

文章编号:1001-2486(2005)04-0018-06

## 聚合物材料与液氧相容性的研究\*

王戈,李效东,曾竞成,李公义,唐云

(国防科技大学 航天与材料工程学院,湖南长沙 410073)

**摘要:**为研究聚合物材料与液氧的相容性,针对四种结构不同的环氧树脂与氰酸酯的共聚固化物,以液氧冲击敏感性试验作为其与液氧相容性的判定方法,通过热分析测试手段测定各固化物的恒温氧化热增重、热分解失重和闪点等热氧性能,并与其液氧冲击敏感性进行分析对照,证实环氧/氰酸酯类改性树脂与液氧不相容的程度与其常规热氧化反应的难易程度是一致的,提高其抗氧化性可以改善其与液氧的相容性。由此加深了对于聚合物与液氧相容性本质的认识,为进一步研究与液氧相容的聚合物材料指明了方向。作为常规分析手段的热分析,在聚合物与液氧相容性的科学表征中可发挥重要作用。

**关键词:**液氧;相容性;环氧树脂;氰酸酯;冲击敏感性试验;热分析

**中图分类号:**TQ323.5 **文献标识码:**A

## The Study of the Compatibility of Polymeric Materials and Liquid Oxygen

WANG Ge, LI Xiao-dong, ZENG Jing-cheng, LI Gong-yi, TANG Yun

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:**To study the compatibility of polymers and liquid oxygen, four types of epoxy resins with different chemical structures were selected, and then were copolymerized with cyanate ester. Thermal analysis was conducted on the cured compounds for oxidation weight gains analysis, oxidation decomposition weight losses analysis, flash points, etc. Then the compatibility of the cured compounds with liquid oxygen was contrasted with liquid oxygen impact sensitivity. The oxidation and combustion properties of the cured compounds are consistent with their compatibility with liquid oxygen. Polymers with better anti-oxidation show better compatibility with liquid oxygen. This conclusion helps us see deeper into polymers' compatibility with liquid oxygen, instructs us to select or design polymers compatible with liquid oxygen. Furthermore, besides the liquid oxygen impact test, thermal analysis can play an important role in charactering polymers' compatibility with liquid oxygen.

**Key words:**liquid oxygen; compatibility; epoxy; cyanate ester; impact sensitivity test; thermal analysis

液氧是一种具有强氧化性的低温液体(沸点 $-183^{\circ}\text{C}$ )。由于其低温性,大部分材料在液氧中静置时可能会发生脆化和裂纹破坏等物理现象,并不发生明显的化学变化;但是当其受到冲击、碰撞、摩擦、静电等外界作用时,有可能发生急剧的化学反应,引起爆鸣、烧蚀、燃烧甚至爆炸,表现出与液氧的不相容性。与金属材料相比,有机聚合物类材料与液氧的相容性很差,国内外曾经发生过多次液氧系统的灾难性事故,都是由有机聚合物材料引起的<sup>[1]</sup>。

目前,航天领域推进剂大都采用液氧作为氧化剂。新一代可重复使用航天飞行器以及低成本航天飞行器对材料的轻质和低成本提出了更高要求,飞行器的主要结构部件不得不依赖各种轻质性优的复合材料。传统的液氧储箱都是由金属材料制备而成,如果采用聚合物基复合材料,液氧储箱的重量将大为降低。研究表明:即便是相较于目前最轻质的锂-铝合金,采用环氧树脂/石墨纤维复合材料可以使液氧储箱减重27%,同时可以使保温材料减重12%<sup>[2]</sup>。2001年美国洛马公司与NASA对外正式宣布已经成功研制出聚合物基复合材料的液氧储箱,用以取代金属储箱。此成果被认为是航天技术的一个实

\* 收稿日期:2005-01-25

基金项目:国家863高技术资助项目(2002AA724040)

作者简介:王戈(1972-),女,博士生。

质性飞跃<sup>[3]</sup>。

目前,国外关于聚合物材料与液氧相容性机理尚缺乏系统的认识,国内在此方面的研究更少。聚合物与液氧不相容的表现是燃烧爆炸,理论上推测其不相容的实质应当是聚合物与液氧之间的氧化反应,但至今缺乏直接的证据。国内外普遍采用美国 ASTM 提出的液氧冲击敏感性试验来判定材料与液氧的相容性<sup>[4-6]</sup>。该方法仅为表象测试技术,并未涉及材料的结构,故而无法建立液氧相容性与材料结构之间的关系。另外,液氧冲击敏感性试验本身属于特种试验,具有相当的危险性,运行成本很高;制样难度大,且需消耗大量试样,所得结果的重复性也较差。这些问题严重阻碍了与液氧相容聚合物及其复合材料研究的全面开展。

积极开展聚合物材料与液氧相容性机理的研究,对于指导与液氧相容聚合物材料体系的选择,通过化学或物理方法对现有液氧不相容聚合物材料体系进行科学改性,使之达到与液氧的相容,以提高我国航天材料技术水平,从而扩大聚合物及其复合材料的应用领域,特别是用于航天领域中要求迫切的液氧储箱等关键设备,具有十分重要的指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试样制备

环氧树脂 711,天津市合成工业材料研究所;环氧树脂双酚 F,四川亨江科技股份有限公司;溴环氧 EX48,无锡树脂厂;环氧树脂 E51,上海树脂厂;双酚 A 型氰酸酯 CE,中国航空工业济南特种结构研究所。

按照相同的环氧基团和氰酸酯基团摩尔比,分别将 711、双酚 F、EX48 和 E51 环氧树脂与氰酸酯 CE 于 80℃ 完全混合均匀,抽真空半小时后注入已预热模具中,按照预定固化工艺进行固化,得到的固化产物分别记为 711CE、FCE、EXCE 和 E51CE。

### 1.2 主要实验设备

AMBA 型液氧冲击试验机,特制装置;

Thermoflex 热分析仪,日本理学公司出品。

#### 1.2.1 液氧冲击敏感性试验

10kg 重锤自选定高度落下,将冲击能量传到浸渍于液氧中的试样,以冲击时试样发生闪火或燃烧、爆炸响声、试样或击柱出现炭痕等现象作为冲击敏感的判断标准。冲击试样尺寸  $\phi 20\text{mm}$ ,厚度 1.5mm。

#### 1.2.2 氧化热增重

在氮气保护下将样品粉末(事先已于真空 180℃ 下预处理 4h,彻底去除固化残余)升温至 150℃,改换氧气气氛,保温 4h,测定其增重情况。气体流速 80ml/min。

#### 1.2.3 氧化热分解

样品粉末(事先已于真空 180℃ 下预处理 4h,彻底去除固化残余)在氧气气氛下匀速升温,直至失重 10%。氧气流速 80ml/min,升温速度 3℃/min。

#### 1.2.4 闪点测定

采用热分析专用闪点测定装置。程序升温过程中采用电热丝引火,绘制温度曲线,温度急拐点即为闪点。通过已知闪点的脱脂棉和尼龙样品进行校正。样品量(30±3mg);氧气速率(80±20)ml/min,升温速率 30℃/min;电热丝高度 21mm;温度量程 25mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 四种聚合物材料的结构

711 是一类脂肪族环氧树脂,分子结构中没有任何耐热性基团,相反却含有许多耐热性较差的醚基基团,因此 711 虽然具有很好的低温性能,但是其热氧稳定性最差。双酚 F、EX40 和 E51 环氧树脂分子结构中都含有大量苯环,苯环是稳定的耐热性基团,因此这三种树脂的热稳定型大为增强。另外,双酚

F分子结构中两苯环之间碳原子连接的H取代了E51中的CH<sub>3</sub>,所以双酚F的热氧稳定性较E51略低;EX48属于本质阻燃材料,其阻燃机理是由于C—Br键的强度小于C—H键,受热时在C—H断键前首先生成HBr,HBr能与高活性自由基,如HO·,O·及H·反应生成活性较低的溴自由基,从而起到阻燃效果,故而与E51相比,热分解温度有所降低。因此理论上四种环氧树脂的热氧稳定性顺序是:711 < 双酚F < EX < E51。图1给出了四种环氧树脂的结构式。

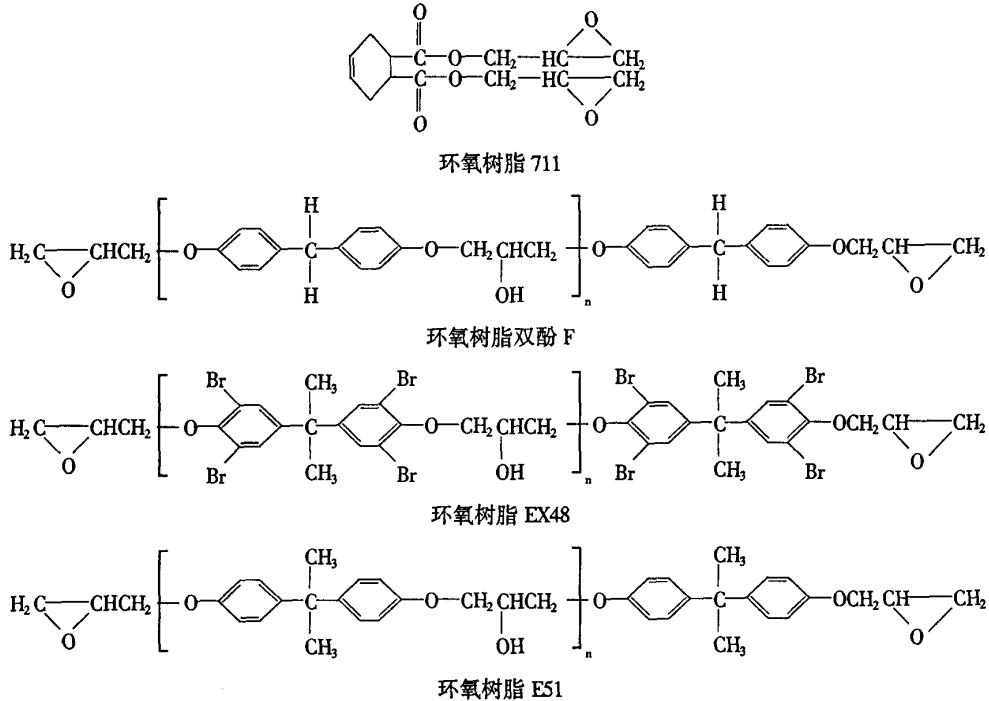
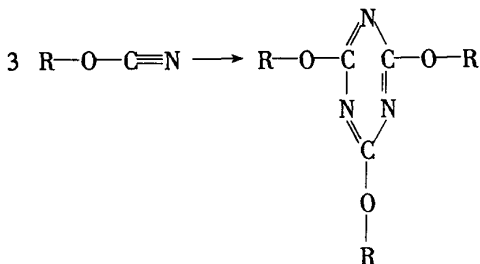


图1 不同类型环氧树脂结构式

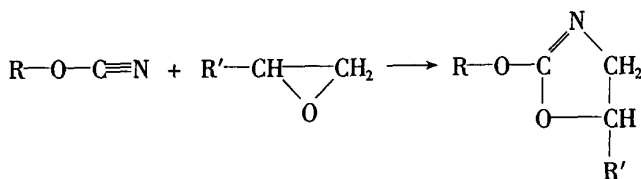
Fig.1 Chemical structure of different type of epoxy resins

氰酸酯树脂作为一类新型高性能树脂基体,可以自聚生成独特的三嗪环,具有很好的氧相容性<sup>[7]</sup>。环氧树脂与氰酸酯的共聚是近年来高性能树脂基体领域的一个研究热点。目前广为接受的共固化机理<sup>[8]</sup>认为反应历程包括三个放热反应:

(1) 氰酸酯自聚生成三嗪环:



(2) 氰酸酯与环氧共聚形成噁唑烷酮:



(3) 三嗪环与环氧基共聚形成噁唑烷酮:



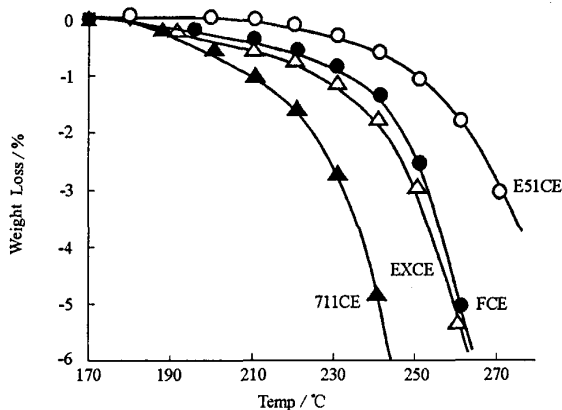


图3 不同环氧固化物在氧气中热失重曲线(升温速率3°C/min)

Fig.3 Weight loss of samples heating in O<sub>2</sub> at 3°C/min

具体的闪点测定结果见表1。可以看出711CE的闪点最低;EXCE由于含有溴元素,闪点略低;FCE闪点仍然居中;E51CE闪点最高。

表1 不同环氧固化物在氧气中的闪点测定结果

Tab.1 Flash point of samples in oxygen

Polymer	Flash Point in Oxygen/°C
711CE	380
FCE	398.5
EXCE	390
E51CE	411

### 2.3 液氧冲击敏感性试验结果

为比较出上述四种固化物与液氧相容程度上的差别,通过探索试验,选定0.75m的落锤高度。根据试验过程中反应现象的不同,对不同的反应强度给予一定的加权系数,由此求得冲击敏感百分率(反应概率)。其中的加权系数规定如下:爆炸并持续燃烧(EF)=1,爆炸(E)=0.9,火花(L)=0.7,火星(S)=0.6;仅试样炭痕(C)=0.5。

冲击敏感性试验的结果见表2。表中数据表明四种不同类型环氧固化物与液氧相容的程度以711CE与液氧的相容性最差,EXCE和E51CE与液氧的相容性较佳,完全符合上述根据化学结构推测的常温热氧稳定性顺序以及热分析得到的抗氧化和燃烧性能顺序。

表2 不同环氧固化物材料在液氧中的反应概率

Tab.2 Reaction frequencies of samples in liquid oxygen

Sample	Reaction Frequency*	Reaction					Impact Sensitivity, %
		EF	E	L	S	C	
711CE	6/20	0	0	6	/	/	21
FCE	2/20	0	0	0	2	/	6
EXCE	1/20	0	0	1	/	/	3.5
E51CE	1/20	0	0	0	1	/	3

\* Frequencies measured by number of reactions/number of trials.

### 2.4 分析与讨论

图4是上述氧化热增重、热分解失重和闪点测定等热分析结果和液氧冲击敏感性试验结果的综合

比较图。从图中可以直观地看出,具有较好液氧相容性的 E51CE 的氧化热增重最小,5%失重温度最高,闪点也最高。除 EXCE 的闪点和热失重略有偏差外,随着环氧固化物与液氧相容性的降低,氧化热增重增大、失重温度降低、闪点降低。可以认为环氧/氰酸酯类改性树脂与液氧不相容性的程度与其发生热氧反应的难易程度是一致的。

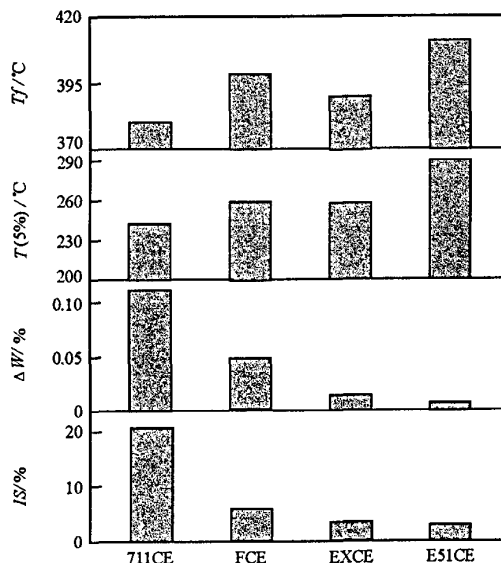


图4 试验结果总体比较图

Fig.4 Overview of test and analysis results

IS: impact sensitivity;  $\Delta W$ : weight gain in  $O_2$  at  $150^\circ C$  for 4 hrs;  $T(5\%)$ : temperature where 5% weight loss in  $O_2$  heating at  $3^\circ C/min$ ; Tf: flash point in  $O_2$

### 3 结 论

通过分析热分析和液氧冲击敏感性试验结果,发现环氧类聚合物材料与液氧不相容的程度与其发生常规氧化的难易程度是一致的,聚合物抗氧化性的提高可以改善其与液氧的相容性。由此加深了对于聚合物与液氧相容性本质的认识,为研究与液氧相容的聚合物材料指明了方向。同时也证实高温氧气氛下的热分析测试手段可以作为判定材料与液氧相容性的一种有效的测试手段,为进一步开展与液氧相容聚合物材料研究奠定了良好基础。

### 参 考 文 献:

- [1] Forti F, Rivolta G, Merckling G, et al. Analysis of a Storage Tank for Liquid Oxygen after Explosive Failure [A]. International Symposium on Case histories on Integrity and Failures in Industry. Milan, Italy, Sep. 28th - Oct. 1st, 1999: 443 - 452.
- [2] Grat N A, Hudgn R, MeBain M. Oxygen Compatibility Testing of Composite Materials[R]. N20010020209, 2001.
- [3] NASA Marshall Space Flight Center, Composite liquid oxygen tank tests successful, <http://std.msfc.nasa.gov/news/02tank.html>, 2001.
- [4] NASA-NHB 8060.1 Flammability, Odor, and Offgassing Requirements and Test Procedures for Materials in Environments that Support Combustion [S].
- [5] ASTM D - 2512 - 95. Standard Test Method for Compatibility of Materials with Liquid oxygen (Impact Sensitivity Threshold and Pass-Fail Techniques) [S].
- [6] ASTM F371 - 83. Standard Test for Compatibility of Materials with Liquid Oxygen(Reaction intensity method) [S].
- [7] Kim E P, Graf N A, Ely K W. Cyanate Ester Composites for Oxygen Containment [P]. US Patent 6,334,589. 2002 - 1 - 1.
- [8] Shimp D A, Wentworth J H. Cyanate Ester-Cured Epoxy Resin Structural Composites [A]. 37th International SAMPE Symposium, 1992: 293 - 305.

