

文章编号: 1006-9941(2014)01-0001-06

一种五元环硼酸酯键合剂的合成及其水解反应动力学

于海江, 马 军, 高登攀, 郑保辉, 杨 攀

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用硼酸、乙二醇及1,2,4-丁三醇为原料,一锅法合成了一种含有五元环的硼酸酯键合剂,采用 FTIR、 ^{11}B NMR、 ^1H NMR 和 MS 对其结构进行了表征。用在线红外分析手段研究了合成的硼酸酯化合物在常温水中中和饱和水蒸气中的水解反应动力学。建立了水解反应动力学模型。结果表明,上述两种条件下硼酸酯水解反应为准一级反应。硼酸酯在常温水中的反应速率常数为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,半衰期约为 8.4 h。硼酸酯在饱和水蒸气中的反应速率常数为 $2.96 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$,半衰期约为 27 天。添加 0.2% 的硼酸酯使 RDX/HTPB 炸药的抗拉强度从 0.80 MPa 提高至 1.44 MPa,抗压强度从 5.04 MPa 提高至 13.27 MPa,证明其键合效果良好。

关键词: 物理化学; 五元环硼酸酯; 键合剂; 在线红外; 水解反应动力学

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.001

1 引 言

硼酸酯类键合剂中心的硼原子具有独特的缺电子构型,与单质炸药中的一 NH_2 、一 NO_2 基团间可分别产生配位键合及诱导作用^[1-2]。崔瑞禧等^[3]合成了硼酸酯键合剂,将其用于 AP/RDX/Al/HTPB 推进剂中,强度提高约 50%。硼酸酯中硼原子独特的缺电子结构和酯交换反应,使其成为增强混合炸药力学性能和工艺性能的一种重要界面改性剂。但是,目前使用的硼酸酯键合剂在潮湿空气环境中极易潮解,键合效果减弱甚至失效,严重影响材料的长期贮存和使用性能。

硼酸酯的水解速度受分子结构空间因素影响,因此提高水解稳定性的一种重要途径是增加硼酸酯中取代基团的体积,构造较大的位阻结构,阻挡水分子进攻,增大中间体形成的难度。在表面活性剂^[4-5]、防腐剂^[6]、制动液^[7-8]和润滑剂^[9]等民用研究领域的报道,证实了增加分子链长或在硼酸酯分子内引入适当体积的空间位阻基团可以提高其水解稳定性,但这些化合物或者缺少与粘结体系反应的活性基团,或者因存在较强的内配位而导致键合力不够,不适合作为混合炸

药的键合剂使用。

考察硼酸酯水解稳定性方法主要有半衰期法、敞口观察法和饱和水蒸汽法^[10-13],王清华等^[14]通过普通红外光谱检测羟基峰是否出现来研究硼酸酯添加剂的水解稳定性,但此法对于含羟基的硼酸酯不适用。而且上述方法仅能够定性或半定量研究硼酸酯水解稳定性,对硼酸酯水解反应过程无法监测。目前尚未见针对硼酸酯化合物的水解反应动力学方面的研究报道。而动力学研究是弄清反应机理的基础,能提供必要的信息和数据,对实际工作很有意义。针对以上分析,我们设计合成了一种含五元环且能够与混合炸药常用的粘结体系发生反应的硼酸酯键合剂,利用在线红外分析手段在特定条件下对其水解反应动力学进行了研究,并初步研究了其键合效果。

2 新型硼酸酯键合剂的分子结构

新型硼酸酯键合剂设计总的原则为:既要与常用的单质炸药有键合作用,又要含有活性基团,能参与固化反应,分子中新引入的基团应能增加键合剂与填料之间的作用力,应具有良好的水解稳定性。

含氮活性基团的引入会形成过强的内配位而降低硼酸酯的键合能力,同时含氮活性基团反应活性高,易形成氢键作用,会影响药浆的流变性能,应予避免;为了提高硼酸酯键合剂的水解稳定性,可在硼酸酯分子内引入适当体积的空间位阻基团。

据上述键合剂设计原则,提出一种五元环硼酸酯

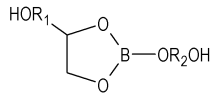
收稿日期: 2013-03-23; 修回日期: 2013-07-03

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金(2011B0302051)

作者简介: 于海江(1983-),男,助理研究员,主要从事含能材料应用基础研究。e-mail: yhj0219@126.com

通信联系人: 杨攀(1979-),男,助理研究员,主要从事含能材料应用等研究。e-mail: power.y@263.net

键合剂,其分子结构通式为:



其中, R_1 和 R_2 为短链聚醚。

3 实验部分

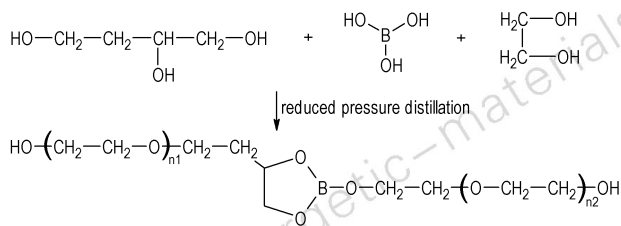
3.1 试剂与仪器

乙二醇: 分析纯,阿拉丁试剂有限公司; 硼酸: 分析纯,番禺力强化工厂; 1,2,4-丁三醇: 分析纯,百灵威科技有限公司。

Nicolet Avatar 360 傅里叶变换红外光谱仪和 LCQ Advantage 型质谱仪,美国赛默飞世尔公司。Mercury-Vx 300 型核磁共振波谱仪,美国 Varian 公司。ReactIR IC10 型实时在线原位反应分析系统,瑞士梅特勒-托利多公司。INSTRON 5582 型万能材料试验机,美国英斯特朗公司。

3.2 新型硼酸酯键合剂的制备

已有研究^[7]表明,环状硼酸酯可通过一锅法进行反应合成。为了尽量避免链状副产物的生成,反应须按反应计量式的配比进行,否则不利于环状产物的生成。另外实验在化合物的合成过程中采用减压蒸馏装置,使反应中生成的水能够及时被除去,促使反应尽可能进行完全。因此,本研究采用一锅法,按照化学计量式的配比投放反应原料进行减压蒸馏。理论分析认为,硼酸首先与羟基活性相对较高的 1,2,4-丁三醇反应成环,然后生成的产物再与乙二醇继续反应,乙二醇在加热的情况下容易与产物继续进行脱水反应而生成含有一定聚醚链段的硼酸酯,其反应式见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of borate ester

具体实验过程: 取 6.2 g 乙二醇、6.2 g 硼酸、10.6 g 1,2,4-丁三醇置于装有油水分离器和真空减压装置的四口 250 mL 圆底烧瓶中进行蒸馏,系统的真空度为 0.1 ~ 0.09 MPa,加热至 135 °C 时,有无色液体流出,蒸至不再有液体流出。对反应后的产物进

行后处理,继续升温至 150 °C 亦不再有液体流出,停止加热,慢慢冷却至室温。对圆底烧瓶中蒸馏后剩下的无色粘稠液体进行过柱分离得到反应产物。产物中的聚醚结构链段之所以能够形成是因为反应过程中存在副反应,即部分硼酸在上述条件下脱水,生成四硼酸(焦硼酸),四硼酸再与 1,2,4-丁三醇反应生成相应的非环状硼酸酯。其中目标产物与非环状硼酸酯的比例约为 1 : 1。

3.3 键合剂应用实验

按丁羟体系粘结的混合炸药配方 (RDX/HTPB = 83.5/16.5) 和混合工艺,用捏合机等混药设备混药,混匀后装入按 GJB 772A-1997 中 413.1 和 416.1 方法制作的拉伸和压缩模具中,放入烘箱中固化 6 d。固化后的试件开模后冷却至室温待用。

3.4 测试及表征

傅里叶红外光谱表征采用溴化钾涂膜法。核磁共振硼谱和氢谱表征用氘代氯仿作溶剂,内标为四甲基硅烷 (TMS)。质谱测试采用电喷雾 (ESI) 源正极模式。在 25 °C 下大量水中 (以下简称“水中”) 和 25 °C 饱和水蒸气环境中 (以下简称“饱和水蒸气中”) 分别进行在线红外测试。称量样品 2.5 g 置于由 100 g 水和 100 g 二甲基亚砷 (DMSO) 组成的混合溶剂中搅拌溶解,置于恒温油浴中测试。每隔 10 d 称量一定量样品至称量瓶中,置于在饱和水蒸气中待测。抗拉强度和抗压强度分别按 GJB 772A-1997 中 413.1 和 416.1 方法测试,实验条件分别为: 25 °C 拉伸速率为 5 mm · min⁻¹ 和 25 °C 压缩速率为 10 mm · min⁻¹。

4 结果与讨论

4.1 红外表征

图 1 为合成的硼酸酯化合物的红外图谱。酯基的红外特征强吸收峰主要集中在 1300 ~ 1050 cm⁻¹, 从红外图谱可以看到,在 1145 cm⁻¹ 和 1287 cm⁻¹ 处都有强烈吸收峰,证明产物是酯类。在 1348 cm⁻¹ 和 1430 cm⁻¹ 左右的强吸收峰为 B—O 的对称和不对称伸缩振动峰,666 cm⁻¹ 处为 B—O 面内弯曲振动峰^[15], 1050 cm⁻¹ 处是硼酸酯特征吸收峰^[16]。硼酸酯中 B—O 键的形成说明醇已连接到硼原子上,生成了硼酸酯。2950 cm⁻¹ 和 2883 cm⁻¹ 处的峰是饱和亚甲基的不对称和对称吸收峰。谱图中 3373 cm⁻¹ 处为 O—H 伸缩振动吸收峰。结果表明所得产物的主要吸收峰与目标化合物一致。

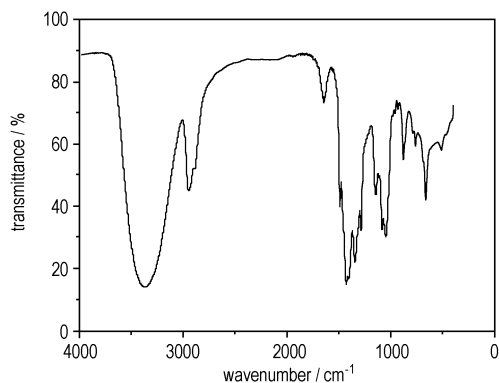


图1 环状硼酸酯的红外谱图

Fig.1 IR spectrum of cyclic borate ester

4.2 核磁表征

对得到的反应产物进行核磁硼谱表征,结果如图2所示。

反应物中的硼酸是固态的,反应产物为不含固体成分的液态,假如产物的核磁谱图中出现硼元素的特征峰即能证明硼酸反应生成了相应的硼酸酯。图2中硼的核磁峰进一步表明合成了硼酸酯化合物。

合成的硼酸酯化合物的具体结构通过核磁氢谱进行表征,结果如图3所示。

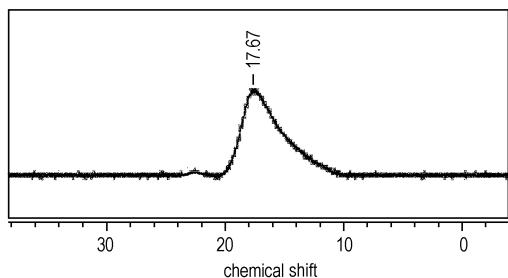


图2 环状硼酸酯的¹¹B NMR谱图

Fig.2 ¹¹B NMR spectrum of cyclic borate ester

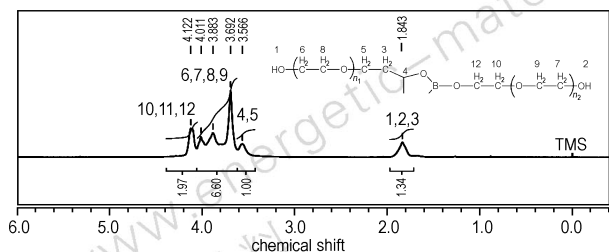


图3 环状硼酸酯的¹H NMR谱图

Fig.3 ¹H NMR spectrum of cyclic borate ester

氢在核磁谱图中的归属如图3所示,可以看出环状硼酸酯化合物中的氢各有所属,五元环中与硼邻近

的两个碳上面的氢对应图3中4和11的位置。另外通过乙二醇缩聚后的重复链段对应的氢的数目可以推断为 $n_1 + n_2 = 5$ 。

4.3 质谱表征

为了进一步明确合成的环状硼酸酯化合物的分子结构,对其进行了质谱表征,见图4。

质谱仪可以用于小分子物质分子量的确定,预期的五元环硼酸酯化合物(以 $n_1 + n_2 = 5$ 计算)的分子量加氢和乙腈的分子量为 $437.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,与图4中437.8是一致的。因此由质谱数据进一步确定了目标产物的分子结构。

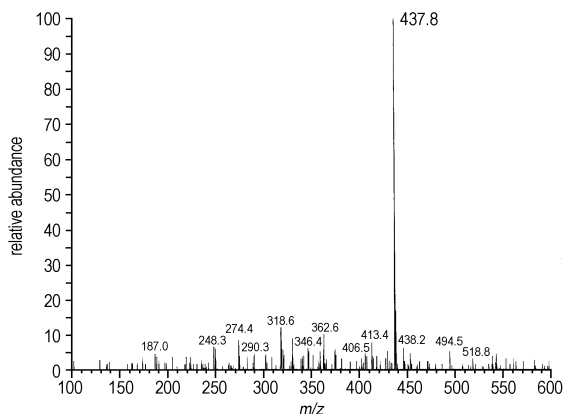
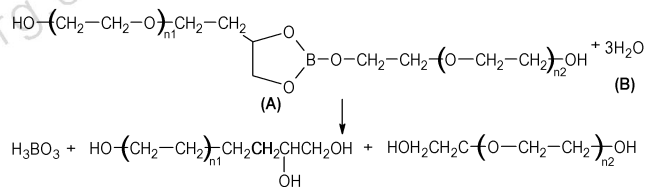


图4 环状硼酸酯的的质谱图

Fig.4 Mass spectrum of cyclic borate ester

4.4 硼酸酯在水中的水解反应动力学

合成的五元环硼酸酯化合物水解是与其合成反应相反的过程,具体反应见 Scheme 2。



Scheme 2 Hydrolytic process of cyclic borate ester

设此反应的速率方程为:

$$r = \frac{dx}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta \quad (1)$$

式中, k 为水解反应速率常数,对于一级反应其单位为 s^{-1} ; c_A 和 c_B 分别表示五元环硼酸酯和水的摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; α 和 β 为反应物的反应级数。

因硼酸酯化合物在由水和 DMSO 组成的混合液中反应时水分子的消耗相对于水的浓度来说微不足道

道,因此反应物水的浓度可视为不变,可将其并入反应速率常数 k 中,所以在反应速率方程中只出现硼酸酯的浓度项,(1)式可简化表示为:

$$r = \frac{dx}{dt} = k' c_A \quad (2)$$

可以看出,硼酸酯水解反应为准一级反应,其中 k' 为准一级反应速率常数。

对(2)式定积分:

$$\ln \frac{c_A^0}{c_A} = k't \quad (3)$$

根据 Beer-Lambert 定律,吸光度 (A) 与被测样品的浓度和入射光的光程成正比:

$$A = abC \quad (4)$$

式中, a 为摩尔吸光系数, $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; b 为入射光的光程, cm ; C 为被测样品的浓度, $mol \cdot L^{-1}$, 由此可以看出吸光度 A 无量纲。在线红外分析仪是根据衰减全反射原理设计,入射光的光程 b 仅取决于波长 (λ)、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 (θ),而与待测样品的用量无关,即具有恒光程性质。因此(4)式简写作:

$$A = KC \quad (5)$$

式中, K 为常数, $L \cdot mol^{-1}$ 。

从(5)式可以看出,吸光度随浓度变化呈线性关系。因此对比(3)式和(5)式可知,硼酸酯水解反应速率方程中的浓度可以用吸光度来代替。

根据(5)式进行硼酸酯在水中的反应动力学计算。硼酸酯在水中反应时,利用在线红外实时监测其在 1348 cm^{-1} 波数附近的 B—O 特征峰吸光度随时间的变化,如图 5 所示。

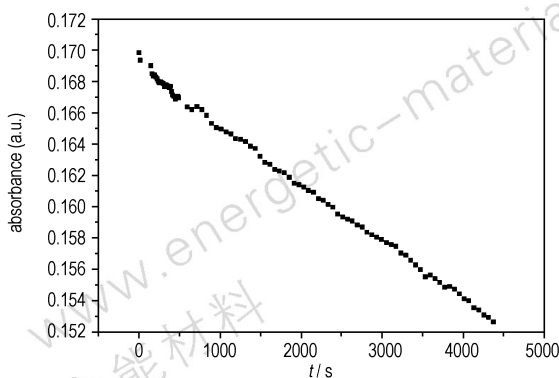


图 5 环状硼酸酯在水中水解反应吸光度随时间的变化
Fig. 5 Absorbance changes of cyclic borate ester with time in water

将硼酸酯在水中反应的吸光度数据按式(3)处理,结果如图 6 所示。

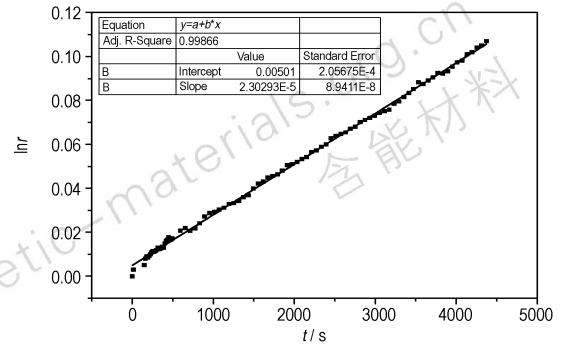


图 6 环状硼酸酯在水中的水解反应动力学曲线
Fig. 6 Hydrolysis kinetic curves of cyclic borate ester in water

从图 6 可以看出,反应速率的对数对时间作图得到线性关系较好的直线,说明硼酸酯在水中的反应符合准一级反应动力学模型。由图 6 可以得到,硼酸酯在水中反应的准一级反应速率常数为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。以反应速率常数计算得硼酸酯在水中反应的半衰期约为 8.4 h。

4.5 硼酸酯在饱和水蒸气中的水解反应动力学

硼酸酯在饱和水蒸气中反应时,反应物水来源于饱和水蒸气中含的水分,而饱和水蒸气中的水分含量不变,因此跟硼酸酯在水中反应的情况类似,也可按准一级反应进行处理。同样根据(3)式和(5)式进行硼酸酯在饱和水蒸气中的反应动力学计算。取硼酸酯在饱和水蒸气中反应后的样品,利用在线红外检测反应不同时间的样品在 1348 cm^{-1} 波数附近的 B—O 特征峰吸光度随时间的变化曲线,如图 7 所示。

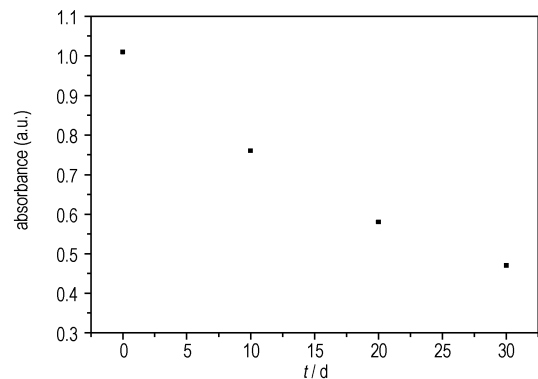


图 7 硼酸酯在饱和水蒸气中水解反应吸光度随时间变化
Fig. 7 Absorbance changes of cyclic borate ester with time in saturated water vapor

从图 7 中可以看出,硼酸酯在饱和水蒸气中的水解反应与在水中的反应趋势相同,将硼酸酯在饱和水蒸气中反应的吸光度数据同样按式(3)处理,结果如图 8 所示。

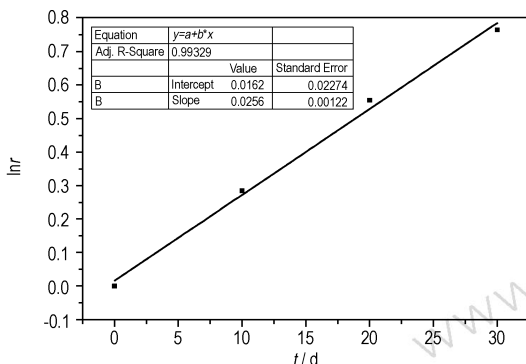


图 8 硼酸酯在饱和水蒸气中的水解反应动力学曲线

Fig. 8 Hydrolysis kinetic curves of cyclic borate ester in saturated water vapor

从图 8 可以看出,硼酸酯在饱和水蒸气中的反应速率的对数与时间也呈线性关系良好的直线关系,说明硼酸酯在饱和水蒸气中的反应也符合准一级反应动力学模型。将硼酸酯在饱和水蒸气中反应的速率常数换算成标准单位,为 $2.96 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。计算得到硼酸酯在饱和水蒸气中反应的半衰期约为 27 d。对比硼酸酯在水中和饱和水蒸气中的水解反应速率常数可知,合成的硼酸酯在饱和水蒸气中比在水中反应慢得多。硼酸酯尤其是简单的硼酸酯分子易发生水解,甚至有些硼酸酯在潮湿的空气中会迅速分解成硼酸和相应的醇。从计算结果来看,本实验所合成的硼酸酯在饱和水蒸气中的水解速率比文献[17]中合成的氮-硼内配位结构的改性硼酸酯(如 PSZ2)水解速率慢(PSZ2 需 40 h 才水解),说明其具有一定的水解稳定性,这与其含有较大空间位阻的五元环有关。

4.6 硼酸酯键合剂的键合效果

为了验证合成的键合剂的键合效果,制备了 RDX 含量为 83.5% 的 RDX/HTPB 试件测试其力学性能,结果见表 1。

从表 1 可以看出,添加 0.2% 的硼酸酯键合剂后,炸药的抗拉强度从 0.8 MPa 提高至 1.44 MPa,提高了 80%,抗压强度则提高更多,达到 163%。炸药的力学性能大幅提高,表明其键合能力优异,达到了预期效果。分析原因是硼酸酯键合剂中含能够与炸药相互作用的缺电子构型的 B 元素,且键合剂分子中含多个

羟基可与固化剂反应进入粘结剂网络,在炸药颗粒表面形成高模量层,增强了界面之间的结合力,提高了炸药的力学性能。

表 1 键合剂对 RDX/HTPB 炸药力学性能的影响

Table 1 Influence of bonding agent on mechanical properties of RDX/HTPB explosive

No.	content of bonding agent/%	tensile strength /MPa	compressive strength/MPa
1	0	0.80	5.04
2	0.2	1.44	13.27

5 结论

(1) 采用一锅法合成了一种含五元环的硼酸酯化合物,通过红外、核磁和质谱等表征手段确认了目标化合物的结构。

(2) 通过在线红外分析手段探索获得了合成的硼酸酯在水中和饱和水蒸气中的水解反应动力学,两种条件下均符合准一级反应动力学模型。其在水中的反应速率常数为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,半衰期约为 8.4 h。硼酸酯在饱和水蒸气中的反应速率常数为 $2.96 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$,半衰期约为 27 d,其水解稳定性较普通硼酸酯明显得到改善。

(3) 添加 0.2% 硼酸酯的键合剂使炸药的抗拉强度从 0.8 MPa 提高至 1.44 MPa,抗压强度从 5.04 MPa 提高至 13.27 MPa,力学性能大幅增强,键合剂表现出较好的键合效果。

(4) 今后可继续研究不同温度下硼酸酯的水解反应动力学,掌握反应速率常数与温度间的定量关系,通过阿伦尼乌斯方程计算获得其表观活化能,以对其水解反应动力学和机理认识更加深入。

致谢:感谢黄靖伦副研究员及王茜技师在红外测试方面给予的支持!

参考文献:

- [1] 黄辉, 李金山. HMX 与含硼化合物相互作用的理论计算[J]. 原子与分子物理学报, 2007, 1(24): 106-110. HUANG Hui, LI Jin-shan. Theoretical calculation of interaction between HMX and B-containing compound[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2007, 1(24): 106-110.
- [2] 李玉斌, 李金山, 黄辉, 等. 新型硼酸酯键合剂与 HMX 的键合作用[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 36-39. LI Yu-bin, LI Jin-shan, HUANG Hui, et al. Interaction between a novel borate ester bonding agent and HMX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(4): 36-39.

- [3] 崔瑞禧, 张炜, 陈浪. AP/RDX/Al/HTPB 推进剂用硼酸酯键合剂的合成与应用研究[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(3): 372-375.
CUI Rui-xi, ZHANG Wei, CHEN Lang. Synthesis and application of borate bonding agents for AP/RDX/Al/HTPB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(3): 372-375.
- [4] 杨青, 张秀玲. 聚乙二醇型含硼表面活性剂的合成[J]. 广州化工, 2009, 37(8): 88-90.
YANG Qing, ZHANG Xiu-ling. Synthesis of polyethylene glycol-type tri-ethanolamide borate surfactant[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2010, 33(4): 36-39.
- [5] 刘波, 杜春林, 洪哲. 聚乙二醇型硼酸酯表面活性剂的合成与性能研究[J]. 辽宁化工, 2011, 40(1): 22-24.
LIU Bo, Du Chun-lin, HONG Zhe. Study on synthesis and properties of polyglycol borate surfactant[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2011, 40(1): 22-24.
- [6] Jenny M C, Peter J D, David H, et al. Wood protection properties of quaternary ammonium arylspiroborate esters derived from naphthalene 2,3-diol, 2,2'-biphenol and 3-hydroxy-2-naphthoic acid[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2010, 63(10): 1423-1429.
- [7] 刘峰, 荆鹏, 王晓蕾, 等. 制动液用环状硼酸酯的研制[J]. 石油化工高等学校学报, 2010, 23(4): 51-55.
LIU Feng, JING Peng, WANG Xiao-lei, et al. Development of cyclic borates applied in brake fluid[J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2010, 23(4): 51-55.
- [8] 刘峰, 荆鹏, 王晓蕾, 等. 制动液用链状硼酸酯的研制[J]. 精细化工中间体, 2010, 40(4): 61-63.
LIU Feng, JING Peng, WANG Xiao-lei, et al. Development of chain borate ester for brake fluid[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2010, 40(4): 61-63.
- [9] 庄丽珍, 张婷婷, 王延伟, 等. 吡咯烷酮酸性离子液体中硼酸酯的催化合成[J]. 应用化学, 2011, 28(1): 118-120.
ZHUANG Li-zhen, ZHANG Ting-ting, WANG Yan-wei, et al. Synthesis of boric acid ester catalyzed by pyrrolidonium acidic ionic liquid[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2011, 28(1): 118-120.
- [10] 沈光球, 郑直, 万勇, 等. 有机硼酸酯添加剂的水解稳定性及摩擦特性[J]. 清华大学学报, 1999, 39(10): 97-100.
SHEN Guang-qiu, ZHENG Zhi, WAN Yong, et al. Hydrolytic stability and tribological properties of organic borate esters as lubricant additives[J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 1999, 39(10): 97-100.
- [11] 胡晓兰, 梁国正. 硼酸酯水解稳定性研究与应用[J]. 材料导报, 2002, 16(1): 58-60.
HU Xiao-lan, LIANG Guo-zheng. Hydrolytic stability of borate ester and its application[J]. *Materials Review*, 2002, 16(1): 58-60.
- [12] Mendelson L T. Lubricating compositions: USP4892670 [P], 1990.
- [13] 张秀玲, 马其坤, 贾晓明. 硼酸酯多功能添加剂合成及线切割工作液制备[J]. 模具工业, 2009, 35(3): 67-70.
ZHANG Xiu-ling, MA Qi-kun, JIA Xiao-ming. Synthesis of multifunctional borate additive and preparation of working liquid for WEDM[J]. *Die & Mould Industry*, 2009, 35(3): 67-70.
- [14] 王清华, 欧阳小东, 马和邦, 等. 有机硼酸酯水解稳定性的考察方法——红外光谱法[J]. 润滑与密封, 2003(1): 82-83.
Wang Qing-hua, Ouyang Xiao-dong, Ma He-bang, et al. An investigated method for the hydrolytic stability of organic boric ester-IR[J]. *Lubrication Engineering*, 2003(1): 82-83.
- [15] Chen T, Deng J C, Wang L S, et al. Preparation and characterization of nano-zinc borate by a new method[J]. *Journal of Material Processing Technology*, 2008, 209(8): 4076-4079.
- [16] 胡晓兰, 梁国正. 硼酸三乙醇胺酯的合成及表征[J]. 高分子材料与工程, 2004, 20(2): 69-72.
HU Xiao-lan, LIANG Guo-zheng. Synthesis and properties of reactive borate ester as coupling agent[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2004, 20(2): 69-72.
- [17] 胡晓兰, 梁国正. 硼酸酯偶联剂的合成和表征[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(2): 179-183.
HU Xiao-lan, LIANG Guo-zheng. Synthesis and characterization of a novel reactive borate ester as coupling agent[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2003, 16(2): 179-183.

Synthesis and Hydrolysis Kinetics of a Five-membered Heterocyclic Borate Ester

YU Hai-jiang, MA Jun, GAO Deng-pan, ZHENG Bao-hui, YANG Pan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: A borate ester bonding agent with a five-membered ring was synthesized via a "one-pot" process using borate acid, ethylene glycol and 1,2,4-butanetriol as raw materials. Its structure was characterized by FTIR, ^{11}B NMR, ^1H NMR and MS. The hydrolysis reaction kinetics of the synthesized borate ester in normal temperature water and in saturated water vapor was investigated by an on-line IR analysis method. The hydrolysis reaction kinetic model was established. The results show that the hydrolysis of the synthesized borate ester under above-mentioned two conditions is the pseudo-first order reaction. The reaction rate constant and half life of the borate ester are $2.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and 8.4 h in normal temperature water, $2.96 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ and 27 d in saturated water vapor, respectively. The addition of 0.2% borate ester makes the tensile strength of RDX/HTPB explosive increase from 0.80 MPa to 1.44 MPa and the compressive strength increase from 5.04 MPa to 13.27 MPa, proving that the synthesized borate ester has good bonding effect.

Key words: physical chemistry; five-membered ring borate ester; bonding agent; on-line IR; hydrolysis kinetics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.001