

聚合物材料与液氧相容性的表征研究

Study on the Compatibility Characterization of Polymeric Materials with Liquid Oxygen

王 戈¹, 李效东¹, 李公义¹, 唐 云¹, 张凌寒²

(1 国防科技大学 航天与材料工程学院, 长沙 410073;

2 海军驻湖南地区军事代表室, 长沙 410014)

WANG Ge¹, LI Xiao-dong¹, LI Gong-yi¹, TANG Yun¹, ZHANG Ling-han²

(1 College of Aerospace and Material Engineering, National University

of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2 Navy Delegation Office in Hunan, Changsha 410014, China)

摘要: 通过研究四种具有结构差异的环氧树脂与氰酸酯的共聚物, 分别对其进行液氧冲击实验和热分析测试, 发现两种测试方法得到的结果之间存在较好的一致性。在深入探讨液氧冲击敏感性实验机理的基础上, 认为热分析可以作为判定聚合物材料与液氧相容性的有效表征手段。

关键词: 液氧; 相容性; 冲击实验; 热分析; 环氧树脂; 氰酸酯

中图分类号: T Q323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2005)11-0038-05

Abstract: Four types of epoxy resins with different chemical structures were co-cured with cyanate ester. The compatibility of the co-cured compounds with liquid oxygen was ranked according to the liquid oxygen sensitivity impact test results. Then some thermal oxidation and combustion properties such as oxidation mass gains, oxidation decomposition mass loss and flash points of the cured compounds were obtained by thermal analysis. The results showed the thermal oxidation and combustion properties of polymers were in good consistence with their compatibility with liquid oxygen. Based on the discussion of the mechanism of liquid oxygen impact test, it was confirmed that the chemical mechanism of polymers' compatibility with liquid oxygen lies in polymers' oxidation and combustion. As a result, thermal analysis can be applied to indicating polymers' compatibility with liquid oxygen along with the liquid oxygen impact test.

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

目前, 液氧作为推进剂中的氧化剂已在航天领域得到了广泛应用。传统的液氧贮箱都是由金属材料制备而成。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质轻性优的复合材料。如果采用聚合物基复合材料, 液氧贮箱的质量将大为降低。此外, 对于液氧输送管路, 如果采用聚合物复合材料制备, 不仅可以进一步减轻飞行器质量, 对于飞行器整体结构的优化也是非常有效^[1]。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贮箱, 用以取代金属贮箱。此成果被认为是航天技术的一个实质性飞跃^[2]。

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。整体上讲, 金属材料与液氧的相容性远好于聚合物材料, 尤以铝和镍更为突出; 航空领域常用的钛金属由于与液氧能发生缓慢反应遭到破坏而属于液氧不相容材料。一般聚合物与液氧的相容性均较差, 即大多数有机聚合物材料在液氧中可能发生燃烧、爆炸, 以致造成灾难性的后果。这严重制约了聚合物材料在航天、机械、军事、医疗等液氧应用领域的应用。因此积极开展与液氧相容的聚合物基体研究, 对于扩大聚合物材料的应用领域, 特别是航天领域中要求迫切的液氧贮箱等关键设备, 具有十分重要的指导意义。

目前, 国内外普遍采用液氧冲击敏感性实验来判定材料与液氧的相容性^[3-6]。该实验的实验重复性较

差,需消耗大量试样,制样难度较大,并且运行成本很高,具有相当的危险性。此外,液氧冲击实验仅能得到一种表象结果,不能科学全面地反映材料结构和性能与液氧相容性之间的关系。这些问题严重阻碍了与液氧相容性聚合物材料研究的全面开展。因此,尽快建立表征聚合物与液氧相容性的其它方法,是开展聚合物与液氧相容性研究必须解决的首要问题。

目前,国外尚无此方面的系统研究,国内更是完全空白。鉴于聚合物材料与液氧不相容性时的实验现象是燃烧甚至爆炸,理论上聚合物材料的液氧相容性与其热氧化和燃烧性能应存在某种必然联系。热分析测试手段作为表征材料性质与温度关系的一组技术,具有简便、快捷等优点。本工作以耐热性能具有显著差别的不同类型环氧树脂与氰酸酯改性体系作为研究对象,在应用热分析技术表征聚合物与液氧的相容性方面开展了一系列开创性工作。

1 实验部分

1.1 原料及试样制备

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

选择适当配比,分别将 711、双酚 F、EX48 和 E51 环氧树脂与氰酸酯 BCE 完全熔解混合均匀,抽真空半小时后注入已预热模具中,按照(150℃/4h+200℃/4h)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 型液氧冲击实验机,特制装置;

Thermoflex 热分析仪,日本理学公司出品。

1.2.1 液氧冲击实验

按照美 ASTM D-2512-95 方法进行测试。实验时 10kg 重锤自选定高度落下,通过放置在试样上的击柱将冲击能量传到浸渍于液氧中的试样,以发生闪火或燃烧、爆炸响声、试样或击柱烧焦等现象作为冲击敏感的判断标准。试样尺寸 $\phi 2.0\text{mm}$,厚度 1.5mm。

1.2.2 氧化热增重

将样品粉末在 180℃下抽真空预处理 4h,以彻底去除固化过程中残余的低分子物质。然后在氮气保护下升温至 150℃,改换氧气气氛,在此温度下保温 4h,测定其增重情况。气体流速 80mL/min。

1.2.3 氧化热分解

将试样在 180℃下抽真空预处理 4h,以彻底去除固化过程中残余的低分子物质。然后在氧气气氛中匀速升温,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,通过已知闪点的脱脂棉和尼龙样品进行校正。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。样品量(30±3)mg;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,记录器走纸 5mm/min。

2 结果与讨论

2.1 聚合物材料分析

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,是目前应用最为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^[2]。

研究中选取了四种类型的环氧树脂,具体结构式见图 1。四种环氧树脂中,711 分子结构中没有任何耐热基团,相反却含有许多耐热性较差的羰基基团,因此 711 虽然具有很好的低温性能(液氧沸点为-183℃),但是热氧稳定性较差。双酚 F、EX48 和 E51 环氧树脂分子结构中都含有大量苯环,由于苯环为稳定的耐热性基团,所以双酚 F、EX48 和 E51 的热稳定型较 711 有所提高。另外,双酚 F 与 E51 相比,分子结构中两苯环之间碳原子连接的氢原子 H 取代了甲基 CH_3 ,因此双酚 F 体系的粘度明显降低,但与此同时体系的热氧稳定性下降。EX48 属于本质阻燃材料,其阻燃机理在于 C—Br 键的强度小于 C—H 键,聚合物受热分解时首先生成 HBr,由于 HBr 能够与高活性自由基如 HO·、O·及 H·反应生成活性较低的溴自由基,而 HO·、O·等高活性自由基正是燃烧链式反应的中间体,由此中断链式反应,达到阻燃的目的^[7]。与 E51 相比,EX48 热分解温度略低,但阻燃性能较佳。通过上述讨论,四种环氧树脂的理论热氧稳定性顺序应当是:711<双酚 F<EX48≤E51。

采用普通固化剂固化的环氧树脂中通常含有大量的羟基基团^[8],在液氧环境应用时很容易因微小的激发而发生氧化燃烧。氰酸酯树脂作为 20 世纪 80 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^[9]。因此,采用氰酸

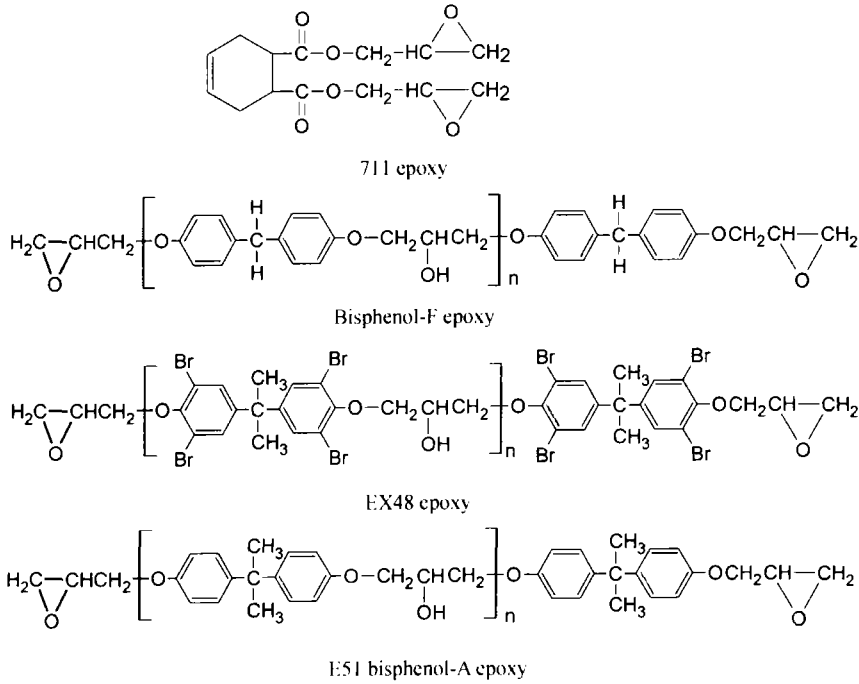


图 1 不同类型环氧树脂结构式
Fig. 1 Chemical structures of different type of epoxies

酯树脂固化环氧树脂, 可以在保持环氧树脂较好的低温力学性能基础上有效改善其耐热性和抗氧化性能。

2.2 液氧冲击敏感性

国内外普遍采用液氧冲击敏感性实验进行材料与液氧的相容性评价^[1]。按照美 ASTM 标准^[3-5], 在液氧冲击敏感实验中, 对于一种材料而言, 在同一高度(冲击能量)下, 需要分别对至少 20 个冲击试样进行 20 次液氧冲击, 另加一次空气中的空白实验; 当 20 次实验结果均为不敏感, 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。

为比较出本研究中不同材料体系与液氧相容性的差异, 选定 0.75m 的落锤高度。根据实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。其中的加权系数规定如下: 爆炸并持续燃烧(E&SF)=1, 爆炸(E)=0.9, 火光(F)=0.7, 火星(S)=0.6; 仅试样烧痕(C)=0.5。

四种环氧固化物的冲击实验结果见表 1。表中数据表明四种聚合物材料与液氧相容性的程度差别明显, 以 711CE 与液氧的相容性最差, 反应频率(6/20)和反应强度(有火光)都最高, 冲击敏感百分率高达 21%; FCE 反应强度弱(仅有火星); EXCE 和 E51CE 反应频率低(1/20)。综合而言, E51CE 的冲击敏感百分率仅 3%, 与液氧的相容性最佳。该顺序完全符合上述根据化学结构对其热氧性能的推测。

表 1 环氧固化物在液氧中的反应概率

Table 1 Reaction frequencies of polymer samples in LO ₂							
Polymer	Reaction frequency**	E&SF	E	F	S	C	Impact sensitivity/%
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

* Tested at the height of 0.75m
** Frequencies measured by number of reactions/ number of trials

2.3 聚合物的液氧相容实质

美国 NASA 曾针对液氧冲击实验的机理开展了深入研究^[9], 通过红外快速照相和气-质联用等实验手段, 探讨液氧中冲击实验的化学实质, 提出了热点理论(Hot spots theory)。热点理论的基本观点是材料在受到机械冲击作用时, 绝大部分的机械能首先转化为热能, 由于机械作用不可能是均匀的, 因此, 热能不是作用于整个材料, 而只是集中在材料的局部范围内形成热点, 在热点处的材料首先发生热分解, 同时放出热量。

按照热点理论, 材料与液氧的混合物在冲击作用下发生材料烧焦、燃烧甚至爆炸正是在热点区域有足够量的机械能转化为热能引起聚合物与氧发生链式放热反应的结果, 液氧冲击时机械冲击引发的燃烧与高

温热引发的燃烧在燃烧本质上应该是相同的。“热点”理论建立了聚合物在微观区域发生的冲击敏感与宏观氧化燃烧之间的桥梁。热分析测试手段表征的聚合物材料在高温氧气气氛下的热氧化性能,在一定程度上可以表明其液氧相容性。

2.4 热分析

2.4.1 聚合物的热氧化

J. L. Bolland 和 G. Gee^[10] 对聚合物的热氧降解作了全面和深入的研究,认为聚合物的热氧降解可用聚合物吸氧量随时间变化的曲线来表示,见图 2。

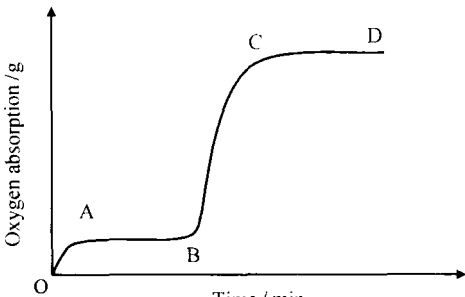


图 2 聚合物的吸氧曲线

Fig.2 Oxygen absorption curve of polymers

由图 2 可见,聚合物的热氧降解氧吸收对时间呈 S 形。反应初期 AB 段近似于直线,BC 段曲线斜率显著上升,CD 又趋于平稳。纯聚合物的吸氧曲线从 A 点开始,若有助剂,吸氧曲线才有 OA 段。AB 段是聚合物氧化的诱导期,BC 段显示热氧降解是一个自动氧化过程。氧化速率急剧加快,直至达到一个最大值,最后反应渐渐停止,曲线 CD 趋于平坦,聚合物因充分氧化而变质。

2.4.1.1 氧化热增重

如上所述,聚合物在氧气存在下的热分解首先经历一个氧化诱导阶段,对应于图 3 中的 AB 段。该氧化反应的难易程度直接表征了聚合物材料的抗氧化性。

针对所选的聚合物体系,通过条件实验确定了 150℃ 的热氧化温度。实验时采用粉末样品,以增大氧化表面积。通过 TG 精确测定各种材料体系在此温度下的氧化增重情况,得到的热增重曲线见图 3。

从图 3 可以看出,四种环氧类固化物的热增重以 711CE 和 FCE 最为明显,EXCE 和 E51CE 变化较小,其中又以 E51CE 变化最小。这表明四种材料中 711CE 最容易发生氧化,E51CE 抗氧化性最好。此结果与液氧冲击实验结果表现出很好的一致性。

2.4.1.2 氧化热失重

聚合物材料在氧气中的热分解温度和热失重情况

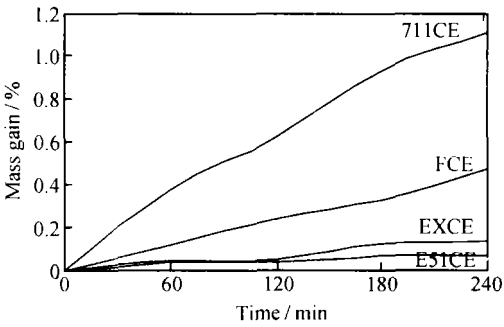


图 3 不同环氧固化物在 150℃ 氧气气氛中恒温增重曲线

Fig.3 Mass gain of polymer samples at 150℃ in O₂

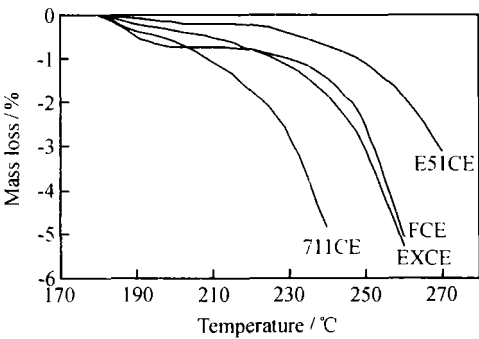


图 4 不同环氧固化物在氧气中热失重曲线(升温速率 3℃/min)

Fig.4 Mass loss of polymer samples heating in O₂ at 3℃/min

表征了聚合物发生热氧分解时的温度和速度。

图 4 是在氧气气氛下各环氧类固化物的热失重曲线。从图中可以看出,711CE 的失重温度明显较其他提前,热分解温度约在 230℃ 附近,再次表现出抗氧化耐热性能不佳;FCE 的热失重起初在 180℃ 附近较快,稍后平缓,随后又迅速失重,热分解温度在 248℃ 附近;EXCE 由于含有溴元素,其阻燃机理决定了其起始失重温度偏低,但是其失重速度相较于 711CE 和 FCE 缓慢,体现出了溴元素的阻燃作用;而 E51CE 失重温度和失重速度明显低于其他,在四种聚合物中表现出最佳的抗氧化耐热性能。此结果与液氧冲击实验结果也吻合得很好。

2.4.2 聚合物的燃烧

对于应用于氧环境中的材料,对其燃烧性能的测定是非常必要的。燃烧性能是材料与氧相容性的宏观表征。

按照热点理论,在液氧冲击实验中,在一定能量的瞬时冲击下,材料被冲击的局部区域产生瞬时高温,若这个瞬时高温超过材料的闪点,材料便会发生着火。因此,闪点是表征聚合物与液氧相容性的重要参数。闪点是指在外来点火条件下,材料被点燃的最低温度。

这里闪点指的是氧气中的闪点。该数据有助于推测液氧冲击敏感性实验中在某能量的瞬时冲击下,材料热点区域的温升是否会引起材料的燃烧。

闪点可以通过专用设备进行测定,但是目前这类专用设备只能测定材料在空气中的闪点;且用样量大,需要专门制样。通过热分析的手段,可以简便准确地得到不同气氛中材料的闪点,用量少,操作简单。闪点的测定结果见表 2。

表 2 不同环氧固化物在氧气中的闪点测定结果
Table 2 Flash point of polymer samples in O₂

Polymer	Flash point in oxygen/ °C
711CE	380
FCE	398.5
EXCE	390
E51CE	411

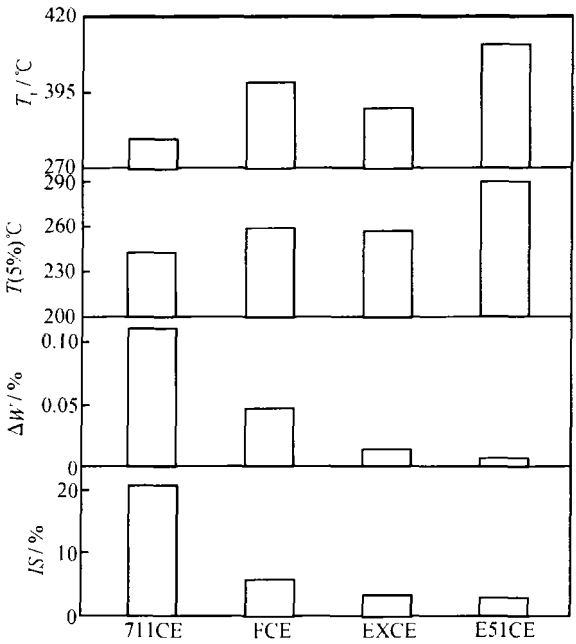
从表 2 中数据可以看出: 对应于 711CE 的抗氧化性不佳,711CE 的闪点最低; EXCE 由于含有溴元素,闪点偏低,这也是其阻燃机理导致的必然结果; FCE 闪点仍然居中; E51CE 闪点最高。闪点测试结果亦与液氧冲击实验结果相符。

2.5 聚合物液氧相容性与热氧化燃烧性能的关系

图 5 是四种聚合物材料恒温氧化热增重、热氧分解和闪点测定等氧化燃烧实验结果和液氧冲击敏感性实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 E51 体系的氧化热增重最小,5% 失重温度最高,闪点也最高。随着聚合物与液氧相容性的降低,聚合物的氧化热增重增大、失重温度降低、闪点降低。聚合物的液氧相容性与其热氧化燃烧性能之间具有很好的一致性。

根据化学反应动力学,一般聚合物处于常温空气中时,由于氧浓度很低,表现出较低的氧化反应速率。随着温度的升高或者氧浓度的增加,聚合物的氧化速率增大;当聚合物浸渍于液氧中时,虽然温度极低,但液氧的密度是常温空气中氧气密度的 4000 倍以上,因此氧化反应仍能够以一定的速率进行。聚合物的等氧化速率示意曲线见图 6。

因此,无论聚合物处于液氧中、高压氧中或是在常温空气中,所不同的只是因氧浓度和温度的差异所导致的氧化速率,而在聚合物与氧的氧化反应本质上应该是相同的。随着氧浓度的增加或温度的升高,聚合物的氧化速率随之增加,继而发生燃烧,与氧的相容性下降。



IS: impact sensitivity; ΔW : mass gain in O₂ at 150 °C for 4 h; $T(5\%)$: temperature where 5% mass loss in O₂ heating at 3 °C/min; T_1 : flash point in O₂

图 5 实验结果总体比较图

Fig. 5 Overview of test and analysis results

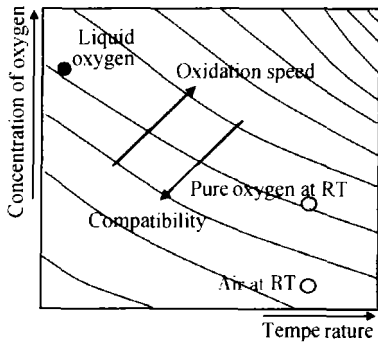


图 6 聚合物的等氧化速率与其液氧相容性关系示意图

Fig. 6 The sketch map of polymers' oxidation rate and their liquid oxygen compatibility

3 结论

- (1) 聚合物与液氧相容性的化学本质在于聚合物的热氧降解和燃烧。
- (2) 聚合物材料与液氧不相容的程度与其发生常规热氧化的难易程度是一致的。
- (3) 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测试手段。

参考文献

[1] GRAT N A, HUDGM R, MEBAIN M. Oxygen compatibility

表 1 合成绝缘子中的声速和弹性常数
Tabel 1 Sound velocity and elastic constant

Measured value of sound	c_2	c_3	c_8	c_6	c_7
velocity/ $\times 10^3(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	3.43	1.97	5.28	4.27	2.4
Measured value elastic	c_{11}	c_{12}	c_{33}	c_{44}	c_{13}
constant/ $\times 10^{10}(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$	2.51	0.85	5.94	0.91	1.09

4 合成绝缘子的声传播特性研究

确定了弹性常数矩阵,可以进一步研究声波在复合材料中的传播特性。由于复合材料是各向异性介质,声波速度与传播方向有关,不同方向的波传播速度是不同的,研究声波在复合材料中的传播特性即是研究声波速度与传播方向的关系,本工作主要研究晶面内相速度与传播方向的关系。由于合成绝缘子是具有横向各向同性的各向异性材料,在垂直于纤维方向 z 的 xy 平面内,波的速度与传播方向无关,是不变的。在 xz 或 yz 平面内传播的波是各向异性的,图4为 xz 平面内三个波的相速度图,图上反映出纵波有比较明

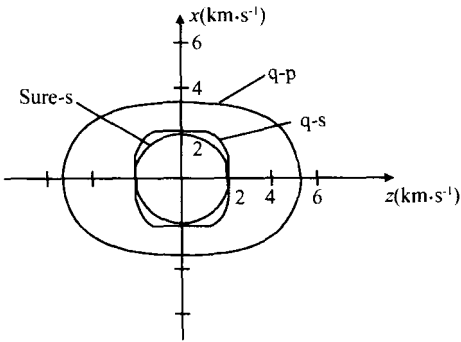


图 4 xz 平面内的相速度曲线
Fig. 4 Phase velocity curves in xz plane

显的各向异性。纵波的这个特点在复合材料的超声检测中应引起注意。

5 结束语

本工作给出了一种简单方便的测量复合材料弹性常数的声学法,主要特点是对由掠入射纵波产生的横波进行测量,可避免直接测量横波时所产生的误差大的问题。

参考文献

[1] 张福林. 复合绝缘子机械性能综述[J]. 电瓷避雷器,1998,(3):10-13.
[2] 吴亚光,蔡炜. 复合绝缘子的运行特性及可靠性分析[J]. 电瓷避雷器,2004,(1):3-9.
[3] ROKILIN S I, WANG W. Measurements of elastic constants of very thin anisotropic plates. [J] J Acoust Soc Am, 1993, 94 (5): 2712- 2721.
[4] 盛季生. 复合测量弹性常数测定的超声波技术[J]. 力学进展, 1996, 26(4): 541- 547.
[5] 刘小萍. 增强型复合碳纤维材料的弹性常数矩阵及超声传播特性[J]. Journal tsinghua university, 1992, 32 (3): 53- 59.
[6] 奥尔特 B A. 固体中的声场和波[M]. 北京: 科学出版社. 1982.
[7] 张海潮. 圆形厚度模换能器在固体介质中辐射的直达波和边缘波[D]. 北京: 中国科学院声学研究所, 1984. 10- 11.
[8] 陈以方,张家骏. 超声检测工件弹性模量的研究[J]. 无损检测, 1997, 19(9): 241- 24.
[9] 许士良. C 常用算法程序集[M]. 北京: 清华大学出版社, 1996.

收稿日期: 2005-04-29; 修订日期: 2005-08-28
作者简介: 陆铭慧(1963-),女,博士,主要从事材料机械性能评价、复杂介质中声场和超声成像研究,联系地址: 清华大学机械工程系(100084)。

(上接第 42 页)

testing of composite materials [R]. Greenbelt, MD, USA: NASA, N20010020209.
[2] NASA Marshall Space Flight Center. Composite liquid oxygen tank tests successful[EB/OL]. <http://std.msfc.nasa.gov/news/02tank.html>, 2001.
[3] NASA-NHB 8060.1 Flammability, odor, and offgassing requirements and test procedures for materials in environments that support combustion[S].
[4] ASTM D-2512-95. Standard test method for compatibility of materials with liquid oxygen (impact sensitivity threshold and pass-fail techniques)[S].
[5] ASTM F371-83. Standard test for compatibility of materials with liquid oxygen (reaction intensity method) [S].
[6] U S Air Force Specification Bulletin 527. Liquid oxygen compatibility impact sensitivity test method[S].
[7] 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. 35- 43.
[8] 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.
[9] KIRN E P, GRAF N A, ELY K W. Cyanate ester composites for oxygen containment[P]. US Patent 6,334,589. 2002- 1- 1.
[10] MILL T, CHAMBERLAIN D L, STRINGHAM R, et al. Investigation of reactivity of launch vehicle materials with liquid oxygen[R]. Greenbelt, MD, USA: NASA, N67- 37416.
[11] 钟世云,许乾慰,王公善. 聚合物降解与稳定化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 24- 29.

基金项目: 国家高技术“863-702”项目(2002AA724040)
收稿日期: 2005-01-24; 修订日期: 2005-04-19
作者简介: 王戈(1972-),女,工程师,在读博士,目前主要从事聚合物及其复合材料领域的研究,联系地址: 湖南长沙国防科技大学一院重点实验室(410073)。