

文章编号: 1000-3851 (2005) 06-0108-06

与液氧相容聚合物基体材料

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, 长沙 410073)

摘 要: 为改善环氧树脂与液氧的相容性, 研究了环氧/溴环氧/氰酸酯树脂三元共固化体系, 并探讨了 2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MZ) 对于共固化体系的促进作用。实验发现, 2E4MZ 可以显著降低共固化体系在不同温度下的凝胶时间。采用傅立叶红外光谱跟踪固化过程, 结果表明, 无论在环氧基团过量还是氰酸酯基团过量情况下, 2E4MZ 均能够明显加快固化反应速度, 同时增大固化产物中共聚产物的比例, 提高反应的选择性。热分析、闪点和氧指数以及液氧冲击试验结果表明, 2E4MZ 促进的较低氰酸酯含量的共固化体系具有较好的抗氧化和阻燃性能, 与液氧的相容性也得到较大幅度改善。采用咪唑促进这种相对简单有效的改性途径, 可得到与液氧相容性较好的、综合性能理想、成本合理的环氧树脂体系。

关键词: 环氧树脂; 液氧; 相容性; 溴环氧; 氰酸酯; 咪唑; 抗氧化; 阻燃

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

LIQUID OXYGEN COMPATIBLE POLYMER MATRIX SYSTEM

WANG Ge, LI Xiaodong*, ZENG Jingcheng, LI Gongyi, TANG Yun

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: An Epoxy/Brominated Epoxy/Cyanate Ester co-curing system was studied for liquid oxygen compatible matrix resins, and a kind of imidazole 2E4MZ was introduced to the co-curing system. The gel times of the co-curing system at different temperatures indicate that 2E4MZ could effectively accelerate the co-curing reactions no matter whether epoxy or cyanate ester was excessive, which were confirmed by the FT-IR results. The FT-IR results also show that the cured resin structures are improved by 2E4MZ with more co-curing structures such as oxazoline and oxazolidinone. The thermal analysis, flash point and oxygen index results indicate that the cured resin modified by 2E4MZ have better anti-oxidation and flame retardant properties. The liquid oxygen impact test results approve that the cured resin modified by 2E4MZ have better compatibility with liquid oxygen. This kind of modification is an easy and cheap way for epoxy systems to get better compatibility with liquid oxygen.

Keywords: epoxy; liquid oxygen; compatibility; brominated epoxy; cyanate ester; imidazole; anti-oxidation; flame retardant

随着航天事业的进一步发展, 新一代可重复使用航天飞行器和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质轻性优的复合材料。目前, 航天领域推进剂大都采用液氧作为氧化剂。传统的液氧贮箱均由金属材料制备而成, 如果采用聚合物基复合材料, 液氧贮箱的重量将明显降低。研究表明^[1], 与目前采用的锂-铝合金材料相比, 用碳纤维/环氧树脂复合材料可以使液氧贮箱减重

27%, 同时可以使保温材料减重 12%。

研制聚合物基复合材料液氧贮箱, 首先必须解决聚合物与液氧的相容性。由于液氧的低温性(液氧沸点为 -183℃), 大部分材料在液氧中静置时可能会发生脆化或裂纹破坏等低温物理现象, 但并不发生明显的化学变化。材料在液氧中的不相容性主要体现在材料受到冲击、碰撞、摩擦等外力时发生急剧的化学反应, 引起爆鸣、烧蚀、燃烧甚至爆炸^[2]。

收稿日期: 2005-01-10; 收修改稿日期: 2005-04-15

基金项目: 国家高技术 863-702 项目 (2002AA724040)

通讯作者: 李效东, 博士, 教授, 主要从事高分子合成、复合材料基体制备、先驱体转化制备陶瓷纤维等领域的研究

E-mail: xldli0153@sina.com

环氧树脂具有良好的低温力学性能, 工艺性能优异, 并且价格低廉, 是目前应用最广泛的一类聚合物基体材料。美国在研究与液氧相容性聚合物基体及其复合材料时优先考虑了环氧树脂体系, 并获得了很大的成功^[3,4]。但是, 普通固化剂固化的环氧树脂中通常含有大量的羟基基团^[5], 在液氧环境应用时很容易因微小的激发而发生氧化燃烧。因此, 旨在提高环氧树脂与液氧相容性的化学改性, 对于进一步拓宽环氧树脂及其复合材料在航天领域的应用, 提高现有航天材料的技术水平具有十分重要的意义。

聚合物材料与液氧相容性的实质是氧化燃烧。理论上环氧树脂的抗氧化和阻燃性能的提高应有利于其与液氧相容性的改善。溴环氧树脂作为一种反应型阻燃剂^[6], 不仅能够赋予固化物永久的阻燃性, 同时也能够适当改善固化物的抗氧化性能。氰酸酯树脂作为上世纪八十年代开发的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^[7]。但是氰酸酯自聚物的脆性较大, 难以在低温条件下使用, 并且氰酸酯常温下是固态, 使用性能和工艺性能欠佳, 且成本远远高出环氧树脂, 故而氰酸酯不适合单独作为聚合物基体应用于液氧环境。若通过溴环氧和氰酸酯两类树脂对通用型环氧树脂进行改性, 可望获得与液氧相容性理想、综合性能良好、成本合理的新型树脂基体。目前国内外尚未见类似共聚体系在液氧领域中应用的研究报道。

前期研究表明, 在环氧各类固化剂和促进剂中, 咪唑类固化剂得到的固化产物抗氧化阻燃性能尤为突出。据此, 本文中采用 2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ)作为共固化促进剂, 测定了不同氰酸酯含量的环氧/溴环氧/氰酸酯树脂三元共固化体系凝胶时间, 采用傅立叶红外光谱(FT-IR)初步研究了 2E4MZ 对共固化体系的作用, 对共固化产物进行了氧化热分解、闪点、氧指数等氧化燃烧性能测定, 与液氧冲击敏感性试验结果进行分析对照。

1 实验

1.1 原料

环氧树脂 E51, 上海树脂厂; 溴环氧树脂 EX48, 无锡树脂厂; 双酚 A 型氰酸酯 BCE, 西北化工研究院; 咪唑 2E4MZ, 上海理亿科技发展有限公司。

1.2 试样制备

共固化体系 1: 按照环氧基团过量的原料配比, 将 E51、EX48 和 BCE 完全溶解、混合均匀后按照相应固化工艺进行固化, 得到的固化产物记为 EXC1; 采用相同配比, E51、EX48 和 BCE 完全溶解、混合均匀后添加 1% 2E4MZ(质量分数, 下同), 然后按照相应固化工艺进行固化, 得到的固化产物记为 EXC1M。

共固化体系 2: 按照氰酸酯基团过量的原料配比, 将 E51、EX48 和 BCE 完全溶解、混合均匀后按照相应固化工艺进行固化, 得到的固化产物记为 EXC2; 采用相同配比, E51、EX48 和 BCE 完全溶解、混合均匀后添加 1% 2E4MZ, 然后按照相应固化工艺进行固化, 得到的固化产物记为 EXC2M。

1.3 性能测试

按照 GB 12007.7 - 89 环氧树脂凝胶时间测定方法, 采用热板拔丝法测定体系的凝胶化时间。采用 Nicolet 360 傅立叶红外吸收仪, 将熔融共混体系涂敷于溴化钾窗片后按照固化工艺进行固化, 测定固化过程中不同阶段的傅立叶红外吸收; 定量以苯环 830 cm^{-1} 峰高度为基准。用 DT-30 热分析仪中的 FPT-30 闪点测定装置进行试样在氧气氛下的闪点测定, 测定样品量: $30\text{ mg} \pm 3\text{ mg}$; 氧气流速: $80\text{ mL/min} \pm 10\text{ mL/min}$; 升温速率: $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 。按照 GB/T 2406 - 93 塑料燃烧性能试验方法——氧指数法, 采用江宁分析仪器厂 HC-2 氧指数测定仪进行氧指数测定。

按照美 ASTM D2512 - 95 方法进行液氧冲击试验。试验时, 10 kg 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, 以发生闪火、燃烧、爆炸响声、试样或击柱烧焦等现象作为冲击敏感性的判断标准。试样尺寸 20 mm , 厚度 1.5 mm 。

2 结果与讨论

在本研究的混合比例范围内, EX48 和 BCE 溶解后能够与 E51 形成均相体系, 三者具有很好的物理相容性。研究表明^[8,9], 环氧基团和氰酸酯基团可以相互催化进行固化, 固化产物结构中包含共聚产物噁唑烷酮及其异构体噁唑啉、氰酸酯自聚产物三嗪环以及环氧自聚产物聚醚, 其相对含量随原料配比的不同有所差异。2E4MZ 促进剂的加入, 对共固化反应及其产物带来很大的影响。

2.1 2E4MZ 对共固化反应的影响

2.1.1 凝胶时间

热固性树脂的凝胶时间是衡量其反应活性的主要指标之一。凝胶时间对于固化工艺条件的控制、复合材料成型条件的选择均具有重要的指导意义。

两个共固化体系的凝胶时间见表 1。可以看出,在不同温度下 EXC1M 和 EXC2M 的凝胶时间均明显低于相应的 EXC1 和 EXC2,表明 2E4MZ 明显促进了两个共固化体系的固化反应,缩短了固化反应时间。

表 1 共固化体系的凝胶时间

Table 1 Gel time of the co-curing systems

Curing system	Gel time / min						
	90	110	130	140	150	160	170
EXC1	not cure	>240	90.2	55.1	45.3	30.3	17.8
EXC1M	52.3	19.1	8.8	7.1	4.2	3.0	2.7
EXC2	>240	110.8	52.4	38.8	29.3	16.7	11.3
EXC2M	55.2	45.8	30.8	23.5	15.3	9.2	4.6

此外,不同温度下 EXC1 的凝胶速度普遍较 EXC2 慢,与此相反,不同温度下 EXC1M 的凝胶速度均较 EXC2M 快,表现出 2E4MZ 对两个体系促进作用的差异,即其促进作用对体系 1 尤为显著。例如 150 时,2E4MZ 的添加使 EXC1 体系的凝胶时间由 45.3 min 缩至 EXC1M 的 4.2 min,仅为原来的 1/10;同样温度下,EXC2 体系的凝胶时间由 29.3 min 缩至 EXC2M 的 15.3 min,约为

原来的 1/2。由于 2E4MZ 的化学结构中同时含有仲胺和叔胺,既可以作为环氧树脂的固化剂,又可以催化氰酸酯的固化^[9]。2E4MZ 的促进作用对体系 1 更加显著,这表明 2E4MZ 的促进机制可能主要是通过对环氧基团作用体现出来的,EXC2M 中环氧树脂含量偏低,故反应速度较慢。

2.1.2 红外光谱分析

为研究共固化历程及其固化产物的化学结构,测定了体系 1 和体系 2 经 90 热处理混合均匀后不同固化阶段的 FT-IR 跟踪谱图,分别见图 1 和图 2。谱图中 2270 cm^{-1} 处是氰酸酯特征峰, 1756 和 1699 cm^{-1} 附近分别是噁唑烷酮的 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 吸收峰和 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 1608 cm^{-1} 位置属于噁唑啉环吸收, 1564 和 1365 cm^{-1} 处是三嗪环特征峰, 1245 cm^{-1} 位置属于芳醚吸收, 915 cm^{-1} 处是环氧特征峰, 1505 cm^{-1} 和 830 cm^{-1} 处是苯环特征峰。

对比图 1(a)和 1(b)谱线,可以看出,EXC1M 的反应速度明显较 EXC1 快。熔融混合后 EXC1M 就已开始反应,出现 1756 cm^{-1} 处 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 峰、 1699 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 峰和 1608 cm^{-1} 噁唑啉环吸收峰,表明有共聚产物噁唑烷酮及其异构体噁唑啉生成。此时 EXC1 尚无反应迹象。

升温至 130, EXC1M 中环氧和氰酸酯的特征峰消失,说明所有原料都已参与反应,此时出现了一个位于 2156 cm^{-1} 处的新峰,这里将此峰归属

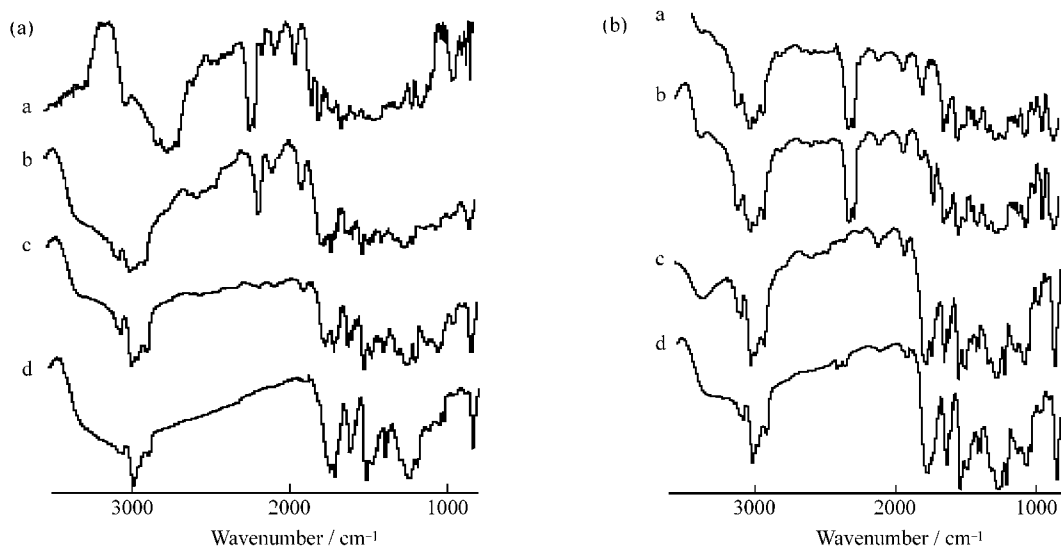


图 1 EXC1M(a)和 EXC1(b)固化过程红外谱图

Fig. 1 IR spectral changes during the co-curing of EXC1M(a) and EXC1(b) (a: liquation, b: 130, c: 180, d: 220)

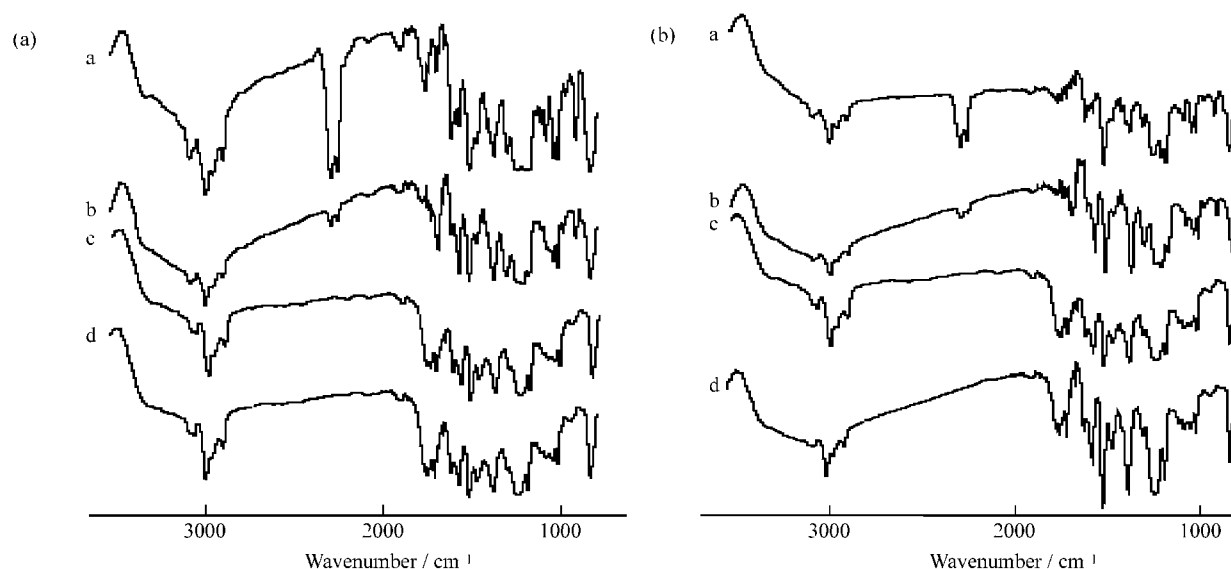


图2 EXC2M(a)和EXC2(b)固化过程红外谱图

Fig 2 IR spectral changes during the curing of EXC2M(a) and EXC2(b) (a: liquation, b: 130 , c: 180 , d: 220)

于氰酸酯和环氧基团共聚反应的某种中间产物,有可能是 $-\text{O}-\text{C}(=\text{NH})-\text{O}-$ 的结构。而此时EXC1虽然也出现了噁唑烷酮和噁唑啉环吸收峰,但 2270 cm^{-1} 处氰酸酯和 915 cm^{-1} 处环氧基团特征吸收峰仍然十分明显,说明体系中的主要反应仍未开始。

180 时EXC1M的谱线与EXC1的相差不大,两条谱线中噁唑烷酮和噁唑啉吸收峰非常强(EXC1M中 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 吸收峰在 1756 cm^{-1} 附近,EXC1中 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 吸收峰在 1734 cm^{-1} 附近,说明二者化学环境的差异),说明此时EXC1的主要反应已经进行。 1105 cm^{-1} 附近的脂肪醚吸收很明显,此外还有一定数量的三嗪环。脂肪醚和三嗪环是氰酸酯和环氧基团各自自聚的产物,这说明在体系的共固化过程中,氰酸酯自聚、环氧自聚以及二者共聚反应是同时存在的。

经过220 的后固化,EXC1M的脂肪醚吸收明显减弱,噁唑啉吸收减弱,与此同时噁唑烷酮增强,此外体系中还存在一定数量的三嗪环。这说明EXC1M共固化产物以共聚产物噁唑烷酮为主,噁唑啉次之,氰酸酯和环氧自聚产物在共固化产物结构中所占的比例较低。而ECM1谱线与后固化前180 时相比变化不大,结构中含有噁唑烷酮、噁唑啉、脂肪醚和少量三嗪环,但噁唑烷酮和噁唑啉的含量明显低于EXC1M。这表明2E4MZ的存在不仅加快了反应速度,而且增大了共固化反应的选

择性,即有利于环氧和氰酸酯共聚物的生成。

从图2(a)和2(b)谱线中反应物的消耗速度可以看出,与体系1比较,体系2的反应速度明显加快。熔融混合后EXC2M和EXC2中都已显现噁唑烷酮和噁唑啉吸收峰,相对而言EXC2M中吸收峰的强度略高。130 时, 1565 和 1370 cm^{-1} 三嗪环吸收峰成为两个体系中的强峰,说明原料中氰酸酯含量的增大明显提高了氰酸酯自聚在共固化反应中的比例,EXC2M中噁唑烷酮的吸收峰明显较EXC2中强烈。180 时EXC2M的谱线与EXC2的相差不大。220 后固化处理后,EXC2M中噁唑烷酮和噁唑啉的比例明显高于EXC2产物。该结果进一步表明了2E4MZ促进了环氧基团和氰酸酯基团的共聚。

综合上述讨论,对于E51/EX48/BCE共固化体系,无论是环氧基团过量,还是氰酸酯过量,2E4MZ在明显提高反应速度的同时,显著促进了环氧基团和氰酸酯基团的共聚,起到了促进共聚、抑制自聚,提高共聚反应选择性的作用。

本研究的目标是以环氧树脂为主体,在保持其良好低温力学性能、工艺性和低成本等优良特性的同时,通过适量添加改性成分,达到较为理想的与液氧相容性。2E4MZ的促进可以在氰酸酯含量较低的情况下获得较高比例共聚结构的固化产物。而根据化学结构与液氧相容性的前期研究成果,与环氧自聚相比,该共聚结构可以明显改善聚合物与液

氧的相容性。因此, 2E4MZ 促进的 EXC1M 固化产物理论上应具有较好的液氧相容性。

2.2 共固化产物的抗氧化和阻燃性能

聚合物与液氧不相容的具体表现是燃烧。聚合物的燃烧分为热氧降解和正常燃烧两个过程。从化学和热力学的角度来看, 氧化只是缓慢燃烧: 反应进行的足够慢, 因此反应中生成的热可以扩散出去, 从而避免了温度的上升; 当反应生成热的速度大于热量的扩散速度时, 就可能发生点火, 引起燃烧。因此热氧降解和燃烧之间没有本质差别, 只是化学反应进行的速率不同。

2.2.1 抗氧化性能

聚合物在氧气中的热分解情况是其抗氧化性的一种表征方式。图 3 是氧气气氛中 EXC1、EXC1M 和 EXC2、EXC2M 的热重曲线。从图中可以看出, EXC1M 和 EXC2M 的氧化热分解温度均高于相应的 EXC1 和 EXC2, 证实咪唑的确促进了体系抗氧化性能。对于 EXC1M, 其氧化热分解温度甚至高过 EXC2, 低于 300 的抗氧化性能接近于 EXC2M。这表明通过咪唑的促进, 较低氰酸酯含量的 EXC1M 具有较好的抗氧化性能。

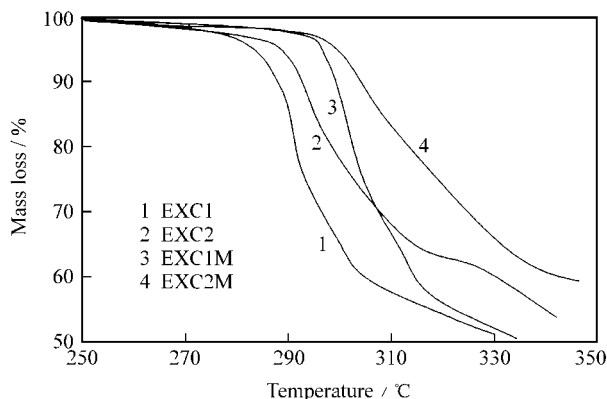


图 3 共固化产物在氧气中的热重曲线(升温速率 3 °C/min)

Fig. 3 TG curves of the cured compounds in oxygen at 3 °C/min

2.2.2 燃烧性能

对于氧环境中应用的材料, 测定其燃烧性能是

非常必要的。在诸多表征材料燃烧性能的参数中, 闪点是指在外来点火条件下, 材料被点燃的最低温度; 极限氧指数表明了材料发生燃烧时所必须的最低氧气浓度。两者都是评价材料能否应用于氧环境中的重要指标。

共固化产物的闪点和氧指数测定结果见表 2。从表中数据可以看出, EXC1M 的闪点明显高于 EXC1, 氧指数也有所提高; 与 EXC2 和 EXC2M 相比, EXC1M 的阻燃性能并不逊色。

表 2 共固化产物的燃烧性能

Cured compound	Flash point in oxygen / °C	Limited oxygen index / %
EXC1	370	27.0
EXC1M	396	28.0
EXC2	398	30.5
EXC2M	384	29.0

2.3 液氧冲击敏感性

液氧冲击敏感性试验是验证材料与液氧是否相容的基本方法, 也是最终评判方法。

按照美 ASTM 标准^[10~12], 对于一种材料, 在同一高度(冲击能量)下, 需进行至少 20 次液氧冲击试验, 另加一次空白试验; 当 20 次试验结果均为不敏感, 方可认为该材料通过此高度的液氧冲击, 即在此高度(冲击能量)下, 材料与液氧相容。通常当材料能够通过 98 J 的液氧冲击时, 该材料可以适用于绝大多数液氧应用场合。

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, 由此求得冲击敏感率(反应概率)。其中的加权系数规定如下: 爆炸并持续燃烧(E & F) = 1, 爆炸(Explosion) = 0.9, 火光(Light) = 0.7, 火星(Spark) = 0.6, 仅试样烧痕(Char) = 0.5。

表 3 中的数据表明, EXC1 的冲击敏感率高达 21%, 与液氧的相容性较差; EXC1M 则明显改善, 降至 6%; EXC2 和 EXC2M 的冲击敏感率均

表 3 不同环氧固化物材料在液氧中的反应概率*

Table 3 Reaction frequencies of cured compounds in liquid oxygen

Polymer	Reaction frequency **	Reaction intensity frequency					Impact sensitivity/ %
		E & F	Explosion	Light	Spark	Char	
EXC1	6/20	0	0	6	0	0	21.0
EXC1M	2/20	0	0	0	2	0	6.0
EXC2	1/20	0	0	1	0	0	3.5
EXC2M	1/20	0	0	0	1	0	3.0

* Impact height: 1.0 m; ** Frequencies measured by number of reactions/ number of trials

低于 5%, 与液氧的相容性较好。EXC1M 的冲击敏感率接近 EXC2 和 EXC2M, 与液氧基本相容, 此结果与抗氧化、阻燃性能的测试结果基本一致, 表明 2E4MZ 对共固化体系的改性取得了成功。

3 结 论

环氧/溴环氧/氰酸酯树脂三元共固化体系是一种有望作为液氧复合材料贮箱材料的树脂基体, 2E4MZ 对于该体系的共固化反应具有良好的促进作用, 不仅加快了固化反应速度, 并且提高了共固化反应的选择性, 使具有较低氰酸酯含量的共固化体系产物与液氧的相容性得到了明显改善。

参考文献:

- [1] Neil A G, Richard H, Michael M. Oxygen Compatibility Testing of Composite Materials [R]. NTIS-N20010020209. Washington, DC: National Aeronautics and Space Administration, 2000.
- [2] 张起源. 液氧与材料相容性的安全问题[J]. 低温工程, 1982(2): 85 - 88.
Zhang Qiyuan. Safety concerns about materials with liquid oxygen [J]. *Cryogenic Engineering*, 1982(2): 85 - 88.
- [3] Robinson M J, Stoltzfus J M, Owens T N. Composite Material Compatibility with Liquid Oxygen and Gaseous Oxygen [R], AIAA-2001-1215. New York: AIAA, 2001.
- [4] NASA Marshall Space Flight Center. Composite Liquid Oxygen Tank Tests Successful [EB/OL]. <http://std.msfc.nasa.gov/news/02tank.html>, 2001.
- [5] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002. 111 - 242.
- [6] 欧育湘, 陈 宇, 王筱梅. 阻燃高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001. 5 - 10.
- [7] Kirn E P, Graf N A, Ely K W. Cyanate Ester Composites for Oxygen Containment[P]. US Patent, 6, 334, 589. 2002 - 01 - 01.
- [8] 陈 平, 程子霞, 朱兴松, 雷清泉. 环氧树脂与氰酸酯共固化产物性能的研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 10 - 132.
Chen Ping, Cheng Zixia, Zhu Xingsong, Lei Qingquan. The study on the properties of epoxy and cyanate ester co-curing compounds [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2001, 18(3): 10 - 132.
- [9] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 117 - 123.
- [10] NSAS-STD-6001. Flammability, Order, Offgassing and Compatibility Requirements and Test Procedures for Materials in Environments that Support Combustion [S].
- [11] Air Force Specification Bulletin 527. Liquid Oxygen Compatibility Impact Sensitivity Test Method [S].
- [12] ASTM D - 2512 - 95. Standard Test Method for Compatibility of Materials with Liquid Oxygen (Impact Sensitivity Threshold and Pass-Fail Techniques) [S].