力学参数很接近, 表 2 中对比结果证实了这一点。

根据 Arrhenius 方程: $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ 及表 1 中数据, 作 $\ln k - (1/T)$ 线性拟合, 结果见图 2; 由直线的斜率和截距可获得 HTPB/N100 聚合反应体系的动力学参数 E_a 和 $\ln A$, 见表 2。

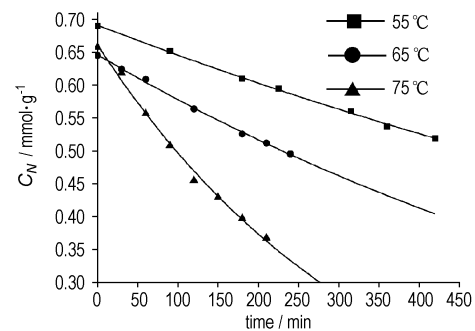


图 1 不同温度下的浓度-时间关系

Fig. 1 Relation between time and concentration at different temperatures

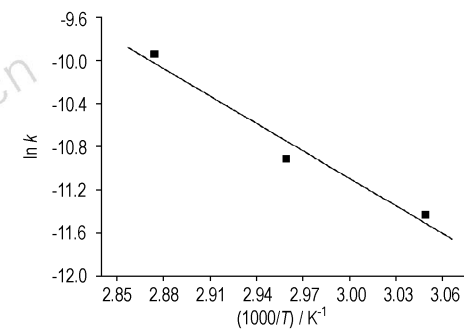


图 2 HTPB/N100 反应体系的 Arrhenius 曲线

Fig. 2 Arrhenius plot of HTPB/N100 polymerization system

表 2 两种反应体系的动力学参数

Table 2 Kinetics parameters of polymerization systems

system	E_a / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r
HTPB/N100	70.57	14.37	0.9822
PET/N100 ^[4]	75.65	16.27	0.9863

3.3 催化剂用量对 HTPB/N100 聚合反应的影响

选定恒温 55 °C,以 TPB 作为催化剂,考察其添加量分别为 0.2%、0.4%、0.8%、1.2% (以 HTPB 质量计)时,反应过程中 $[NCO]$ 与时间的变化关系。根据公式(3),作 $\ln C_N-t$ 线性回归,如图 3 所示。

图 3 表明,TPB 不同添加量条件下 $\ln C_N$ 与 t 呈良好线性关系,实际的浓度-时间变化趋势很好地符合一级反应动力学方程。因此,有催化剂条件下 HTPB/N100 聚合反应在一定的转化率范围内也遵循一级反应规律。

TPB 对反应体系有明显的催化作用,少量添加即能很大程度上加快聚合反应进程,且随着 TPB 添加量的增大,该反应速率逐渐变快,主要表现为相对应的四条直线的斜率呈增加趋势。曲线的斜率为该催化剂添加量下的反应速率常数,其结果见表 3。

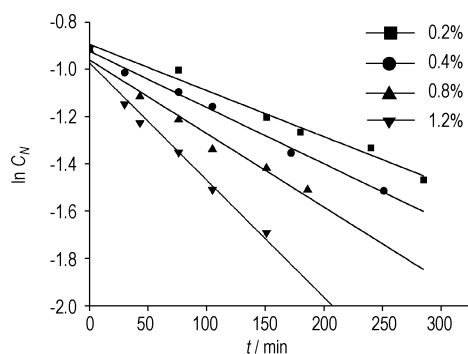


图 3 有催化剂下 HTPB/N100 一级反应拟合

Fig. 3 First order HTPB/N100 reaction plots with catalyst of TPB

表 3 有催化剂条件下的反应速率常数

Table 3 Rate constants for the catalyzed HTPB/N100 reaction

TPB content/%	0.2	0.4	0.8	1.2
k_N (mol/kg · min)	0.00195	0.00238	0.00311	0.00495

3.4 有催化剂条件下反应体系的粘度-时间规律及流动学模型

粘度变化是 HTPB/N100 体系反应过程的一个重要指示。选择添加催化剂 TPB 的反应体系,同步测试过程中粘度随时间的变化关系,如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着 TPB 用量增加,粘度随反应时间的变化率相应增大,其直观表现为四个体系粘度达到 1000 mPa · s 所用时间逐渐减少,分别为 480, 405, 300, 245 min。此外,各粘度-时间关系都表现出相同的变化趋势:开始较长时间内体系粘度变化很小,反应一段时间后,曲线出现明显拐点,粘度数值发生突变并急剧增大。如 1.2% TPB 体系中,在前 180 min 内,体系

粘度由 170.6 mPa · s 增大到 289.5 mPa · s,而在随后的 65 min 内,粘度由 289 mPa · s 突增至 1059 mPa · s。

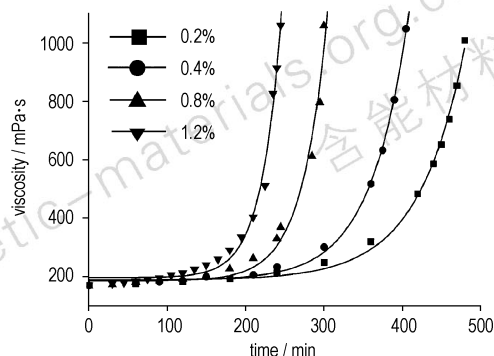


图 4 有催化剂条件下 HTPB/N100 体系的粘度-时间关系

Fig. 4 Relationship between time and viscosity for HTPB/N100 reaction catalyzed with TPB

体系宏观的粘度变化是分子量大小、支化程度与主链柔性等影响因素综合效应的表现。高聚物的粘性流动是分子链通过链段运动来实现流动方向发生位移和链间相互滑移,随着反应进行,分子量增大,单个分子链包含的链段数目逐渐增多,其表现反映即粘度的增大。反应初期,一NCO 与 HTPB 中的端羟基进行反应,由于分子量较小,HTPB 本身的重复单元变化也较小,大量非共轭双键存在促进了相邻单键的内旋转,维持很好的柔性,能有效减小流动过程中链间的内摩擦力,因此粘度变化不大;反应进行一段时间,聚合物分子量逐渐增大,流动性变差,HTPB 与多官能度的 N100 形成复杂的空间网络结构,支链长度增加,流动时分子链间发生缠结;随着进一步反应,交联密度逐渐增大,网链的柔性迅速降低,最终导致粘度急剧增大。

综上所述,针对 HTPB/N100 体系在反应过程中呈现出的粘度变化规律,对反应体系的粘度随时间变化的曲线进行拟合,得出如下的指数模型:

$$\eta = \eta_0 + Ae^{kt} \quad (4)$$

表 4 指数模型中常数的拟合值

Table 4 Constant (A) and rate constant (k) of exponential model

TPB content/%	η_0 / mPa · s	A	k	R^2
0.2	187.84	0.24429	0.01685	0.99677
0.4	186.78	0.18803	0.02079	0.99838
0.8	185.32	0.06073	0.03158	0.97560
1.2	196.25	0.05022	0.03983	0.99029

从表 4 及图 4 的拟合曲线可以看出,流动学模型

与实测结果吻合很好,能体现出反应过程中的粘度-时间变化规律, R^2 范围在 0.9756 ~ 0.99838。

研究 HTPB/N100 反应体系粘度变化规律和流变学模型可用于高聚物粘接炸药工艺制备过程中的催化剂用量和浇注适应期等工艺参数的确定。对于常用二异氰酸酯与 HTPB 进行反应,体系粘度逐渐增大,物料的工艺流变性随浇注进行逐渐变差,在大药量、较高固相的战斗部浇注过程中会导致质量稳定性变差,而 HTPB/N100 体系呈现出的粘度特性可以保证在浇注过程中物料性能稳定(在粘度变化很小的时间范围内进行浇注),同时通过改变催化剂的含量使粘结体系在满足一定浇注适应期的基础上减少固化周期,具体应用于浇注型 PBX 配方正在进一步研究。

4 结 论

(1) 采用浓度-时间比法和 Matlab 软件能很好地用于 HTPB/N100 体系反应级数和反应速率常数等动力学参数的确定。

(2) HTPB/N100 体系反应遵循一级反应规律,反应活化能为 $70.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln A$ 为 14.37 s^{-1} ; TPB 作为催化剂,对 HTPB/N100 聚合反应有较大促进作用,反应速率常数与 TPB 添加量成正相关。

(3) 反应过程中的体系表观粘度有如下变化趋势:开始较长时间内体系粘度变化很小,反应一段时间后,曲线出现明显拐点,粘度数值发生突变并急剧增大;采用指数变化的流变学模型与实测结果相符很好,能准确反映粘度与时间的变化规律。

(4) 该粘结体系的粘度特性用于 PBX 制备过程

中能保证药浆的工艺流变性稳定,具体应用于浇注型 PBX 配方情况正在进一步研究。

参考文献:

- [1] 谭惠民. 硝酸酯增塑 P(E-CO-T) 推进剂 [M]. 北京理工大学学报, 1995, 15(6): 126.
- [2] 杨寅, 罗运军, 刘晶如. 三官能度 PET 对胶片和 NEPE 推进剂力学性能的影响 [J]. 精细化工, 2008, 25(2): 197.
YANG Yin, LUO Yun-jun, LIU Jing-ru. Effect of trifunctional PET on the mechanical properties of elastomer and NEPE propellant [J]. *Fine Chemicals*, 2008, 25(2): 197.
- [3] 王晓红, 张皋, 刘子如, 等. PET/N100 粘结剂体系固化过程的 DSC 研究 [J]. 固体火箭技术, 2006, 5(29): 358-360.
WANG Xiao-hong, ZHANG Gao, LIU Zi-ru, et al. Study on curing process of PET/N100 binder system by DSC [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 5(29): 358-360.
- [4] 王晓红, 金水铭, 张皋, 等. PET/N100 粘结剂体系固化过程的 FT-IR 研究(II)-TIR 的动力学研究 [J]. 固体火箭技术, 2006, 6(29): 439-442.
WANG Xiao-hong, JING Shui-ming, ZHANG Gao, et al. Study on curing process of PET/N100 binder system via FTIR (II): Study on the kinetics of TIR [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 6(29): 439-442.
- [5] Bandgar B M, Mukundan T, Krishnamurthy V N, et al. Rheokinetics modeling of HTPB-TDI and HTPB-DOA-TDI systems [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003(89): 1331-1335.
- [6] Sekkar V, Amibika Devi K, Nianan K N. Study on the kinetics of HTPB and diisocyanate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79: 1869.
- [7] Sekkar V, Krishnamurthy V N, Jain S R. Study on the kinetics of HTPB and diisocyanate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66: 1759.
- [8] GB 12009. 4-89. 多亚甲基多苯基异氰酸根含量测定方法 [S]. 1990.
- [9] 王正林, 龚纯, 何倩. 精通 MATLAB 科学计算 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 65.
- [10] Scott Fogler H. 化学反应工程 [M]. 李术元, 朱建华译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 178.

Reaction Kinetics and Viscosity Variation of HTPB/N100 Polymerization System

ZHENG Shen-sheng¹, GUAN Li-feng¹, DONG Lan², WU Kui-xian¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB)/N100 reaction kinetics was investigated by method of the ratio of concentration and time. Matlab software was applied to calculate the reaction order and rate constant under different temperatures. The effects of various additions of catalyst on reaction rate, and the relationship between time and viscosity for HTPB/N100 reaction were studied. Results show that the reaction of HTPB/N100 belongs to the first order reaction, and activation energy is $70.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. With the increasing of catalyst proportion, the reaction rate constants increase, and the established exponential model for time-dependent of reaction system reveals their quantitative relationship.

Key words: physical chemistry; HTPB/N100; reaction kinetics; viscosity variation

CLC number: Tj55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.011