

文章编号: 1006-9941(2017)11-0920-05

离子液体催化醇醛树脂的固化动力学及力学性能

蔡贾林, 罗观, 史远通

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了获得醇醛树脂固化的绿色催化剂,以离子液体 1-磺酸丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ($[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$) 为醇醛树脂的催化剂,用差示扫描量热法 (DSC) 对固化反应动力学进行研究,并用万能试验机测试了 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 催化醇醛树脂基 PBX 的力学性能。结果表明,固化反应的平均表观活化能为 $2.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子为 994.61 s^{-1} , 反应级数为 0.93, 在 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 含量为 0.9%, 固化温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, PBX 的拉伸和压缩强度分别为 16 MPa 和 41 MPa, 拉伸断裂延伸率为 0.81%。与硫酸二乙酯 (DES) 催化 PBX 相比,采用 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 为催化剂能将 PBX 的压缩模量降低 35%。

关键词: 高聚物粘结炸药 (PBX); $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$; 醇醛树脂; 力学性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.11.006

1 引言

以季戊四醇丙烯酸酯树脂为粘结剂制备的醇醛树脂基高聚物粘结炸药 (PBX) 是一种重要的热固性 PBX, 具有力学强度高、环境适应性好、易机械加工等优点, 在武器系统中应用^[1-3]。目前醇醛树脂基 PBX 的固化一般采用硫酸二乙酯 (DES) 为催化剂, 但是 DES 具有一定的致癌性并且其催化反应温度较高 ($70 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$), 在高温冷却过程中容易产生热应力降低装药件性能^[4]。

如何降低热固性 PBX 的固化温度, 并提高催化剂的安全性是研究者长期关注的热点。郭嘉吻^[6]、刘磊等^[6]研究了液态聚醚 (N220) 对端羟基聚丁二烯 (HTPB) 基粘结剂的室温固化和力学性能, 表明室温固化后粘结剂力学性能与高温固化相当。Lee 等^[7]开展了 HTPB 中异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 固化剂替代高毒甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的研究, 并获得了 HTPB/IPDI 体系的固化反应动力学。目前国内外关于 PBX 室温催化和催化剂绿色替代的研究颇多, 然而对于能够同时实现绿色替代和室温催化的催化剂报道较为少见。

离子液体具有绿色环保无毒性的特点, 采用离子液体作催化剂受到越来越多学者的关注^[8-11], 醇醛树脂的固化是在酸性催化剂作用下发生的^[12], 前期研究表明离子液体 1-磺酸丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ($[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$) 具有较好的酸性催化效果^[13], 本研究使用 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 为醇醛树脂的催化剂, 采用差示扫描量热法 (DSC 法) 获得了催化反应的动力学参数^[14], 进一步研究了 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 为催化剂时 PBX 的力学性能, 研究结果可为醇醛树脂 PBX 的设计提供一定理论基础。

2 实验部分

2.1 原材料

季戊四醇丙烯酸酯树脂, 黎明化工研究院, 预聚体; $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$, 上海成捷离子液体, 纯度 $>99.9\%$; 硫酸二乙酯 (DES), 国药试剂, 分析纯; 奥克托今 (HMX), 中国工程物理研究院化工材料研究所自制。

2.2 样品制备

醇醛树脂基 PBX 由质量分数为 85% HMX 和 15% 醇醛树脂组成, 同时添加了质量分数为 0.6% ~ 1.0% 的催化剂。将 HMX、醇醛树脂和催化剂机械搅拌混合均匀, 真空脱气, 然后将物料浇注于模具中, 待物料在 $25 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ 下固化后退模即得到试验样品。

2.3 分析表征

采用德国 NETZSCH Co. Ltd 生产的 200PC 型

收稿日期: 2017-05-15; 修回日期: 2017-07-11

作者简介: 蔡贾林 (1986-), 男, 助研, 主要从事 PBX 研究。

e-mail: jialin.cai@ caep.cn

通信联系人: 罗观 (1972-), 男, 研究员, 主要从事混合炸药技术研究。

e-mail: luoguan@ caep.cn

DSC 对醇醛树脂体系的反应放热情况进行测试,样品质量 10 mg 左右,氮气气氛,气流速度为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;测定醇醛树脂体系在不同升温速率状态下的固化行为,升温速率为 5, 10, 15, $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,参比样为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,铝坩埚。

采用 INSTRON-5582 电子万能试验机,对规格为 $\Phi 25 \text{ mm} \times 65 \text{ mm}$ 的哑铃型 PBX 样品进行拉伸力学性能测试;对规格为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的 PBX 样品进行压缩力学性能测试。

3 实验结果与分析

3.1 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 催化醇醛树脂的 DSC 热分析

图 1 为固化体系分别在升温速率为 5, 10, 15, $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的动态 DSC 曲线。由图 1 可知,醇醛树脂体系在不同的升温速率下均得到单一的放热峰。随着升温速率的增大,放热峰向高温方向移动,体系的起始反应温度 T_i 、峰顶温度 T_p 和反应终止温度 T_f 都逐渐升高,为消除升温速率的影响,参考文献 [15] 的外推法,分别将不同升温速率时的 T_i 、 T_p 和 T_f 进行线性拟合(图 2),得到升温速率为 0 时醇醛树脂固化反应的近似凝胶温度、固化温度和固化终止温度分别是

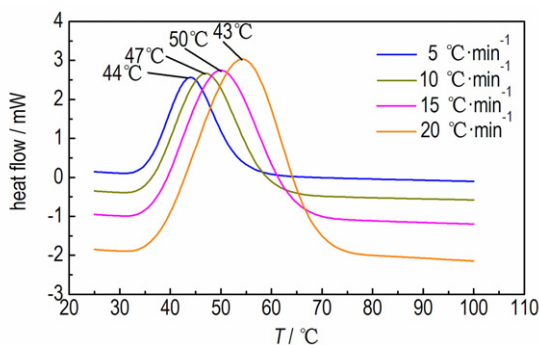


图 1 醇醛树脂固化体系在不同升温速度下的 DCS 曲线
Fig.1 DSC curves of aldol resin at different heating rates

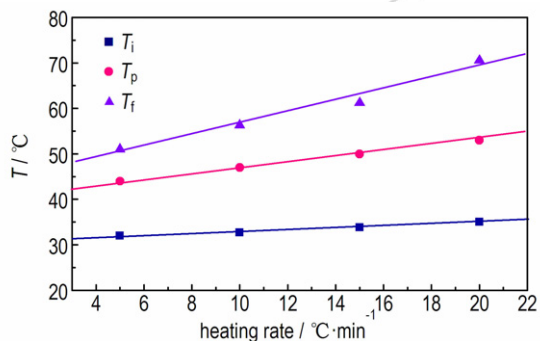


图 2 T_i 、 T_p 和 T_f 和升温速率关系
Fig.2 Relationship of T_i , T_p and T_f vs. heating rates

31.8, 42.2, $47.8 \text{ }^\circ\text{C}$,根据特征温度可以推断醇醛树脂的合理等温固化温度为: $31.8 \sim 42.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。前期研究表明 DES 催化醇醛树脂的近似凝胶温度、固化温度和固化终止温度分别是 $63.2, 151 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $169 \text{ }^\circ\text{C}$ [16],说明 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 的催化效率要高于 DES, $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 能在较低温度下催化醇醛树脂固化。

3.2 固化动力学参数的拟合

醇醛树脂固化反应的表现活化能、指前因子由 Kissinger 方法算得 [17,18],该方法遵循以下方程:

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/RT_p \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; T_p 为峰顶温度, K ; A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图拟合得到直线 [17],如图 3 所示。由此可知, $E_a = 2.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而 DES 催化醇醛树脂的反应活化能为 $59.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [16]。进一步说明 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 的催化效率要高于 DES,分析原因, $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 中咪唑阳离子上两个酸性催化基团 [13],DES 中只有一个酸性催化基团,故 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 的催化效率较高。

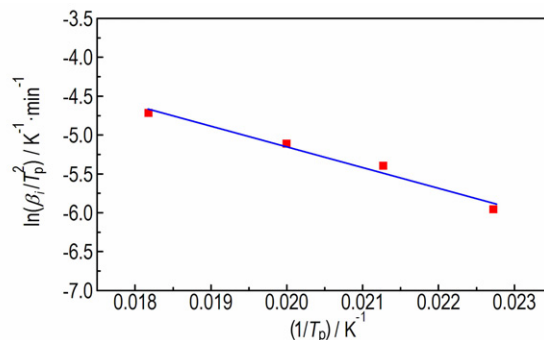


图 3 $\ln(\beta_i/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 关系图
Fig.3 Linear fit of $\ln(\beta_i/T_p^2)$ and $1/T_p$

将活化能数据用于 Crane 方程 [19],可以计算出醇醛树脂固化反应的级数:

$$\ln\beta = -E_a/nRT_p + C \quad (2)$$

式中, n 是反应级数。以 $-\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图,并对实验数据进行线性拟合,如图 4 所示,得到得固化反应级数 $n=0.93$,DES 催化醇醛树脂的反应级数为 0.95 [15],二者相近,可能原因是在 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 或 DES 催化下醇醛树脂的固化反应机理都相同。

3.3 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 固化 PBX 的力学性能

3.3.1 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 含量的影响

为了研究 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 含量对醇醛树脂基 PBX 力学性能的影响,采用不同 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$

含量催化醇醛树脂基 PBX 并得到固化物, 图 5 和图 6 分别为 30℃ 时 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 含量与醇醛树脂基 PBX 的压缩应力应变曲线和拉伸应力应变曲线。由图 5 和图 6 所示, 随着 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 催化剂含量的增加, PBX 的压缩和拉伸强度先增加后略有降低, 压缩和拉伸破坏应变呈先递减后稳定的趋势。在 30℃, $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 催化剂的质量分数为 0.9% 时, 压缩和拉伸强度最大达到 41 MPa 和

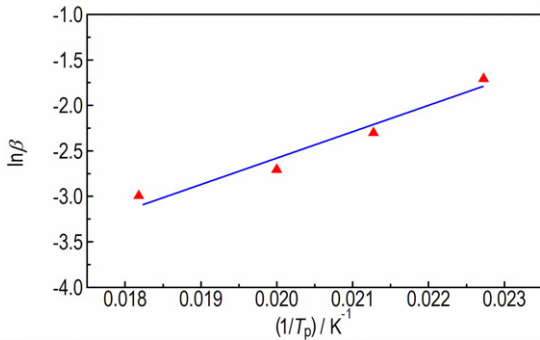


图 4 $\ln \beta$ 与 $1/T_p$ 关系图

Fig. 4 Linear fit of $\ln \beta$ and $1/T_p$

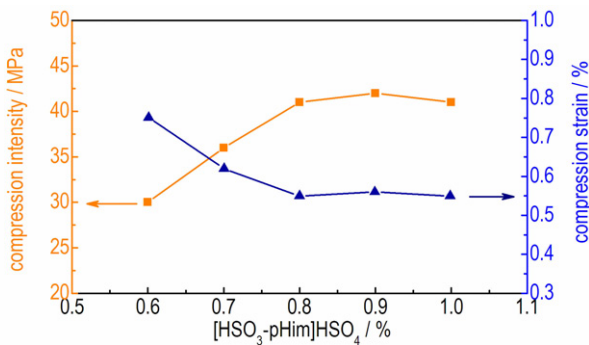


图 5 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 含量对 PBX 压缩性能的影响

Fig. 5 Compression properties of PBX with different $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ concentration

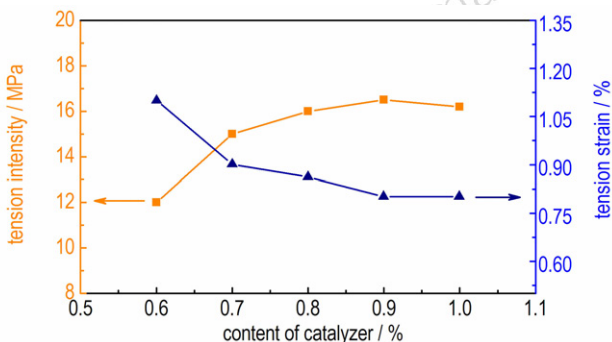


图 6 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 含量对 PBX 拉伸性能的影响

Fig. 6 Tension properties of PBX with different $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ concentration

16 MPa, 此时断裂伸长率为 0.81%。可能的原因是: 催化剂含量较低时, 固化反应很缓慢, 固化物的交联密度不大, 随着催化剂含量的增加交联密度逐渐增加固化物强度变大, 当催化剂含量超过最佳时, 残留的催化剂稀释了交联密度。因此拉伸强度和压缩强度略有降低。

3.3.2 固化温度的影响

图 7 与图 8 分别为 25~45℃ 温度范围内, 固化温度对固化产物的拉伸强度和延伸率和压缩强度和延伸率的影响, 试验中催化剂 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 含量为 0.8%。从图 7 和图 8 可看出, 随固化温度由 25℃ 逐渐升高到 45℃, 醇醛树脂基 PBX 的压缩和拉伸强度先增加后降低, 压缩和拉伸破坏应变先降低后增加, 在温度为 35℃ 时拉伸和压缩强度同时达到最大值。这是因为在固化温度较低时, 体系分子链段的活动能力不高, 交联密度不高, 当温度提高是固化物的交联密度增加固化物强度变大^[19], 但是当温度继续提高时, 反应过程中先形成的交联结构会限制未反应官能团的自由运动, 减小其有效碰撞的几率, 故交联密度降低强度降低, 交联密度降低后, 体系柔韧性增加, 故破坏应变增加。

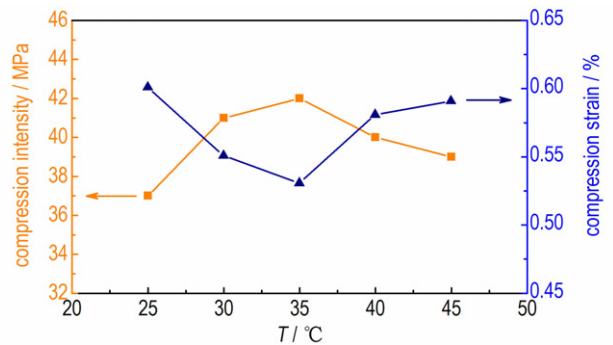


图 7 固化温度对 PBX 压缩性能的影响

Fig. 7 Compression properties of PBX with different cure temperatures

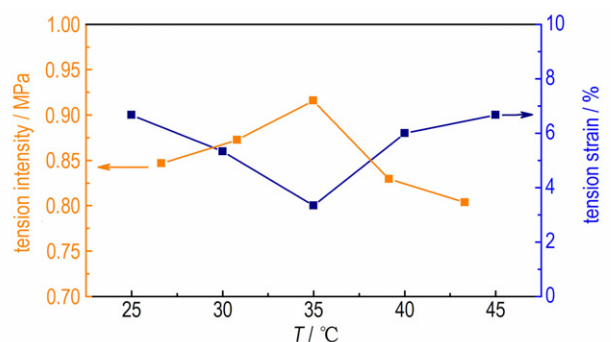


图 8 固化温度对 PBX 拉伸性能的影响曲线

Fig. 8 Tension properties of PBX with different cure temperatures

分别采用 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 和DES对PBX进行室温固化和高温固化,含 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 配方的固化温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$,含DES配方的固化温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 。待固化完全后分别对两组样品进行压缩力学性能测试,结果表明对于醇醛树脂基PBX采用 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 室温固化与采用DES高温固化的强度分别为 41 MPa 和 40 MPa ,模量分别为 5.00 GPa 和 7.69 GPa ,可见采用室温固化与采用高温固化的强度相当,但是压缩模量降低了 35% 说明室温固化的PBX韧性更好。醇醛树脂的固化是放热交联反应,在高温环境下整个固化体系受热不均匀,从而造成交联密度分布不均,采用室温固化后能够提高交联密度的均匀性,从而是应力均匀分散,避免应力集中,从而提高材料的韧性与强度。

4 结 论

探索使用了 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 室温催化醇醛树脂,获得了催化反应动力学参数,研究了室温固化的醇醛树脂基PBX的力学性能,得出以下结论:

(1) $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 催化醇醛树脂的固化反应近似凝胶温度为 $31.8\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应活化能 $E_a = 2.59\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子 $A = 994.61\text{ s}^{-1}$,反应级数 $n = 0.93$ 。

(2) 对于醇醛树脂基PBX,随着 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 含量的增加,PBX的拉伸和压缩强度呈现先增加后略有降低,拉伸和断裂应变呈先递减后稳定的趋势;随着固化温度的提高,醇醛树脂基PBX的拉伸和压缩强度先增加后降低,拉伸和断裂应变先降低后增加。

(3) 对于醇醛树脂基PBX,采用 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 室温固化与采用DES高温固化的强度相当,但是模量降低,说明采用 $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ 室温固化能提高醇醛树脂基PBX的韧性。

参考文献:

- [1] 汤业朋,董海山,陈淼鸿. RM-123型挤注炸药[J]. 爆炸与冲击, 1981(2): 110-112.
TANG Ye-peng, DONG Hai-shan, CHEN Miao-hong. RM-123 extrusion explosives [J]. *Explosion and Shock Waves*, 1981(2): 110-112.
- [2] 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.
- [3] 任务正,王泽山,杨红梅. 火炸药理论和实践[M]. 北京: 中国北方化学工业总公司, 2001: 594-595.

- REN Wu-zheng, WANG Ze-shan, YANG Hong-mei. Theory and Practice of Explosive [M]. Beijing: China North Chemical Industries Corp., 2001: 594-595.
- [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-feng, HUANG Li-ming, et al. Influence of acid value in diethyl sulfate on the curing process of 123 resin [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(1): 34-36.
- [5] 郭嘉吻,刘玉存,柴涛,等. HTPB-异氰酸酯黏结剂体系的室温固化及性能研究[J]. 爆破器材, 2015, 44(3): 7-8.
GUO Jia-hu, LIU Yu-cun, CHAI Tao, et al. A Study on the HTPB-isocyanate binder system curing at room temperature and related properties explosive materials [J]. *Explosive Materials*, 2015, 44(3): 7-8.
- [6] 刘磊,陈京,郑元锁,等. 环氧化端羟基聚丁二烯室温固化及性能研究[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(6): 807-811.
LIU Lei, CHEN Jing, ZHENG Yuan-suo, et al. Study on properties of epoxidized hydroxyl terminated polybutadiene cured at room temperature [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(6): 807-811.
- [7] Lee S, Choi C H, Hong I K, Lee J W. Polyurethane curing kinetics for polymer bonded explosives: HTPB/IPDI binder. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(8) 1701-1706.
- [8] 蔡贾林,史远通,罗观,等. 离子液体 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 对季戊四醇丙烯酸树脂的增塑性能研究[J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1084-1088.
CAI Jia-lin, SHI Yuan-tong, LUO Guan, et al. Study on the plasticizing properties of ionic liquid $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ for acrolein-pentaerythritol resin [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1084-1088.
- [9] Rogers R D, Voth G A. Ionic Liquids [J]. *Accounts of Chemical Research*. 2007, 40: 1077-1078.
- [10] Plechkova N V, Seddon K R. Application of ionic liquids in the chemical industry [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(1): 123-150.
- [11] Dyson P J, Geldbach T J. Application of ionic liquids in synthesis and catalysis [J]. *Electrochemistry Society Interface*, 2007, 16(1): 50-53.
- [12] 徐庆兰. 高聚物粘结炸药包覆过程及粘结机理的初步探讨[J]. 含能材料, 1993, 1(2): 1-5.
XU Qing-lan. Preliminary study on the coating process and bonding mechanism of polymer bonded explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(2): 1-5.
- [13] CUI Xian-bao, CAI Jia-lin, ZHANG Yin, et al. Kinetics of transesterification of methyl acetate and *n*-butanol catalyzed by ionic liquid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(20): 11521-11527.
- [14] 刘晶如,罗运军. 非等温DSC研究Al/HTPB/TDI体系的固化反应动力学[J]. 含能材料, 2009, 17(1): 83-86.
LIU Jing-ru, LUO Yun-jun. Curing kinetics of HTPB/TDI/Al system by non-isothermal DSC [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 83-86.
- [15] 胡荣祖,赵凤起,高红旭,等. 关于从不同恒速降温条件下的DSC曲线峰温计算结晶/凝固反应动力学参数的一点注释[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 362-363.

- HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. On a note of calculating the kinetic parameters of crystallization/solidification reaction from peak temperatures of DSC curves under different constant cooling rate conditions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 362–363.
- [16] 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 rheological properties of pentaerythritol acrylic resin system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(6): 558–562.
- [17] Kissinger H E. Reaction kinetics in different thermo analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702–1706.
- [18] Ozawa T. A new method of analyzing thermo-gravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 3(11): 1881–1886.
- [19] Crane L W. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. *Polymer Science, Polymer Letter Edition*, 1973, 11: 533–543.
- [20] 陈春燕, 王晓峰, 李巍, 等. 热固性浇注 PBX 力学行为的影响因素探讨 [J]. 爆破器材, 2014, 43(5): 6–10.
- CHEN Chun-yan, WANG Xiao-feng, LI Wei, et al. Influence factors of the mechanical behavior of thermoset casting plastic bonded explosive [J]. *Explosive Materials*, 2014, 43(5): 6–10.

Curing Kinetics and Mechanical Properties of Aldol Resin Cured by Ionic Liquid

CAI Jia-lin, LUO Guan, SHI Yuan-tong

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: To obtain a friendly green catalyst for aldol resin, the ionic liquid $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ was applied to cure aldol resin. The curing kinetics of aldol resin were studied by differential scanning calorimetry (DSC) method, and the mechanical properties of aldol resin based PBXs were studied by electronic universal testing machine. Results show that the average apparent activation energy, frequency factor and reaction order are $2.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 994.61 s^{-1} and 0.93, respectively. When the content of $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ is 0.9% and curing temperature is $30 \text{ }^\circ\text{C}$, the tensile strength, compression strength and elongation to fracture of PBX are 16 MPa, 41 MPa and 0.81%, respectively. Comparing to cured by diethyl sulfate (DES), the compression modulus of the PBX cured by $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$ decrease by 35%.

Key words: polymer bonded explosive; $[\text{HSO}_3\text{-pHim}]\text{HSO}_4$; aldol resin; mechanical properties

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.11.006



《含能材料》“损伤与点火”征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部