

金属表面耐高温防腐涂料的研究进展

杨宏波, 刘朝辉, 丁逸栋, 林锐, 班国东, 陶睿

(中国人民解放军后勤工程学院 化学与材料工程系, 重庆 401311)

摘要: 长时间处于高温环境中, 金属易发生氧化腐蚀, 从而丧失机械性能直至破坏, 严重影响了使用效能的发挥。在金属表面涂覆耐高温涂层, 因施工简便、成本较低、耐热性能好等优点而获得广泛应用, 对于防止材料高温腐蚀、节约资源等具有重要的经济意义。对目前常用的耐高温涂料进行分类, 包括有机耐高温涂料和无机耐高温涂料两大类, 重点介绍了有机硅树脂耐高温涂料和无机耐高温涂料, 并简单描述了有机-无机复合耐高温涂料的有关情况。对不同类别耐高温涂料的化学组成、物理性能和耐热机理等进行了阐述, 并结合涂料的结构特点对各自优缺点进行了分析与比较。根据耐高温涂料在现代工业发展中的重要作用, 介绍了国内外关于耐高温涂料的研究进展和应用情况, 指出了不同类别耐高温涂料在使用过程中存在的问题。最后结合当前工业社会向信息化社会转变的时代背景以及研究耐高温涂层的技术意义, 对耐高温涂料的发展趋势进行了展望。

关键词: 耐高温涂层; 金属防腐; 有机硅涂料; 无机涂料; 复合涂料

中图分类号: TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0216-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.033

Research Progress of High Temperature Resistant Anticorrosive Coatings on Metal Surface

YANG Hong-bo, LIU Zhao-hui, DING Yi-dong, LIN Rui, BAN Guo-dong, TAO Rui

(Department of Chemistry & Materials, PLA Logistic Engineering University, Chongqing 401311, China)

ABSTRACT: Metal was susceptible to oxidation corrosion when being placed in high temperature surroundings for a long time, leading to loss of mechanical properties and even complete damage, thus seriously affecting development of application performance. As a widely used heat-prevention technology featuring in simple construction, low cost and good heat resistance, depositing high temperature resistant coatings on metal surface was of great economic significance to prevent high temperature corrosion and save resources. The common high temperature resistant coatings were classified in this paper, including organic and inorganic categories. The organic silicone resin and inorganic coatings were introduced in detail, while the organic-inorganic compound high temperature resistant coatings were described in brief. Chemical composition, physical property and heat-resisting mechanism were expounded. Merits and demerits of the coatings were analyzed and compared by combining their structural features. According to the important role of high temperature resistant coatings in modern industrial development, research

收稿日期: 2016-10-17; 修订日期: 2016-11-31

Received: 2016-10-17; Revised: 2016-11-31

基金项目: 重庆市研究生科研创新项目 (CYS16238); 重庆市自然科学基金 (cstc2014jcyjA50026)

Fund: Supported by Graduate Student Research Innovation Project of Chongqing (CYS16238), the National Natural Science Foundation of Chongqing (cstc2014jcyjA50026)

作者简介: 杨宏波 (1990—), 男, 硕士生, 研究方向为耐高温防腐涂料。

Biography: YANG Hong-bo (1990—), Male, Master, Research focus: high temperature resistant coatings.

通讯作者: 刘朝辉 (1965—), 男, 博士, 教授, 研究方向为保温隔热材料。

Corresponding author: LIU Zhao-hui (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: heat insulation materials.

progress and application status of such high temperature resisting coatings at home and abroad were introduced, the problems of different coatings present during application were also proposed. Finally, the developing tendency is expected by referring to time background of transforming to informational society from industrial society and technical significance of studying such coatings.

KEY WORDS: high temperature resistant coatings; metal anti-corrosion; organic silicone resin coatings; inorganic coatings; compound coatings

随着现代科学技术的迅猛发展, 施工工艺不断改进, 很多热端部件需要材料在高温条件下服役。长时间的高温工作环境, 会加剧金属与空气中的氧、磷、氮等发生化学反应, 在其表面生成一层金属氧化物并逐渐脱落, 造成金属腐蚀, 从而使材料丧失力学性能直至破坏^[1]。据统计, 在发达国家每年因金属腐蚀而造成的经济损失约占全年经济总量的 3%~3.5%, 在发展中国家这个比例更高^[2]。因此, 研究金属表面热防护技术, 对于防止金属材料在高温条件下的氧化腐蚀、延长材料使用寿命、节约能源等具有重要意义, 是当前世界各国的一个研究热点。

目前常用的热防护方法有两种: 一是在材料制备过程中应用铝、钛等高温合金^[3], 抵抗高温环境的侵蚀, 但是成本高、技术复杂, 而且在提高金属的耐高温性能与保持其高温力学性能之间往往存在矛盾^[4], 限制了高温合金的应用领域; 二是在金属表面涂覆耐高温涂料, 将材料表面与高温环境隔绝, 以防止基材在高温条件下的氧化腐蚀。相对于其他表面处理技术, 涂层防护因成本较低、施工简便、耐温性能好等优点而受到青睐, 是目前最常用的热防护方法之一。随着现代喷涂工艺的改进, 耐高温涂层技术得到极大的发展, 广泛应用于航空发动机、高温反应釜、燃气轮机和汽车消声器等各种高温表面的热防护, 对于防止材料在高温环境中的氧化腐蚀、延长部件使用寿命和节约资源等具有重要的经济和社会意义, 引起了世界各国研究者的普遍重视。

1 耐高温涂料的分类及特性

耐高温涂料, 又称耐热涂料, 一般是指在 200 °C 以上的环境温度下, 漆膜表面无龟裂、起皮、脱落等现象, 仍能保持良好的物理力学性能, 使被保护的基材正常工作的一类功能性涂料^[5-7]。根据成膜物质的不同, 耐高温涂料通常可以分为两大类, 即有机耐高温涂料和无机耐高温涂料, 其具体分类形式见图 1。此外, 还有一种分类方法将有机和无机聚合产物作为成膜物质的涂料划分为第三类耐高温涂料, 即有机-无机复合耐高温涂料^[8]。

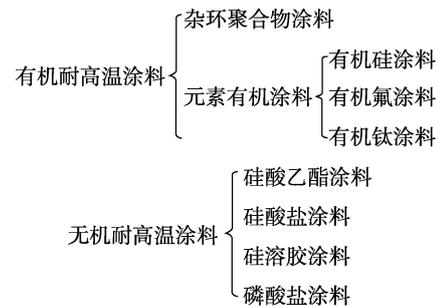


图 1 耐高温涂料的常见分类形式
Fig.1 The common classification form of high temperature resistant coatings

1.1 有机耐高温涂料

有机耐高温涂料是以各种树脂、乳液、杂环聚合物等有机物为基料制备的耐热涂料, 通常包括杂环聚合物类和有机元素类^[9]。杂环类耐高温涂料有聚酰亚胺类、聚苯硫醚类和聚醚砜类^[10], 国内外对此已有较深入的研究和应用, 主要用于高温条件下的材料绝缘。由于杂环聚合物类的分子链中不饱和键较多, 结构稳定度不高, 因此贮存条件苛刻, 而且对颜填料的使用要求较高^[11]。

元素类有机耐高温涂料主要包括有机氟、有机钛和有机硅三大类。有机氟涂料具有优异的耐高温防腐性能, 因憎水憎油、无污染、化学稳定性高等优点, 而广泛涂装于不粘锅和微波炉内胆表面。但涂料体系中固体成分含量较低, 而且成膜性较差^[12]。有机钛涂料的研究起步较晚, 目前还没有成熟的理论体系, 其一般是以含钛元素的聚碳硅烷为基料, 并加入适量无机填料制备的耐高温涂层, 用于金属表面防护时, 可有效抵制强酸、强碱的腐蚀^[13]。有机硅涂料的研究起步较早, 自 20 世纪 40 年代以来便获得极大的发展, 因其优良的热稳定性、耐候性、绝缘性、耐水性等, 在热防护领域得到广泛的应用。

在有机类耐热涂料方面, 目前应用最普遍的主要是有机硅耐高温涂料, 包括纯有机硅树脂和改性有机硅树脂两个方面^[14]。

1.1.1 纯有机硅树脂耐高温涂料

有机硅树脂, 简称硅树脂, 是一类以—Si—O—Si—键为主链、Si 原子上连接有机基团(甲基或苯基)

的高度交联网状结构的聚有机硅氧烷^[15],其分子结构示意图见图 2,图中 R_n ($n=1,2,3,4$) 为 H 原子或有机基团。由于分子链中既含有有机基团,又含有无机键,所以硅树脂兼具有有机物的耐候性、绝缘性、热塑性和无机物的耐高温性、耐磨性等。此外, Si—O 键的键能很高,为 443.7 kJ/mol,远远高于 C—O 键(351 kJ/mol)和 C—C 键(347 kJ/mol),高温稳定性较好,因此被广泛地用于制备耐高温涂料^[16]。为了增强涂层的耐高温性能,常需要加入各种高熔点的功能性颜填料。目前,常用的颜填料有钛白粉、滑石粉、云母粉、铝粉等^[17],既可以赋予涂层外观所需的颜色,又可以增强涂层其他综合性能,如耐磨性、耐化学腐蚀性等。

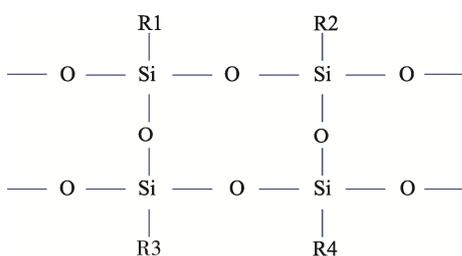


图 2 有机硅树脂的分子结构示意图
Fig.2 The molecular structure diagram of organic silicone resin

纯硅树脂清漆能耐 200~250 °C 的高温,加入相应的颜填料后,可制备耐 300~700 °C 高温的耐热涂层,并在 250~400 °C 的温度下长期工作^[18]。一般来说,硅树脂耐热涂层的性能是由分子链结构中甲基/苯基的值(甲基基团数目/苯基基团数目)来决定的,由于苯基基团相比于甲基基团具有更好的热稳定性,但物理机械性能较差,因此聚合物中甲基/苯基的值增大时,涂料的热塑性、保光性和热稳定性有所降低,但物理机械性能却有所提高^[19]。关于有机硅树脂涂料的耐热机理,目前主要有两种理论:一种是,常温下有机硅树脂在交联固化剂的作用下交联成膜,当温度升高时,树脂中的一些有机基团逐渐分解,温度升高至 350 °C 以上时,硅树脂会完全分解,生成新的无机硅氧交联结构耐高温膜层;另一种是,有机硅涂料在高温条件下,其表面会生成一层耐热的陶瓷质釉状物质,即“二次成膜”^[20-21]。

1.1.2 改性有机硅树脂耐高温涂料

由于纯有机硅树脂价格昂贵,而且树脂分子间的作用力弱,导致涂膜抗溶剂性能差,与基材附着力不好,因此常用其他树脂进行改性。目前常用的改性树脂有丙烯酸树脂、聚氨酯、环氧树脂和醇酸树脂^[22-23]。

1) 丙烯酸改性有机硅树脂耐高温涂料。丙烯酸树脂是一种由丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类以及其他烯属单体共聚制备的树脂^[24]。由于丙烯酸树脂对光的主吸收峰处于太阳光谱范围之外,所制备的涂料具

有优异的光、热、化学稳定性和抗户外老化性能。此外,因为丙烯酸树脂与硅树脂之间良好的相容性,经丙烯酸改性后的硅树脂既保留了丙烯酸树脂优良的机械物理性能,也提高了涂料的耐热性、耐烟雾性以及耐溶剂性等。除制备耐热涂料外,丙烯酸改性硅树脂还可用于制备耐污、耐候及高光泽的涂料,广泛应用于船底的防污技术^[25]。

2) 聚氨酯改性有机硅树脂耐高温涂料。聚氨酯,全称为氨基甲酸酯,是分子链中含有氨基甲酸酯基或脲基等特征官能团的一类高聚物的总称^[26-27]。聚氨酯中“微相分离”的特殊分子结构,使聚氨酯具有优异的柔韧性、耐磨性、粘结性和耐溶剂性,用聚氨酯对硅树脂进行改性,在保持有机硅良好耐热性的同时,能极大地改善涂料与基材的附着力。聚氨酯改性硅树脂一般有两种方法,即物理共混和化学共聚,所制备的共聚物在涂料、织物、皮革涂饰等方面均有广泛的应用^[28]。目前,关于聚氨酯改性硅树脂的研究方法主要集中于采用端活性的有机硅共聚体与聚氨酯预聚体反应,但是该方法对有机硅共聚体中的水含量要求严格,必须要经过严格的除水程序,一方面加大了反应的难度,另一方面使反应流程更加复杂,不利于工业生产^[29-30]。

3) 环氧改性有机硅树脂耐高温涂料。环氧树脂是一类分子中含有两个以上环氧基团的高分子化合物。利用环氧树脂对硅树脂进行改性,就是在有机硅树脂的主链和侧链上引入环氧基团,因此环氧改性有机硅树脂兼具环氧树脂良好的粘附性、低温固化性和有机硅树脂优异的耐高温性^[31]。经环氧树脂改性后,涂料的附着力增强,固化温度降低,而且涂层的物理机械性能明显增强。Jin Woo 等^[32]在环氧树脂中添加二甲基聚硅氧烷溶液,再添加硅改性环氧树脂以提高二者的相容性,制备了环氧改性有机硅树脂,改性后的树脂在室温条件下的拉伸强度明显提高。何彦萱等^[33]采用乙基三甲氧基硅烷和多种有机硅树脂为原料,合成了环氧改性有机硅树脂,并以此为原料制备了耐热涂料。经研究发现,树脂固化后涂膜外观平整,与不锈钢的附着力为 1 级,表面硬度为 3H,冲击强度为 50 kg·cm,改性后的树脂的热稳定性显著提高,同时具有优良的物理机械性能。

4) 醇酸改性有机硅树脂耐高温涂料。醇酸树脂是由多元醇、多元酸与脂肪酸缩合而成的聚酯化合物。醇酸树脂固化成膜制备的涂料有良好的光泽度,韧性较好,与基材的粘结力强。利用醇酸树脂对有机硅树脂进行改性,也就是使有机硅低聚物与醇酸引入的自由羟基发生反应,可以较好地改善涂膜的柔韧性和光泽度,并具备优良的物理机械性能^[34]。Aigbodion 等以邻苯二甲酸、丙三醇和非洲蚕豆油为原料,以二

甲苯为溶剂, 将醇酸树脂与有机硅树脂混合, 在 230~250 °C 条件下二者进行缩聚反应得到有机硅改性醇酸树脂, 以该树脂为成膜物质制备的涂料外观平整, 具有很好的光泽度, 漆膜柔韧性得到改善^[35]。

1.2 无机耐高温涂料

无机涂料的主要成膜物质为无机物, 相比于有机涂料而言, 无机涂料因其绿色环保无污染、硬度高、耐高温性能好等特点而得到广泛应用。目前, 无机耐高温涂料应用的基料主要有四种: 硅酸乙酯、硅酸盐、硅溶胶和磷酸盐^[36]。此外, 为了增强涂料的防腐性能, 常加入锌粉、氧化锌等物质, 即富锌底漆^[37]。

1.2.1 硅酸乙酯耐高温涂料

硅酸乙酯 (TEOS), 常温下为浅黄色透明液体, 水解后能生成致密的硅酸溶胶, 是制作耐火粘合剂的主要原料。以硅酸乙酯为基料, 加入氧化铬绿、石英粉以及其他助剂等, 可以制备耐 300 °C 高温的涂料。以聚硅酸乙酯和硅中间体水解产物为基料, 加入铝粉制备的涂料可耐 600 °C 的高温。在改变颜填料及配方比时, 如加入玻璃料和耐热颜填料, 耐温限度可突破 800 °C。

1.2.2 硅酸盐耐高温涂料

水溶性硅酸盐, 也称水玻璃, 通式为 $R_2O \cdot nSiO_2$, R 为 Li、Na、K 等各种碱金属元素, 以硅酸盐水溶液为基料制备的耐热涂料, 品种丰富, 耐温限度高, 应用广泛。一般来说, 用水玻璃做涂料时, 漆膜的性能与水玻璃的模数 (即 n 值) 有关。模数偏高时, 涂膜的耐水性与耐热性提高, 但成膜性能以及附着力会随之降低, n 值一般取 3~4 为宜^[38]。以水玻璃制备的涂料, 耐温可达 400~1000 °C, 涂膜不燃, 硬度高, 耐磨性能好。关于水玻璃涂料的成膜机理, 一般认为是硅酸盐水解后产生硅酸, 单分子的硅酸在水溶液中逐渐聚合为胶体二氧化硅, 这就是硅酸盐涂料的成膜主体^[39-40]。

1.2.3 磷酸盐耐高温涂料

磷酸盐耐高温涂料的成膜物质是磷酸盐的水溶液 (如磷酸锌和磷酸铝等), 常加入固化剂 (CrO_3) 和耐热颜料 (金属铝粉) 等组分。该类涂料硬度高, 不燃, 能耐受 400~800 °C 的高温, 常用于金属表面的热防护。以水溶性磷酸铝或磷酸-氧化铜为基料时, 涂料的粘结力很强, 对于陶瓷和钢制件都有较好的粘结效果, 可用作航天耐热涂料以及耐热电绝缘涂层等场合。据报道, 我国研制成功的无机磷酸铝涂料, 其基料为磷酸铝镁溶液, 在航空发动机、化工高温设备以及耐热除锈等领域获得广泛应用, 表现出优异的耐热、防腐、耐候等性能^[13]。

1.2.4 硅溶胶耐高温涂料

硅溶胶是纳米级的 SiO_2 颗粒在水溶液或溶剂中分散而成的胶体溶液, 其分子式为 $SiO_2 \cdot nH_2O$ ^[41]。硅溶胶无机高分子涂料是近几年新兴的发展趋势, 利用纯硅溶胶作为涂料基料, 涂膜的附着力和柔韧性较差, 往往不能满足使用要求。因此常用氧化锌、氧化镁等金属氧化物对硅溶胶进行改性, 经改性后的硅溶胶可以常温固化成膜, 所制备的涂料使用温度一般在 200 °C 左右。加入玻璃料以及其他耐热颜填料和助剂, 可以制备耐热达 400~600 °C 的涂层。

1.3 有机-无机复合耐高温涂料

有机和无机耐高温涂料各自表现出优异的耐热性和其他物理化学性能, 但是也存在不同程度的缺点, 因此, 新型的有机-无机复合耐高温涂料应运而生。关于复合涂料的成膜物质, 有两种不同的理论。一种理论认为, 有机-无机复合耐高温涂料是以有机物 (主要是各种树脂和乳液) 作成膜物, 然后加入大量的无机粉体作颜填料, 即无机组分; 另一种理论认为, 复合涂料的成膜体系是有机硅树脂和无机黏合剂的复合体, 常用的高温黏合剂有高岭土、云母、滑石粉等硅酸盐填料^[42]。

复合型耐高温涂料在保持优良耐热性的同时, 还改善了与基材的附着力, 耐冲击度更强。其耐热机理表现为: 温度升高至 400 °C 左右时, 有机硅受热分解、碳化, 逐渐失去粘结能力, 同时体系中的无机组分 (玻璃体、陶瓷料等) 开始熔化, 接替有机硅树脂将颜填料粘结在一起, 形成耐更高温度的新涂层。因此, 制备复合涂料的一个关键问题就是保证有机硅树脂受热分解的温度和无机体系熔点相适应, 通常在体系中加入不同比例的高、中、低熔点玻璃料, 以制备光泽度好、致密度高的涂层^[43]。

2 耐高温涂料的研究现状

耐高温涂料的研究和应用始终伴随着人类社会的工业进程, 世界各国对耐高温涂层防护技术进行了广泛而深入的研究, 并取得了一系列重要成果。

2.1 国外现状

国外关于有机硅耐高温涂料的研究始于 20 世纪 40 年代, 经过 70 多年的发展, 已经建立起比较齐全的有机硅耐热涂料研发体系, 制备的耐高温涂料广泛地应用于航空发动机、热交换器、汽车消音器、锅炉燃烧器、石油裂解管道等高温部件表面, 其中美国的道康宁公司 (Dow-Corning CO.) 和通用电气公司 (GE CO.) 在这方面的研究一直走在世界前列^[44]。

Dow-Corning 公司曾以 DC-805 和 DC-806 两种树脂为基料,配以若干添加剂,制备出可耐 1371 °C 的高温涂料,应用于航天飞机的发动机表面^[45]。丹普尼公司将有机硅树脂和玻璃陶瓷进行复合,制备了 Thurmalox 绿色环保型耐热涂料,应用于 Inland 公司的热反射炉喷射器上,480~760 °C 的高温下使用三年,膜层无脱落,表现出较好的耐高温腐蚀性。日本龟田化学工业社^[46]用有机硅树脂和硅酸盐类高温粘合剂进行复合,并添加铝粉、玻璃陶瓷料,制备的涂层在 800 °C 高温下工作 100 h,附着力仍保持 100%,广泛应用于电气、航天、电子仪器、石油裂解炉等工业领域。国外在复合耐热涂料方面的研究已经从简单的有机-无机体系物理冷拼转移到化学复配工艺。埃及科学家 Roussi 等^[47]利用溶胶-凝胶法制备了 PEI-SiO₂ 耐高温防腐涂层,该涂层不仅具有良好的耐热性,在高温烧蚀后还能对表层进行自我修复。

2.2 国内现状

我国耐热涂料产品的研发始于 1952 年,早期发展缓慢,应用有限。从 20 世纪 80 年代开始,耐热涂料在航天、汽车、化工等领域逐渐获得广泛应用,国内科学家关于耐高温涂料的研究不断取得新的进展。赵珂等^[48]以特种有机硅树脂为基料,添加合适的颜填料,制备出的有机硅耐高温涂料系列产品已经成功应用于神舟飞船系列载人火箭项目,在恶劣的航天环境中表现出优异的耐高温性和电绝缘性。王海侨等^[49]以甲基苯基硅树脂为基料,以硅酮树脂作为固化剂,选用烧蚀转化型颜填料,实现高温下的二次成膜,得到了耐 700 °C 的耐高温涂料,这是采用纯有机硅树脂交联固化、在高温下与无机填料反应以提供防护作用的典型案例。在复合涂料方面,何岩等^[50]利用甲基三甲氧基硅烷和水性硅溶胶复合成膜,并添加了云母粉、磷酸硼、二氧化钛、铁红等颜填料,涂料在 800 °C 高温下具有良好的抗热性和抗氧化性,还表现出较好的耐化学腐蚀性。无机涂料的研究主要体现在磷酸盐和硅酸盐方面,傅敏等^[51]以水溶性聚磷酸盐为成膜物,加入 CuO 作为固化剂,并添加多种功能性填料制得了无铬环保磷酸盐基耐高温防腐涂料,在 900 °C 高温条件下漆膜保持完好。以水溶性硅酸作为成膜物质成为研究的热点,国产 C-2 型粘接剂以白色水基糊状硅铝酸为基料,制备的涂层耐温限度突破 1300 °C,并且耐有机溶剂、油、水和氢氟酸以外的各种强酸的腐蚀。

3 耐高温涂料存在的问题及发展趋势^[52-54]

早期的耐热涂料以无机类为主,主要是因为无机耐热产品原料丰富、价格便宜、绿色无污染,而且耐高

温性能好。但是在使用过程中也存在以下问题:1) 漆膜较脆,涂层的韧性差,在高温下易开裂;2) 涂膜完全固化前的耐水性不好;3) 粘结性能差;4) 对基材的处理要求较严格,在一定程度上限制了其应用范围。

有机类涂料产品的诞生,极大地拓展了耐热涂料的使用范围,与无机类涂料相比,有机涂料的韧性佳、附着力更好,存在的问题主要有:1) 大部分有机涂料溶剂为油性产品,挥发后对环境污染严重;2) 耐温限度较低,目前有机硅树脂涂料一般耐热温度为 700 °C,少数耐超高温的有机涂料也仅限于航天领域应用,造价昂贵;3) 涂层机械强度低,耐磨性能差;4) 需要高温(150~200 °C)烘烤固化,成膜困难。

为了解决有机、无机类涂料产品在使用过程中存在的问题,使二者性能互补,有机-无机复合耐高温涂料应运而生。在保持涂料耐高温性能的同时,其较好地提升了涂料的其他综合性能,如粘结性、耐磨性和机械强度等,但是该类产品存在有机组分和无机组分之间的相容性问题,无机组分溶液的 pH 值对有机树脂或乳液成膜有较大影响,二者在性能上难以完全匹配。

随着科技的发展和工艺的改进,复杂的工作环境对金属材料的性能要求越来越苛刻,对涂料的依赖程度日益加深。世界各国在致力于追求涂料产品良好高温性能的同时,对其耐化学腐蚀性、耐磨性等综合性能也提出了新的要求。同时,伴随着现代工业社会向信息化社会的转变,保护环境、节约能源越来越受到人们的重视,各种水性涂料、高固体份涂料等环境友好型涂料产品也日益受到人们的青睐。关于耐高温涂料的研究,其研究方向主要集中在以下几个方面:

- 1) 对有机树脂进行改性,合成耐更高温度、成膜性好、施工方便的树脂,研发新型的耐高温涂层基料体系。
- 2) 研究适合不同树脂、功能性更强的颜填料,并对配方比进行优化设计,增强涂层的综合性能。
- 3) 研发水性涂料或者高固体份、无溶剂的绿色环保型涂料产品。
- 4) 在涂料领域应用纳米技术,发挥颜填料微粒的纳米效应,进一步提升耐热涂料的耐高温性能。

参考文献:

- [1] 闫实. 有机硅耐高温涂层的制备和防护机理研究[D]. 重庆: 后勤工程学院, 2015.
YAN Shi. Preparation and Study of Protective Mechanism of Silicone Resin High Temperature Coatings[D]. Chongqing: Logistical Engineering University, 2015.
- [2] PUNCKT C, BÖLSCHER M, ROTERMUND H H, et al. Sudden Onset of Pitting Corrosion on Stainless Steel as a Critical Phenomenon[J]. Science, 2004, 35(44): 1133—1136.
- [3] PICCIOTTI M, PICCIOTTI F. Selecting Corrosion-resistant

- Materials[J]. Chem. Eng. Prog, 2006, 102: 45—52.
- [4] XIAO J, CHEN J M, ZHOU H D. Study of Several Organic Resin Coatings as Anti-ablation Coatings for Supersonic Craft Control Actuator[J]. Materials Science and Engineering, 2007, 15: 23—30.
- [5] 王海庆, 李丽, 庄光山. 涂料与涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 1—7.
WANG Hai-qing, LI Li, ZHUANG Guang-shan. Coatings and Painting Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 1—7.
- [6] 郭中宝, 刘杰民, 范慧俐, 等. 环氧改性有机硅树脂涂料耐温性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(4): 57—59.
GUO Zhong-bao, LIU Jie-min, FAN Hui-li, et al. Research on Heat Resistance of Epoxy Modified Silicone Coatings[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(4): 57—59.
- [7] 周其凤, 范星河, 谢晓峰. 耐高温聚合物及其复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 75—76.
ZHOU Qi-feng, FAN Xing-he, XIE Xiao-feng. High Temperature Resistant Polymer and Composite Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 75—76.
- [8] 王国平. 新型有机-无机复合耐蚀耐高温涂料的制备研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.
WANG Guo-ping. Study on the Preparation of the Organic and In-organic Compound Coating with Corrosion and High Temperature Resistance[D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- [9] 徐忠莘, 韩文礼, 张彦军, 等. 耐高温涂料研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2011, 25(7): 8—12.
XU Zhong-ping, HAN Wen-li, ZHANG Yan-jun, et al. Research Development of High Temperature Resistant Coating[J]. Total Corrosion Control, 2011, 25(7): 8—12.
- [10] 李静. 换热器用耐高温防腐导热涂料的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
LI Jing. The Study of High Temperature Resistance and Anticorrosion Thermal Conductive Coating Used on Heat Exchanger[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [11] 张艳中, 马培良. 氟树脂涂料的研究及应用[J]. 浙江化工, 2007(8): 007.
ZHANG Yan-zhong, MA Pei-liang. Research and Application Progresses in Fluoro-contained Resin Coatings [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2007(8): 007.
- [12] 汤清琼. 硼硅酸盐玻璃介质类高温涂料的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.
TANG Qing-qiong. Research on High-temperature Coating Containing Borosilicate Glass Medium[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010.
- [13] 赵陈超, 章基凯. 有机硅树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
ZHAO Chen-chao, ZHANG Ji-kai. Organic Silicone Resin and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [14] 明耀强, 胡剑峰, 张宇帆, 等. 有机硅树脂耐高温改性研究进展[J]. 广东化工, 2014, 41(24): 49—50.
MING Yao-qiang, HU Jian-feng, ZHANG Yu-fan, et al. Development of Heat-resistant Modification of Silicone Resin[J]. Guangdong Chemical Engineering, 2014, 41(24): 49—50.
- [15] 李霞. 热防护有机硅耐高温涂料研究[D]. 北京: 航天动力设计研究院, 2015.
LI Xia. Research on Organic Silicone High Temperature Resistant Coatings of Heat Protective Property[D]. Beijing: Institute of Space Power Design, 2015.
- [16] 郑宏建. 颜填料对高温漆性能的影响[J]. 广州化工, 2015, 43(14): 78—79.
ZHENG Hong-jian. Effect of Pigment and Coatings on the Properties of High Temperature Paint[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(14): 78—79.
- [17] 殷树梅, 王志浩, 孙红岩. 有机硅涂料的研究及应用进展[J]. 有机硅材料, 2011, 25(6): 414—417.
YIN Shu-mei, WANG Zhi-hao, SUN Hong-yan. Status of Research and Application of Silicone Coating[J]. Silicone Material, 2011, 25(6): 414—417.
- [18] 肖颖. 聚氨酯改性硅树脂的合成与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
XIAO Ying. The Preparation and Properties of Silicone Resin Modified by Polyurethane[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [19] 王海侨, 李营, 苟国立, 等. 有机硅耐高温涂料二次成膜机理的探讨[J]. 涂料工业, 2005, 35(10): 17—20.
WANG Hai-qiao, LI Ying, GOU Guo-li, et al. Discussion about Mechanisms on Secondary Film Formation of Organosilicone Coating[J]. Paint & Coatings Technology, 2005, 35(10): 17—20.
- [20] 刘媛. 关于耐高温有机硅涂料及粘接剂的特性及应用探究[J]. 化工中间体, 2015(1): 32—33.
LIU Yuan. Application of High Temperature Silicone Paint and Adhesive [J]. Chemical Intermediate, 2015(1): 32—33.
- [21] 赖琛, 唐绍裘. 耐高温防腐涂料的研制[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(1): 29—34.
LAI Chen, TANG Shao-qiu. Development of Heat Resistant and Anticorrosive Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2002, 21(1): 29—34.
- [22] 段伟, 张良均, 胡峰, 等. 常温固化环氧改性有机硅耐高温涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12(11): 13—26.
DUAN Wei, ZHANG Liang-jun, HU Feng, et al. Development of Room Temperature Curing Epoxy Resin Modified Silicone Heat-resistant Coating[J]. Modern Paint and Finishing, 2009, 12(11): 13—26.
- [23] 汪长春, 包启宇. 丙烯酸酯涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 43—45.
WANG Chang-chun, BAO Qi-yu. Acrylate Coating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 43—45.
- [24] 王小明. 水性丙烯酸树脂涂料的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
WANG Xiao-ming. Study of Water-Borne Acrylic Resin Coating[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012.
- [25] SASCHA Herrwerth, ANNIKA König, MARION. Silicone Resins for High-temperature-resistant Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2015(2): 34—35.
- [26] 朱江. 耐高温涂层的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
ZHU Jiang. Research of Heat-resistance Coatings[D]. Shanghai: East China University of Technology, 2011.
- [27] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 310—311.
LI Shao-xiong, LIU Yi-jun. Polyurethane Resin and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 310—311.
- [28] HERNANDEZ R, WEKSLER J, PADSALGIKAR A, et al. Microstructural Organization of Three-phase Polydime-

- thylsiloxane-based Segmented Polyurethanes[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 5441.
- [29] TAEYI C, JADWIGA W, AJAY P, et al. Influence of Soft Segment Composition on Phase-separated Microstructure of Polydimethylsiloxane-based Segmented Polyurethane Copolymers [J]. *Polymer*, 2009, 50: 2320—2327.
- [30] 李霞, 王晓洁, 刘新东. 环氧改性有机硅耐热涂料的配方研究[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(10): 537—541.
LI Xia, WANG Xiao-jie, LIU Xin-dong. Study on Formulation of Heat-resistant Epoxy-modified Silicone Coating[J]. *Electroplating&Finishing*, 2015, 34(10): 537—541.
- [31] JIN W Y, YU J L, SANG B L, et al. Effect of Dimethylpolysiloxane Liquid on the Cryogenic Tensile Strength and Thermal Contraction Behavior of Epoxy Resins [J]. *Cryogenics*, 2014, 61: 63—69.
- [32] 何彦萱, 尚小琴, 汤敏妮, 等. 环氧改性有机硅耐高温树脂的合成与性能[J]. *电镀与涂饰*, 2013, 32(6): 62—64.
HE Yan-xuan, SHANG Xiao-qin, TANG Min-ni, et al. Synthesis and Property of Epoxy-modified Organic Silicone Resin with High Temperature Resistance[J]. *Electroplating&Finishing*, 2013, 32(6): 62—64.
- [33] YIN X, DUAN H, WANG X, et al. An Investigation on Synthesis of Alkyd Resin with Sorbitol[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(3): 674—678.
- [34] AIGBODION A I, OKIEIMEN F E. An Investigation of the Utilization of African Locust Bean Seed Oil in the Preparation of Alkyd Resins[J]. *Ind Crops Pra*, 2001, 13(1): 29.
- [35] 吴松浩. 改性有机硅树脂耐高温涂料的研制[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2012.
WU Song-hao. Modified Silicone Resin High Temperature Resistant Coating's Development[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2012.
- [36] 王亦工, 陈华辉, 裴嵩峰, 等. 水性无机硅酸锌防腐涂料的研究进展[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2006, 18(1): 41—45.
WANG Yi-gong, CHEN Hua-hui, PEI Song-feng, et al. Development of Waterborne Inorganic Zinc Silicate Anticorrosion Coatings[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2006, 18(1): 41—45.
- [37] GEETA P, DEEPAK S, PRAMOD K. Ethyl Silicate Binders for High Performance Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001(42): 1—14.
- [38] GAGGIANO R, MORIAME P, BIESEMANS M, et al. Mechanism of Formation of Silicate Thin Films on Porous Anodic Alumina[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011(205): 5210—5217.
- [39] ISTVAN H, MUKESH A, RUNBO L, et al. Monitoring the Structure of Water Soluble Silicates[J]. *Catalysis Today*, 2007, 126: 196—202.
- [40] 朱秋华. 水性无机耐高温涂料的研制及其性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2007.
ZHU Qiu-hua. Preparation and Properties of Waterborne Inorganic High Temperature Resistant Coatings[D]. Nanjing: Southeast University, 2007.
- [41] 阳飞, 闫龙龙, 郝西鹏, 等. 硅溶胶-有机硅改性聚酯复合涂料的合成及应用[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(18): 1015—1020.
YANG Fei, YAN Long-long, HAO Xi-peng. Preparation and Application of Silica Sol-Organosilicon-Modified Polyester Composite Coating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2015, 34(18): 1015—1020.
- [42] 王峥, 郝超伟, 马清芳, 等. 国内有机硅耐高温涂料研究进展[J]. *杭州师范大学学报(自然科学版)*, 2011, 10(6): 510—513.
WANG Zheng, HAO Chao-wei, MA Qing-fang, et al. Domestic Research Development of Organosilicone Heat Resistant Coatings[J]. *Journal of Hangzhou Normal University(Natural Science Edition)*, 2011, 10(6): 510—513.
- [43] 幸松民. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化工出版社, 1995.
XING Song-min. Organic Silicone Synthesis Technology and Product Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995.
- [44] DOUCETTE J J J, FRANCHITTO A R. Three Dimensionally Reinforced Ablative/Insulative Composite: U.S., 5985405[P]. 1999-11-16.
- [45] TANAKA R. Research and Development of Ultra-High Temperature Materials in Japan[J]. *Materials at High Temperatures*, 2000, 17(4): 457—464.
- [46] ROUSSI E, TSETSEKOU A, TSIOURVAS D, et al. Novel Hybrid Organo-Silicate Corrosion Resistant Coatings Based on Hyperbranched Polymers [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011(205): 3235—3244.
- [47] 赵珂, 吴晓琳, 桑舒琦. 航天领域用耐高温绝缘有机硅涂料的研制[J]. *上海涂料*, 2011, 49(9): 1—3.
ZHAO Ke, WU Xiao-lin, SANG Shu-qi. The Preparation of High Temperature Insulating Silicone Coatings for Aerospace Field[J]. *Shanghai Coatings*, 2011, 49(9): 1—3.
- [48] 王海侨, 李营, 苟国立, 等. 有机硅耐高温涂料的研究[J]. *北京化工大学学报*, 2006, 33(1): 59—62.
WANG Hai-qiao, LI Ying, GOU Guo-li, et al. Preparation of Organic Silicone Coating with High-temperature Resistance[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Industry*, 2006, 33(1): 59—62.
- [49] 何岩. 有机-无机复合型防腐耐高温涂料的制备与研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2014.
HE Yan. Preparation of Organic-Inorganic Composite High-temperature Corrosion Coating[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2014.
- [50] 傅敏, 狄志刚, 朱晓丰, 等. 无铬环保磷酸盐基高温防腐涂料[J]. *涂料工业*, 2010, 40(12): 49—52.
FU Min, DI Zhi-gang, ZHU Xiao-feng, et al. Chromium-free Environmental Friendly Phosphate-based High Temperature Anticorrosion Coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2010, 40(12): 49—52.
- [51] MADHU B, VIPIN S, FIRDOUS H. Development of a Heat Resistant UV-curable Epoxy Coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 53: 239—245.
- [52] SHAILESH K D, ROHIT B, ASKHANN A. Effect of Nano-ZnO Addition on the Silicone-modified Alkyd-based Waterborne Coatings on Its Mechanical and Heat-resistance Properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 84: 39—46.
- [53] 付敏. 高温防护涂料研究与应用现状[J]. *涂料技术与文摘*, 2014, 35(12): 34—36.
FU Min. Research and Application of High Temperature Protective Coatings[J]. *Coatings Technology & Abstracts*, 2014, 35(12): 34—36.