

# 1,1,5-三氢八氟戊基缩水甘油醚 的端羟基均聚醚和它与四氢呋喃共聚醚 粘合剂的性能研究

## ——特种聚氨酯预聚体氟碳聚醚研究 II

陈世武 徐志宏 李开罢 顾其伟

(湖北红星化学研究所,襄樊 441003)

**摘要** 对特种聚氨酯预聚体——1,1,5-三氢八氟戊基缩水甘油醚(FGE)的端羟基均聚醚(FCPE-1)和它与四氢呋喃(THF)共聚醚(FCPE-2)粘合剂的热稳定性、化学稳定性和胶片及推进剂药柱的固化性能进行了研究。用差热分析(DTA)、热重分析(TG)、恒温热失重和氧化降解产物的红外光谱特征峰(C=O峰)吸光度的变化以及分子量的变化等方法研究了端羟基氟碳聚醚(FCPE)的热稳定性和它对稀盐酸、稀氢氧化钠水溶液的化学稳定性。结果表明 FCPE 的稳定性良好,优于碳氢聚醚(THF-PO 共聚醚)。此外,具有较高分子量和官能度的 FCPE 胶片及固体推进剂药柱的力学性能均佳,特别是低温性能优良。

**关键词** 端羟基氟碳聚醚(FCPE) 推进剂 性能 粘合剂

### 1 引言

由于氟碳聚醚具有抗油、抗有机溶剂、耐化学试剂和耐水解等性能,从60年代以来就有把氟碳聚醚用作特种橡胶和其它特种聚氨酯材料的报道<sup>[1,2]</sup>。1969年 Zollinger 等人还介绍将端羟基氟碳聚醚用作固体推进剂的粘合剂,据称它具有较好的低温力学性能<sup>[3]</sup>,美国 AD 报告亦有类似报道<sup>[4]</sup>。

由于氟碳聚醚化学稳定性好,密度大,与适当的推进剂组分配合有可能制得能量高,特别是密度比冲高的推进剂。我们曾于1970年小规模生产了新型氟碳聚醚 FCPE-2(端羟基 FGE-THF 共聚醚),并研制了配方 FCPE/AP/HMX/Al,其理论比冲为 2614N·s/kg,密度为 1.869g/cm<sup>3</sup>。在 Ø300mm 发动机中点火试验时,燃烧正常,燃速为 5~7mm/s,压强指数小于 0.5,实测比冲  $I_{sp70}^{15}$  为 2376~2430N·s/kg。另外,用 FCPE/N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/AP/Al 配方制得的推进剂药块在 60℃ 贮存三个月,力学性能及燃速基本不变。

但由于 FCPE 质量不够稳定,固化性能不够好,尤其是低温力学性能差,因而影响了它的实际应用。

过去合成的 FCPE, 其  $\bar{M}_n$  (数均分子量) 和  $\bar{f}_n$  (数均官能度) 偏离设计值较大,  $\bar{f}_n$  随  $\bar{M}_n$  的升高而降低,  $\bar{M}_n$  愈高  $\bar{f}_n$  下降愈甚, 例如当  $\bar{M}_n$  (VPO) (VPO 法测定的聚合物数均分子量) 由 2000 升高至 4000 时,  $\bar{f}_n$  由 1.7 降至 0.9。过去为使固化交联网络较完整, 得到较好的力学性能, 因而主要使用  $\bar{M}_n$  约为 2500,  $\bar{f}_n$  为 1.7 的 FCPE 胶; 但实践证明此分子量的胶因主链太短, 交联点间分子量  $\bar{M}_c$  值太低, 其力学性能不好。

为了提高 FCPE 的力学性能, 我们对 FGE 与 THF 开环聚合的产物组成、分子量和官能度之间的关系作了较深入的研究; 用薄层色谱和 GPC 对 FCPE 的官能度分布和分子量分布进行了研究, 发现 FCPE 中除了较高分子量的聚合物这一主要组分外, 还含有少量无官能基、分子量较低的齐聚物, 也可能存在少量单官能基的小分子物质。经用双溶剂连续萃取法分离出了聚合物中的无官能基的较低分子量的齐聚物, 并证明了它的主要成分是无官能基的环醚。萃取后的 FCPE,  $\bar{M}_n$  (VPO) 为 3000 ~ 6000,  $\bar{f}_n$  接近理论值 2。齐聚物主要为均聚或共聚的三、四、五、六聚体的混合物 ( $\bar{M}_n$  约为 900,  $\bar{f}_n$  约为 0, 含量约为胶量的 10%)。通过理论分析, 我们认识到正是由于制备的 FCPE 存在约 10% 的环状齐聚物, 使  $\bar{M}_n$  (VPO)、 $\bar{f}_n$  大大偏离理论值。实质上其主要组分 (约占 90%) 的官能度是高的 (接近 2), 分子量也是高的。事实也如此, 设计的分子量  $M_{\text{设}}$  为 6000 的胶, 其实测分子量  $\bar{M}_n$  (VPO) 为 3420,  $\bar{f}_n$  为 1.30, 但经萃取后, 它的分子量  $\bar{M}_n$  (VPO) 为 5460, 官能度  $\bar{f}_n$  为 1.98, 其固化后网络结构较完整<sup>[5]</sup>。由于交联点间分子量 ( $\bar{M}_c$ ) 增大, 有可能得到较好的低温力学性能。

本文作者通过比较研究了不同分子量 FCPE 的胶片和推进剂药柱力学性能及其热稳定性和化学稳定性。

## 2 实 验

### 2.1 热稳定性

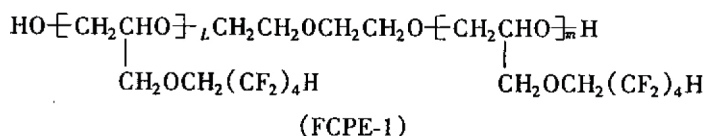
用分析天平称取聚醚样品 10g 于  $\varnothing 50\text{mm}$  的样品杯中, 敞口置于 70℃ 恒温烘箱中, 定时观察失重情况并取样作红外光谱, 考察羰基峰增长速率并测定分子量以判断样品氧化降解情况。

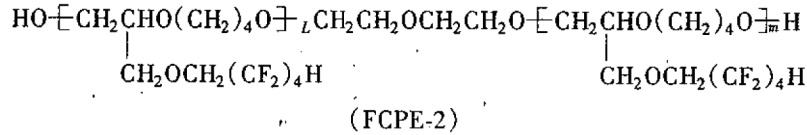
### 2.2 化学稳定性

称取 10g 聚醚样品置于  $\varnothing 50\text{mm}$  样品杯中, 然后分别加入约占样品重 5% 的浓度为 20% 的盐酸和氢氧化钠溶液, 搅拌均匀后, 敞口置于 70℃ 恒温烘箱中观察, 定时称重并取样作红外光谱和分子量测定。

## 3 端羟基氟碳聚醚的结构和物化性质

### 3.1 FCPE-1 与 FCPE-2 结构式如下:





FCPE-1 的红外图见图 1, FCPE-2 的红外图与 FCPE-1 类似, 仅波数稍有偏离。

FCPE-1 红外光谱特征峰为( $\text{cm}^{-1}$ ): 1170(C-O-C); 1130(C-F); 3450(-OH); 2870、2912(C-H)。

3.2 端羟基氟碳聚醚的组成和结构, 决定了它的物化性质, 它的一些物化性质见表 1。

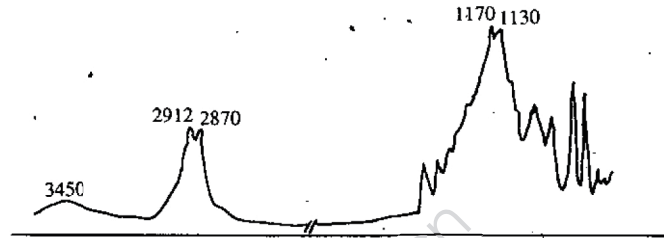


图 1 FCPE-1 的红外图

Fig.1 IR spectrum of FCPE-1

表 1 FCPE-1 和 FCPE-2 的基本物化性质

Table 1 Some properties of FCPE-1 and FCPE-2

品名	分子量 $\bar{M}_n$	含氟量 (%)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	粘度/ $(\text{Pa}\cdot\text{s})$		玻璃化温度 $T_g^{1)}/(^\circ\text{C})$	生成热 $\Delta H_f^0/(\text{J}/\text{g})$	分解温度/ $(^\circ\text{C})$	
				25 $^\circ\text{C}$	40 $^\circ\text{C}$			开始	峰值
FCPE-1	2100 ~ 2500	~ 53	1.6	33.7	/	-60 ~ -65	/	/	260 ~ 300
FCPE-2	2500	~ 40	1.41	12.8	4.7	-65	-4976.2	135	230 ~ 260

注: 1) 固化后胶片的  $T_g$ 。

## 4 结果与讨论

### 4.1 FCPE 的热稳定性和化学稳定性

氟碳均聚和共聚醚含氟量分别高达 53% 和 40%, 由于聚醚侧基上的氟原子的吸电子效应和多氟侧基的保护, 使得与侧基连接的主链碳上叔氢原子的氧化均裂趋势受到抑制, FCPE 应具有较好的热氧化降解稳定性和化学稳定性。

用差热分析(DTA)、热重分析(TG)、70 $^\circ\text{C}$ 下的热失重和 70 $^\circ\text{C}$ 下氧化降解产物的红外光谱特征峰(羰基峰)吸光度的变化和分子量变化等方法研究了 FCPE 的热稳定性和化学稳定性, 并用碳氢共聚醚(CHPE)与之对照。结果表明, FCPE 热稳定性和化学稳定性优于 CHPE, 而 FCPE-1 优于 FCPE-2 (见图 2 ~ 图 11 和表 2)。从各红外光谱羰基峰增长速率图中可看出, 聚醚由于酸介质的存在, 氧化势增加, 分解速度增加; 而碱介质的存在, 使其氧化势降低而氧化降解速度有所减缓。图 8 中, CHPE 在碱性介质中, 70 $^\circ\text{C}$ 下先增重而后再急剧地失重。这可能是由于先氧化水解成较原分子量低的具醛、酮、羧酸盐等端基的聚醚, 然后再进一步氧化降解生成小分子。

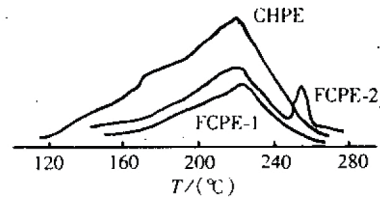


图 2 三种聚醚的 DTA 图

Fig.2 DTA graph of three polyethers

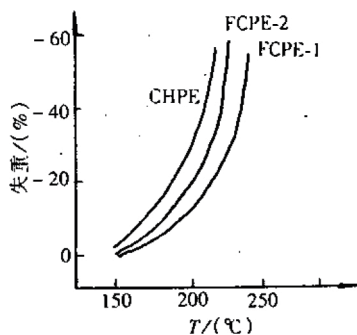


图 3 三种聚醚的 TG 图

Fig.3 TG graph of three polyethers

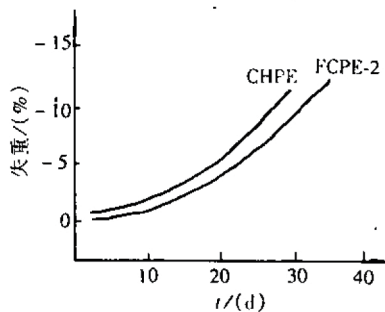


图 4 两种粘合剂在 70°C 下的热失重

Fig.4 Weight loss of two binders at 70°C

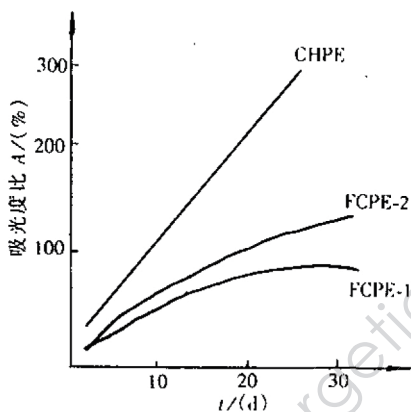


图 5 70°C 下粘合剂红外光谱羰基峰增长速率

Fig.5 Carbonyl's IR peak increase of binders at 70°C

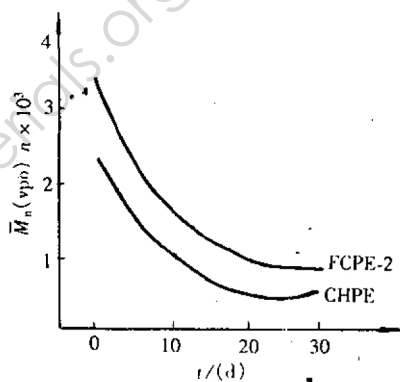


图 6 70°C 下粘合剂分子量变化

Fig.6 Molecular weight variation of binders at 70°C

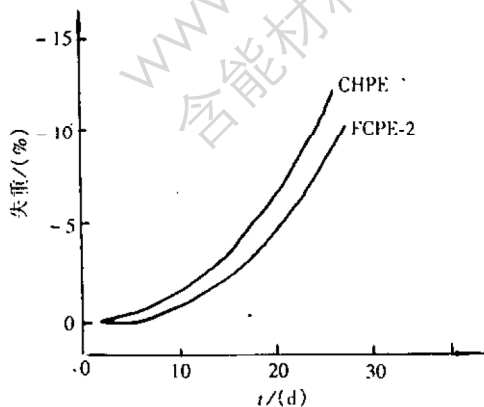


图 7 两种粘合剂在酸介质中 70°C 下的失重

Fig.7 Weight loss of two binders  
in acid media at 70°C

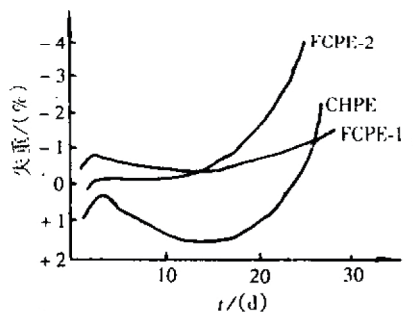


图 8 三种粘合剂在碱介质中 70°C 下的失重

Fig.8 Weight loss of three binders  
in basic media at 70°C

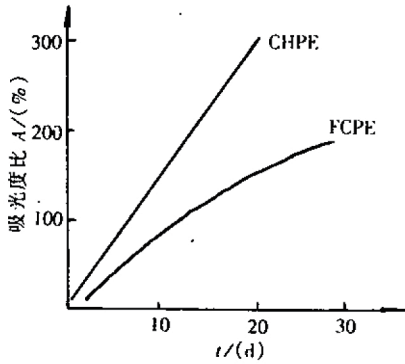


图 9 两种粘合剂在酸介质中 70℃ 下  
红外光谱 C=O 峰的吸光度增长速率

Fig.9 IR peak increase of two binders' C=O  
in acid media at 70℃

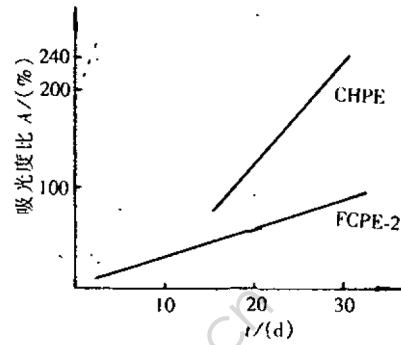


图 10 两种粘合剂在碱介质中 70℃ 下  
红外光谱 C=O 峰的吸光度增长速率

Fig.10 IR peak increase of two binders' C=O  
in basic media at 70℃

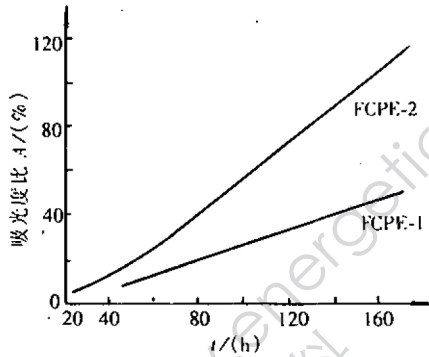


图 11 FCPE 在 70℃ 下红外光谱羰基峰增长速率

Fig.11 IR peak increase of FCPE's C=O at 70℃

表 2 FCPE 和 CHPE 的 DTA 和 TG 分析结果  
Table 2 DTA and TG data of FCPE and CHPE  
℃

性 能	CHPE	FCPE-2	FCPE-1
开始分解温度	120	135	143
峰值分解温度	170~230	230~260	260~300
开始失重温度	150	153	154
失重 50% 时温度	217	225	234

#### 4.2 FCPE 的固化性能

在前人的工作中,大部分应用研究是用  $M_{\text{设}}$  为 2500 的 FCPE ( $\bar{f}_n = 1.7$ ) 进行的。结果是所制胶片和推进剂药柱的力学性能均不够好,尤其低温性能较差。如在  $-50^\circ\text{C}$  时胶片的拉伸曲线几乎是直上直下的尖锐峰形,可见在此温度下胶片已失去了弹性。这种性质可能是由于 FCPE-2 结构带有长链侧基,主链分子量只占整个分子的 32%,因此分子量为 2500 的 FCPE-2,主链分子量只有 800,显然太低;所作胶片当所有  $-\text{OH}$  摩尔数中三官能度羟基化合物的  $-\text{OH}$  摩尔分数  $\rho_T = 0.25$  时,  $M_c = 3416$ ,而  $[-\text{NHCOO}-]$  密度  $[\mu] = 2.34\text{mol/kg}$  (按主链计),这种结构的胶片其交联密度和内聚能密度都太大,  $T_g$  自然较高,相比之下低温性能就差了<sup>[6]</sup>。文献[5]研究结果表明,较高分子量的 FCPE-2 的实测分子量虽然偏离  $M_{\text{设}}$  较远,  $\bar{f}_n$  很低,但这是由于聚合物中含有 10% 左右  $\bar{M}_n = 900, \bar{f}_n = 0$  的环状齐聚物所致。实际上胶的主体部分(90%)左右还是足够大的线型两官能度聚合物分

子,其力学性能应有较高的水平,我们做了验证,结果见表 3。

表 3 不同设计分子量的 FCPE-2 胶片力学性能

Table 3 Mechanical properties of FCPE-2 film with different molecular weight

编 号	$M_{\text{设}}$	$\bar{M}_n$ (VPO)	$\bar{f}_n$	固化参数		测试温度/(°C)						$T_g$
						70		25		-50		
				$R$	$\rho_T^{1)}$	$\sigma_m^{3)}$ (MPa)	$\epsilon_m^{3)}$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	
PTF-74	2500	2000	1.7	1.4	0.35	0.72	98	1.29	211	461	6.4	-45
				1.5	0.25	0.73	91	1.33	192	415	7.5	
PTF-73	6000	3400	1.32	1.4	0.25	0.21	294	1.38	486	266	229	-63
				1.5	0.25	0.74	279	1.42	469	294	201	
PTF-14	9000	3800	1.16	1.5	0.35	0.21 <sup>2)</sup>	286	0.32	435	146	229	/
PTF-19	12000	3710	0.85	1.5	0.25	0.18 <sup>2)</sup>	244	0.32	373	231	237	/

注: 1) 固化用三官能度氟碳聚酯胶;  $M_{\text{设}}$  1500,  $\bar{M}_n$ (VPO) 1160,  $\bar{f}_n$  3.02。

2) PTF-14 和 PTF-19 测试温度为 50°C。

3) 表中  $\sigma_m$  为抗拉强度;  $\epsilon_m$  为延伸率。

上表数据说明,二官能度胶的  $M_{\text{设}}$  大于 6000 时,胶片的低温力学性能比  $M_{\text{设}}$  为 2500 的胶有很大的改善,  $T_g$  下降 20°C, 达 -60°C 以下。

均聚胶也可得到较好的固化性能,如  $M_{\text{设}}$  为 6000,  $\bar{M}_n$ (VPO) 为 2246 的均聚胶胶片的常温力学性能  $\sigma_m$  为 0.6MPa,  $\epsilon_m$  为 938%。

当用  $M_{\text{设}}$  6000(PTF-73 等)的 FCPE-2 为粘合剂在体系 FCPE-2/AP/HMX/Al 制备固体推进剂药柱时,力学性能特别是低温力学性能优良。较使用  $M_{\text{设}}$  2500 的胶所制药柱力学性能有了很大提高,低温延伸率提高了 3~4 倍,结果见表 4。

可以推断,当使用文献[5]所述方法,经萃取去除了零和单官能度的低分子齐聚物后,其  $\bar{M}_n$  和  $\bar{f}_n$  皆接近理论值的较高分子量的 FCPE,固化后,力学性能将更好,可制成具各种性能的热塑性或热固性聚氨酯弹性体而应用于特殊性能的多种材料中。

表 4 以 FCPE-2 为粘合剂的固体推进剂药柱力学性能

Table 4 Mechanical properties of solid propellant bonded by FCPE-2

编 号	$M_{\text{设}}$	$\bar{M}_n$ (VPO)	$\bar{f}_n$	固化参数			测试温度/(°C)								
							70			25			-20		
				$R$	$\rho_T$	$K$	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	$\epsilon_m$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	$\epsilon_m$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	$\epsilon_m$ (%)
1	2500	2000	1.7	1.25	0.3	0.3	4.47	13.9	14.5	0.93	19.1	23.6	1.53	11.4	20.8
2	6000	3420	1.32	1.30	0.45	0.3	0.33	26.0	27.9	0.63	46.3	49.8	1.15	50.1	60.6
3	6000	3000	1.1	1.32	0.5	0.3	0.41	27.7	29.5	0.68	42.1	46.3	1.54	-40°C 32.3	45.3

## 5. 结 论

研究表明,FCPE 密度较大,具有良好的热稳定性和化学稳定性,性能优于 CHPE 聚醚,而氟碳均聚醚 FCPE-1 因其含氟量高,稳定性优于共聚醚 FCPE-2;较高分子量的 FCPE-2 和 FCPE-1,其胶片均具有较好的力学性能。使用较高分子量的 FCPE-2 为粘合剂,配方体系为 FCPE-2/AP/HMX/Al 的固体推进剂药柱力学性能良好;该配方实际比冲可接近  $2450\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ,密度比冲更高于类似推进剂配方;由于 FCPE 具有密度高、耐热、耐化学品性质优良,较易与推进剂高能组分相容,且具良好的力学性能,用作高能量密度推进剂有较大潜力。可以推断当使用经萃取纯化的  $\bar{M}_n$  为 6000,  $f_n$  约为 2 的 FCPE 后,固化后力学性能将更佳,可能制得具有特殊性能、特殊用途的热塑性固性聚氨酯弹性体而推广应用于其它方面。

致谢 404 工程组同仁参与了本工作,深表感谢!

## 参 考 文 献

- 1 U.S.P 3 417 035, 1968.
- 2 DE 3 607 773, 1987.
- 3 Zollinger J L, et al. Preparation and curing of poly (perfluoroaldylene oxides). J. Macromol, Sci. Chem. 1969, A-3(7): 1443 ~ 1464
- 4 AD 437 962
- 5 陈世武等. 特种聚氨酯预聚体端羟基氟碳聚醚研究 I. 黎明化工, 1997(3): 5 ~ 11
- 6 Smith T, et al. J. Applied Polym. Sci., 1961, 14: 218

**PROPERTIES OF HYDROXY-TERMINATED 1,1,5-TRIHYDRO-  
OCTAFLUOROPENTYLGLYCIDYL POLYMER AND  
ITS COPOLYETHER WITH TETRAHYDROFURAN  
STUDY ON PREPOLYMER OF SPECIAL POLYURETHANE  
—FLUORO-CARBONICPOLYETHER II**

Chen Shiwu · Xu Zhihong · Li Kaiba Gu Qiwei

(Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003)

**ABSTRACT** The properties of a new type of energetic polyether with side chains containing octa-fluoro pentyl groups are studied. The fluoro-carbonic polyethers are hydroxy-terminated poly (1,1,5-trihydrooctafluoropentylglycidyl ether) (FCPE-1) and its copolyether with tetrahydrofuran (FCPE-2). The experimental results show that they have higher thermal stability and chemical stability than conventional hydrocarbonic polyethers (HCPE). Moreover, FCPE-1 has better stability property than FCPE-2. The cured polyurethane rubber and the high energy-density propellant of FCPE-2 possess both good mechanical property and excellent stability.

**KEYWORDS** binder, composite propellant, fluoro-carbonyl containing polyether.



**作者简介** 陈世武 (Chen Shiwu), 1962 年毕业于武汉大学化学系, 1966 年研究生毕业于中国科学院大连化学物理研究所。现任红星化学研究所研究员, 硕士研究生导师。长期从事复合固体推进剂、高分子有机合成、聚氨酯、复合材料等专业的研究工作。多次获国防科工委重大科研成果奖、部科技进步二等、三等奖以及国家经委的国家技术开发优秀成果奖和湖北优秀新产品金鹤奖。撰写研究论文 50 余篇, 公开发表 10 余篇。