

文章编号: 1003-1480 (2021) 02-0045-04

EHTPB/HMDI 粘合体系催化剂的选择 与固化反应动力学

吴凯¹, 刘玉存², 贾康辉², 胡菲²

(1. 山西警察学院爆炸物品公共安全研究中心, 山西 太原, 030401; 2. 中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原, 030051)

摘要: 通过粘度测试考察了环氧化端羟基聚丁二烯 (EHTPB) /4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 粘合体系分别在 4 种催化剂作用下的固化反应速率, 运用非等温 DSC 法研究了 EHTPB/HMDI/T9 体系的固化反应动力学, 利用外推法预测了升温速率为 0 时的特征固化温度。结果表明: 不同催化剂使粘合体系固化速率差异显著, 最佳催化剂为辛酸亚锡 (T9)。由 Kissinger、Flynn-Wall-Ozawa 及 Doyle 法计算得到 EHTPB/HMDI/T9 体系固化反应活化能分别为 52.80 kJ/mol、56.99 kJ/mol 及 59.93 kJ/mol, 由 Crane 法得到反应级数 $n=0.944$, 并进一步求得热力学参数 $H=54.74$ kJ/mol, $G=132.60$ kJ/mol。该体系固化反应峰始温度 171.35℃, 峰顶温度 181.25℃, 峰止温度 199.70℃, 为最佳固化条件的确定提供了一定的技术参考。

关键词: EHTPB; HMDI; 催化剂; 粘度; 固化反应动力学

中图分类号: TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.02.012

Selection of Catalysts and Curing Kinetics of EHTPB/HMDI Binder System

WU Kai¹, LIU Yu-cun², JIA Kang-hui², HU Fei²

(1. Centre for Public Safety on Explosive Substance, Shanxi Police College, Taiyuan, 030401; 2. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051)

Abstract: The curing reaction rate of EHTPB/HMDI binder system was investigated by viscosity test with FeAA, T12, T9 and TPB as catalyst respectively. The curing kinetics of EHTPB/HMDI/T9 system was studied by non-isothermal DSC. The characteristic curing temperature of EHTPB/HMDI/T9 system was predicted by extrapolation method with a heating rate of 0°C/min. The results show that the curing rate of the binder system is significantly different with different catalysts, and the best catalytic effect is T9. The activation energies of curing reaction of EHTPB/HMDI/T9 system calculated by Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa and Doyle methods are respectively 52.80 kJ/mol, 56.99 kJ/mol and 59.93 kJ/mol. The reaction order obtained by Crane method is 0.944, the thermodynamic parameter ΔH is 54.74 kJ/mol and ΔG is 132.60 kJ/mol. The initial temperature of the curing reaction is at 171.35°C, the peak temperature is at 181.25°C, and the stopping temperature is at 199.70°C, which provides a certain technical reference for the optimal curing conditions.

Key words: EHTPB; HMDI; Catalyst; Viscosity; Curing kinetics

高聚物粘结炸药 (PBX) 是通过高分子粘结剂将单质炸药、氧化剂或金属燃料等含能组分及各类功能

助剂包覆、粘接, 形成聚集态为异相的混合炸药^[1]。

环氧化端羟基聚丁二烯 (EHTPB) 是在端羟基聚丁二

收稿日期: 2020-11-23

作者简介: 吴凯(1988-), 男, 讲师, 主要从事复合固体推进剂粘合体系制备及性能研究。

基金项目: 2019 年山西警察学院重点研究项目(2019ydz005); 西安近代化学研究所开放合作创新项目(20190387)。

烯 (HTPB) 分子链碳碳双键键位引入氧元素形成的改性预聚物, 由于其分子结构中含有活泼的环氧基团, 可与多种类型的固化剂发生交联反应生成网络结构, 增强粘合剂的力学强度与耐热性能, 从而提高 PBX 的装药性能与储存安定性^[2]。同时, 强电负性元素氧的引入, 对改善粘合剂与 PBX 中极性组分间的相容性也有着良好作用^[3]。因此, 研究 EHTPB 固化反应过程对制备新型 PBX 粘合剂具有重要意义。

4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 含有 2 个结构对称的 NCO 基团, 以之制备的聚氨酯硬段规整有序, 易于结晶, 分子链体系具有较强的内聚力, 从而赋予材料较高的模量与撕裂强度^[4-5]。此外, 该类材料还具有优异的光稳定性、耐候性、耐水解及耐化学品侵蚀性^[6]。当前, 以 HMDI 为固化剂的 EHTPB 基粘合体系固化反应特性相关研究尚未深入。本文就此进行探索, 采用粘度增长法^[7]研究了 4 种催化剂对 EHTPB/HMDI 粘合体系固化反应的催化效果, 并以非等温 DSC 法研究了采用最佳催化剂的 EHTPB/HMDI 粘合体系固化反应动力学, 以 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa(F-W-O)法、Doyle 法及 Crane 法计算了固化反应活化能与反应级数, 求得反应动力学方程、焓变及吉布斯自由能, 确定了固化工序温度参数, 为 EHTPB 基粘合体系配方的优化与装药温度条件的设置提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

原料: EHTPB, 洛阳黎明化工研究设计院, 0.07 MPa 下抽真空脱水 1h, 密封避光保存; 固化剂, HMDI, 德国巴斯夫股份有限公司; 催化剂, 乙酰丙酮铁 (FeAA), 天津格瑞恒业科技有限公司, 二月桂酸二丁基锡 (T12), 洛阳黎明化工研究设计院, 辛酸亚锡 (T9), 洛阳黎明化工研究设计院, 三苯基铋 (TPB), 营口天元化工研究所股份有限公司。

仪器: AL 201-IC 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; DZF-6050A 型真空干燥箱, 上海坤天实验室仪器有限公司; SNB-1A 型数字粘度

仪, 上海方瑞仪器有限公司; HTC-1 型微机差热天平, 北京恒久实验设备有限公司。

1.2 实验方法

粘度测试: 按 R 值 ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$) 为 1.0, 催化剂 0.15wt% 计量粘合体系各组分。准确称量 EHTPB 与催化剂, 加入烧杯并充分搅拌。随后缓慢滴加相应量的 HMDI, 不断搅拌使药浆混合均匀。将药浆放入真空干燥箱脱气, 之后倒入测量杯, 置于 45 °C 恒温水浴。以旋转粘度法^[8]测试, 转子号 29#, 转速 0.5 rpm。

非等温 DSC 测试: 药浆用量 (4.0±0.2) mg, 升温速率 5.0°C/min、10.0°C/min、15.0°C/min、20.0°C/min, 温度范围 25~300°C, 氮气吹扫, 流量 50 mL/min。

2 结果与分析

2.1 不同催化剂作用下 EHTPB/HMDI 体系的粘度增长

EHTPB/HMDI 粘合体系在 FeAA、T12、T9、TPB 催化下的粘度变化如图 1 所示。

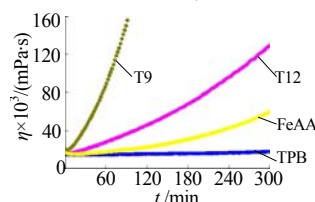


图 1 EHTPB/HMDI 体系不同催化剂作用下的粘度变化
Fig.1 Viscosity change of EHTPB/HMDI system with different catalysts

由图 1 可见, 4 种催化剂催化效果从高到低依次为 T9、T12、FeAA、TPB。其中, T9、T12 及 FeAA 的催化效果明显, 药浆粘度增长速率快, 与时间大致呈指数关系。特别是 T9 能显著加快体系的固化过程, 大幅缩短浇注完成后药浆固化成型的时间, 防止固相颗粒组分的沉降, 提高生产效率。T12、FeAA 的催化作用不及 T9, 药浆的适用期相对较长, 但也基本满足装药需求。另一方面, 常用作 HTPB/TDI 粘合体系催化剂的 TPB, 并未在 EHTPB/HMDI 体系中发挥作用, 粘度增长极为缓慢, 基本无变化。

2.2 EHTPB/HMDI/T9 粘合体系的固化反应动力学

2.2.1 EHTPB/HMDI/T9 粘合体系非等温 DSC 分析

图 2 为 EHTPB/HMDI/T9 粘合体系不同升温速率

下非等温 DSC 曲线,表 1 为 DSC 曲线的特征峰温度。由图 2 及表 1 可以看出,随着升温速率增大,固化反应起始温度、峰顶温度向高温移动,且相应的放热量(放热峰面积)也逐渐增大,固化时间(放热峰峰宽与其升温速率的比值)则缩短。DSC 曲线说明 EHTPB/HMDI/T9 体系的固化反应不仅是一个热力学过程,同时伴随着动力学过程^[9]。分析原因,主要是随着升温速率的增大,单位时间内温度差与热效应均会增加,仪器升温到同等温度所需的时间更少,虽然固化反应的起始温度升高,但开始反应的时间更早,过程更为剧烈。因而,从 DSC 曲线图上可以看到,体系固化反应总放热量增大,并通过计算得知反应经历的时间更短,放热与反应速率更高。

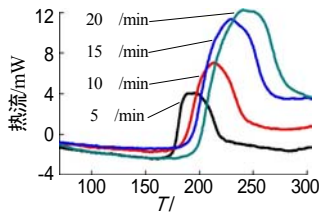


图 2 HTPB/HMDI/T9 体系 DSC 曲线特征峰温度

Fig.2 DSC curves of EHTPB/HMDI/T9 system at different heating rates

表 1 部分试样热分解参数

Tab.1 Characteristic peak temperature of DSC curves for EHTPB/HMDI/T9 system

$\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$
5	177.8	194.6	218.2
10	188.2	213.8	239.6
15	195.4	229.6	261.4
20	201.1	240.5	276.6

注: T_i 为峰前温度; T_p 为峰顶温度; T_f 为峰后温度。

2.2.2 热动力学方程

求解非等温固化动力学参数,通常用 Kissinger 法、F-W-O 法、Doyle 法及 Crane 法,并且假设动力学方程为^[10]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = Ae^{-E/RT} \cdot (1-\alpha)^n \quad (1)$$

Kissinger 方程为:

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{pi}} \quad (2)$$

F-W-O 方程为:

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] - 5.330 - 1.0516 \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Doyle 方程为:

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] - 2 \ln \frac{E}{RT} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Crane 方程为:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} \quad (5)$$

式(2)~(5)中: T_p 、 T 为峰顶温度, K; 为升温速率, K/min; R 为理想气体常数, 8.314 J/mol; E 为表观活化能, kJ/mol; A 为表观指前因子, 与速率常数量纲相同, 取决于反应级数 n 。

用非等温法求得活化能 E 与指前因子 A 后, 可以根据式(6)~(8)^[11]求得反应过程的焓变 H 及吉布斯自由能 G 。

$$Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} = \nu e^{\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)} = \frac{kT}{h} e^{\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)} \quad (6)$$

$$H = E - RT \quad (7)$$

$$\Delta G = H - T S \quad (8)$$

式(6)~(8)中: ν 为爱因斯坦振动频率; k 为玻尔兹曼常量 (1.3807×10^{-23} J/K); h 为普朗克常量 (6.625×10^{-34} J·s)

2.2.3 热动力学相关参数计算

分别采用 Kissinger 法、F-W-O 法及 Doyle 法对 EHTPB/HMDI/T9 体系热动力学参数进行计算。通过比较 3 种方法计算出的活化能 E 值, 可以验证 EHTPB/HMDI/T9 体系是否符合 n 级反应模型^[12]。

首先, 从表 1 中查得 EHTPB/HMDI/T9 体系在不同升温速率下对应的 T_p , 采用 Kissinger 法, 以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作一元线性拟合, 如图 3 所示, 拟合直线的决定系数 $R^2 = 0.991$, 显示出良好的线性相关性, 进一步求得该体系的活化能 $E = 52.80$ kJ/mol, 指前因子 $A = 8.95 \times 10^4$ s⁻¹。

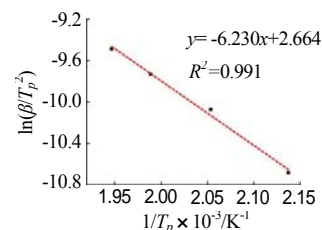


图 3 EHTPB/HMDI/T9 体系 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的 Kissinger 拟合曲线

Fig.3 Kissinger fitting curve of $\ln(\beta/T_p^2)$ vs $1/T_p$ of EHTPB/HDI/T9 system

同理, 采用 F-W-O 法与 Doyle 法得到活化能。3 种方法计算所得活化能见表 2。进一步求得平均活化能 $\bar{E} = 56.57$ kJ/mol。此外, Kissinger 法与 F-W-O 法计算所得活化能相接近, 验证了 EHTPB/HMDI/T9 体系符合 n 级反应模型。

\bar{E} 求得后,再通过 Crane 方程计算固化反应级数 $n=0.944$ 。由于 n 为非整数,说明该体系固化反应是一个复杂反应,固化反应动力学方程可表示为:

$$\frac{d\delta}{dT} = 89\,500 \cdot e^{-\frac{6\,804.19}{T}} \cdot (1-\delta)^{0.944} \quad (9)$$

表 2 Kissinger、F-W-O 与 Doyle 法计算所得活化能
Tab.2 Activation energies calculated by Kissinger, F-W-O and Doyle methods

参数	Kissinger 法	F-W-O 法	Doyle 法
$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	52.80	56.99	59.93
R^2	0.991 3	0.978 7	0.978 7

2.3 EHTPB/HMDI/T9 体系固化工艺温度参数的确定

从 DSC 曲线可以看出,动态升温条件下,特征峰温度存在不同,体系固化反应的温度随着升温速率升高而升高,这使实际固化温度难以确定。考虑到生产工艺工况的实际情况,采用外推法^[13]求得升温速率为 0 时的特征固化温度,得出固化反应 T_i 、 T_p 及 T_f 分别为 171.35℃, 181.25℃, 199.70℃。

2.4 热力学参数计算

将活化能 $\bar{E}=56.57$ kJ/mol, 指前因子 $A = 8.95 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 分别代入式(6)~(8), 得到 H 及 G , 分别为 54.74 kJ/mol 与 132.60 kJ/mol。

3 结论

(1) EHTPB/HMDI 粘合体系在 4 种催化剂作用下的固化速率差异显著,催化效果从高到低依次为 T9、T12、FeAA、TPB, T9 催化效果最优。

(2) 通过非等温 DSC 法,以 Kissinger 法、F-W-O 法、Doyle 法计算出 EHTPB/HMDI/T9 体系的活化能分别为 52.80 kJ/mol、56.99 kJ/mol 及 59.93 kJ/mol, 从而计算出平均活化能 $\bar{E}=56.57$ kJ/mol。

(3) 运用 Crane 法得到固化反应级数 $n=0.944$, 粘合体系固化反应动力学方程为 $\frac{d\delta}{dT} = 89\,500 \cdot e^{-\frac{6\,804.19}{T}} \cdot (1-\delta)^{0.944}$ 。固化反应焓变 $\Delta H=54.74$ kJ/mol, 吉布斯自由能 $\Delta G=132.60$ kJ/mol。

(4) 采用外推法得到 EHTPB/HMDI/T9 体系的固化反应峰始温度 171.35, 峰顶温度 181.25, 峰

止温度 199.70, 为最佳固化工艺参数的确定提供了依据。

参考文献:

- [1] 吴凯, 刘玉存, 刘仕瑞. PBX 炸药概述及其发展与前景[J]. 山西化工, 2012, 32(2): 36-39.
- [2] 张进, 王勃, 韩珺, 等. 端羟基聚丁二烯的环氧化改性研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(4): 17-20.
- [3] 邓昭昭, 李雪飞, 高国新, 等. 环氧化端羟基聚丁二烯型聚氨酯材料的研制[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(1): 118-121.
- [4] 何杰勇. HMDI 制备室温固化聚氨酯电子封装胶[J]. 现代盐化工, 2019, 46(3): 18-19.
- [5] 魏欣, 刘波, 隋泽华, 等. HMDI 基聚氨酯弹性体的制备及力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(9): 187-189.
- [6] 刘波. HMDI 基聚氨酯弹性体研制与应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [7] Singh M, Kanungo B K, Bansal T K. Kinetic studies on curing of hydroxyl-terminated polybutadiene prepolymer-based polyurethane networks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(4): 842-846.
- [8] 谢斌, 祝青, 肖春, 等. 石蜡/HTPB 复合流体黏温特性测试[J]. 兵器装备工程学报, 2017, 38(6): 138-141.
- [9] 于雁武, 贾康辉, 张行, 等. 环氧化端羟基聚丁二烯的固化反应动力学[J]. 热固性树脂, 2020, 35(3): 15-19.
- [10] 吴兴宇, 崔庆忠, 徐军. HTPB/TDI 粘结体系的固化反应动力学[J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1 097-1 101.
- [11] 牛芊, 周彩荣, 詹自力. 甲硫氨酸的非等温热分解动力学的研究[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(5): 1 112-1 118.
- [12] Koga N. ChemInform abstract: Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves-history and theoretical fundamentals[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113(3): 1 527-1 541.
- [13] 王殿年, 郭本东, 杨春梅. 非等温 DSC 研究 EMC 的固化动力学[J]. 电子与封装, 2020, 20(9): 10-13.