

碳纤维复合材料壳体用环氧改性有机硅涂料的研制

王百亚 王秀云 张 炜

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 研制了一种室温固化环氧改性有机硅树脂涂料。研究结果显示,涂料热导率为 $0.266 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比热容为 $1.993 \text{ kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$;拉伸强度为 3.15 MPa ;断裂伸长率为 30% ;并具有较好的耐烧蚀性能以及良好的附着力;该涂层短时能耐 450 的高温,并且与碳纤维/环氧复合材料之间具有良好的界面相容性;涂料采用丙酮和二甲苯作为混合溶剂,可用于碳纤维/环氧复合材料壳体表面的外热防护。

关键词 环氧改性有机硅树脂,耐热,涂层材料,碳纤维复合材料

Study on Epoxy Modified Silicone Resin Coatings for Carbon Fiber Composite Case

Wang Baiya Wang Xiuyun Zhang Wei

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract The external coating which is based on the epoxy resin modified silicone resin and can be cured at room temperature is developed. The results show that the thermal conductivity and specific heat capacity of the coating is $0.266 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ and $1.993 \text{ kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$ respectively. Tensile strength of the coating is 3.15 MPa and tensile elongation is 30% . At the same time, the coating has excellent ablative properties and good adhesive properties with carbon fiber/epoxy resin composite. The coating can stand high temperature up to 450 for a short period, and the coating owns well consistent property to carbon fiber/epoxy resin composite as well, the solvent of the coating is a mixture of acetone and xylene. This coating can be used as external heat-insulating coating for carbon fiber/epoxy composite case.

Key words Epoxy modified silicone resin, Heat-Resistant, Coatings, Carbon fiber composite

1 前言

随着超声速飞行器速度的不断提高,由于气动加热的影响,飞行器表面的温度会越来越高^[1]。导弹发动机壳体表面温度的升高,会引起强度、刚度等力学性能的下降,进而影响复合材料壳体使用的可靠性^[2]。为保证舱内仪器设备正常工作,提高飞行的可靠性,所以有必要研制发动机壳体外防热材料。如美国在 MK-4、MK-5 等弹头圆锥部位使用环氧-聚酰胺为基料的 AVcoat 涂料保护;朱诺-5 月球飞行器铝鼻锥结构涂有 2 mm 厚的 CT-803 有机硅涂料以增加隔热效果^[3]。我国航天材料及工艺研究所研制的代号为 GT-1 的室温固化硅橡胶防热涂层已成功地得到运用^[4]。本文拟从几种原材料的筛选

入手,研制一种可耐 450 温度的室温固化防热材料体系,用于碳纤维/环氧复合材料壳体表面的外热防护。

2 实验

2.1 原材料

硼酚醛树脂 (FB 树脂),端羟基硅橡胶 SDL-1-41,有机硅树脂 DC-805,环氧树脂 E-51,W 牌环氧改性有机硅树脂,聚酰胺树脂 651#,丙酮,二甲苯,颗粒状及片状耐热隔热填料,催化剂。

2.2 试样制备

2.2.1 自行合成环氧改性有机硅树脂

按一定比例称取 E-51 树脂及 DC-805 树脂,加入催化剂搅拌均匀后,倒入装有温度计、搅拌棒及

收稿日期:2005-11-15;修回日期:2006-04-18

作者简介:王百亚,1965年出生,高级工程师,主要从事复合材料研究工作

回流冷凝器的三口烧瓶中,调节搅拌速率,控制加热反应温度,结束反应降至室温后所得到的淡黄色产物即为环氧改性有机硅树脂。

2.2.2 涂料配制

各种固体填料使用前要在干燥箱中烘干,以除去水分,然后过 200 目筛;配制涂料时每加入一种组分均要充分搅拌,最后加入固化剂,充分搅拌均匀熟化后,再根据需要加入溶剂调节黏度搅拌均匀。

2.2.3 涂层制备

使用涂-4 杯黏度计调节涂料黏度为 35~45 s,选用空气喷涂方式,应用 PQ-1 型吸上式小型喷枪,调节空压机的出气压力为 0.3~0.6 MPa,保持喷嘴与喷涂物之间的距离在 200~300 mm;喷涂时注意控制每层厚度,以免产生流挂现象;喷涂二至三遍。

2.3 测试方法及标准

基体浇注体试验按照 GB528—82 执行;附着力试验按照 GB5210—85 执行;拉剪性能试验按照 GB7124—86 执行;热物理性能测试按照 GJB1201.1—91 执行;烧蚀性能按照 GJB323A—96 执行;涂料黏度测试按照 GB/T1723—1993 执行。

涂层隔热性能模拟试验:在厚度为 26 mm 石棉板上事先钻好 12 mm 的小孔,将马弗炉温度升至 450,稳定一段时间后,将厚度为 0.8 mm 左右的涂层片粘贴在石棉板上,把涂层一面正对炉口贴紧,同时用温度计通过石棉板的小孔(小孔周围用保温材料包住)测试涂层背壁温度,以检验涂层的隔热性能。

3 结果与分析

3.1 基本配方研究

涂料的配方设计中主要包括以下几种组分:基体材料、功能材料、溶剂和其他助剂。而基体树脂的化学性质和物理性能,如室温干燥固化还是加热反应固化、耐热性能、与被涂基材的粘接性等方面,对涂料的性能影响较大。

3.1.1 基体树脂筛选

由于所研制的涂料为耐高温涂料,因此在选择基体树脂时应该首先考虑使用耐高温树脂;同时,为了方便涂料应用在大型产品上,还应选用室温固化的方式。表 1 为涂料体系基体材料的选择试验结果。

表 1 涂料基体材料的选择试验结果

Tab 1 Choice test result of the coating matrix resin

涂料基体材料	涂料基本组成	工艺性能	固化物性能
硼酚醛树脂	FB 树脂 + E - 51 + 填料	涂料黏度较小, 制备工艺性较好	需用红外灯烘烤固化,固化 温度不易控制;且固化产物 极脆,起泡现象严重
环氧树脂 + 硅橡胶树脂	E - 51 + 端羟基硅橡胶 + 固化剂 + 填料	互溶性不好,且涂料 配制时不易搅拌均匀	固化物分层,在马弗炉 中加热时,气泡太多
自行制备 环氧改性 树脂	E - 51 + DC - 805 + 正硅酸乙酯 + 填料	树脂混合性能稍差, 涂料配制需长时间搅拌, 黏度较小	固化产物分层,将此固化物 放入马弗炉中高温灼烧后, 残余物呈灰白色,有一定强度
环氧改性 有机硅树脂	购置得到化学 合成树脂	W 牌环氧改性有机硅 树脂 + 651 [#] + 填料	黏度较小,涂料 配制工艺性好
			固化产物成膜均匀,柔韧性较好, 强度较高;将固化物在马弗炉中 灼烧后,残余物仍有一定强度

从表 1 可以看出,虽然硼酚醛树脂具有较高的耐热性,而且可以使用 E - 51 树脂作为固化剂,两者互补,所得产物既含有硼酚醛树脂好的耐热性,又保留了环氧树脂优良的粘接性能,但体系不能在室温固化,需要用红外灯烘烤数小时,而且固化程度不易控制;环氧树脂改性室温硫化硅橡胶,组分不易搅拌均匀,配制的涂料工艺性能不好,影响产物性能;而自己合成制备的环氧改性有机硅树脂工艺性难以控制,固化产物易发生分层现象;化学合成的 W 牌环氧改性有机硅树脂既保留了环氧树脂较高的强度、附着力、

粘接性以及良好的工艺性,同时又具有有机硅树脂好的耐热性,因此是合适的基体材料。

3.1.2 固化剂选择^[5-6]

由于环氧改性有机硅树脂中的活性基团为环氧基,因此可以采用环氧树脂的室温固化剂来固化。室温固化的固化剂主要有脂族多元胺、多元胺加成物和聚酰胺。以多元胺作为固化剂,固化产物耐热性不好,而且比较脆;以多元胺加成物代替多元胺,固化速度减小,涂层的韧性和柔软性较好,但是多元胺加成物在室温下不稳定。而低分子量聚酰胺结构中既含

有酰胺基又含有仲胺和伯胺基团,可以通过分子中的胺基和环氧基反应;并且其分子的碳链较长,能提高固化物的柔韧性,再加上它具有刺激性小、与环氧树脂的配比计量范围宽等优点,因此选用低分子量聚酰胺作为固化剂,适用期长,固化产物的收缩小,尺寸稳定性好;涂层的强度、冲击强度、粘接性、保光性和柔软性均好于其他低温固化剂。

3.1.3 溶剂选择

溶剂的性能直接影响涂料的特性、黏度与干燥时间,应该根据挥发速率、施工工艺及固化条件配制。一般采用混合溶剂,因为不同沸点的混合溶剂,在涂膜形成过程中,其挥发速率是比较均衡的,它可以形成均匀的、展布良好的涂层。另外,除挥发性、溶解力外,也应该考虑溶剂的闪点和易燃性;毒性和资源价格等因素。综合上述几个方面进行了溶剂选择,由于二甲苯为有机硅树脂的常用溶剂、丙酮为环氧树脂的常用溶剂,因此首选丙酮与二甲苯为溶剂。丙酮的比蒸发速率为 720,沸点为 56.1;二甲苯的比蒸发速度为 68,沸点为 135.0;由此可见,二甲苯的挥发性小^[7]。在试验中发现,单独使用二甲苯作为溶剂,配制的涂料喷涂到制品表面后,由于溶剂挥发较慢,涂层的表干时间及实干时间均较长,而且二甲苯发出的刺激气味及毒性较大,会损害施工者的健康,也不利于环境保护;而单独使用丙酮作为溶剂,基体树脂中的有机硅成分在丙酮中的溶解性不好,配制的涂料工艺性不好,而且由于丙酮在空气中挥发较快,喷涂后涂层在制品表面经常出现气泡。因此,经过试验,最终选择了一定比例的丙酮与二甲苯的混合溶剂作为涂料的溶剂体系。

3.2 基体材料力学性能

为了确定合适的固化剂用量,进行了不同用量的聚酰胺固化 W 牌环氧改性有机硅树脂的拉伸强度及断裂伸长率的性能试验,通过对比确定出一种较佳的比例,其数据结果见表 2。

表 2 基体材料浇注体力学性能

Tab 2 Mechanical properties of matrix resins

试样号	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%
1#	6.97	118
2#	6.02	120
3#	6.81	136
4#	7.32	116
5#	7.53	156
均值	6.93	129

由此可见,使用低分子量聚酰胺来固化环氧改性有机硅树脂,得到的浇注体力学性能优良,既具有一

定的强度,又具有极好的断裂伸长率。因此可以选用该配比作为基体材料配方进行涂料配制试验。

3.3 涂料性能

3.3.1 涂料隔热性能

由文献 [8] 可知,材料的隔热性能常以热扩散系数来表征,即 $\alpha = \lambda / (\rho \cdot C_p)$, 其中, ρ 为材料密度; λ 为热导率; C_p 为比热容。由公式可知,为使 α 降低,需要降低 λ 或者提高 C_p 和 ρ , 由于各种材料的 C_p 值相差不大^[9], 而提高 ρ 违反航天材料轻质的原则,因此,材料的隔热性能主要取决于材料的 λ 。根据试验确定的基体树脂配比,选择一定比例的隔热及耐热填料,配制涂料,制作涂层片。测得涂层的室温热物理性能数据见表 3。可以看出,涂层材料具有良好的隔热性能,说明所选择的功能填料体系是合理的。

表 3 涂层材料的热物理性能

Tab 3 Thermal properties of the coating materials at RT

试样号	$C_p / \text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$	$\lambda / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\alpha / \text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
1#	2.038	0.00104	0.252
2#	1.942	0.00113	0.263
3#	2.000	0.00116	0.283
均值	1.993	0.00111	0.266
方差	0.048	0.00006	0.016
Cv/%	2.4	5.6	5.9

3.3.2 隔热效果

固化后的涂层进行隔热性能试验,结果见图 1,可以看出,涂层在 450 的条件下,经过 10 s 后,从室温的 28 上升到 38;经过 30 s 后,背壁温度仅升至 68,说明涂层片具有良好的隔热效果。这和表 3 中热物理常数测试的结果相符。

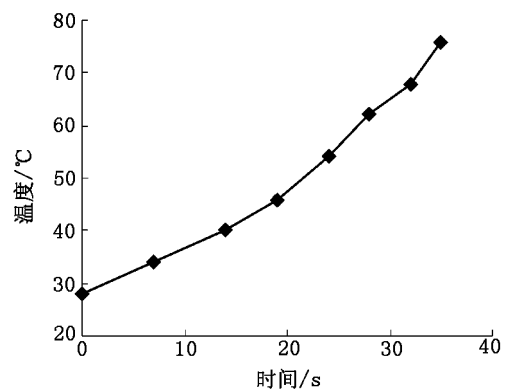


图 1 涂层隔热性能测试曲线

Fig 1 Heat-insulating curve of coating material

3.3.3 耐热性能

固化后的涂层,进行热失重曲线测试,空气流量为 30 mL/min,升温速率为 10 /s。测试温度从 30 ~ 900,见图 2。

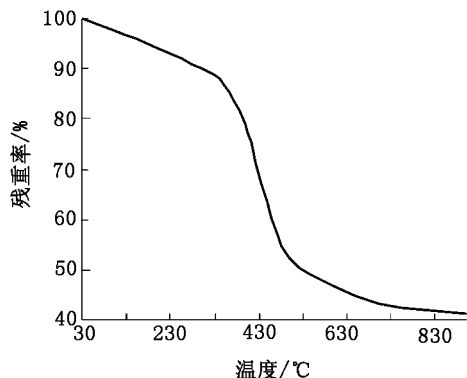


图 2 涂层热失重曲线

Fig 2 TG curve of coating material

从图 2 中可以看出,在温度升高的初始阶段,涂层材料失重速率较慢,在 300 时,热失重率仅为 9.8%;在 330 时,热失重率开始加速;其峰值出现在 410 附近,然后急剧下降,在 550 附近,热失重率已较小,在约 670 以后,基本趋于稳定。可见,涂料分解最为剧烈的阶段集中在 410~550,在 300 以下变化较小。由以上分析可见,涂层具有较高的耐热性,并且在热分解后残余物多,在 500 时,热失重率为 45.5%;至 900 时,残余物尚为 41.1%。因此,可以说明涂层材料的耐热性能较好。原因如下:(1)环氧改性有机硅树脂结构中作为主链的 Si—O 键的键能比普通有机高聚物中的 C—C 键键能大,键能越大,热稳定性越好;(2)在有机硅结构中硅原子和氧原子形成 d-p 键,增加了树脂热稳定性;(3)有机硅结构中硅原子上所连烃基受热氧化后,生成的是高度交联的更加稳定的 Si—O—Si 键,能防止其主链的断裂降解;(4)在受热氧化时,有机硅高聚物表面生成富于 Si—O—Si 键的稳定保护层,减轻了对高聚物内部的影响^[10]。

3.3.4 耐烧蚀试验

涂料试样的氧乙炔烧蚀试验数据结果见表 4,可以看出,涂料具有较低的线烧蚀率及质量烧蚀率,所研制的外防护涂层材料具有良好的耐烧蚀性能。

表 4 涂料氧乙炔烧蚀试验数据

Tab 4 Oxyacetylene ablation test of coating

试样号	烧蚀时间 /s	线烧蚀率 /mm·s ⁻¹	质量烧蚀率 /g·s ⁻¹
1#	20	0.157	0.0543
2#	20	0.152	0.0582
3#	20	0.143	0.0557
4#	20	0.154	0.0606
5#	20	0.158	0.0583
均值	20	0.153	0.0574

3.3.5 力学性能

按照试验确定的基体树脂及相应填料的比例配
宇航材料工艺 2007年 第1期

制涂料,制作浇铸体,进行性能测试,测得拉伸强度为 3.15 MPa,断裂伸长率为 30%。由此可见,涂层材料具有较高的拉伸强度及断裂伸长率。

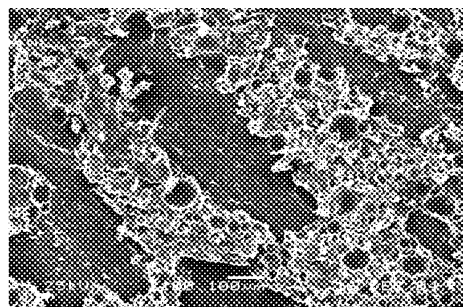
3.3.6 附着力测试

涂料的附着力拉伸强度试验,5个试样的平均值为 4.53 MPa。分析破坏残样可知,拉伸破坏发生在涂层间,试样制作较为成功,说明涂层材料具有良好的附着力。

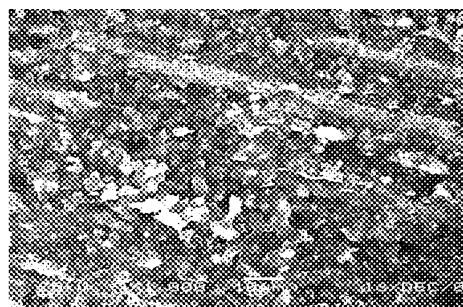
3.3.7 涂料与碳纤维复合材料之间的拉剪试验

在 20 mm ×70 mm ×2 mm 标准铝试片上,模拟碳纤维复合材料板形件缠绕制作状态,湿法缠绕两层浸渍了环氧基体的碳纤维胶带,加压固化后,按照标准制作涂料与碳纤维复合材料之间的拉剪试样,5个试样测试结果平均值为 4.29 MPa。

从破坏残样中可以看出,粘接试样的破坏断面为较理想的混合破坏形式,即涂层的内聚破坏与粘附破坏二者兼有,说明拉剪试样的制作比较成功。图 3 是涂料与碳纤维环氧复合材料底材的拉剪试样残样电镜照片,从图 3(a)中可以看出,在拉剪试验过程中,涂料一部分被拉掉,露出碳纤维底材,有的涂料从层中拉剪开来,尚可看到部分分散得比较均匀的填料颗粒。从图 3(b)中可以看出,在碳纤维复合材料表面涂料涂敷得较为均匀,拉剪开时基体呈现出韧性断裂,而且涂料体系中可以见到片状填料,说明涂料与底材之间的界面粘接较好,涂料适用于碳纤维复合材料表面。



(a) 裸露底材处 100 ×



(b) 涂料较多处 1000 ×

图 3 拉剪试样电镜照片

Fig 3 SEM photographs of shear sample

(下转第 43 页)

尽管每根纤维相对于局部可展面的“自然路径”均稍有偏离,但预浸带整体变形减小。

参考文献

- 1 Mills A. Automation of carbon fiber perform manufacture for affordable aerospace applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001; 32 (7): 955 ~ 962
- 2 Grimshaw M N, Grant C G, Luna Diaz J M. Advanced technology tape laying for affordable manufacturing of large composite structures <http://www.lambtech.com>. 2005
- 3 赵稼祥. 2000年美国材料与加工工程促进学会年会与展览简介. *宇航材料工艺*, 2001; 31 (1): 58 ~ 61
- 4 陈祥宝. 先进复合材料低成本技术. 北京:化学工业出版社, 2004: 69 ~ 99
- 5 Lewis H W, Romero J E. Composite tape placement apparatus with natural path generation means. U. S. patent document: 4696707, 1987

- 6 Nobuo Shinno, Toshikazu Shigematsu. Method for controlling tape affixing direction of automatic tape affixing apparatus. U. S. patent document: 5041179, 1991
- 7 Grimshaw M N. Automated Tape Laying <http://www.lambtech.com>. 2005
- 8 陈维桓. 微分几何初步. 北京:北京大学出版社, 1990: 56 ~ 108
- 9 Martinez Dimas, Velho Luiz, Carvalho P C. Geodesic paths on triangular meshes. In: *Proceedings of the computer graphics and image processing, XV II brazilian symposium on (SIBGRAPI'04)*, 2004: 210 ~ 217
- 10 Lanthier M, Nussbaum D, Sack J R. Parallel implementation of geometric shortest path algorithm. *Parallel Computing*, 2003; 29 (10): 1 445 ~ 1 497

(编辑 李洪泉)

(上接第 31 页)

4 结论

(1)通过对比试验,研制了一种以环氧改性有机硅树脂为主体树脂、以低分子量聚酰胺为固化剂、以颗粒状及片状填料来实现隔热耐热功能的室温固化涂料体系,溶剂为一定比例的丙酮与二甲苯的混合物。

(2)所研制的涂料热导率为 $0.266 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 比热容为 $1.993 \text{ kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$; 拉伸强度为 3.15 MPa , 断裂伸长率为 30% ; 具有较好耐热性能, 较低的线烧蚀率及质量烧蚀率, 良好的附着力。

(3)所研制的涂料与碳纤维环氧复合材料之间具有较好的界面性能,二者之间的拉剪强度为 4.29 MPa 。涂料具有较好的隔热性能,短时能耐 450 的高温,可以用于碳纤维环氧复合材料壳体表面的外热防护。

参考文献

- 1 赵英民,刘瑾. 高效隔热涂层应用研究. *宇航材料工艺*, 2001; 31 (3): 42 ~ 45

- 2 王晓洁,梁国正,张炜等. 低密度高弹性隔热复合材料研制. *功能材料*, 2004; (35)增刊: 1 741 ~ 1 744
- 3 高南主编. 特种涂料. 上海:上海科学技术出版社, 1987: 32
- 4 于翹主编. 材料工艺(下). 北京:宇航出版社, 1993: 136 ~ 139
- 5 王德中主编. 环氧树脂生产与应用. 北京:化学工业出版社, 2002: 198 ~ 230
- 6 孙曼灵主编. 环氧树脂应用原理与技术. 北京:机械工业出版社, 2003: 111 ~ 146
- 7 程能林主编. 溶剂手册. 第2版. 北京:化学工业出版社, 1994: 33
- 8 于翹主编. 材料工艺(下). 北京:宇航出版社, 1993: 87 ~ 88
- 9 惠雪梅,张炜,王晓洁. 纤维型纳米隔热材料的研制. *宇航材料工艺*, 2005; 35 (3): 24 ~ 27
- 10 居滋善主编. 涂料工艺. 北京:化学工业出版社, 1994: 194 ~ 195

(编辑 任涛)