

# 耐烧蚀隔热涂层的研制

马宏<sup>1,2</sup> 马永强<sup>2</sup> 杨保平<sup>1</sup> 何敏婷<sup>2</sup> 孟军锋<sup>2</sup>

(1 兰州理工大学, 兰州 730020)

(2 北方涂料工业研究设计院, 兰州 730020)

**文 摘** 采用环氧改性有机硅树脂、低温消融型填料、耐高温填料、增强剂、增韧剂及高成碳率的钡酚醛树脂粉等制备了一种耐烧蚀隔热涂层,研究了混配后涂层的耐烧蚀隔热性能。结果表明,该涂层是一种性能优良的隔热涂层材料,具有良好的隔热和耐烧蚀性能,可用于火箭、导弹等飞行器的表面以及各种设备的隔热保护。

**关键词** 烧蚀,隔热,涂层,环氧有机硅树脂,填料

## Preparation of Ablation-Resistant Heat-Insulating Coating

Ma Hong<sup>1,2</sup> Ma Yongqiang<sup>2</sup> Yang Baoping<sup>1</sup> He Minting<sup>2</sup> Meng Junfeng<sup>2</sup>

(1 Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730020)

(2 North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute, Lanzhou 730020)

**Abstract** The ablation-resistant heat-insulating coating with excellent heat insulation was prepared by using epoxy-modified-silicone resin, low-temperature ablative filler, high-temperature resistant filler, fiber reinforcing agent, plasticizer, barium contained phenolic resin of high char yield etc. Its properties of ablative resistance and heat insulation were investigated. It is found that the obtained coating possesses excellent ablative resistance and heat insulation, and can be used to protect the surfaces of aircraft, rocket, missile and many kinds of equipments at launching site from ablation and heat.

**Key words** Ablation, Heat insulation, Coating, Epoxy-Modified-silicone resin, Filler

### 0 前言

耐烧蚀隔热涂层作为特种功能性涂层,用于飞行器的弹头、弹体外表面隔热保护,发动机燃烧室衬里隔热保护,以及地面设施隔热保护。

本文研制的耐烧蚀隔热涂层的特点:

(1)充分利用有机硅树脂、环氧树脂和酚醛树脂的优点,使得涂层具有良好的机械性能和耐烧蚀性能;

(2)通过添加低温消融型填料、耐高温填料以及助剂等,使制备的涂层具有良好的隔热效果,60 s内背面温度升幅不超过 35 °C;同时,涂层具有优异的耐烧蚀性能;

(3)本研究在涂 3 - 7、涂 3 - 8、NHS - 55和 DG - 71等基础上进行改进,最终得到技术性能更加全面,涂层隔热、耐烧蚀性能均得到大幅提高。

该涂层用于后挡药板隔热保护,可保证连续多次

发射;还可用于火箭发射筒的隔热保护,以及地面控制系统设备的隔热保护。

### 1 试验

#### 1.1 主要原材料及仪器

##### 1.1.1 主要原材料

环氧/有机硅树脂,自制;钡酚醛树脂粉,自制。

硼酸,硼酸锌,磷酸二氢铵,高岭土,云母粉,滑石粉,沉淀二氧化硅,空心玻璃微珠,氢氧化铝,三氧化二锑,云母氧化铁,二甲苯,环己酮,醋酸丁酯等,均为工业品;蛭石粉,工业品(自处理)。

##### 1.1.2 主要仪器设备

主要仪器设备:FLUKE - 54 型数字温度计,FLUKE CORPORATDN EVERETT,WA;K型热电偶,北京赛亿凌科技有限公司;氧乙炔烧蚀装置,自制;GFJ - 04高速分散搅拌机,上海现代环境工程技术研究所。

收稿日期:2008 - 06 - 02

作者简介:马宏,1973年出生,硕士研究生,主要从事特种功能复合涂层材料研究

## 1.2 涂料制备

### 1.2.1 配方

耐烧蚀隔热涂料的组成及配比(质量分数)如下:环氧/有机硅树脂 20%~40%,固化剂 5%~15%,增韧剂 5%~20%,混合填料 40%~60%,稀释剂少量。

### 1.2.2 制备工艺

首先按配方量称取环氧有机硅树脂、活性稀释剂、固化剂和增韧剂等混合,加入碳纤维用高速分散搅拌机分散均匀(转速 600 r/min);然后称取混合填料,边搅拌边分批加入,随着填料的加入,体系黏度迅速增大,此时应相应逐步调高搅拌机转速(最高不超过 2 300 r/min),直至填料全部加入,适当加入少量的溶剂,调整涂料黏度至适宜刮涂且不流挂为宜。在整个配料过程中应通冷却水,防止涂料搅拌过热而造成部分凝胶,缩短施工期,甚至形成废料,混料时间控制在 10 min 以内。

### 1.2.3 施工及固化

将被涂物件进行预处理,并喷涂底漆 1~2 遍,然后进行耐烧蚀隔热涂料施工。隔热涂料施工采用手工多道刮涂方式,注意第一遍刮涂厚度控制在 0.5 mm 以内,且尽量刮涂均匀、抹实,表干后用铲刀进行修平再刮涂;一般刮涂 3~4 遍即可达到 3~4 mm。施工时按照涂层厚度要求调整刮涂的遍数;施工后的涂层可常温干燥或在 80 的低温下烘干。根据实际应用情况,也可进行涂层表面打磨和涂敷面漆。

## 1.3 性能测试

涂料及涂层性能均按相应标准和规定进行检测。混合后涂料呈深褐色膏状,宜于刮涂、不流挂,使用期大于 2 h。干燥时间,附着力,柔韧性,冲击强度,铅笔硬度,耐热性,温度冲击,耐水性(烧蚀前、烧蚀后立即浸水)等常规性能按照相应国标检测。氧乙炔烧蚀试验按 GJB 323A 进行检测,测定线性烧蚀速率和质量烧蚀速率。涂层隔热性能:试验条件为涂层厚度 3.5 mm,氧乙炔火焰温度 1 800,环境 23,测定涂层绝热指数  $t_f$  120 s, 60 s 后冷面温度升幅 35。

## 2 结果与讨论<sup>[1~3]</sup>

### 2.1 基料树脂的选择

耐烧蚀隔热涂料根据所采用的基料,可以分为有机和无机涂料两大类。无机基料一般为硅酸盐、磷酸盐类;有机基料有环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯、有机硅及改性有机硅树脂、聚苯及杂环树脂、乙烯基树脂以及特种橡胶(硅橡胶、氟橡胶、氯化橡胶)等。无机涂层在大面积施工时容易开裂、返黏,多用于结构的沟、缝等局部使用。有机涂层具有施工性能良好、易修复,涂层力学性能优,耐热冲击性能优良,密度低,而且涂层经烧蚀后可形成一定程度的发泡涂层,具有更为优越的隔热效果等优点。

根据已有研究结果,有机烧蚀涂料根据有机基料树脂在高温条件下发生烧蚀过程可以分为成碳型、成硅型和无残留型树脂,树脂种类及特点见表 1。

表 1 树脂种类及特点<sup>[4]</sup>

Tab 1 Characteristics of different kinds of resins

类型	特点	树脂品种	性能
成碳型	高温炭化后可形成高比例的炭化层	酚醛树脂	耐高温性能和烧蚀性能良好,成碳率 60%以上,低温脆性,不能常温固化
		环氧树脂	机械性能好,可室温固化,耐高温性能和烧蚀性能不如酚醛树脂
		聚苯及杂环树脂	成碳率高(1 000 下 82%),烧蚀性能优异,但溶解性差,施工困难,固化温度高
		聚氨酯树脂及泡沫	耐磨、耐候、耐化学介质,室温快速固化,但高气动剪切条件下耐烧蚀性能欠佳
成硅型	高温裂解后残留物主要为硅质化合物	有机硅树脂	优异的耐热性,但附着力差、需高温烘烤固化;环氧改性有机硅树脂可以克服其不足
无残留型	高温下树脂可全部分解成小分子,不残留任何物质	聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯 聚苯乙烯、聚甲醛	其隔热效果有限

文献[4]表明:酚醛树脂、环氧树脂和有机硅树脂具有较好的消融性能。但是,它们单独作为基料树脂时均存在一定不足,本文采用环氧改性有机硅树脂

作为基料,制备改性酚醛树脂固体,以粉体填料形式加入,这样就可以充分利用酚醛树脂、环氧树脂和有机硅树脂各自的优点。

## 2.2 基料组成对涂层性能的影响

### 2.2.1 不同树脂对涂层性能的影响

耐烧蚀隔热涂层的抗冲刷能力和附着力很大程

度上取决于基料树脂。选用环氧改性有机硅树脂作为涂料的基料树脂,不同树脂体系消融性能比较见表 2。

表 2 不同树脂体系消融性能比较

Tab 2 Ablation and heat insulation capability of different organic resins

树脂种类	固化剂	固化条件	氧乙炔烧蚀速率 /mm·s <sup>-1</sup>	发动机烧蚀速率 <sup>1)</sup> /mm·s <sup>-1</sup>
环氧 618	聚酰胺 650	室温	0.13	-
环氧 618	聚酰胺 650 +增韧剂	室温	0.18	0.67
环氧 634	聚酰胺 650 +增韧剂	室温	0.21	-
环氧 /有机硅	二乙烯三胺	50 ~ 100	0.19	-
环氧 /有机硅	间苯二甲胺	120	0.14	-
环氧 /有机硅	固化剂 +增韧剂	室温	0.15	0.15 ~ 0.2
酚醛树脂	-	80 ~ 90	0.20	-

注: 1) 发动机模拟试验条件: 工作压力 20 ~ 22 MPa, 燃气速度 250 m/s, 温度 2 800 , 时间 0.6 s。

从表 2 可以看出, 环氧—聚酰胺—增韧剂体系虽可室温固化, 氧乙炔火焰烧蚀速率适中, 但发动机烧蚀速率却相当高; 酚醛树脂虽然有较低的烧蚀速率, 但是不能室温固化。所以选择环氧有机硅树脂 + 固化剂 + 增韧剂的树脂体系, 可得到室温固化, 且烧蚀性能良好的涂层。

造成这一结果的主要原因是:

(1) 发动机冲蚀作用远比氧乙炔火焰苛刻;

(2) 环氧 - 聚酰胺 - 增韧剂体系的力学性能好, 但是其耐温性能有限, 在高温条件下基料与填料间不能形成有效的协同作用, 所以高速气流冲刷时, 涂层耐烧蚀性能差;

(3) 环氧 /有机硅树脂 + 固化剂 + 增韧剂的树脂体系, 可以满足力学性能要求, 而且涂层耐温性能得到很大提高。采用有机硅烷偶联剂作为固化剂, 不仅可以实现涂层固化, 还可以使树脂、填料、增韧剂、增强剂以及基材有机结合成一体, 大大提高了涂层抗冲蚀性能。

### 2.2.2 树脂体系对涂料施工及涂层烧蚀性能的影响

基料选择以树脂成碳率高、耐高温气流冲刷、涂层常温固化、无溶剂、可厚涂、施工简单等为目的, 对有机硅树脂、环氧树脂、环氧改性有机硅树脂及其复合体系进行试验, 考核涂层的烧蚀速率、施工寿命、贮存稳定性、涂膜干性等, 试验结果见表 3。

表 3 不同基料涂层性能试验结果

Tab 3 Testing results of different coating

基料组成	施工性能	固化性能	线性烧蚀速率 /mm·s <sup>-1</sup>	烧后炭化层状态
有机硅树脂, 环氧 618	2 h 黏度太大	7 d 固化涂层疏松	0.292	裂纹, 变形
有机硅树脂, 间苯二甲胺, 苯基三乙氧基硅烷	2.5 ~ 3 h 黏度较大	1 d 实干有油感	0.326	炭化层平整, 边界有细裂纹
环氧 /有机硅树脂, 间苯二甲胺, 苯基三乙氧基硅烷	2 h 黏度较大	1 d 实干有油感	0.304	炭化层平整, 驻点冲刷深坑
环氧 /有机硅树脂, 固化剂, 活性稀释剂	3 h 黏度适宜	1 d 实干	0.185	炭化层平整坚硬, 无裂纹, 有微小熔珠

从表 3 可以看出, 环氧改性有机硅树脂兼备二者性能的优点, 涂料施工和固化性能, 以及涂层烧蚀性能均佳; 而单独使用有机硅树脂或者二者冷拼, 都存在不足。采用硅烷偶联剂作固化剂, 可以使涂料各组成有机结合, 提高涂层耐烧蚀性能。

所以, 环氧 /有机硅树脂、固化剂和活性稀释剂组成的基料体系是最佳选择。下面所有选择试验均采用此组成为涂料的基料体系。

### 2.2.3 其他添加剂的影响

制备高固体分涂层, 还需选用活性稀释剂来代替

惰性溶剂,不仅可以改善涂层耐烧蚀性能,还可以提高涂层的附着力和剪切强度。

选用环氧树脂反应型内增韧剂,其用量为环氧树脂的3%~5%;还有适当的促进剂,可以改善和提高涂层的力学性能和耐烧蚀性能。

### 2.3 填料性能及作用<sup>[5-6]</sup>

#### 2.3.1 不同填料的作用

表 4 填料体系的组成及作用

Tab 4 Composition and function of different filler system

类别	作用
低温烧蚀类混合填料	分解吸热,同时作为阻燃剂、脱水剂。氢氧化铝和三氧化二锑配合具有良好的阻燃效果,硼酸(锌)可以减少烧蚀时烟雾的产生。分解残留物可发生化学反应
耐高温隔热类混合涂料	耐高温填料,具有低热导率,降低涂层密度。并在高温条件下,发生吸热化学反应,为硅酸盐类如云母、滑石和高岭土等
钡酚醛树脂粉	高成碳率,形成炭化层
云母氧化铁	参与化学反应,促进炭化层形成,降低热失重

由表 4 可以看出,根据填料的不同作用可以分为四大类,分别起到物理烧蚀带热、化学反应吸热、形成炭化层隔热、耐高温以及促进作用。

#### 2.3.2 填料体系配方的确定

根据上述不同填料的作用及性能,通过试验最终确定了 3 组填料配方,进行配漆、性能测试,确定最优填料组成配方,填料体系组成见表 5。将上述 3 组填料进行配漆、性能测试,结果见表 6。

表 5 填料配比组成

Tab 5 Composition and ingredient of filler

%(质量分数)

种类	填料配方		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
低温消融混合填料	34.66	23.11	41.59
耐高温隔热类混合填料	40.51	52.04	33.56
钡酚醛树脂粉	20.00	20.00	20.00
云母氧化铁	4.83	4.83	4.83

表 6 不同填料体系性能比较

Tab 6 Performance comparison for various system of filler

填料编号	施工黏度	施工寿命	涂层干性	线烧蚀速率 /mm·s <sup>-1</sup>	烧后炭化层状态
1 <sup>#</sup>	适宜	约 3 h	1 d 实干	0.203	炭化层平整、坚硬、有细小熔珠
2 <sup>#</sup>	适宜	约 4 h	2 d 有弹性	0.283	炭化层平整、坚硬、有细小裂缝
3 <sup>#</sup>	适宜	约 2 h	7 d 实干	0.327	炭化层驻点深,有点崩块

由表 5 和表 6 可知,低温消融填料和耐高温填料的配比对涂料及涂层性能的影响很大,因为烧蚀过程中,填料经分解、熔融、融合和相互反应等物理化学变化,不同填料在不同温度段发挥作用,当低温消融填料较高时,涂层隔热性能得到提高,烧蚀性能差,这是因为消融填料分解带走大量热的同时提高涂层的热失重,所以导致了涂层线烧蚀率加大和炭化层驻点深、有崩块的现象;反之,涂层隔热性能下降,炭化层平整坚硬,但是易开裂和崩块。

综合考虑各项性能,确定 1<sup>#</sup> 填料为烧蚀隔热涂层的填料体系。

#### 2.3.3 钡酚醛树脂对涂层性能的影响

宇航材料工艺 2008 年 第 6 期

涂层隔热作用可分为三部分:一是涂层在烧蚀初期低温可分解组分发生烧蚀产生气体小分子,带走大量的热;二是各组分分解残留物之间发生高吸热的化学反应;三是涂层形成低热导率炭化层阻隔热的传递。同时应综合考虑涂层力学和耐热耐烧蚀等各项性能,需要多种填料配合使用,形成烧蚀隔热涂层的填料体系,填料体系的组成及作用见表 4。

酚醛树脂的改性方法主要有钡酚醛树脂、硼酚醛树脂、钼酚醛树脂、聚酚醛树脂、磷酚醛树脂,以及有机(硅)改性酚醛树脂等,不同改性方法得到的酚醛树脂可以满足不同要求,但是共同的特点就是提高了树脂的耐热温度、初始分解温度和成碳率,降低相同条件下树脂的热失重。

本文将钡酚醛树脂以粉体填料加入涂料中,不仅可以充分利用酚醛树脂耐温性好、成碳率高的优点,而且避免了酚醛树脂固化速度慢和力学性能不足的缺点。试验结果见表 7,填料组成为上述 1<sup>#</sup> 填料,只改变钡酚醛树脂的用量。

表 7 钡酚醛树脂粉对涂料性能的影响

Tab 7 Influence of Ba-phenol-formaldehyde resin on performance of coating

钡酚醛树脂粉在 填料中质量分数 /%	施工性能	质量烧蚀率 /g·(cm <sup>2</sup> ·s) <sup>-1</sup>	线烧蚀率 /mm·s <sup>-1</sup>	炭化层状态
20	黏度适宜,施工性能好	0.163	0.288	平整坚硬,有细小熔珠
40	黏度大,难以施工	0.160	0.301	平整坚硬,有熔珠
0	黏度小,施工性能好	0.164	0.295	平整、强度低,驻点深

由表 7 可见,当加入高成碳率的钡酚醛树脂粉,可提高涂层耐高温和抗烧蚀性能,其加量按填料的 20% 为宜。

### 2.3.4 纤维增强剂对涂层性能的影响

纤维状填料如碳纤维、高硅氧纤维等,不仅可以

起到很好的涂层增强作用,而且可改善涂层的烧蚀性能,特别是涂层抗高温冲刷性能,但是,由于纤维状填料对涂料增稠作用非常明显,需通过试验确定其最佳用量,试验中采用的基料和填料组成均与为上述相同,结果见表 8。

表 8 碳纤维增强剂对涂层性能的影响

Tab 8 Influence of carbon fiber intensifier on performance of coating

碳纤维占填料的 质量分数 /%	施工性能	质量烧蚀率 /g·(cm <sup>2</sup> ·s) <sup>-1</sup>	线烧蚀率 /mm·s <sup>-1</sup>	炭化层状态
3.2	施工性能好	0.162	0.310	平整坚硬,有细微熔珠,无裂纹
5.7	黏度大,施工性能好	0.163	0.288	平整坚硬,有细微熔珠,无裂纹
10	过稠、使用期短,混料施工困难	0.166	0.292	与 3.2% 碳纤维加量比较,略差
SiO <sub>2</sub> 纤维 3.2%	黏度大,混料施工困难	0.166	0.330	坚硬,熔珠较大

从表 8 可以看出,碳纤维较 SiO<sub>2</sub> 纤维效果要好,涂层抗高温冲刷性能和炭化层状态得到改善,加量占填料的 5.7% 为宜。SiO<sub>2</sub> 纤维具有较高的吸油量,对涂料体系增稠作用比较明显,混料易造成施工困难,如果使用碳纤维,则可克服上述缺点,而且涂层烧蚀性能可得到很好改善。

## 4 结论

以接枝共聚的环氧改性有机硅树脂为主要基料,自制的钡酚醛树脂以粉体填料形式加入,充分利用环氧、有机硅和酚醛树脂的优点;多种不同功能填料配合使用,满足各温度段隔热和耐高温要求;利用增强剂、反应内增韧剂改善涂层力学和耐烧蚀性能;偶联型固化剂实现了涂层常温固化,其偶联作用使得各组分有机结合,提高涂层耐烧蚀性能;活性稀释剂降低涂料黏度并实现高固体分。制备的耐烧蚀隔热涂层具有良好的耐高温隔热效果,烧蚀形成的炭化层热导率低、抗冲刷性能优异,其隔热和保护基材的作用非

常明显。

该涂层存在制备工艺过程复杂,需要手工施工,使用不方便等不足,有待进一步改进。

### 参考文献

- 1 战凤昌,李跃良等. 专用涂料. 北京:化学工业出版社, 1998: 323
- 2 高南,华家栋等. 特种涂料. 上海:上海科技出版社, 1984
- 3 刘国杰. 特种功能性涂料. 北京:化学工业出版社, 2002: 19
- 4 李桂林. 有机聚合物烧蚀隔热性的研究. 涂料工业, 1998; (3): 3~5
- 5 程斌,于运花,黄玉强. 填料手册. 第二版. 北京:中国石化出版社, 2003
- 6 徐晓楠,周政懋. 防火涂料. 第一版. 北京:化学工业出版社, 2004: 96

(编辑 任涛)