

新型耐高温阻燃树脂体系的性能及应用

张多太

(西安太航阻燃聚合物研究所 西安 710065)

文 摘 介绍了 FB 树脂在耐热性、阻燃性、耐烧蚀性能方面的最新数据及应用,同时介绍了可在室温至 180 固化,使通用环氧树脂耐 500 的新型 F、B、H、HE 系列固化剂。

关键词 耐高温,阻燃,FB 树脂,环氧,固化剂

Properties and Applications of New High Temperature Resistant and Flame Retardant Resin Systems

Zhang Duotai

(Xi'an Taihang Institute of Flame Retardant Polymer Xi'an 710065)

Abstract Newly obtained data and applications are summarized in high temperature resistant properties, flame retardant properties of FB resin. A series of curing agents for epoxy resins such as F, B, H and HE, has been successfully developed, which enables common epoxy resins to resist high temperatures up to 300 ~ 500 and can be cured at room temperature to 180 .

Key words High temperature resistant, Flame retardant, FB resin, Epoxy resin, Curing agent

1 前言

在宇航工业中,许多材料必须在高温环境下使用,例如高速飞行器在大气层中的气动加热可达数千度,连最耐热的金属也要熔化。火箭发动机推进剂燃烧温度可达 2 000 以上,许多零部件以及连接处的胶缝、绝热涂层等都要经受高温和燃气流的直接冲刷。另外为了减轻体重,常用复合材料代替金属,这也要用耐高温树脂,因此耐高温树脂及其粘合剂在航天工业中占有重要地位。近年来在电子电器行业也提出要耐 350 的密封胶和 500 ~ 1 000 耐火焰的绝缘粘合剂。耐高温树脂一直是高分子科学中一个重要的研究领域。世界各发达国家都在致力于耐高温树脂的开发,并设有专门的研究机构。我国在耐高温树脂的研究中还存在一定的困难,特别是品种少,生产规模小,给应用带来一定的困难。

20 世纪 80 年代末,在硼改性酚醛树脂^[1,2]、钼酚醛树脂^[3]、聚酰亚胺^[4]、杂环聚合物^[5]等方面的研究都取得了巨大的进展,其中尤以综合性能突出的 FB 酚醛树脂具有代表性。由于 F、B、H、HE 四个系列环氧树脂固化剂开发成功,通用环氧树脂可耐 500 的高温,从而跃入耐高温的行列^[6~9]。

2 FB 树脂的耐热性

FB 树脂的 TG 曲线见图 1。由图 1 可以看出,900 时 N₂ 中的残碳率可达 60 % 以上;空气中可达 58.5 % 以上,而且这还包括了酚醛树脂固化阶段的正常失重在內。据文献[2]报道:如氨酚醛、镁酚醛、钼酚醛、钼酚醛等,在 700 、N₂ 气氛中,残碳率都在 50 % 以下,有的几乎趋于零。

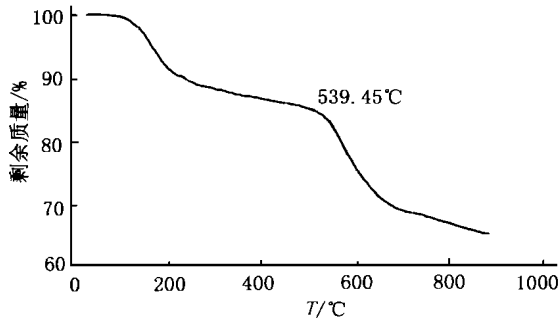
FB 树脂和氨酚醛粘接 45 # 钢试片,在不同温度下恒温 1 h,其剪切强度见表 1。

收稿日期:2000 - 05 - 16

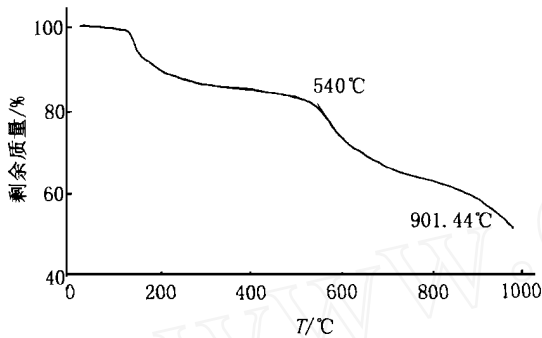
张多太,1942 年出生,高级工程师,主要从事耐高温树脂的合成及粘接剂理论研究工作

宇航材料工艺 2001 年 第 5 期

— 19 —



(a) N₂ (120 mL/min)



(b) 空气

图1 FB树脂的TG曲线(10 /min)

Fig. 1 TG curves of FB resin

表1 FB树脂、氨酚醛的剪切强度

Tab.1 Shear strength of FB resin and ammonia phenolic resin

温度/	剪切强度/MPa	
	FB	氨酚醛
25	12	11
200	9	15
300	6	13
400	3	2
500	3	1.2
600	-	裂开
800	2	裂开

虽然 200 ~ 300 氨酚醛的数据较高,但 400 以上时却急剧下降。FB 树脂 800 /1 h 还有 2 MPa 的剪切强度,以前从未见报道。

用 FB 树脂在较低压力下压制玻纤天线罩,其室温及高温下的力学性能和电性能见表 2、表 3。

表 2 玻纤/ FB 树脂复合材料的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of glass fiber/ FB resin composites

温度	拉伸强度	拉伸模量	弯曲强度	弯曲模量	压缩强度
/	/MPa	/GPa	/MPa	/GPa	/MPa
25	194	16.9	299	15.6	163
250	150	13.4	171	9.99	88.4

表 3 玻纤/ FB 树脂复合材料的电性能

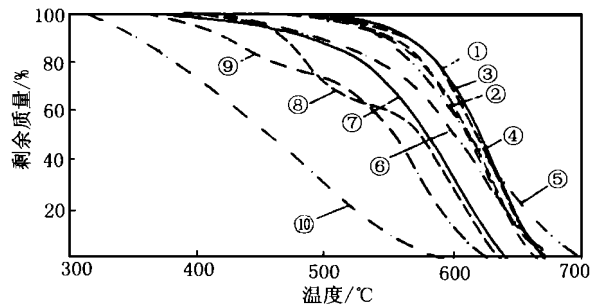
Tab.3 Electrical properties of glass fiber/ FB resin composites

频率/ GHz	tg	
3.95	0.046	3.68
5.83	0.053	3.60
9.70	0.028	3.57
15.04	-	3.50
18.04	-	3.56

这表明 FB 树脂具有较低的介电常数和介质损耗(石英/聚酰亚胺 = 3.6),可作透波材料使用。抗弯、抗压性能尤为突出,且具有较高的耐热性。因 FB 树脂的残碳率甚高,国内一些单位正在用于制造 C/C 材料的研究工作,已经取得了相应的进展。

3 FB 树脂的抗热氧性能

绝大多数的热环境都有氧存在,因此耐高温树脂及其制品,如复合材料、粘合剂、涂料都应有一定的抗热氧化性能。含氮的耐高温聚合物,在惰性气氛和空气中的 TG 曲线有明显差异,见图 2^[10]。而 FB 树脂在 N₂ 和空气中的差别甚微(见图 1)。N₂ 中的分解温度为 539.45、在空气中的为 540,二者没有明显差别。900 时,N₂ 中的残碳率达 65%,空气中的仍达 58.5%,只差 6.5%。有关应用单位的研究表明,在 2000 以上时仍具有优良的抗热氧化性能,同时具有优良的抗热冲击性能。



(a) 空气

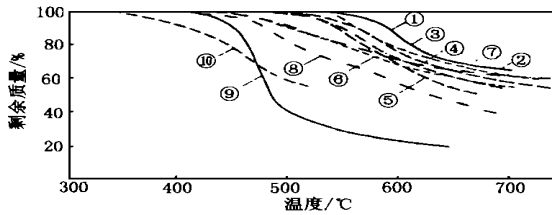
(b) N₂

图2 酰亚胺高聚物的 TG 曲线(5 /min)

Fig.2 TG curves of PI polymer

为 PMDA—ODA; 为 ODP A—ODA;

为 SDPA—ODA; 为 BOPDPA—ODA;

为 SODPA—ODA; 为 BOPDPA—MDA;

为 TMA—MDI; 为 BEPDPA—ODA;

为 TDA—MDA; 为 MA—HMDA。

4 FB 树脂的耐烧蚀性能

线烧蚀率及质量烧蚀率是考核材料耐烧蚀性能的重要指标。FB 树脂及其固化的环氧树脂,以及 F、B、H、HE 系列环氧固化剂所固化的环氧树脂都有与众不同的烧蚀性能,即烧蚀率低、分散性小、线烧蚀率为负值且烧蚀面均匀平整。由于这些特性,它们已用于制备低密度、高延伸率、室温固化(或硫化)的丁腈橡胶、三元乙丙橡胶、聚氨酯橡胶、环氧树脂等多种发动机用的烧蚀材料。有关单位使用这些材料后,烧蚀性能提高了数倍,大大降低了发烟性,从而提高了发动机的可靠性和红外制导的准确性。几种主要常用材料的烧蚀性能见表 4。

表 4 几种材料的烧蚀性能

Tab.4 Ablation properties of some materials

材料	线烧蚀率/mm s ⁻¹	质量烧蚀率/g s ⁻¹
FB 树脂	- 0.0790	0.0333
FB E-51=1 1	- 0.0353	0.0725
胺固化环氧	0.608	0.15~0.2
酸酐固化环氧	0.809	约 0.20
氨酚醛玻璃钢	约 0.1	约 0.1
有机硅(有填料)	0.37	
石墨	0.01	

肖翠蓉教授分别用 FB 树脂和氨酚醛压制玻璃纤维增强复合材料——火箭发动机喷管收敛段,静态和动态烧蚀试验证明 FB 树脂显著优于氨酚醛。动态试验有两种:(1)温度 3 144 K,压力 1.4 MPa,烧蚀时间 9.3 s;(2)温度 3 144 K,压力 9.0 MPa,烧蚀时间 5.0 s。在条件(1)时,氨酚醛玻纤的动态烧蚀率为 0.253 mm/s,而 FB 树脂只有 0.084 mm/s,前者为后者的 3 倍,且后者碳化层均匀完整,质地坚硬。一般酚醛树脂中的碱金属杂质由于其低电离势会造成通讯中断和尾流,并降低耐氧化性能^[10]。FB 树脂、F、B、H、HE 系列环氧固化剂中,既无氨也无碱金属杂质,这对于航天产品和电子产品都十分有利。

5 FB 树脂洁净安全的阻燃性能

5 FB 树脂洁净安全的阻燃性能

洁净安全的阻燃性能是指同时具备低烟、低毒、低热效应和高氧指数的阻燃性能,也可称为无公害阻燃材料。绝对的无烟无毒的阻燃材料实际上难以达到,低烟、低毒和高氧指数的性能完全可以达到。FB 树脂和 F、B、H、HE 系列环氧固化剂就是从分子设计、合成等方面解决了相应的技术难题。

5.1 发烟性

材料在高温下发烟的直接危害有三种:一是妨碍人的视野;二是使人呼吸困难;三是使人高度恐慌。在浓烟滚滚的火灾现场,即使熟悉通道的人也难以摸清方向,给逃生和救生都带来了极大的困难。目前,飞机内装饰材料对阻燃性提出了更苛刻的要求。用 FB 树脂制成玻璃钢后,其 4 min 比光烟密度为 9.3,而指标为 50,表明 FB 树脂已接近无烟的水平。部分材料的最大比光密度 D_m 值见表 5^[10]。

表 5 几种材料的比光密度

Tab.5 Specific optical density of some materials

材料	厚度/mm	有焰 D_m	无焰 D_m
聚乙烯	6.35	150	470
聚四氟乙烯	6.35	55	0
聚氯乙烯	6.35	535	470
聚苯乙烯	6.35	660	372
阻燃硬聚氨酯泡沫	24.5	439	11.7

5.2 毒性

高分子材料在高温下都要分解碳化,产生一些低分子和碎片,这些产物和空气接触可进行反应,同时放热,这时的热量再传到原始材料上,加剧了原始材料的分解碳化,形成恶性循环。有毒气体来自初始分解产物和二次反应产物,高分子材料都有碳,分解产物有 CO 和 CO₂,视通风和环境的不同,CO 和 CO₂ 的量也会变化。含有卤素或添加含卤阻燃剂的材料,会分解出卤化氢;含氯的材料还会产生少量的光气;含氮的材料会分解出 NH₃、HCN 和各种氧化

物;含硫的材料会分解出 SO₂ 等等,这些分解产物都是有 毒或剧毒的。

当 CO 的浓度达 1.28 % 时,1 min ~ 3 min 致死。CO₂ 的浓度达 7 % ~ 10 % 时,即有生命危险。HCl 的浓度达 0.5 × 10⁻² % 时,是短时间忍受的临界浓度,达 0.1 % 即有生命危险。HCN 的浓度达 0.18 × 10⁻² % ,10 min 致死;达 0.27 × 10⁻² % 时,立即致死。还应注意的是,在火灾发生时,同时伴随着 O₂ 浓度的下降。O₂ 浓度降到 16 % 以下时,人体会出现呼吸次数和脉搏次数增加,头晕头痛等症状,如降到 10 % 以下 3 min 不救出,即会死亡。

洁净安全的阻燃材料的积极意义就在于在有火情时能避免发生火灾,或万一有火灾时,能最大限度地减缓火势的蔓延,给逃生和救生人员提供最宝贵的时间,使生命财产的损失降到最低限度。

FB 树脂制成玻璃钢后,按美国波音公司材料规范 BMS8—233D 的要求进行检测,其有毒物质的浓度见表 6。

表 6 FB 树脂的毒烟(4 min)
Tab.6 Toxicity of FB resin(4 min)

毒烟	指标/10 ⁻⁴ %	实测值/10 ⁻⁴ %
NOX	20	11
CO	1 000	233
HCl	150	128
HCN	20	3
HF	50	0

从表中看出 FB 树脂在高温下的分解产物的浓度明显低于相应指标,是低毒的。

5.3 氧指数

据文献[12]报道,氧指数 OI 在 40 以上的聚合物屈指可数,现摘录如表 7 所示。

表 7 聚合物的氧指数 OI
Tab.7 Oxygen index of polymers

材料	OI	材料	OI
氯丁橡胶	40	聚偏氯乙烯	60
聚氯乙烯	40	碳	60
聚苯并咪唑	41.5	聚四氟乙烯	95
聚偏氯乙烯	44	FB 树脂	48.5

只有三种材料的 OI 高于 FB,考虑到毒性,这三种材料就难以和 FB 媲美了,而碳不属于聚合物。

到目前为止,仍未见有其它 OI 高于 FB 树脂的报道。

6 耐高温环氧树脂粘合剂

环氧树脂由于本身结构的特点,不耐高温。一般胺类和酸酐类固化的通用环氧树脂,无论如何不能耐 400 / 1 h 的高温,这时不仅碳化,而且灰化。由于通用环氧树脂产量大,应用面广,提高其耐热性具有实际意义。

FB 树脂, F、B、H、HE 系列环氧固化剂均可使通用环氧耐 500 / 1 h 的高温,同时具有洁净安全的阻燃性能,耐烧蚀性能和工艺性能,不使用有毒溶剂,无刺激性气味,符合当代环保要求,国内外尚未见类似的报道。

F、B、H、HE 固化 E—51 环氧的 TG 曲线如图 3 ~ 图 5。这些新型固化剂固化 E—51 环氧(1 : 1)时,对 45 # 钢的粘接拉剪强度列于表 8。

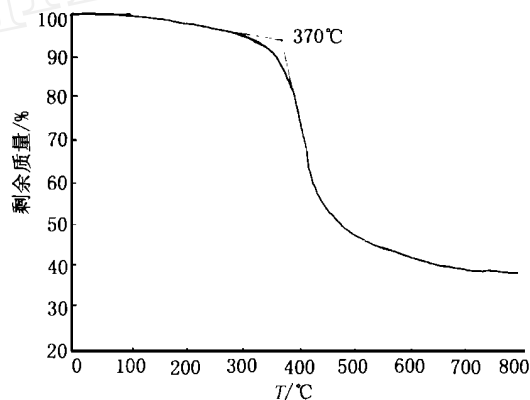


图 3 FB E—51 = 1 : 1 的 TG 曲线
(N₂, 120 mL/min, 10 / min)

Fig. 3 TG curve of F cured E-51(1 : 1)

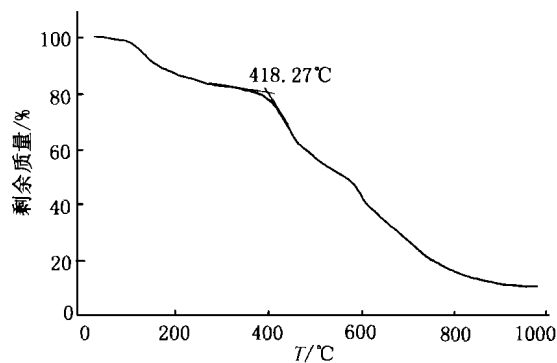


图 4 B 固化 E—51(1 : 1) 的 TG 曲线
(N₂, 120 mL/min, 10 / min)

Fig. 4 TG curve of B cured E-51

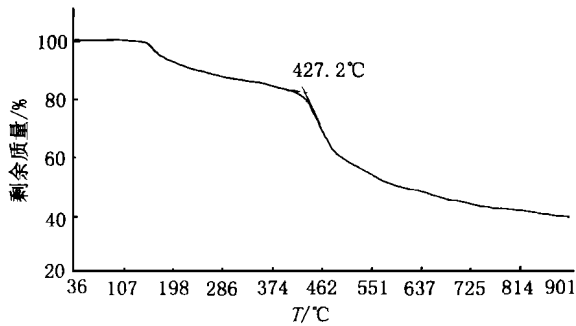


图5 HE固化E—51(1:1)的TG曲线
(N₂, 120 mL/min, 10 °C/min)

Fig.5 TG curve of HE cured E-51

表8 F、B、H、HE固化环氧的拉剪强度

Tab.8 Shear strength of F/ B/ H and HE cured epoxy resins

固化剂	拉剪强度/MPa				固化工艺
	25	300	400 /1h	500 /1h	
B	15.6	6	1	1	室温固化7 d
H	5.0	1	3.7	1.9	80 /7 h
HE	17.3	-	1.3	1.7	120 /2 h
F	18.0	8.5	9.7	3.1	180 /3 h

国营长岭机器厂用FB固化E—51环氧250 / 1 h粘钢的剪切强度达15 MPa,粘铝达9.7 MPa, 350 /0.5 h粘铝达6.7 MPa。哈尔滨大电机研究所姚传贤高工研制的3541单组份转子硅钢片胶,用于4 MV拖动电机转子铁芯的粘接,此铁芯要加热280 /8 h,然后趁热套到主轴上,冷却收缩后与主轴牢固地成为一体。西北工业大学宁荣昌教授用FB研究的复合材料,玻璃钢的弯曲强度达560 MPa,层间剪切达60.3 MPa,超过了一般的环氧树脂玻璃钢,并有优异的阻燃性能。F系列固化剂用于重型设备碳纤维离合器的生产上,经试验使用16万次以上仍然完好,达到和超过了发达国家的水平,现已批量出口西方,其固化E—51环氧(1:1)的电性能如下: $\epsilon_s = 2 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$; $P_v = 2 \times 10^{15} \text{ cm} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}$; 击穿电压99.4 kV/mm; $\text{tg} \delta = 2.2 \times 10^{-3} \sim 8.8 \times 10^{-3}$; < 2 (10 kHz ~ 1 MHz)。

这些新型固化剂和环氧的配比可以在很大范围内变动,而一系列的性能也随之相应变化,因此可以制成梯度功能粘合剂,为制取刚柔相济、水火兼容的复合材料提供了新的途径。

7 结语

FB树脂、F、B、H、HE系列环氧树脂新型固化剂可同时提高材料多种主要性能,如耐热性、耐烧蚀性能、阻燃性能、成碳率等,另外还具有防辐射和抗核加固的特殊性能,这是其它原材料所没有的,这对于航天产品中使用的复合材料,如烧蚀材料、C/C材料等具有积极的现实意义。为减轻消耗质量,提高可靠性提供了物质基础。

参考文献

- 1 屠宛蓉等. 双酚A型硼酚醛树脂的合成及性能. 塑料工业, 1986; (1): 6
- 2 肖翠蓉. FB树脂基复合材料的性能研究. 固体火箭技术, 1989; (2): 89
- 3 张光复等. 钼酚醛复合材料的热烧蚀性能分析. 工程塑料应用, 1985; (4): 1
- 4 刘振海等. 酰亚胺类高聚物热稳定性与化学结构的关系. 高分子通讯, 1981; (3): 186
- 5 宣英男等. 新型含环氧端基聚芳醚酮E—PPEK的合成及表征. 见: 98中国粘接学术研讨及产品展示会论文集. 1998: 138
- 6 张多太. 新型高阻燃性树脂——FB酚醛树脂的阻燃性能. 宇航材料工艺, 1992; (5): 19
- 7 张多太. 耐高温阻燃新型F系列环氧树脂固化剂在胶粘剂中的应用研究. 热固性树脂, 1997; (4): 52
- 8 张多太. 耐高温阻燃新型F系列环氧树脂固化剂的性能. 宇航材料工艺, 1998; (5): 29
- 9 张多太. 环氧隔热烧蚀涂料及酚醛树脂烧蚀现象. 涂料工业, 1999; (12): 19
- 10 罗永康. 烧蚀复合材料用酚醛树脂研究. 宇航材料工艺, 1988; (5): 36
- 11 徐应麟等著. 高聚物材料的实用阻燃技术. 化学工业出版社, 1987: 33
- 12 徐元译等译. 范克雷维伦著. 聚合物的性能. 科学出版社, 1981: 391