

doi: 10.7690/bgzd.2021.04.020

HTPB 基浇注 PBX 炸药固化反应动力学研究

张明明, 易茂光, 冉 靖, 王大奎

(重庆红宇精密工业集团有限公司研究二所, 重庆 402760)

摘要: 为研究端羟基聚丁二烯 (hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB) 基浇注 PBX 炸药的固化反应特性确定其固化工艺参数, 采用非等温 DSC 法研究 HTPB 基浇注 PBX 炸药粘接剂体系固化反应动力学。分别测试升温速率为 5、10、15、20 K/min 时的 DSC 数据, 得出固化反应动力学方程, 计算不同温度下的反应速率常数, 绘制固化速率 (da/dt)~固化度 (α) 关系曲线, 并给出常用 HTPB 基浇注固化炸药的固化温度范围。结果表明: 相同固化度条件下, 升温速率越大, 固化反应速率越大, 当固化度达到 0.5 时, 固化反应速率达到最大值, 此后逐渐降低, 直至为零。

关键词: PBX 炸药; 粘接剂体系; 固化反应动力学; 固化速率

中图分类号: TQ560.1 **文献标志码:** A

Study on Curing Kinetics of PBX Explosives HTPB System

Zhang Mingming, Yi Maoguang, Ran Jing, Wan Dakui

(No. 2 Research Institute, Chongqing Hongyu Precision Industry Group Co., Ltd., Chongqing 402760, China)

Abstract: In order to study on curing reaction kinetics of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) casting PBX explosives and ascertain curing technical parameter, adopt non-isothermal DSC method to research HTPB casting PBX explosive adhesives system curing reaction kinetics. Separately test DSC data when 5, 10, 15 and 20 K/min, and obtain the curing kinetics equation, calculate the reaction velocity constant with different temperature, and protracted the relation curve of reaction rate (da/dt)-curing degree (α). Acquire the curing temperature range of HTPB system casting curing explosive. The results show that under the condition of the same curing degree, the higher heating rate, the higher the curing reaction rate, when curing degree to 0.5, the curing reaction rate achieves to maximum. After that, it gradually decreased to zero.

Keywords: PBX explosives; adhesives system; curing reaction kinetics; curing rate

0 引言

浇注 PBX 炸药是一种高聚物粘接炸药。端羟基聚丁二烯 (HTPB) 基浇注 PBX 炸药是以 HTPB 粘接剂体系的高聚物粘接混合炸药。在混合炸药体系中炸药颗粒表面被 HTPB 包覆, 阻止了固体颗粒间气泡的形成, 固化后在各固体颗粒间形成很强的粘接层, 起到吸收热量和隔绝热量的作用, 从而减少浇注 PBX 炸药使用过程中热点的形成, 提高其使用安全性。另外, 黏结剂阻碍了固体炸药颗粒间的直接接触, 达到润滑和缓冲作用, 可以减少炸药固体颗粒间的摩擦, 从而减少热点产生的机率。由此可见, HTPB 基浇注 PBX 炸药具有较低的摩擦感和撞击感度。当 HTPB 基浇注 PBX 炸药受到撞击或摩擦时, 炸药还可整体塑性变形及时分散局部冲/撞击应力, 从而提高此类炸药的不敏感性。HTPB 基混合炸药粘接剂体系固化的基本反应是生成聚氨酯的聚合反应, HTPB 分子链中的端羟基与甲苯二异氰酸酯中的异氰酸根反应生成氨基甲酸酯 (—NHCOO—)。

一般认为 —NCO (异氰酸根) 基团的电荷分布为电子共振结构, N 和 O 原子的电负性较大, 有亲核性, 而 C 原子具有较强的正电性, 具有亲电性。HTPB 与异氰酸酯的反应是由 HTPB 中含活泼氢基团的亲核性 O 原子进攻 —NCO 的 C 原子, 同时, 由于碳氮双键键能较低, 活泼氢易与 —NCO 中的氮原子发生作用, 形成四元环中间体, 最终生成稳定氨基甲酸酯基团^[1], 研究粘接剂体系固化反应动力学, 有利于确定使用该粘接剂体系的浇注 PBX 炸药的固化温度, 确保炸药达到设计的物理性能, 对炸药性能的发挥具有举足轻重的作用。笔者采用非等温 DSC 法对 HTPB 基浇注 PBX 炸药的固化反应动力学进行研究。

1 实验部分

1.1 实验原理

因聚氨酯是一种热固性树脂, 故采用热固性树脂的固化反应方程, 在分析中对反应过程进行简化

收稿日期: 2021-01-05; 修回日期: 2021-02-17

作者简介: 张明明(1983—), 女, 安徽人, 硕士, 高级工程师, 从事装药工艺设计及应用研究。E-mail: zhmm.2007@163.com。

并作出相应假设^[2]：

1) 固化反应速率随着固化反应放热速率的增加而增加，呈正比例关系：

$$d\alpha/dt=dH/(dt\Delta H)。(1)$$

式中： α 为固化度，反映固化反应程度， $\alpha=H/\Delta H$ ； H 为某时刻反应的放热量， $J\cdot g^{-1}$ ； ΔH 为固化反应的总放热量， $J\cdot g^{-1}$ ； t 为时间，s； da/dt 为固化反应速率， s^{-1} 。

2) HTPB 体系固化反应动力学的速率方程为

$$da/dt=Aexp(-Ea/RT)f(\alpha)。(2)$$

式中： A 为固化反应的指前因子， s^{-1} ； Ea 为固化反应活化能， KJ/mol ； R 为气体常数，数值为 $8.314 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ ； T 为绝对温度， K ； $f(\alpha)$ 为热固性树脂固化反应机理函数的微分形式。

3) 树脂固化反应过程的放热量随着固化程度的增加而增加，呈正比关系。

1.2 原材料

HTPB，数均分子量 $3\ 300 g\cdot mol^{-1}$ ，羟值 $0.74 mmol\cdot g^{-1}$ ；2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)，化学纯；三苯基铋(TPB)，分析纯；奥克托今(HMX)，规格 30~50 目。

1.3 实验方法

HTPB 基浇注 PBX 炸药反应过程放热量采用耐驰 DSC 204 型差示扫描量热仪测量，其基本参数： N_2 条件，温度范围室温为 $300\ ^\circ C$ ，升温速率分别为 5、10、15、20 $^\circ C/min$ ；样品质量为 20 mg。不同升温条件下的样品同时制备并在实验开始时取样。

2 结果与讨论

2.1 不同升温条件下的 DSC 结果分析

如图 1，HTPB 浇注 PBX 炸药固化反应在 DSC 曲线上表现为单一的放热曲线。

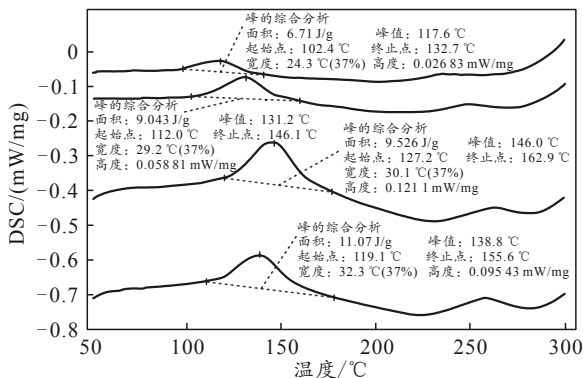


图 1 不同升温速率下的 DSC 曲线

由上图可以看出，随着升温速率的减小，放热峰温度向低温方向移动，且放热峰逐渐变缓，固化时间增加且体系的放热量逐渐减少，其原因为：随着升温速率的降低， da/dt 降低，即单位时间产生的热效应减小，温度差降低，从而使热固性树脂固化反应放热峰向低温方向移动，固化反应温度降低，固化时间延长。表 1 是图 1 中固化峰所对应的起始、终止温度及峰顶温度数据。

表 1 不同升温速率下 DSC 曲线特征峰温度

β ($^\circ C/min$)	T_i ($^\circ C$)	T_p ($^\circ C$)	T_f ($^\circ C$)	$(T_f - T_i)$ ($^\circ C$)
5	102.4	117.6	132.7	30.3
10	112.0	131.2	146.1	34.1
15	119.1	138.8	155.6	36.5
20	127.2	146.0	162.9	34.7

由上表中数据可知，随着升温速率的降低，峰顶温度差逐渐变小。

2.2 计算及结果

采用 DSC 法测试 HTPB 基浇注 PBX 炸药粘接剂体系固化反应动力学方程，通过处理不同升温速率条件下所测 DSC 数据获取固化反应动力学指前因子 A 及活化能 E_a 。

根据计算假设，计算动力学参数的方法有 Kissinger 微分法^[3]、Flynn-Wall-Ozawa 积分法^[4]及 Crane 法^[5]。

Kissinger 微分法公式：

$$d[\ln(\langle\beta/T_p^2\rangle)]/d\langle T_p^{-1}\rangle = -E_a/R。(3)$$

Flynn-Wall-Ozawa 积分法公式：

$$\ln \beta = \log[AE_a/RF(\alpha)] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT}。(4)$$

Crane 法公式：

$$d(\ln \beta) / d\langle T_p^{-1}\rangle = -(E_a/nR + 2T_p),$$

$$E_a / nR \gg 2T_p, d(\ln \beta) / d\langle T_p^{-1}\rangle = -E_a/nR。(5)$$

式中： n 为反应级数； $F(\alpha)$ 为机理函数。

常用热固性树脂固化反应方程^[6]有：

1) n 级模型：

$$da/dt=k(1-\alpha)^n。(6)$$

2) 自催化模型：

$$da/dt=ka(1-\alpha)^n。(7)$$

式中： m 为反应级数； k 为反应速率常数， S^{-1} ，服从 Arrhenius 关系： $k=Aexp(-Ea/RT)$ 。

假设 HTPB 的固化反应动力学方程级反应动力学模型方程，其动力学方程为

$$da/dt=Aexp(-Ea/RT)(1-\alpha)^n。(8)$$

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $\ln\beta$ 分别对 $1000/T_p$ 作图, 通过线性拟合可得一条直线, 见图 2、图 3。从图中可看出, $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $\ln\beta$ 对 $1000/T_p$ 的线性相关系数都接近 0.998 7。结合 Kissinger 微分法和 Flynn-Wall-Ozawa 积分法, 求得 HTPB 基浇注 PBX 炸药粘接剂体系固化反应活化能及指前因子, 计算活化能为 48.14 kJ/mol, 指前因子为 $3.72 \times 10^5 \text{ S}^{-1}$, 反应级数为 0.93。将上述参数带入固化反应动力学方程得:

HTPB 基浇注 PBX 炸药粘接剂体系固化反应动力学方程为 $da/dt = 3.72 \times 10^5 \exp(-5790/T)(1-\alpha)^{0.93}$ 。

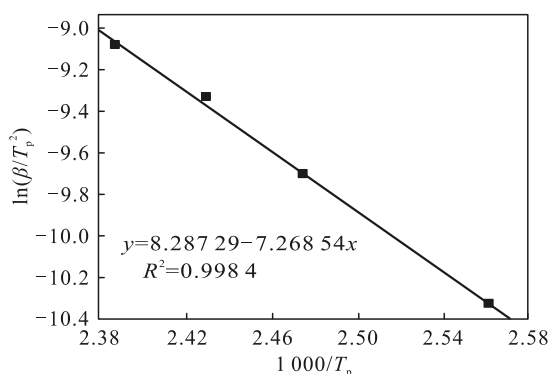


图 2 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 拟合的线性关系

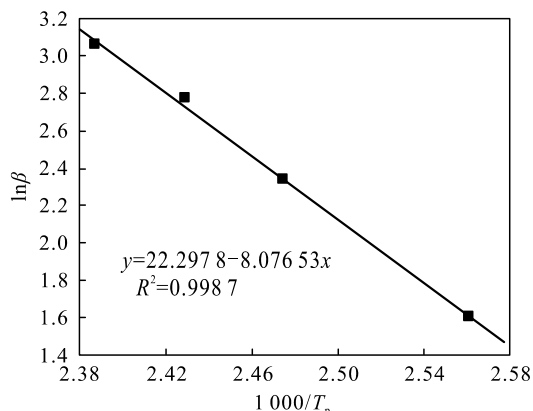


图 3 $\ln\beta$ 对 $1000/T_p$ 拟合的线性关系

热固性树脂固化反应的表现活化能 E_a 是衡量反应活性大小的重要参数, 表现活化能越小, 表明反应越易进行。指前因子反映的是反应物分子之间的碰撞频率, 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越大, 相同条件下的反应速率越大^[7]。由动力学方程可知: 固化反应速率 k 与反应温度 T 呈线性关系, 反应速率常数决定了该温度下固化反应速率的快慢。表 2 为不同温度下的反应速率常数。浇注 PBX 炸药粘接剂体系的固化温度需低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 通常选择 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$, 主要因为温度过高会导致异氰酸酯基团与氨基甲酸酯或脲键反应, 产生交联键, 降低聚氨酯的性能;

且高温也会给炸药制备带来严重的安全隐患。

表 2 不同温度下的反应速率常数

温度/ $^\circ\text{C}$	40	50	60	70
反应速率常数/ S^{-1}	3.44×10^{-3}	6.10×10^{-3}	1.04×10^{-2}	1.73×10^{-2}
温度/ $^\circ\text{C}$	80	90	100	
反应速率常数/ S^{-1}	2.80×10^{-2}	4.40×10^{-2}	6.74×10^{-2}	

由上表数据可知: $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应速率常数较 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 相差近一倍, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时速率常数相近。考虑到浇注 PBX 炸药的固化过程特性及生产经济性, 实际生产中采用 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 进行固化较合理。

根据固化度 $\alpha = H/\Delta H$ 及浇注 PBX 炸药粘接剂体系固化反应动力学方程, 结合不同升温速率下的 DSC 数据, 分别计算出同一温度下的固化度及反应速率, 并绘制反应速率 (da/dt) ~ 固化度 (α) 关系曲线如图 4 所示。

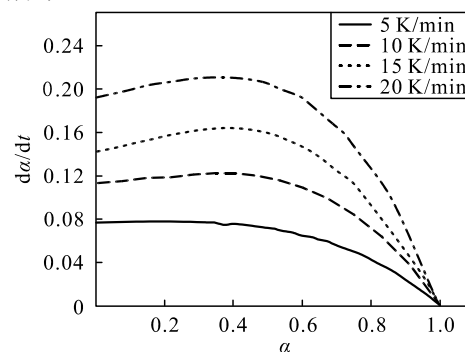


图 4 反应速率 (da/dt) ~ 固化度 (α) 关系

从上图可以看出: 升温速率越大, 相同固化度条件下, 固化反应速率越大, 主要是由于固化反应为放热反应, 温度升高越快反应速度越快, 固化反应所用时间越短。当固化反应完成时固化反应速率为零, 不同升温速率下, 当固化度达到 0.5 时, 固化反应速率均达到最大值, 此后逐渐降低直至为零。

3 结论

通过上述实验结果的计算与分析, 可得出如下结论:

1) HTPB 基浇注 PBX 炸药固化反应动力学活化能为 48.14 kJ/mol, 指前因子为 $3.72 \times 10^5 \text{ S}^{-1}$, 固化反应动力学方程为 $da/dt = 3.72 \times 10^5 \exp(-5790/T)(1-\alpha)^{0.93}$ 。

2) HTPB 基浇注 PBX 炸药在不含 Al 条件下的固化温度选择在 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 较合适。

3) 相同固化度条件下, 升温速率越大, 固化反应速率越大, 当固化度达到 0.5 时, 固化反应速率达到最大值, 此后逐渐降低, 直至为 0。

参考文献:

[1] 潘祖仁. 高分子化学(增强版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 282-287.

[2] 赵卫娟, 张佐光, 孙志杰, 等. 非等温法研究 TGDDM / DDS 体系固化反应动力学[J]. 高分子学报, 2006, 7(4): 564-568.

[3] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(5): 1702-1706.

[4] OZAWA T. A new method of analyzing thermo-gravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 3(11): 1881-1886.

[5] CRANE L W, DYNES P J, KAELBLE D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Polymer Letter Edition, 1973(11): 533.

[6] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 83-86.

[7] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 6-8.

(上接第 80 页)

5.2 效率的进一步提升

1) 专业人数优化配置。根据模型求解得到最终整体工作流程矩阵 X , 可以清晰地看出每一道工序的推迟是由于哪一专业人数不满足要求。综合考虑各项因素, 可优化各专业组人员配置。

2) 合理布置作业场地。综合考虑任务量和人员配置的因素, 合理改造作业场地, 提高工作效率。

6 结束语

笔者初步探讨了将现有串行复杂设备作业流水线改为并行流水线的流程分割和人力调度的方法, 建立了数学模型, 并结合实际设置了约束条件, 给出了求解算法, 取得了比较满意的结果。下一步需进一步细化模型, 增加作业中关键流程骨干把关, 以及人员疲劳等因素的影响。

参考文献:

[1] 王悦. 浅谈航空公司发动机机队的梯次管理[J]. 航空维修与工程, 2011(5): 84-86.

[2] 刘清, 李连, 苏涛. 军用飞机梯次使用控制评价指标[J]. 兵工自动化, 2016, 35(3): 24-27.

[3] LI J, XIAO X, TANG Q, et al. Production Scheduling of a Large-Scale Steelmaking Continuous Casting Process via Unit-Specific Event-Based Continuous-Time Models: Short-Term and Medium-Term Scheduling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(21):

7300-7319.

[4] BERGLUND M, KARLTUN J. Human, technological and organizational aspects influencing the production scheduling process[J]. International Journal of Production Economics, 2007, 110(1-2): 160-174.

[5] CHRONAKI K, RICO A, CASAS M, et al. Task Scheduling Techniques for Asymmetric Multi-Core Systems[J]. IEEE Transactions on Parallel and Distributed Systems, 2017, 28(7): 2074-2087.

[6] EL-REWINI H, LEWIS T G, ALI H H. Task scheduling in parallel and distributed systems[M]. Prentice-Hall, Inc., 1994.

[7] 李昆鹏, 马士华. ATO 供应链中航空运输及并行机生产协调调度问题[J]. 系统工程理论与实践, 2007, 27(12): 7-15.

[8] PANDA S K, GUPTA I, JANA P K. Task scheduling algorithms for multi-cloud systems: allocation-aware approach[J]. Information Systems Frontiers, 2019, 21(2): 241-259.

[9] 李华, 许化龙. 基于时间 Petri 网的并行测试任务调度[J]. 计算机测量与控制, 2010, 18(3): 501-503.

[10] PAN M, LI X, QIAN Y. New approach for scheduling crude oil operations[J]. Chemical Engineering, 2009, 64(5): 965-983.

[11] JIA H Z, FUH J Y H, NEE A Y C, et al. Integration of genetic algorithm and Gantt chart for job shop scheduling in distributed manufacturing systems[J]. Computers & Industrial Engineering, 2007, 53(2): 313-320.

[12] ONG H Y, WANG C, ZAINON N. Integrated Earned Value Gantt Chart (EV-Gantt) Tool for Project Portfolio Planning and Monitoring Optimization[J]. Engineering Management Journal, 2016, 28(1): 39-53.