

文章编号: 1006-9941(2009)01-0083-04

非等温 DSC 研究 Al/HTPB/TDI 体系的固化反应动力学

刘晶如^{1,2}, 罗运军²

(1. 江苏工业学院材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164;

2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:采用非等温差示扫描量热法(DSC)研究了铝粉对端羟基聚丁二烯/甲苯二异氰酸酯体系(HTPB/TDI)固化反应动力学的影响。结果表明,HTPB/TDI体系的固化反应表观活化能约为 $51.826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应级数为 0.926 ,指前因子为 $2.412 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$;加入铝粉后,体系的固化峰温降低,表观活化能、反应级数和指前因子分别提高至 $76.402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 0.944 、 $2.53 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$,机理函数仍遵循 Avrami-Erofeev 方程 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^n$,只是方程中的指数 n 有所变化。铝粉对 HTPB/TDI 固化反应的影响表现为在反应程度 18% 前起加速作用,18% 后起延缓作用。浅析了铝粉影响 HTPB/TDI 体系固化的原因。

关键词:高分子化学; 铝粉; HTPB/TDI; 差示扫描量热法; 固化动力学

中图分类号: TJ55; O63; V512

文献标识码: A

1 引 言

在固体推进剂组成中,粘合剂所占的比例虽然很小,但固化网络的性质及其固化反应动力学决定着推进剂的工艺、力学、贮存等性能。为了获得较好的推进剂性能,固化反应速率的控制是非常重要的。铝粉是固体推进剂的重要组成部分之一,它不仅显著提高了推进剂的能量水平,同时也对推进剂的力学性能、燃烧性能、感度和特征信号有着不同程度的影响。而有关铝粉对端羟基粘合剂与异氰酸酯固化反应动力学影响的研究尚未见报道。

目前有关端羟基粘合剂与异氰酸酯固化反应动力学的研究基本上是基于单一粘合剂和单一固化剂的反应,所采用的方法有化学分析法、红外光谱法^[1-5]、核磁共振法^[6]、动态 DSC 法^[7-8]、粘度法以及硬度法^[9]等,其中动态 DSC 法是测定固化反应动力学广泛使用的方法之一,本实验采用动态 DSC 法对铝粉加入到端羟基聚丁二烯/甲苯二异氰酸酯体系(HTPB/TDI)前后,体系的固化行为以及相应的固化动力学参数进行研究,分析铝粉对 HTPB/TDI 体系固化动力学的影响。

2 实验部分

2.1 实验原料

端羟基聚丁二烯(HTPB),羟值为 $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,

数均分子量 2940,洛阳黎明化工研究院;甲苯二异氰酸酯(TDI),化学纯,北京化学试剂公司;球形铝粉(牌号 FLQT-0[#]),粒径约为 $7 \mu\text{m}$,纯度 $\geq 99.99\%$ (质量分数),湖南金天铝业有限公司。

$m(\text{HTPB} + \text{TDI}) : m(\text{金属燃烧剂}) = 11 : 17$ (按推进剂中用量比例),固化参数 $R = [-\text{NCO}] / [-\text{OH}] = 1$,铝粉为直接加入,调匀。

2.2 实验仪器及测试条件

实验仪器:日本岛津公司生产的 DSC-60 差示扫描量热仪。

测试条件:升温速率分别采取 2.5 、 5.4 、 7.5 、 $10.0 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,样品质量约为 6.0 mg ,氮气气氛,氮气流量为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,铝制样品池,未加盖,参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2.3 固化反应动力学

2.3.1 反应活化能

Kissinger 微分法^[10]和 Flynn-Wall-Ozawa 积分法^[11]是处理动力学 DSC 曲线数据获取各表观动力学参数的常用方法。通过这两种方法,利用不同升温速率下放热峰的峰值温度,就能对固化反应动力学中的活化能进行求解。

Kissinger 微分法:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{E_a} \right] + \ln \left[-\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right]_{\alpha_p} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

根据各升温速率下 DSC 曲线所得到的峰顶温度 T_p ,按照 Kissinger 方程,将 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 线性回归,由直线斜率可求出固化体系的表观活化能 E_a 。

收稿日期:2008-08-26;修回日期:2008-10-20

作者简介:刘晶如(1980-),女,讲师,博士,主要从事高分子材料和高能固体推进剂性能研究。e-mail: ruruli1028@163.com

Flynn-Wall-Ozawa 积分法:

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

不同升温速率下,各 DSC 曲线峰顶温度处的 α 值近似相等,因此上式中, $\lg \beta \sim 1/T_p$ 应该成线性关系,通过该直线的斜率即可求得体系的表观活化能。

2.3.2 机理函数

固化动力学研究的另一个重要内容便是确定机理函数,从上面的 Kissinger 微分法和 Flynn-Wall-Ozawa 积分法的公式中可以看出,只有机理函数确定以后才能够计算出指前因子 A 。将式(2)变形得:

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{A_s E_s}{\beta R} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_s}{RT} \quad (3)$$

方程(3)称为 Šatava-Šesták 方程^[12]。不难看出,在一定升温速率下 β 有一确定值,左端 $\lg G(\alpha)$ 是 $1/T$ 的线性函数,对于某一特定的 $G(\alpha)$,对 $1/T$ 作图必然是一直线,如果只有一个满足线性关系,则这一 $G(\alpha)$ 就是所选的最概然机理函数。如果几个 $G(\alpha)$ 都满足线性关系,则选择满足 $E_s \approx E_{\text{Ozawa}}$ 条件的 $G(\alpha)$ 为最概然机理函数。

2.3.3 反应级数

固化反应级数 n 采用 Crane 方程^[13] 计算:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} \quad (4)$$

式中, n 是反应级数。

以 $\ln \beta \sim 1/T_p$ 作图,线性回归,活化能取三种计算方法得到的数值的平均值。由斜率即可求得固化反应级数 n 。

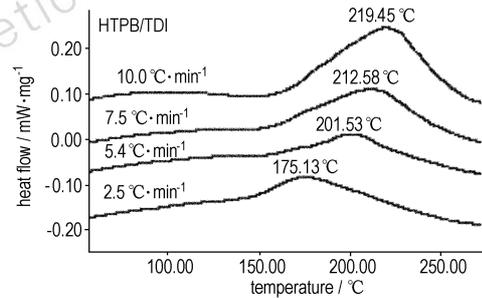
3 结果与讨论

3.1 HTPB/TDI 及 Al/HTPB/TDI 体系的非等温 DSC 固化过程

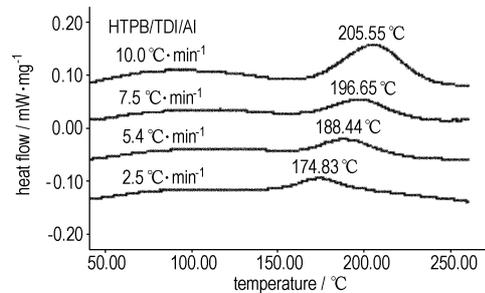
图 1 为 HTPB/TDI 及 Al/HTPB/TDI 体系在不同升温速率下的非等温 DSC 固化曲线。从图 1 中可明显看出,随着升温速率的增加,曲线的固化放热峰逐渐变陡,最大固化放热峰温度向着高温方向移动。这说明固化反应不仅是一个热力学过程,同时也是一个动力学过程。在较低的升温速率下,固化体系有充足的时间进行反应,因而固化温度较低;当升温速率增大时,体系来不及反应,因而固化温度较高。

HTPB/TDI 体系中加入铝粉后,固化反应的热行为与基础配方体系相似,随着升温速率的提高,固化反应的峰值温度都向高温方向移动。对比两个体系的固

化峰温可以看出,在相同的升温速率下, Al/HTPB/TDI 体系的峰顶固化温度 (T_p) 比 HTPB/TDI 体系的低,这说明铝粉的存在对 HTPB/TDI 体系的固化有一定加速作用。它们不仅可以缩短固化时间,而且可降低固化温度。铝粉所具备的这种加速固化特征可能与其氧化性以及配体交换反应有关。



a. HTPB/TDI



b. Al/HTPB/TDI

图 1 HTPB/TDI 及 Al/HTPB/TDI 体系在不同升温速率下的非等温 DSC 固化曲线

Fig. 1 Non-isothermal DSC curves of HTPB/TDI(a) and Al/HTPB/TDI(b) at different heating rates

3.2 固化反应动力学参数

在 $2.5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $5.4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $7.5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $10.0 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 四个升温速率下,对 HTPB/TDI 和 Al/HTPB/TDI 进行差示扫描量热分析。采用 Kissinger 法、Ozawa 法和机理函数法,对两个体系的固化反应动力学进行了研究,并对各反应体系的表观活化能、反应级数和指前因子等动力学参数进行了计算,结果见表 1。

固化反应的表观活化能是衡量固化体系反应活性大小的重要参数,决定着固化反应能否顺利进行。由表 1 可以看出,含有 Al 的 HTPB/TDI 体系的表观活化能比纯 HTPB/TDI 体系的高。这说明 Al 对 HTPB/TDI 体系的固化反应起到了一定的延缓作用。

指前因子反映的是反应物分子之间的碰撞频率,它表征的是反应速率常数对活化能的依赖程度,其值越大则反应速率常数也越大,相同条件下的反应速率也就越大。从表 1 的数据可以看出,HTPB/TDI/Al 体

系的表观活化能较大,因此指前因子也较大。

固化反应级数是由反应过程中各个化学反应的类型及各反应间相互的影响所决定的,在表观上反映了固化反应机理的变化。由表 1 可以看出,含有 Al 的 HTPB/TDI 体系的反应级数 n 比纯 HTPB/TDI 体系的高。

机理函数表示了物质反应速率与反应程度 α 之间所遵循的某种函数关系,代表了反应的机理,直接决定了热分析曲线的形状。Al 加入前后 HTPB/TDI 体系的机理函数遵循 Avrami-Erofeev 方程^[12],只是方程中的指数 n 有所变化。

表 1 不同体系的固化动力学参数

Table 1 Curing kinetic parameters of HTPB/TDI and Al/HTPB/TDI systems

system	apparent activation energy/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			frequency factor/ min^{-1}	reaction order n	mechanism function
	Kissinger	Flynn-Wall-Ozawa	mechanism function			
Al/HTPB/TDI	73.447	77.168	78.591	2.53×10^8	0.944	$G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{5/2}$
HTPB/TDI	48.224	53.287	53.968	2.412×10^5	0.926	$G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{6/5}$

3.3 铝粉对 HTPB/TDI 固化过程影响的原因分析

将 HTPB/TDI 和 Al/HTPB/TDI 这两个体系的固化反应速率作对比,固化速率可由式(5)计算出来。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d(\Delta H)/dt}{\Delta H_0} \quad (5)$$

式中, α 是反应程度, $\alpha = \Delta H/\Delta H_0$; ΔH 是反应进行到某时刻的放热量; ΔH_0 是反应总的放热量。

图 2 为升温速率 $2.5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,两个体系的固化反应速率-反应程度关系图。从图 2 中可以看出,随着反应程度的增大,固化反应速率都是先增大后减小的,且存在峰值。这说明 HTPB 和 TDI 的固化反应表现为两个阶段,即动力学控制阶段和扩散控制阶段。在动力学控制阶段,体系中的多元醇对反应的进行有加速作用,所以反应速率增大,反应程度提高;当转化率达到一定值时,固化反应受扩散作用控制,此时反应速率减小,反应程度的增大幅度也相应减小,其原因可能是固化过程中相继生成的二聚体、三聚体等多聚体以及分子链的交联使体系的粘度增大,分子的运动受阻,反应速率不再受动力学控制,而由分子扩散速率控制。

HTPB/TDI 体系和 Al/HTPB/TDI 体系在反应程度为 0.18 时有一交叉点。当反应程度低于 0.18 时,在相同的反应程度下 Al/HTPB/TDI 的固化反应速率是大于 HTPB/TDI 体系的,说明 Al 粉的存在对 HTPB/TDI 的固化反应有加速作用,当反应程度高于 0.18 时,HTPB/TDI 体系的固化反应速率反而大于 Al/HTPB/TDI 体系,这说明铝粉的存在对 HTPB/TDI 的固化反应有延缓作用。

由文献[14]可知,在推进剂制备过程中,当铝粉表面的氧化层被擦伤时,新暴露的铝粉表面将会与粘合剂的羟基发生反应,生成铝的烷基化物。Al 加入前后的 HTPB 红外谱图(见图 3)可以证实这一点,

3350 cm^{-1} 处的一 OH 峰消失。

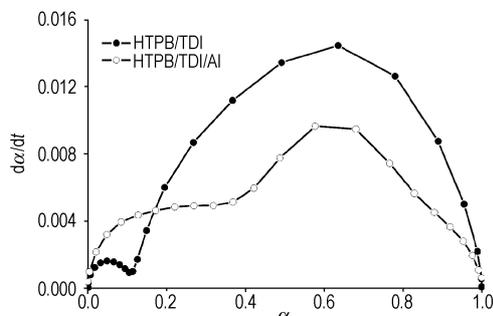


图 2 HTPB/TDI 和 Al/HTPB/TDI 体系的固化反应速率-反应程度(α)关系

Fig. 2 $\frac{d\alpha}{dt}$ vs α curves of HTPB/TDI and Al/HTPB/TDI systems

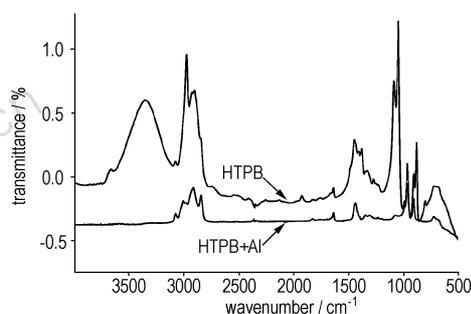


图 3 HTPB 加入 Al 粉前后的红外谱图

Fig. 3 IR spectra of HTPB in the absence and in the presence of Al powder

新暴露的金属表面与 HTPB 粘合剂的羟基发生反应后,降低了羟基浓度,使异氰酸酯基过多。随着反应的进行,反应后期主要为“2”位上的一 NCO 和齐聚物的反应,一 NCO 活性较低,而且体系粘度大,扩散速率降低^[4],导致整个体系的活化能增大。HTPB 和 TDI 之间的配比对固化反应影响较大,铝粉的加入无疑造成了 HTPB 和 TDI 之间的比例变小,即 TDI 相对增多,所以对 HTPB/TDI 体系的固化反应起到了一定的延缓作用。综合表现为固化反应

的活化能提高,反应级数增大,指前因子变大。

4 结 论

(1) HTPB/TDI 体系的固化反应表观活化能约为 $51.826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应级数为 0.926, 指前因子为 $2.412 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$, 机理函数为 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{6/5}$; 加入铝粉后, 体系的固化峰温降低, 表观活化能、反应级数和指前因子分别提高至 $76.402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、0.944、 $2.53 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$, 机理函数仍然遵循 Avrami-Erofeev 方程 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^n$, 只是方程中的指数 n 有所变化。

(2) 铝粉对 HTPB/TDI 固化反应的影响是双重的: 一方面, 它对 HTPB/TDI 体系的固化反应具有加速作用, 使 HTPB/TDI 体系的固化温度降低; 另一方面, 它对 HTPB/TDI 体系的固化反应又具有一定的延缓作用。综合表现为固化反应的活化能提高, 反应级数增大, 指前因子变大。

参考文献:

- [1] 文庆珍, 邹其超, 朱金华, 等. FT-IR 法研究聚氨酯的固化行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 108-111.
WEN Qing-zhen, ZOU Qi-chao, ZHU Jin-hua, et al. FT-IR study on the curing behavior of polyurethanes [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2003, 19(1): 108-111.
- [2] 石元昌, 吴佑实, 朱志谦, 等. FTIR 法研究 IPDI/DMPA 的聚合反应动力学 [J]. 精细石油化工, 2002(5): 38-40.
SHI Yuan-chang, WU You-shi, ZHU Zhi-qian, et al. Kinetic study on the polymerization of isophorone diisocyanate/dimethylol propanoic acid by FTIR analysis [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2002(5): 38-40.
- [3] 金平, 邱方正, 陈建定. HTPB/HDI 本体聚合反应动力学研究 [J]. 功能高分子学报, 2002, 13(3): 285-288.
JIN Ping, QIU Fang-zheng, CHEN Jian-ding. Kinetic study on the bulk polymerization of HDI/HTPB [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2002, 13(3): 285-288.

- [4] 陈清元, 陈中华, 程时远, 等. HTPB/TDI 反应动力学研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3): 45-49.
CHEN Qing-yuan, CHEN Zhong-hua, CHENG Shi-yuan, et al. Study on reaction kinetics of HTPB/TDI by FTIR [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1996, 12(3): 45-49.
- [5] 钟发春, 王晓川, 张晓华. IPN 中聚氨酯固化反应动力学的 FTIR 研究 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(3): 32-35.
ZHONG Fa-chun, WANG Xiao-chuan, ZHANG Xiao-hua. Study on polyurethane curing reaction kinetics in PU/PDMS IPN by FTIR [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2004, 2(3): 32-35.
- [6] 谭惠民, 谭头文, 张喜田. 异佛尔酮二异氰酸酯与聚乙二醇的反应动力学研究 [J]. 北京理工大学学报, 1992, 12(增刊 1): 66-75.
TAN Hui-min, TAN Tou-wen, ZHANG Xi-tian. The reaction kinetics between isophorone diisocyanate and polyethylene glycol [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1992, 12(Supplement 1): 66-75.
- [7] Catherine K B, Krishnan K K, Ninan K N. A DSC study on cure kinetics of HTPB-IPDI urethane reaction [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 59: 93-100.
- [8] Bina C K, Kannan K G, Ninan K N. DSC study on the effect of isocyanates and catalysts on the HTPB cure reaction [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78: 753-760.
- [9] 朱万章, 刘学英. 硬度法研究浇注聚氨酯弹性体的固化动力学 [J]. 聚氨酯工业, 1996(3): 27-31.
ZHU Wan-zhang, LIU Xue-ying. Study on curing kinetics of cast polyurethane elastomers by durometer [J]. *Polyurethane Industry*, 1996(3): 27-31.
- [10] Kissinger H E. Reaction kinetics in different thermo analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702-1706.
- [11] Ozawa T. A new method of analyzing thermo-gravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 3(11): 1881-1886.
- [12] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [13] Crane L W. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. *Polymer Science, Polymer Letter Edition*, 1973, 11: 533.
- [14] 张端庆. 固体火箭推进剂 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991.

Curing Kinetics of HTPB/TDI/Al System by Non-isothermal DSC

LIU Jing-ru^{1,2}, LUO Yun-jun²

(1. College of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Curing processes of HTPB/TDI and Al/HTPB/TDI composites were measured by non-isothermal differential heating calorimetry at different scanning rates. Results show that the values of apparent activation energy, reaction order and frequency factor of HTPB/TDI system are $51.826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 0.926, $2.412 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$, respectively. After adding aluminum powder, the peak temperature of the curing process is decreased. The values of apparent activation energy, reaction order and frequency factor are increased to be $76.402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 0.944, $2.53 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$, respectively. The curing reaction mechanism of HTPB/TDI meets Avrami-Erofeev Equation $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^n$. The addition of aluminum powder into HTPB/TDI curing system only makes little change on index n . The curing reaction of HTPB/TDI can be accelerated by aluminum powder for the initial 18% of reaction extent and aluminum powder slows down the curing reaction for the latter 82% of reaction extent.

Key words: polymer chemistry; aluminum powder; HTPB/TDI; DSC; curing kinetics