

复合材料壳体外表面密封、隔热涂层材料的研究

张 卓 丘哲明

(陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

文 摘 通过环氧树脂改性硅树脂制得密封、隔热涂层材料基体,改性树脂兼有环氧树脂和硅树脂的优点,不仅有很好的耐高低温性能,而且具有良好的强度和弹性,添加特定的填料可作为固体火箭发动机复合材料壳体的密封、隔热涂层材料。本文研制的涂层材料具有很强的气体密封能力和较宽的温度适用范围,而且具有优良的耐水和耐盐水性能。

关键词 密封涂层,隔热涂层,环氧树脂,硅树脂

Research of Sealing and Heat-insulating Coating on Composite Case External Surface

Zhang Zhuo Qiu Zheming

(Shanxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

Abstract Sealing and heat-insulating coating matrix can be made with epoxy resin modified silicone resin. Modified resin has good features of both epoxy resin and silicone resin. The modified resin has not only excellent high and low temperature resistance, but also good strength and pliancy. It can be used as sealing and heat-insulating coating material for composite case of solid rocket motor through adding some proper fillings. This coating has high sealing ability against gas and broad temperature adapting range as well as good water endurance ability and salt-water endurance ability.

Key words Sealing coating, Heat-insulating coating, Epoxy resin, Silicone resin

1 前言

随着近代科学技术的发展,在航天、航空等高科技领域中,对防护涂层的耐高低温性和密封性等性能提出了越来越高的要求。由于有机纤维复合材料的性能受环境影响较大,且使用环境的特殊,复合材料壳体的外表面需要密封、隔热涂层进行防护,并且根据产品贮存和使用的实际情况,涂层材料需要在恶劣环境下(如外压、150 高温、-40 低温、潮湿、盐雾等),对壳体起到有效的保护作用。发动机壳体是环氧基复合材料制成的,壳体不允许特殊的表面处理,因此必须采用工艺性好、粘接性优良的树脂体系,而目前很难找到单独一种树脂同时具备这些性

能。而环氧树脂改性硅树脂既保留了硅树脂优异的耐高低温性能和弹性,又克服了硅树脂需高温固化和强度差^[1]的缺点,获得了很高的强度,从而满足了以上恶劣环境对涂层材料的要求。

2 实验

2.1 原材料

硅树脂为 DC-805;环氧树脂为 E-51;低分子量聚酰胺;催化剂;填料。

2.2 测试方法及标准

附着力测定(划格法):QJ 990.14-86;柔韧性测定:GB 1731-79;漆膜耐热性:GB 1735-79;漆膜耐水性:QJ 990.9-86;拉伸强度:GB/T 528-92;红外光

收稿日期:2003-03-04

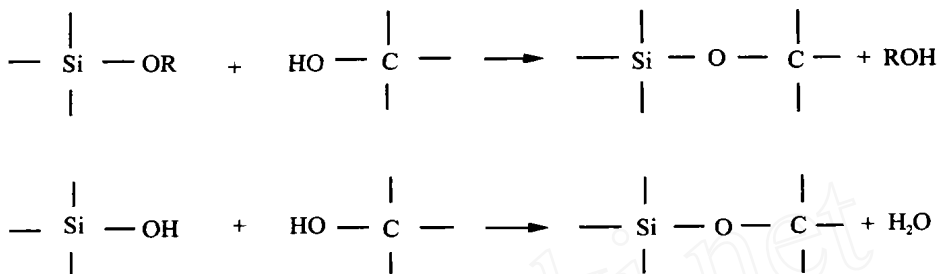
张卓,1972年出生,硕士研究生,主要从事树脂基复合材料研究工作
宇航材料工艺 2003年 第3期

— 25 —

谱分析仪; TGA7 热重分析仪: 空气流量为 30 mL/min, 升温速率为 10 /min。

环氧树脂与硅树脂进行共聚合, 使环氧树脂与硅树脂接枝。反应式为:

2.3 改性树脂的合成



一定配比的环氧树脂与硅树脂在 130 共聚合一定时间后, 降至 110 并加入一定数量的催化剂, 继续反应一定时间后停止加热并降至室温, 即得改性树脂。

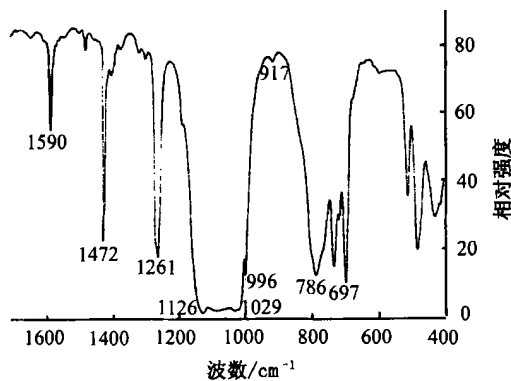
2.4 贮存

硅树脂需密封保存, 否则会与空气中水发生预交联反应, 成凝胶状^[2]。而改性后的硅树脂则不会发生预交联现象, 放在敞口容器中未出现凝胶现象, 表现出较好的贮存稳定性; 这是因为硅树脂中的 Si—OH 或 Si—OR 键已与环氧树脂发生反应。

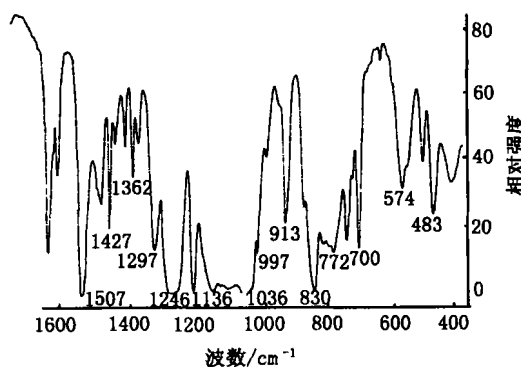
3 结果与讨论

3.1 红外测试分析

硅树脂和改性树脂的红外吸收光谱图见图 1。由图 1(a) 可以看出, 在 1 126 cm⁻¹ ~ 1 029 cm⁻¹ 区域内出现了宽的强峰, 为 Si—O—Si 吸收峰, 而在图 1(b) 中 1 136 cm⁻¹ ~ 1 036 cm⁻¹ 区域内的宽峰与硅树脂中 Si—O—Si 的宽峰形状和强度均明显不同, 应为 Si—O—C 吸收峰^[3], 由此可见, 环氧树脂中—OH 与硅树脂中的—OH 或—OR 已发生了反应, 生成 Si—O—C 键, 环氧树脂与硅树脂发生反应而结合。



(a) 硅树脂



(b) 改性树脂

图 1 硅树脂和改性树脂的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of silicone resin and modified silicone resin

3.2 涂层基本性能指标

改性树脂涂层的性能指标见表 1。

表 1 改性树脂涂层的性能指标

Tab.1 Main properties of resin coating

外观	柔韧性	附着力	热稳定性	固化条件
均匀, 光滑平整	1 级	1 级	200 烘箱中 2 h 无起泡、裂纹或变色, 附着力为 1 级	常温条件下 1 d 表干, 7 d 可完全固化, 也可在 80 条件下 6 h 完全固化

3.3 固化剂用量对改性树脂机械性能的影响

不同用量聚酰胺固化改性树脂的拉伸强度和断裂伸长率见表 2。低分子量聚酰胺作为改性树脂的固化剂,其用量对涂层的机械性能有很大的影响,由表中可见,固化剂的用量为 50% (质量分数) 最为合理。

表 2 固化改性树脂的拉伸强度和断裂伸长率¹⁾

Tab. 2 Tension and elasticity properties of solidification resin

聚酰胺用量/ %	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
16.7	2.96	6
	3.01	7
	2.98	5
	2.99	6
	3.03	5
	(2.99)	(6)
37.5	5.89	8
	5.92	9
	5.88	8
	5.95	6
	5.93	7
	(5.92)	(7.6)
50	9.91	42
	9.89	43
	9.93	45
	9.90	38
	9.88	37
	(9.90)	(41.2)
60	2.64	76
	2.48	80
	2.68	75
	2.82	72
	2.36	78
	(2.60)	(76.2)

注:1) 括号中数据为前 5 个数据的均值。

3.4 高低温适应性

3.4.1 耐热性能

涂层材料的热失重曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出:温度达到 320 时,曲线才开始加速下滑;失重率 5% 和 10% 时的温度分别是 238 和 340。环氧树脂中引入了键能较大的 Si—O 键^[4],因此涂

层表现出良好的耐高温性能。

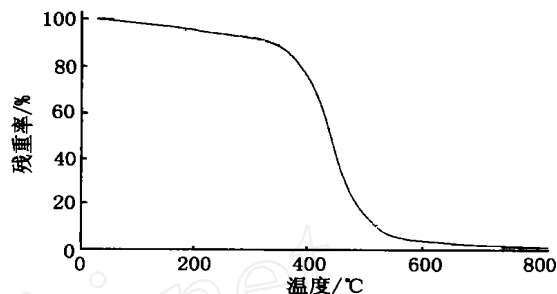


图 2 涂层材料热失重曲线

Fig. 2 TG curve of coating material

3.4.2 低温性能

将涂于马口铁皮上的涂层材料,放入低温箱中,在 -40 时保温 1 h 后进行弯曲实验。弯曲轴棒直径为 3 mm,弯曲角度为 180°。涂层的低温柔韧性为 1 级。

高聚物低温性能主要影响因素是主链的柔顺性,硅树脂是以 Si—O—Si 为主链结构,具有优良的低温柔韧性,因此具有优良的耐寒性。改性树脂仍然具有 Si—O—Si 长链结构,并且 Si—O—Si 侧链上引入了较大的环氧基团而产生空间位阻效应,改善了大分子的柔顺性,也增加了改性树脂的耐低温性能,因此涂层具有低温性能好的特点。

3.5 密封性能评定

将直径为 200 mm 的芳纶纤维缠绕壳体充内压,以增加纤维之间缝隙,使壳体在 0.01 MPa 外压下就开始漏气。然后将改性树脂涂料喷涂于壳体外表面,厚度控制在 0.6 mm ~ 0.8 mm (涂层厚度不均是由于纤维表面不平)。用特定的工装对壳体进行气密性检验,工装示意图如图 3 所示。

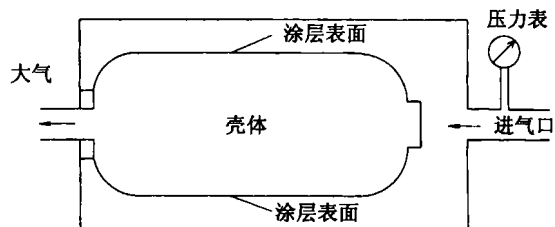


图 3 气密性检验工装示意图

Fig. 3 Drawing of gas sealing inspection

由图 3 可见,将壳体的一端密封,另一端与大气相通并固定在密闭容器上,往密闭容器中通入氮气

来检验涂层的密封性能。结果表明,壳体在 0.8 MPa 外气压作用下 20 min,未出现漏气现象,具有较高的密封能力。密封能力是一个综合指标,它在很大程度上取决于材料的变形—强度性能^[5]。改性树脂固化体系不仅具有弹性,而且具有较高的强度来保持原形状,用于密封能保证恒定的接触压力,因此涂层具有较好的耐高压密封能力。

3.6 涂层的隔热性能

涂层材料的常温热性能数据见表 3。由表 3 可见,涂层材料具有较低的比热容和热导率,填料的加入起到了良好的隔热作用,可对在高温环境下的复合材料壳体起到有效的隔热保护作用,避免了壳体因受热而产生性能下降。

表 3 涂层材料的热性能

Tab.3 Thermal properties of coating material around room temperature

编号	比热容 / $10^3 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$	热扩散率 / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	热导率 / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
1#	3.750	0.000936	0.362
2#	3.554	0.000964	0.356
3#	2.767	0.000993	0.278
均值	3.375	0.000964	0.332
方差	3.0	0.000029	0.047
C _v / %	15.5	3.0	14.1

3.7 耐水和耐盐水性

采用浸水测定法所得的涂层材料耐水数据见表 4。

表 4 涂层材料耐水性

Tab.4 Water endurance property of coating

时间/d	增重率/ %
10	0.041
20	0.042
30	0.044
40	0.046

由表 4 可见,涂层材料浸水 40 d 增重量不超过 0.05 %,说明涂层材料有着优良的耐水性能。另外涂于马口铁和芳纶纤维板上的涂层在进行浸水实验 40 d 后,涂层无起泡、起皱、剥落现象出现,涂层的柔韧性和附着力均良好。硅树脂经环氧树脂改性后,增加了树脂分子间作用力和紧密程度,从而减少了涂层材料对湿气的透过程。

耐盐水性:在 50 mm ×120 mm 马口铁板上涂膜后,用石蜡封边,浸入含 3 %NaCl 的盐水中,室温下放置,每隔一定时间观察膜层变化,出现起皱、生锈现象即停止实验。结果发现改性树脂涂膜浸盐水 240 h 后出现少量锈斑,而环氧树脂涂膜浸盐水 120 h 后即出现锈斑,改性树脂的耐盐能力比环氧树脂提高了一倍。

4 结论

(1) 环氧树脂可明显提高硅树脂的强度和附着力,且保留有较高的断裂伸长率,具有优良的涂层密封能力。

(2) 改性树脂涂层可在 - 40 ~ 200 之间使用,具有较宽的温度适用范围,并且由于特种填料的加入使其具有良好的隔热作用。

(3) 改性硅树脂可以大大降低硅树脂的固化温度,降低其成本,从而扩大硅树脂的应用范围。

(4) 环氧树脂改性硅树脂涂层材料具有优异的耐水、耐盐水性,可使发动机壳体的耐候性能大大提高。

参考文献

- 1 王宏刚,毛绍兰,高金堂.耐热有机硅树脂研究进展.粘接,2000;21(3):29~33
- 2 Huang M W,Waldman B A.用于水性体系的稳定的粘合促进剂和交联剂.粘接,2000;21(5):24~27
- 3 晨光化工研究院有机硅编写组.有机硅单体及聚合物.北京:化学工业出版社,1986:821
- 4 范徽.聚硅氧烷密封材料的性能与应用前景.化学与粘合,1999;77(4):186~188
- 5 彼德 B A,毕秋克 C.密封系统材料学导论.机械工业出版社,1990:109

(编辑 任涛)