

键合剂 1, 1'-(1, 3-苯二羰基) 双-2-甲基氮丙啶的热行为*

王一颖, 邱刚

(西安市宏达新型化工材料公司, 陕西 西安 710065)

摘要: 用 DSC 和 TG-DTG 等热分析手段研究了过冷态和结晶态的键合剂 1, 1'-(1, 3-苯二羰基) 双-2-甲基氮丙啶 (HX-752) 的热行为, 在 -80 °C~100 °C 范围内, 除了过冷态在 -37.6 °C 的玻璃化转变和结晶态在 36.8 °C~42.9 °C 的熔融外, 没有任何其它物理化学变化。亚稳态的过冷液体比结晶态有较大的分解热。HX-752 有复杂的分解过程, 第一步分解失重虽小, 但放热量很大, 说明分子结构发生重大变化。

关键词: 复合推进剂; 键合剂; 热分解; 热分析

中图分类号: V512.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055(2001)03-0258-03

Thermal behavior of bonding agent 1, 1'-(1, 3-phenylenedcarbonyl) bis-2-methyl aziridine

WANG Yr-ying, QIU Gang

(Xi'an Hongda New Chemical Materials Company, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal behavior of either bulk-crystallized solid or super-cooled liquid of bonding agent 1, 1'-(1, 3-phenylenedcarbonyl) bis-2-methyl aziridine (HX-752) was investigated by DSC and TG-DTG. No physics and chemistry changes were found in the range of -80 °C~100 °C except that the super-cooled liquid transform to the glass at -37.6 °C and the crystallized solid melt at 36.8 °C~42.9 °C. The decomposition heat for metastable super-cooled liquid is greater than that of crystallized solid. It is shown that thermal decomposition process of HX-752 is complicated although the mass-loss is relatively small, the release heat is great at the first step. It indicates that significant changes in the molecular constitution on the decomposition is happened.

Key words: Composite propellant; Bonding agent; Thermal decomposition; Thermal analysis

1 引言

1, 1'-(1, 3-苯二羰基) 双-2-甲基氮丙啶(商业名称为 HX-752) 是一种良好的键合剂, 从 1962 年开发以来已用于约 20 种 HTPB/AP 复合推进剂。在民用高分子材料中, 作为改善力学性能的键合剂, 也得到实际应用。它在环境温度下存在着两种形态: 疏松结晶固体和过冷液体, 这两种形态可能是构象不同造成的, 疏松结晶态具有 39 °C~41 °C 的熔点。此外, 由于它在放置或贮存中还容易发生异构化生成相应的单恶唑啉和双恶唑啉。因此通常其产品长时间贮存要保存在 -18 °C 或更低的温度环境中, 若能在室温

下贮存, 则使用和保存就会极大简便。研究表明疏松结晶态或用癸二酸二辛酯或己二酸二辛酯(DOA) 或甲苯稀释的溶液, 在环境温度下贮存 6 个月异构体没有显著增加^[1]。

研究 HX-752 的热行为具有重要意义, 本文用 DSC 和 TG-DTG 等热分析技术研究了该键合剂的疏松结晶态和过冷液态两种形态的低温玻璃化转变和熔融, 以及高温热分解的行为。

2 实验

2.1 样品

HX-752 由西安市宏达新型化工材料公司合成。

* 收稿日期: 2000-08-10; 修订日期: 2000-11-01。

作者简介: 王一颖(1965-), 女, 大专, 研究领域为化学分析。

过冷态为 HX-752A, 疏松结晶态为 HX-752B。

2.2 仪器与试验条件

差示扫描量热仪为 TA 公司(美) DSC 2910 型, 低温试验的试样量为 20 mg~ 30 mg, 升温速率为 20 °C/min; 高温分解试验的试样量为 2 mg~ 3 mg, 升温速率为 10 °C/min, 流动气氛为 N₂, 流速 40 ml/min。

热重-微商热重分析(TG-DTG) 仪为 TA 公司 TGA 2950 型, 试样量为 2 mg~ 3 mg, 升温速率为 10 °C/min, 流动气氛为 N₂, 流速 40 ml/min。

3 结果与讨论

3.1 HX-752 的低温热行为

图 1 和表 1 是两种 HX-752 在低温 -80 °C 到 100 °C 的 DSC 曲线及其有关数据。

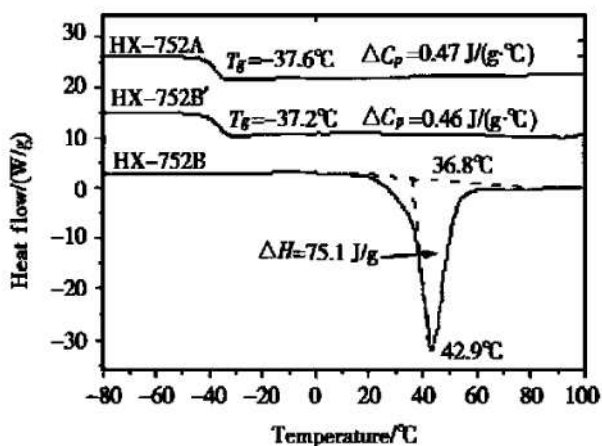


Fig. 1 DSC curves of HX-752 at low temperature

Table 1 Data of thermal properties of HX-752 at low temperature

| Samples | $T_g/^\circ\text{C}$ | $T_m/^\circ\text{C}$ | $\Delta C_p/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1})$ | $\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ |
|----------|----------------------|----------------------|---|---|
| HX-752A | -37.6 | - | 0.46 | - |
| HX-752B | - | 36.8 | - | 75.1 |
| HX-752B' | -37.2 | - | 0.47 | - |

由图 1 和表 1 可知, 过冷态 HX-752A 在 -37.6 °C 有一个玻璃化转变温度 T_g , 此外, 在 -80 °C~ 100 °C 温度范围内无任何变化, 玻璃化转变时, 其定压比热容 C_p 变化量 ΔC_p 为 0.46 J/(g·°C)。而结晶态 HX-752B, 不存在玻璃化转变, 在约 36.8 °C 有一个熔融峰, 熔点 T_m 为 36.8 °C, 熔融焓 ΔH 为 75.1 J/g。此外, 在 -80 °C~ 100 °C 温度范围内没有任何变化。当把结晶态 HX-752B 熔融后的试样急剧冷却至玻璃化温度以下, 然后再进行 DSC 加热扫描, 则获得如

图 1 中 HX-752B' 的 DSC 曲线, 此线与过冷态的 HX-752A 曲线几乎完全一样, T_g 为 -37.6 °C, 而 ΔC_p 为 0.47 J/(g·°C)。

3.2 HX-752 的热分解

3.2.1 HX-752 的 TGA 实验研究

图 2 是结晶试样 HX-752B 分解的 TG-DTG 曲线。过冷态试样 HX-752A 的 TG 曲线与 HX-752B 的几乎完全重合, DTG 曲线也基本重合(见图 3)。表 2 中的 TG-DTG 数据是两者的平均值。

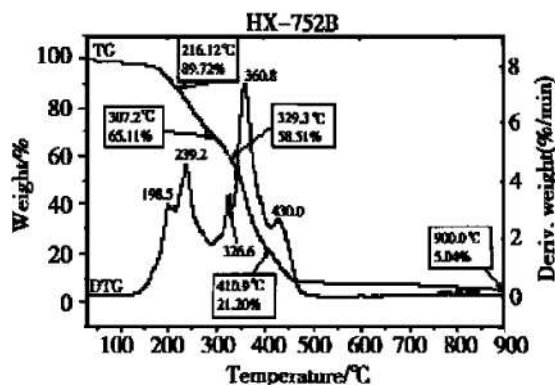


Fig. 2 TG-DTG curves of HX-752

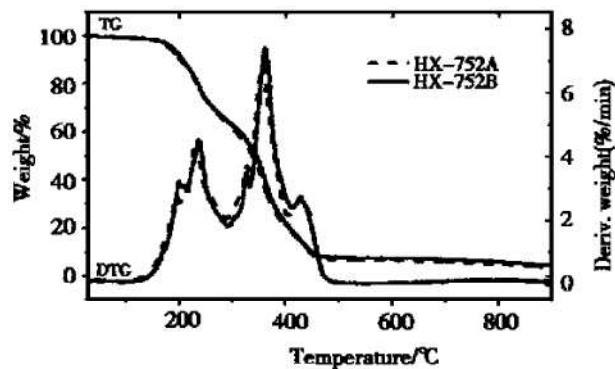


Fig. 3 TG-DTG curves of two phases of HX-752

Table 2 TG-DTG data of HX-752 decomposition

| DTG peak temperature./ °C | 198.5 | 239.2 | 326.6 | 360.8 | 430.0 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mass loss/ % | 10.28 | 34.89 | 41.49 | 78.80 | 94.96 |

由图 2 和 3 可知, HX-752 的分解过程很复杂, 是分多阶段完成, 各中间产物都有一定稳定性, 分解过程在 500 °C 以下基本上已完成。两种形态 HX-752 有相同的 TG-DTG 行为, 说明 HX-752 分解过程与形态无关, 有相同的步骤和机理, 甚至分解速率也大致一样。

3.2.2 HX-752 的 DSC 实验研究

图 4 是 HX-752A 和 B 分解的 DSC 曲线。

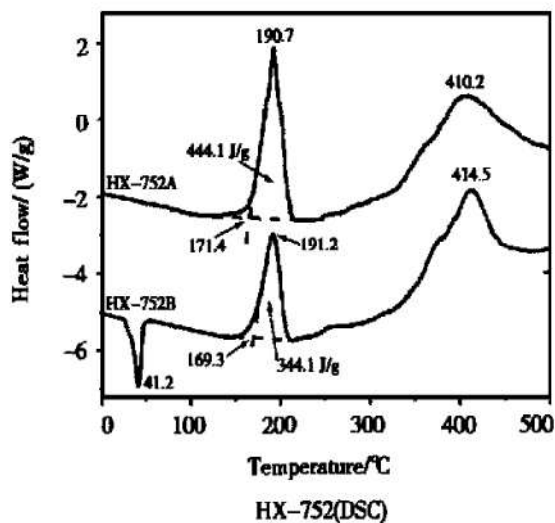


Fig. 4 DSC curves of HX-752 at high temperature

HX-752 有两个主要分解放热过程, 试验中我们注意到, 峰温为 190 °C 左右的分解放热峰有较好的重复性, 而第二个分解峰受各种因素的影响较难重复, 实际上第二个放热峰是由多个过程组成, 除了分解放热外, 其中可能还包括中间产物的升华吸热或可能的熔融吸热等过程, 这可能是不易重复测定的原因之一。

值得注意的是, HX-752A 的第一个分解峰放热量高于 HX-752B, 增加了约 29%, 说明过冷态比结晶态有较高的分解热。由上述 TG-DTG 可知, 两种形态的分解机理步骤相同。因而反映第一步分解的第一分解峰的终态中间产物应该也是相同的(另文详述)。由此可知, HX-752A 有较高的内能, 处于亚稳态, 与之相比, HX-752B 除了结晶态具有更高稳定性外, 即使它处于熔融的液态也较同样温度下的过冷态有更低的基态能量。室温下过冷态易转变为结晶态也证明 HX-752 的过冷态是一种亚稳态。

3.2.3 分解过程的 TG-DTG 与 DSC 曲线比较

图 5 是以 HX-752B 为例说明 HX-752 分解的 TG-DTG 曲线与 DSC 曲线的差别。TG-DTG 曲线反映了 HX-752 分解过程的复杂, DSC 曲线上可见明显两个

放热峰, 未能完全反映过程各阶段的分解放热。DSC 上第一个主要放热峰(峰温约 191.2 °C)应该对应于 DTG 上的第一个失重峰(峰温约 198.5 °C), 这时 TG 上仅失重 10.28% (见表 2), 可见, 在分解的第一步骤虽失重很少, 但 HX-752 的分子结构已发生了很大变化, 放出大量热。这为 HX-752 分解机理的研究提供了重要信息。有关分解动力学和机理的研究将另文论述。

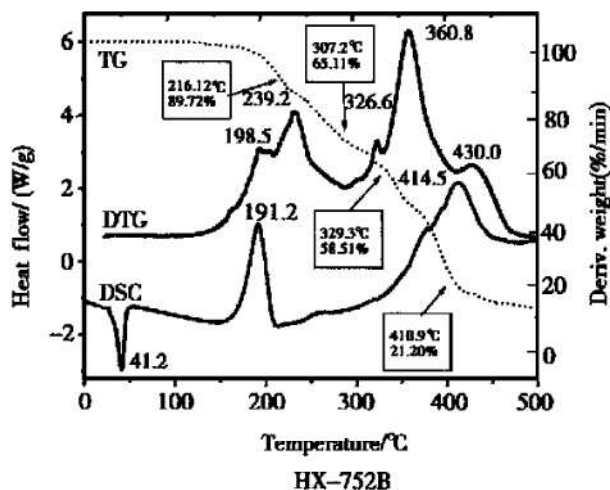


Fig. 5 Comparison between curves of TG-DTG and DSC

4 结 论

(1) 结晶态的 HX-752 具有约 75.1 J/g 的熔融焓, 过冷态的玻璃化转变温度为 -37.6 °C, 转变过程中定压比热容变化 ΔC_p 为 0.46 J/(g·°C)。

(2) 处于亚稳态的过冷液态较结晶态有较高的分解热。

(3) HX-752 有较复杂的热分解过程, 两种形态的试样具有相同的分解步骤和机理。在失重较少的第一个分解步骤, HX-752 的分子结构已发生了很大变化, 放出大量热。

参考文献:

- [1] 王学武. HX-752 改进合成工艺及贮存安定性研究[R]. 西安: 西安市宏达新型化工材料公司, 1994.

(编辑: 盛汉泉)