http://pmse.scu.edu.cn

# 含氟杂萘联苯聚芳醚液氧相容性涂层的制备及性能

祁春威[1]，李 川[2]，王锦艳[1]，张广胜[1]，王艺博[1]，赵 铮[1]
王程浩[1]，宗立率[1]，蹇锡高[1,3]

（1.大连理工大学 化工学院 高分子材料系，辽宁 大连 116024；2.上海复合材料科技有限公司，上海 201112；
3.辽宁省高性能树脂材料专业技术创新中心，辽宁 大连 116012）

**摘要**：针对复合材料液氧贮箱在使用过程中出现的液氧不相容现象，利用含杂萘联苯结构的4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮（DHPZ）和多氟单体全氟联苯（DFBP）合成聚合物含氟杂萘联苯聚芳醚（PPEfB）。以PPEfB为基体，研究了液氧贮箱用涂料的制备方式，优化并确定了手工喷涂的最佳工艺条件为，涂料的质量分数15%、喷涂压力0.02 MPa、喷涂次数8次。制备的涂层冲击反应敏感性IRS为0%，冲击强度50 cm，附着力ISO等级为0级，铅笔硬度等级为2H级，柔韧性为轴径1 mm，涂层具有优异的液氧相容性及韧性，为解决复合材料液氧贮箱的液氧不相容问题提供了新思路。

**关键词**：聚芳醚；液氧相容性；涂层
**中图分类号**：TQ326.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555（2023）11-0104-07

运载火箭用复合材料液氧贮箱在工作的过程中，在低温（－183 ℃）、气动等外界条件的影响下，复合材料与燃料液氧（$LO_2$）会出现液氧不相容现象[1,2]，这一问题至今难以解决。目前解决的主要方案有：（1）对热固性环氧树脂进行化学改性，王宏宇通过化学接枝改性的方式将磷/氮系化合物引入环氧树脂中，使环氧树脂与液氧相容，但当接枝化合物质量分数超过6%时，树脂的力学性能会呈下降趋势[3]；傅伟利用9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）改性环氧树脂，使其极限氧指数（LOI）提高了22.3%，但当磷含量超过1%后，树脂的力学性能同样出现下降现象[4]。（2）选用其他类型的树脂如热塑性树脂来替代热固性环氧树脂进行复合材料液氧贮箱的制备[5~7]，但在热塑性复合材料的成型工艺中，新兴的自动铺放成型[8~10]、湿法缠绕成型[11~13]工艺不够成熟，不能满足制备复合材料贮箱的需要，目前实现较为困难。本文结合前人的研究，从另一个角度来解决这一难题，即采用涂层的形式来改善热固性复合材料贮箱的液氧相容性，利用一种含氟杂萘联苯结构的聚芳醚制备液氧相容性涂层。涂层的作用主要在于隔绝贮箱基体与燃料液氧的直接接触，使贮箱基体复合材料可以充分提高本征力学性能，减少化学改性等方式对复合材料力学性能的影响[14,15]，进一步提高复合材料液氧贮箱的整体性能。且进一步对涂层制备工艺及性能测试结果进行了总结。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮（DHPZ）：分析纯，大连保利新材料有限公司；多氟单体全氟联苯（DFBP）：分析纯，麦克林；无水碳酸钾：分析纯，天津市博迪化工有限公司；甲苯：分析纯，天津化学试剂三厂；氯仿、无水乙醇：分析纯，天津化学试剂二厂；N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）、丙酮：分析纯，天津市富宇精

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0265
收稿日期：2023-03-10
通讯联系人：宗立率，主要从事耐高温树脂及其功能复合材料研究，E-mail: zongls@dlut.edu.cn；
王锦艳，主要从事耐高温高性能高分子材料研究，E-mail: wangjinyan@dlut.edu.cn

细化工有限公司；环己酮：分析纯，天津市大茂化学试剂厂。

### 1.2　制备过程

在装有机械搅拌、分水器、冷凝管和氮气导头的100 mL三口烧瓶中加入0.02 mol DHPZ，0.028 mol $K_2CO_3$和20 mL甲苯，通氮气后开始加热，反应需要在130 ℃利用甲苯进行带水，因此选用沸点为164 ℃的DMAc作溶剂。考虑到DFBP的反应活性较高，带水结束后降温至110 ℃进行下一步反应，添加0.021 mol DFBP和12 mL DMAc。反应期间，黏度增大时适当补加溶剂，直至黏度不再上升。最终将DMAC稀释后的聚合物沉降到含少量盐酸的热水中，得到目标聚合物PPEfB。

### 1.3　测试与表征

**1.3.1**　液氧冲击敏感性测试：将定制的直径17.5 mm、厚度2 mm的铝片经丙酮、乙醇超声冲洗后烘干备用。将多氟聚芳醚树脂溶解在环己酮中，经磁力搅拌充分溶解后过滤除去杂质，抽真空进行脱泡制得所需的聚合物涂料。利用喷枪将涂料喷涂在铝片表面，喷涂后的样片先经60 ℃热台4 h至表面干燥，然后放入真空烘箱150 ℃中4 h烘干。为确保实验结果的准确性，对铝片进行双面喷涂，重复以上操作完成测试样片的制备。

**1.3.2**　扫描电镜分析：通过场发射扫描电镜（NOVA NanoSEM 450，美国FEI公司）观察涂层冲击前后的形貌变化。测试前，利用导电胶将待测样品固定在样品台上，氮气吹扫后对样品进行喷金处理，以此来增加样品的导电性。测试电压为5 kV，测试频率为3 Hz。

**1.3.3**　傅里叶变换红外光谱分析：通过傅里叶变换红外光谱仪（Nicolet 6700，美国Thermo Fisher公司），利用溴化钾压片的方式进行透射分析，扫描次数为16次，波数范围为400～4000 $cm^{-1}$。制备样品时，将目标聚合物与溴化钾置于红外灯下烘干，按照质量比1:30取样，利用玛瑙坩埚进行研磨使聚合物与溴化钾充分混合，研磨后的粉末置于模具中利用压片机制成样品，对制得的样品进行分析。

**1.3.4**　相对分子质量测定：通过凝胶渗透色谱仪（Agilent 1260 infinity IIHT GPC System）对聚合物的相对分子质量进行测试。测试时的流动相为色谱纯N-甲基吡咯烷酮（NMP），测试温度为80 ℃。制备样品时，以色谱纯NMP为溶剂，配置浓度为1 mg/mL的聚合物溶液，经滤膜过滤后取1 mL置于样品瓶进行测试。

**1.3.5**　热失重分析：利用热失重分析仪（SDTA851，瑞士Mettler公司）对聚合物的热稳定性进行测试分析。在氮气氛围下，气体流速为50 mL/min，升温速率为20 K/min，测试温度范围为30～800 ℃。

**1.3.6**　差示扫描量热仪分析：利用差示扫描量热仪（DSC1，瑞士Mettler公司）测试聚合物的玻璃化转变温度。在氮气氛围下，气体流速为50 mL/min，升温速率为20 K/min，测试温度范围为30～350 ℃。测试时，由30 ℃升温至350 ℃，保温3 min，降温至30 ℃，再次由30 ℃升温至350 ℃。

**1.3.7**　力学性能测试

（1）拉伸强度测试：采用非标的方式[16, 17]，利用万能试验机（5942，美国Inston公司）对涂层的拉伸性能进行测试。样品尺寸为20 mm×6 mm×0.5 mm，每组样品测试5次，取出最高值与最低值，剩余3组取平均值。

（2）涂层附着力测试：根据国标GB/T 9286-2021，利用划格刀在涂层中切6道平行切口，并在垂直于第1次切割处切另外6道平行切口。清除所有疏松的涂膜碎片。目视检查切割区域，并将其与6级分级标准进行比较。

（3）涂层硬度测试：根据国标GB/T 6379-2006，涂层固化后，通过在涂层上推动硬度逐渐增加的铅笔来测定漆膜的铅笔硬度。直到涂层表面出现标准所定义的各种缺陷。

（4）涂层柔韧性测试：根据国标GB/T 1731-2020，涂层固化后，用双手将试板紧压于漆膜柔韧性测定仪规定直径的轴棒上，利用2根大拇指在2～3 s内，以平稳速度绕轴棒弯曲试板，弯曲后2根大拇指应对称于轴棒中心线。观察漆膜是否有网纹、裂纹及剥落现象。

（5）涂层冲击强度测试：根据国标GB/T 1732-2020，将冲击试验器放在稳固的平台上，导管应垂直于水平面。通过重锤控制器调节冲击试验器的重锤到某一高度，将试板漆膜朝上（正冲）或漆膜朝下（反冲）平放在底座上，试板受冲击点边缘与试板边缘的距离不得少于10 mm，相邻冲击点边缘的距离不得少于10 mm。按压重锤控制器控制钮，重锤自由地降落于冲头上。取出试板，观察试板上漆膜有无裂纹、皱纹及剥落现象。

**1.3.8**　涂料黏度测试

（1）数字旋转黏度计：利用数字旋转黏度计（SNB-1，上海尼润智能科技有限公司），将配置好的涂料2 mL倒入内筒，放入转子使其竖直悬空，启动电机，10～15 s后数值稳定后读数。

（2）旋转流变仪：将配置好的涂料均匀的倾倒在旋转流变仪（MARS40，德国 Karlsuruhe 公司）的测试盘上，设置温度区间为30～100 ℃，升温速率为2 ℃/min。

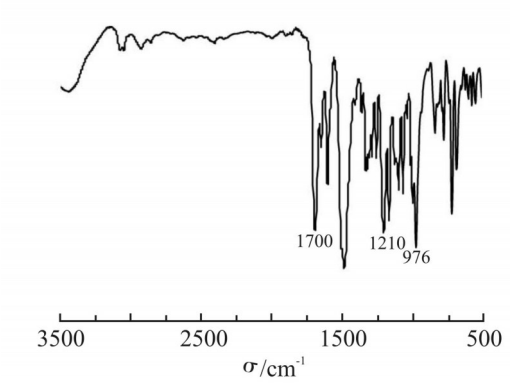



**Fig. 1 FT-IR spectrum of PPEfB**

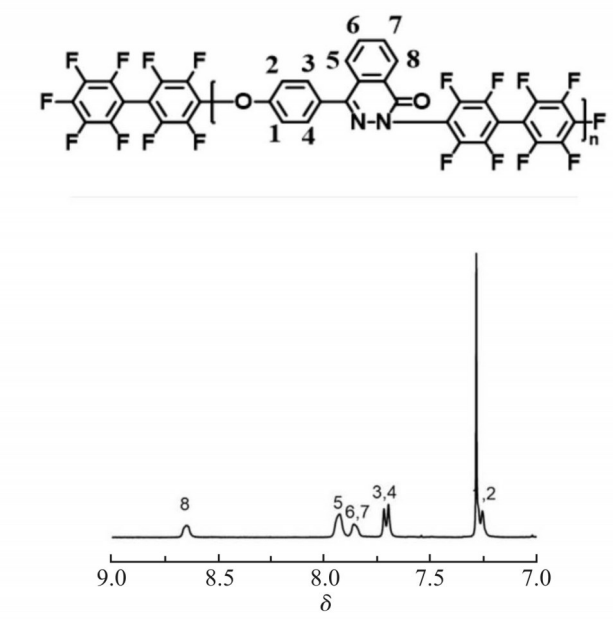



**Fig. 2 $^{1}$H-NMR spectrum of PPEfB**

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物表征

对制得的聚合物进行了红外及核磁表征。通过对Fig.1的红外谱图进行分析，在1700 $cm^{-1}$处出现羰基（—C=O）的伸缩振动峰，在1210 $cm^{-1}$处出现醚键（—O—）的伸缩振动峰，976 $cm^{-1}$处为卤素（C—F）官能团的特征吸收峰，谱图结果与设计结构相一致。通过Fig.2，对$^{1}$H-NMR谱的质子化学位移（$CDCl_3$，$\delta$）的具体归属如下：8.64(s,1H,H8)，7.93(s,1H,H5),7.86(s,2H,H6,H7),7.70(d,2H,H3,H4)，7.26(d,2H,H1,H2)，根据积分面积计算所得氢原子个数与预期相符。对出峰位置进行分析，$\delta$8.64为典型的迫位氢特征峰，1，2，3和4为主链上苯环的氢原子，5，6和7为侧链苯环上除迫位氢外的氢原子，谱图结果与设计结构相一致。

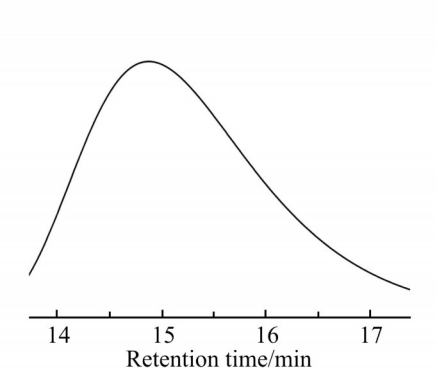



**Fig. 3 Molecular weight distribution curve of PPEfB**

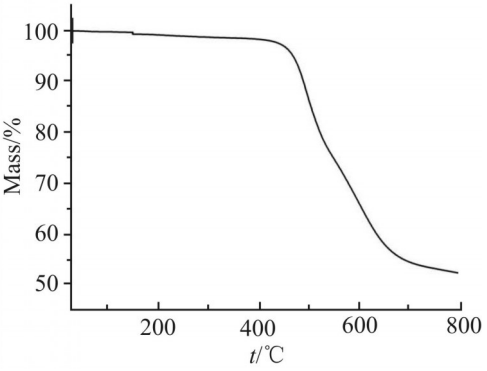



**Fig.4 TGA curve of PPEfB**

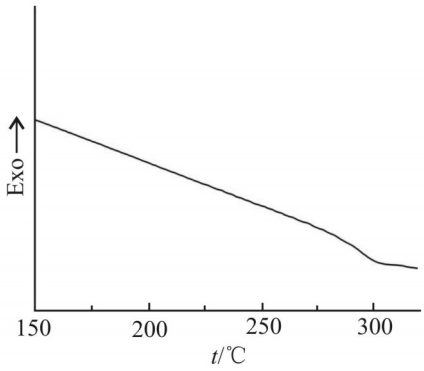



**Fig.5 DSC curve of PPEfB**

结合红外与核磁谱图的表征与分析结果，可以证明合成的聚合物即为目标聚合物。

利用凝胶渗透色谱仪对聚合物的相对分子质量及分子量分布进行了测定。如Fig.3所示，分子量分布曲线呈单峰分布，对其进行积分后可得聚合物的数均分子量（$M_n$）为$1.8\times10^4$，分子量分布指数（PDI）为2.09，符合涂料制备的需要。

为了表征聚合物的热力学性能，对PPEfB进行了热失重分析和差示扫描量热分析。通过Fig.4和Fig.5的TGA和DSC曲线可以看出，聚合物PPEfB的5%热

失重温度为472 ℃,玻璃化转变温度($T_g$)为295 ℃,热力学性能优异。根据聚合物热稳定性越好,对聚合物液氧相容越有利的关系来看[18],优异的热力学性能是PPEfB液氧相容的重要条件。

### 2.2　涂层的制备

涂层的成型方式采用手工喷涂的方式,因此需要考虑涂料浓度、喷涂压力、喷涂次数对于涂层性能的影响。

**2.2.1**　涂料浓度:配置质量分数分别为10%,15%,20%和25%的涂料,分别用数字旋转黏度计以及旋转流变仪测试其黏度以及黏度随温度的变化情况。

**Tab. 1　Viscosity of coatings with different concentrations**

| Coating mass fraction/% | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---|---|---|---|---|
| Viscosity/(mPa·s) | 39.6 | 51.6 | 129.9 | 257.8 |

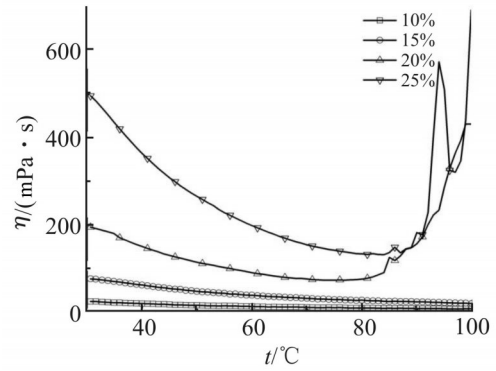



**Fig. 6　Rheological curves of coatings with different concentrations**

通过Tab.1及Fig.6的结果可以看出,通过数字旋转黏度计测出来的涂料黏度与旋转流变仪测试的初始黏度存在差异,浓度越高,差异越大。原因是数字旋转黏度计在实际测量过程中存在误差范围,黏度越大,仪器波动越剧烈,所得到的结果存在较大的误差。

结合2次测试的结果来看,随着涂料浓度的提高,黏度明显升高,并且涂料质量分数在20%及以上时,涂料黏度随温度变化十分明显,这对于涂层的成型是十分不利的,因此,涂料质量分数在10%～20%是较为适宜的。配置浓度分别为10%,15%和20%的膜液,用1 mm的刮刀在玻璃板上进行薄膜的制备,对获得的薄膜进行拉伸测试,进一步探究适宜的涂料浓度,结果如Fig.7所示。

从拉伸测试的结果来看,随着膜液浓度的提高,薄膜的拉伸性能与断裂伸长率都有所提高,但是浓度越高提升越不明显。分析是因为浓度越高,溶剂含量越少,在溶剂烘干的过程中,溶剂挥发所导致的分子间空隙更少,分子间距离更近,分子排列更为紧密;另一方面,涂料浓度对于喷涂也有较大的影响,当涂料质量分数在15%以上时,喷出的涂料分散性较差,无法均匀附着在试样表面。

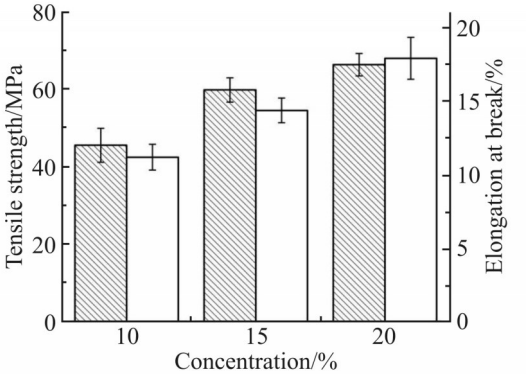



**Fig. 7　Tensile test results of PPfEB films with different concentrations**

综合涂料黏度测试及薄膜拉伸测试结果来看,质量分数15%可作为涂料喷涂的适宜浓度,并且后续性能测试也验证这一方案的正确性。

**2.2.2**　喷涂压力:喷涂压力是指在采用手工喷涂时,与喷枪连接的氮气瓶的气压大小。这一因素主要影响的是涂料喷出后的分散性和均匀性,对于涂层的平整性和均一性有较大影响。分别用0.01 MPa,0.02 MPa和0.03 MPa在马口铁板上进行喷涂,烘干后根据GB/T 9286-2021和GB/T 1732-2020测试其附着力与冲击性能。

通过Fig.8涂层附着力的测试结果可以看出,当喷涂压力为0.02 MPa时,涂层附着力最好,达到了0级,同时涂层的冲击性能可以达到50 cm,综合测评结果最好,是适宜的喷涂压力,因此确定涂层制备的喷涂压力为0.02 MPa。

**2.2.3**　喷涂次数:通过分别在马口铁板上喷涂不同的次数来获得不同厚度的涂层,探究喷涂次数对涂层厚度的影响,结果见Tab.2。

**Tab. 2　Coating thickness of different spraying times**

| Spraying times | 4 | 8 | 12 |
|---|---|---|---|
| Coating thickness/μm | 27 | 42 | 76 |

可以看出,喷涂次数的增加能够有效提高涂层的厚度。对于涂层厚度的非规律性增加,分析是初始喷涂的涂料容易附着在马口铁板上,随着喷涂次数的增加,涂料始于之前涂覆在马口铁板上的涂料相结合,但由于马口铁板上的涂层较薄,容易被喷枪喷涂使得气流向两侧吹散,因此,涂层厚度的增加小于初始喷涂;随着喷涂次数的进一步增加,涂层厚度增加,不易被喷枪的气流吹散,涂层厚度增加再次变得更加明

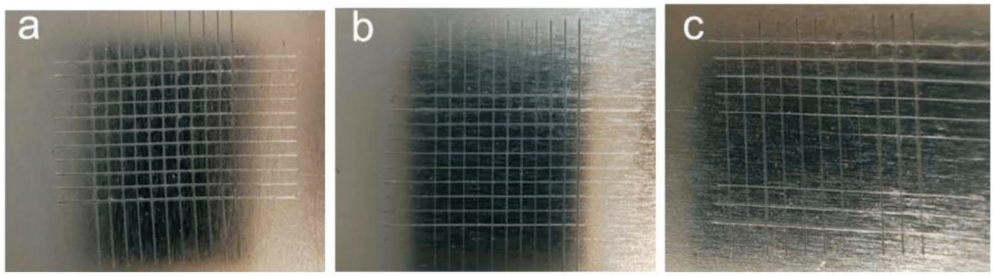



**Fig. 8 Adhesion of coatings with different spraying pressures**
(a): 0.01 MPa; (b): 0.02 MPa; (c): 0.03 MPa

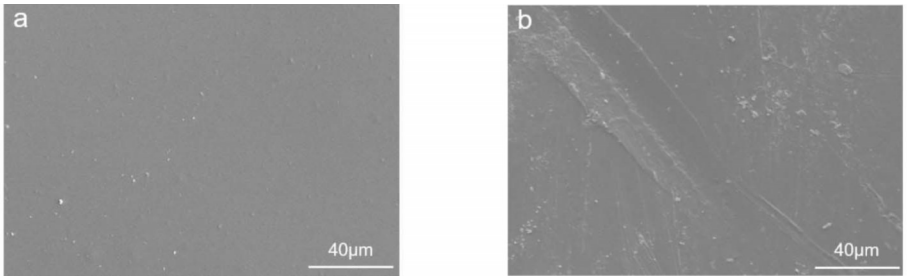



**Fig. 9 SEM of coating before and after impact**
(a): before; (b): after

**Tab. 3 Coating thickness of different spraying times**

| Appearance | Explosion | Flashlight | Scorch | Obvious fading | No obvious appearance |
|---|---|---|---|---|---|
| Frequency（times） | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 |

显。从结果来看，是可以通过改变喷涂次数的方式来控制涂层的厚度，而为了满足测试需要，获得厚度适宜的涂层，通常控制喷涂次数在8次左右。

综上，总结手工喷涂的喷涂工艺：在0.02 MPa下，喷涂8次左右质量分数为15%的涂料来制备涂层。具体操作如下：将基板（马口铁板）经丙酮、乙醇超声后吹干；聚合物通过磁力搅拌溶解在溶剂中，过滤除去不溶物，然后用喷枪通过手工喷涂的方式将涂料喷涂在基板上，经烘箱烘干后完成涂层的制备。

### 2.3 涂层性能分析

**2.3.1** 力学性能：按照国标GB/ 9286-2021利用划格法对所制涂层进行附着力测试，结果显示，涂层的ISO等级为0级。按照国标GB/T 6379-2006利用铅笔硬度法测试了涂层硬度，结果显示，涂层的硬度等级为2H级。按照国标GB/T 1731-2020测试了涂层的耐弯曲性，结果显示，涂层可承受的最大轴径为1 mm。按照国标GB/T 1732-2020测试了涂层的耐冲击性，结果显示，涂层的耐冲击强度大于50 cm。

涂层力学性能的测试结果表明，涂层具有优异的力学性能。良好的附着力能够保证涂层在工作过程中不会发生脱落现象；优异的柔韧性和耐冲击强度能够保证涂层在工作过程中不会轻易地出现碎裂现象，对基材能起到良好的保护作用。

**2.3.2** 液氧冲击：委托芜湖氦格复合材料科技有限公司按《液氧和加压氧环境中材料对机械冲击敏感性的实验方法》（QJ3177-2003）标准之规定分批次（每批20只）进行液氧环境中样片的机械冲击试验，观察、记录试验结果，并提供试验报告。根据试验报告总结测试结果如Tab.3所示。

根据液氧冲击测试的结果计算PPEfB的冲击反应敏感性IRS为0%，证明涂层的液氧相容性优异，能够在应用过程中不与液氧发生不相容现象，有效降低贮箱使用过程中液氧不相容现象发生的概率，为提高贮箱的整体性能提供帮助。

对冲击前后涂层的表观形貌进行进一步的分析，从Fig.9的SEM结果可以看出，冲击后涂层的表观形貌相较于冲击前，出现了击柱冲击造成的应变纹路。这是涂层遭受外力冲击后产生的正常形貌变化，但并

**Tab. 4 XPS results of coating surface before and after treatment**

| Sample | Relative concentration of element/% | | | | O/C |
|---|---|---|---|---|---|
| | C | N | O | F | |
| Before impact | 70.13 | 2.57 | 16.31 | 10.99 | 0.233 |
| After impact | 81.72 | 1.04 | 13.94 | 3.3 | 0.171 |
| Before soaking | 67.82 | 4.09 | 12.16 | 15.93 | 0.179 |
| After soaking | 70.58 | 3.44 | 16.18 | 9.91 | 0.229 |

未出现灼烧产生的空洞以及明显的颜色变化,进一步证明在进行液氧冲击测试的过程中,涂层并未出现液氧不相容现象,与液氧冲击测试结果相一致。

为了分析涂层在液氧冲击实验过程中发生的化学变化,通过X射线光电子能谱对冲击前后涂层表面的化学元素含量的变化情况进行分析,同时,与只将涂层放置在液氧中浸泡的对照组化学元素含量变化进行对比。Tab.4为试样处理前后涂层表面元素含量的变化。

通过XPS的结果可以看出,单纯的液氧浸泡后,氧含量以及O/C元素含量均有一定程度的提高;而冲击后的氧含量以及O/C元素含量均有一定程度的下降。这说明,浸泡过程发生的是吸氧增重的过程,而冲击过程则是度过了氧化反应中的吸氧增重阶段,进入了氧化失重阶段。结合液氧冲击测试的结果以及SEM分析结果可以看出,冲击过程中,涂层发生了类似燃烧的化学反应过程,但是并未发生燃烧、爆炸等剧烈的化学变化,进一步证明了涂层具有良好的液氧相容性,能够有效降低液氧不相容现象发生的概率。

## 3 结论

通过逐步聚合合成了含氟杂萘联苯聚芳醚树脂,树脂的5%热失重温度为472 ℃、玻璃化转变温度为295 ℃,热力学性能优异。创新性地提出了通过涂层的方式来改善液氧贮箱的液氧相容性,降低化学改性等方式对复合材料基体性能的影响,为解决液氧贮箱的液氧不相容问题提供了新的解决思路。探究总结了涂层手工喷涂的工艺条件及流程;采用手工喷涂的方式制备了液氧相容性涂层,经测试制备的涂层冲击反应敏感性IRS为0%,冲击强度50 cm,附着力ISO等级为0级,铅笔硬度等级为2H级,柔韧性为轴径1 mm,涂层的液氧相容性及力学性能优异,作为液氧贮箱内衬涂层能够有效提高贮箱的整体性能。同时,其优异的耐热性及力学性能还可以用于其他高温高压密闭容器的内衬涂层,有望进一步提高设备的性能,具有较为广泛的应用前景。

**参考文献:**


[1] 龙雪丹, 曲晶, 姜舒展. 猎鹰-9火箭故障分析 [J]. 国际太空, 2018(10): 28-32.
Long X D, Qu J, Jiang S Z. Fault analysis of Falcon 9 rocket[J] International Space, 2018(10): 28-32.

[2] Wright R J, Achary D C, McBain M C. Composite development and applications for RLV tankage[C]. Dayton, OH: AIAA/ICAS International Air and Space Symposium and Exposition, 2003.

[3] 王宏宇. 磷/氮改性环氧树脂的制备与其液氧相容性研究[D]. 大连:大连理工大学, 2021.
Wang H Y. Preparation of phosphorus/nitrogen modified epoxy resin and its compatibility with liquid oxygen[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.

[4] 傅伟. 液氧相容性环氧树脂改性及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
Fu W. Modification and performance study of liquid oxygen compatible epoxy resin [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.

[5] Grogan D M, Leen S B, Semprimoschnig C, *et al*. Damage characterisation of cryogenically cycled carbon fibre/PEEK laminates [J]. Composites Part A, 2014, 66: 237-250.

[6] Mfab C, Dmgc D, Jga C, *et al*. Permeability of carbon fibre PEEK composites for cryogenic storage tanks of future space launchers [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 101: 173-184.

[7] Li F, Hua Y, Qu C B, *et al*. Greatly enhanced cryogenic mechanical properties of short carbon fiber/polyethersulfone composites by graphene oxide coating[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016,89: 47-55.

[8] 陈吉平, 李岩, 刘卫平, 等. 连续纤维增强热塑性树脂基复合材料自动铺放原位成型技术的航空发展现状[J]. 复合材料学报, 2019, 36(4): 784-794.
Chen J P, Li Y, Liu W P, *et al*. The aviation development status of automatic placement and in- situ molding technology for continuous fiber reinforced thermoplastic resin matrix composites [J]. Journal of Composite Materials, 2019, 36 (4): 784-794.

[9] Cao Z, Dong M, Liu K, *et al*. Temperature field in the heat transfer process of PEEK thermoplastic composite fiber placement [J]. Materials, 2020, 13: 4417.

[10] Schug R. Evaluating the potential of forming spot-welded layups out of fibre reinforced thermoplastic tape without previous consolidation[J]. International Journal of Material Forming, 2019, 12: 279-293.

[11] 肖亚超, 郑志才, 陈艳, 等. 湿法缠绕成型工艺研究进展 [J]. 化工新型材料, 2019, 47(S1): 24-28.
Xiao Y C, Zheng Z C, Chen Y, *et al*. Research progress of wet winding process[J] New Chemical Materials, 2019, 47 (S1): 24-28

[12] 杨文刚, 李文斌, 林松, 等. 碳纤维缠绕复合材料储氢气瓶的研制与应用进展[J]. 复合材料科学与工程, 2015(12): 99-104.
Yang W G, Li W B, Lin S, *et al*. Development and application progress of carbon filament wound composite hydrogen storage cylinder[J]. Composites Science and Engineering, 2015(12): 99-104.

[13] Ahlborn K. Cryogenic mechanical response of carbon fibre reinforced plastics with thermoplastic matrices to quasi- static loads [J]. Cryogenics, 1991, 31: 252-256.

[14] Rawal S. Materials and structures technology insertion into spacecraft systems: successes and challenges [J]. Acta Astronautica, 2018, 146: 151-160.

[15] Shao Y, Betti A, Carvelli V, *et al*. High pressure strength of carbon fibre reinforced vinylester and epoxy vessels [J]. Composite Structures, 2016, 140: 147-156.

[16] Zhang G, Wang C, Jiang L, *et al*. Low dielectric constant photocurable fluorinated poly (phthalazinone ether) ink with excellent mechanical properties and heat resistance [J]. Polymers, 2023, 15: 1531.

[17] 朱琳艳. 芴基低介电聚芳醚的制备及构效关系研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
Zhu L Y. Preparation and structure-activity relationship study of fluorene based low dielectric polyarylethers [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022.

[18] 李公义. 聚合物与液氧相容性机理研究 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2004.
Li G Y. Study on the compatibility mechanism between polymer and liquid oxygen[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2004.

# Preparation and Properties of Liquid Oxygen Compatibility Coating Containing Fluorine Naphthalene Biphenyl Polyarylether

Chunwei Qi[1], Chuan Li[2], Jinyan Wang[1], Guangsheng Zhang[1], Yibo Wang[1]
Zheng Zhao[1], Chenghao Wang[1], Lishuai Zong[1], Xigao Jian[1,3]
(*1. Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Shanghai Composite Materials Technology Co., Ltd, Shanghai 201112,China; 3. Technology Innovation Center of High Performance Resin Materials, Liaoning Province, Dalian 116012, China*)

**ABSTRACT:** Focused on the phenomenon of liquid oxygen incompatibility in the use of composite liquid oxygen storage tank, the polymer polyfluoronaphthalene biphenyl polyarylether (PPEfB) was synthesized using 4- (4-hydroxyphenyl) - 2,3- diazaphthalene - 1- one (DHPZ) containing heteronaphthalene biphenyl structure and perfluorobiphenyl (DFBP). Using PPEfB as matrix, the preparation method of coating for liquid oxygen tank was studied, and the optimum process conditions for manual spraying were optimized and determined as follows: coating mass fraction of 15%, spraying pressure of 0.02 MPa, and spraying times of 8 times. The impact sensitivity IRS of the prepared coating is 0%, the impact strength is 50 cm, the adhesion ISO level is 0, the pencil hardness level is 2H, the flexibility is 1 mm, and the coating has excellent liquid oxygen compatibility and toughness, which provides a new idea for solving the problem of liquid oxygen incompatibility of composite liquid oxygen tanks.

**Keywords:** polyarylether; compatibility of liquid oxygen; coating