

环氧有机硅韧性烧蚀耐热涂层制备

贺晨, 苏垲, 卢鹉, 李博乾, 曾一兵

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: **目的** 提高环氧树脂基烧蚀耐热涂层的耐烧蚀性能和韧性。**方法** 通过新的合成方法, 采用一步法合成了一种环氧有机硅树脂基体。通过红外光谱对合成后树脂的化学结构进行表征, 并研究了新型树脂基体的力学性能和热裂解温域。在此基础上, 以环氧有机硅树脂为新型树脂基体制备烧蚀耐热涂层, 并对涂层的力学性能、耐烧蚀性能及热防护性能进行评价与考核。**结果** 韧性方面, 新型环氧有机硅烧蚀耐热涂层相比于传统环氧基烧蚀耐热涂层, 断裂伸长率可由原来的 1%提高至 8%; 耐烧蚀性能方面, 在最高热流为 200 kW/m^2 、时长为 320 s 的环境下, 1 mm 厚新型烧蚀耐热涂层应用在 304 钢上, 烧蚀表面平整, 其背温仅为 160°C , 而传统的环氧涂层的背温为 220°C 。**结论** 环氧有机硅树脂可提升传统环氧基烧蚀耐热涂层的耐烧蚀性能和韧性。

关键词: 环氧有机硅; 烧蚀耐热涂层; 宽温域; 韧性

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0167-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.025

Preparation of Toughness Ablation Thermal Protection Coating of Silicone Modified Epoxy

HE Chen, SU Huan, LU Wu, LI Bo-qian, ZENG Yi-bing

(Institute of Aerospace Materials and Processing, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: The work aims to improve ablation and toughness properties of silicone modified epoxy resin based ablation thermal protection coating. A new type of silicone modified epoxy resin was synthesized by a new synthetic method, i.e. one-step method. FT-IR was used to characterize the chemical structure of synthetic resin and study the mechanical properties and the pyrolysis temperature range of new resin matrix. On such basis, the silicone modified epoxy resin was used as the new resin matrix to prepare the ablation thermal protection coating. The mechanical properties, ablation resistance and thermal protection of coatings were also evaluated and assessed. As for toughness, the elongation at break of new silicone modified epoxy based ablation thermal protection coating increased from 1% to 8% when compared with the traditional one. For ablation property, when 1mm thick new ablation thermal protection coating was used in 304 steel at thermal flow of 200 kW/m^2 and 320 s at most, the ablation surface was flat and the back temperature was only 160°C , while the back temperature of traditional epoxy coating was 220°C . The silicone modified epoxy resin can improve the ablation resistance and toughness properties of traditional epoxy based ablation and thermal protection coating.

KEY WORDS: silicone modified epoxy; ablation thermal protection coating; wide temperature range; toughness

收稿日期: 2017-12-06; 修订日期: 2018-03-24

Received: 2017-12-06; Revised: 2018-03-24

作者简介: 贺晨 (1988—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为表面工程技术。

Biography: HE Chen (1988—), Male, Ph. D., Engineer, Research focus: surface engineering and technology.

新一代高超声速飞行器多个部段面临更加苛刻的热流环境,其主要表现为热流高、时间长^[1],如何实现新热流工况下高超声速飞行器的有效热防护已成为当前一个共性问题。烧蚀隔热涂层采用烧蚀热防护法,通过在烧蚀过程中损耗自身质量,利用热阻塞、熔融吸热、辐射散热、化学反应吸热等机制进行热防护^[2],具有热防护效率高和施工简便等特点,是高超声速飞行器上复杂结构件热防护的首选方案。

现有烧蚀隔热涂层主要分两类,一类是以环氧树脂、酚醛树脂为树脂基体的碳基烧蚀隔热涂层^[3-5]。在新热环境下,该类隔热涂层的烧蚀速率过快,因而不适于长时热防护,且碳基烧蚀隔热涂层的韧性较差,在新热流环境下易发生膨胀开裂及与基材脱粘等问题^[4],使涂层烧蚀外形的稳定性、可靠性大幅下降。另一类是以硅橡胶为树脂基体的硅基烧蚀隔热涂层^[6-7]。硅橡胶主要通过热阻隔机制进行热防护,烧蚀效率低^[6]。在新热流工况下,硅橡胶只能通过增加自身厚度的方法来实现热防护,导致隔热结构明显超重。另外,涂层厚度增加后,其与基材界面的结合力明显下降,导致涂层质量的可靠性下降。因此,上述两类涂层在新热流工况下均存在较大的问题。

环氧有机硅兼具环氧树脂与有机硅两者的优势,烧蚀后即具有稳定的碳层结构,又具有较低的烧蚀速率。当前环氧有机硅树脂基体合成方法主要有接枝法^[8-10]、界面聚合法^[11-12]和互穿网络法^[13-15]。LI等^[8]采用接枝法制备了端基为环氧树脂的硅树脂。Lenko等^[11]制备了核壳结构的环氧改性有机硅。Kumar等^[13]使用互穿网络法制备了环氧改性硅树脂。这些工作为环氧有机硅新型树脂基体的合成提供了思路和理论基础。

本文采用一种新型合成工艺,通过一步法合成了一种环氧有机硅新型树脂基体,该树脂基体拓宽了原有树脂的裂解温域,降低了烧蚀速率,提高了涂层的韧性。以该树脂基体制备的烧蚀隔热涂层相比于原有烧蚀隔热涂层具有更优异的热防护性能。

1 实验

1.1 原材料

原材料主要包括环氧树脂(巴陵石化有限公司,工业级)、二甲基二氯硅烷(国药集团,分析纯)、短切玻璃纤维(南玻院, S7980)、二甲苯(市售,工业级)、二丁基二月桂酸锡(国药集团,分析纯)、氢氧化钠(国药集团,分析纯)

1.2 树脂合成及涂层制备

在1 L微型反应釜中加入200 g二甲基二氯硅烷、50 g 0.2 mol/L NaOH水溶液、1 g二丁基二月桂酸锡,100℃反应6 h,冷却后除去水层,再补加10 g二甲

基二氯硅烷,100℃反应3 h后加入甲醇和三乙胺,继续反应3 h,冷却、过滤即得有机硅中间体。

在500 mL烧瓶中加入环氧树脂100 g、二甲苯100 g,之后加入10~40 g所制备的有机硅中间体,90℃加热且不停搅拌,合成环氧有机硅树脂。

称取100 g环氧有机硅树脂、环氧树脂,分别加入100 g玻纤S7980,高速分散制备成涂料。加入651聚酰胺固化剂,喷涂制备成烧蚀隔热涂层。

1.3 表征

1) 环氧有机硅树脂化学结构。称取约2 mg涂层样品,将其与200 mg KBr粉末在玛瑙研钵中研磨均匀,利用压片机压制成透明薄片,利用傅里叶红外光谱仪(VERTEX V70, BRUKER)进行测量。

2) 环氧有机硅树脂及涂层力学性能表征。依据GB/T 1040.2—2006测定树脂基体和涂层拉伸强度和断裂伸长率。

3) 环氧有机硅树脂热裂解温域表征。称取3~10 mg样品,置于氧化铝坩埚中,采用热失重测试仪测定树脂基体的裂解温域,升温速率为10℃/min,测试范围为室温至800℃。

4) 新型烧蚀隔热涂层耐烧蚀性能考核。依据HB-5240对涂层进行马弗炉烧蚀试验考核,时间300 s,温度分别为400、600及800℃。依据B105JT-6对涂层线性烧蚀速率进行考核。

5) 环氧有机硅树脂涂层的耐烧蚀性能。在100 mm×100 mm钢基材试片上喷涂新型烧蚀隔热涂层,厚度为1 mm。热流环境峰值热流为200 kW/m²,恢复焙为1800 kJ/kg,时长为300 s。

2 结果与讨论

2.1 环氧有机硅树脂合成研究

2.1.1 化学结构表征

将 $m_{\text{环氧树脂}}:m_{\text{有机硅}}$ 为100:10、100:20、100:30、100:40的样品分别命名为EPS-1、EPS-2、EPS-3、EPS-4,通过红外光谱(左)和凝胶渗透色谱(右)对合成后环氧有机硅树脂的化学结构进行表征,结果如图1所示。由红外光谱数据可知,EPS-1—EPS-4在1261、800 cm⁻¹处均有明显的吸收峰,这是Si—C键的伸缩振动峰和摇摆振动峰;在1090~1020 cm⁻¹处均出现缔合宽峰,这是Si—O键的伸缩振动峰;在828 cm⁻¹处均有明显的吸收峰,这是环氧树脂的摇摆振动峰;在3076 cm⁻¹处均有明显吸收峰,这是苯环上C—H的伸缩振动峰。由此可知,环氧树脂和有机硅已通过化学键结合成有机整体,环氧有机硅已成功合成。再通过3490 cm⁻¹处羟基的吸收峰可知,随着有机硅含

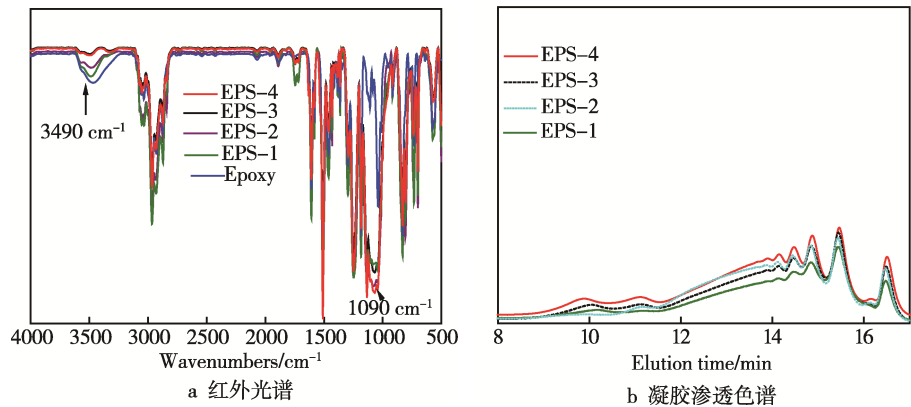


图 1 不同有机硅含量的环氧有机硅树脂红外光谱及凝胶渗透色谱
Fig.1 IR spectra (a) and GPC curves (b) of silicone modified epoxy resin with different silicone concentration

量的增加,羟基逐渐减少,这是由于环氧树脂上的羟基与有机硅发生了接枝反应。当环氧树脂与有机硅的质量比小于 100:30 以后,环氧树脂的吸收峰不再减弱,说明 $m_{\text{环氧树脂}}:m_{\text{有机硅}}=100:30$ 时,环氧树脂的羟基已完全反应。

由凝胶渗透色谱数据可知,随着有机硅含量的增加,10 min 和 11 min 处分别出现了两个吸收峰,证明有大分子产物生成。当环氧树脂与有机硅质量比大于 100:30 时,这两个峰面积不再增加,说明 $m_{\text{环氧树脂}}:m_{\text{有机硅}}=100:30$ 时环氧树脂的羟基已完全反应。

2.1.2 力学性能研究

硅氧键长为 190 pm,长于碳碳键长 154 pm,更长的键长赋予硅基树脂优于碳基树脂的柔性与韧性。因此,改变树脂体系中有机硅的含量,可以提高树脂的韧性。表 1 为环氧有机硅树脂的基本性能,可见随着有机硅含量的增加(钛酸酯含量 0.1%),树脂的断裂伸长率逐渐增加,韧性增强。当 $m_{\text{环氧树脂}}:m_{\text{有机硅}} < 100:30$ 后,树脂的拉伸强度降低,固化时间明显延长,这主要是由于树脂基体中的环氧值下降导致交联度降低,因此 $m_{\text{环氧树脂}}:m_{\text{有机硅}}$ 控制在 100:30 较为合适。

表 1 环氧有机硅树脂基本性能
Tab.1 Basic properties of silicone modified epoxy resin

样品	$m_{\text{环氧树脂}}:m_{\text{有机硅}}$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	固化时间/d
EPS-1	100:10	8.5	31	1
EPS-2	100:20	8.2	43	1
EPS-3	100:30	8.1	56	1
EPS-4	100:40	6.1	52	3

2.1.3 裂解温域研究

通过热失重法研究环氧树脂及环氧有机硅树脂的裂解温域,结果如图 2 所示。由于裂解反应的差异,

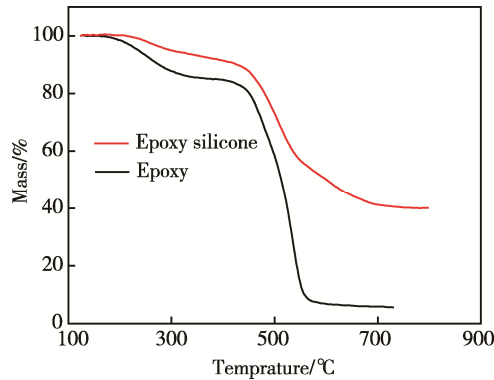


图 2 树脂基体裂解温域曲线
Fig.2 Pyrolysis curves of resin matrix

环氧树脂的裂解温域为 200~500 ℃,而环氧有机硅树脂的裂解温域为 200~800 ℃,温度达到 600 ℃时,环氧树脂已基本分解完全,而环氧有机硅树脂还保留 40%的残碳量,说明环氧有机硅树脂的裂解温域明显宽于碳基树脂和硅基树脂。

2.1.4 烧蚀性能研究

图 3 为不同比例环氧有机硅树脂在 400 ℃下烧蚀 300 s 后的状态,其中 $m_{\text{环氧树脂}}:m_{\text{有机硅}}=100:30$ 时烧蚀表面最平整(图 3c)。当 $m_{\text{环氧树脂}}:m_{\text{有机硅}} > 100:30$ 时,由于有机硅含量较少,树脂基体的烧蚀速率快,大量裂解气体从树脂中溢出,造成树脂基体鼓泡严重,不能形成完整的碳层;当 $m_{\text{环氧树脂}}:m_{\text{有机硅}} < 100:30$ 时,树脂体系中的硅基树脂过量,这些硅基树脂不能以化学键形式与固化的树脂基体进行有机结合,受热后同样会形成大量裂解气,使树脂更容易软化变形,因而造成

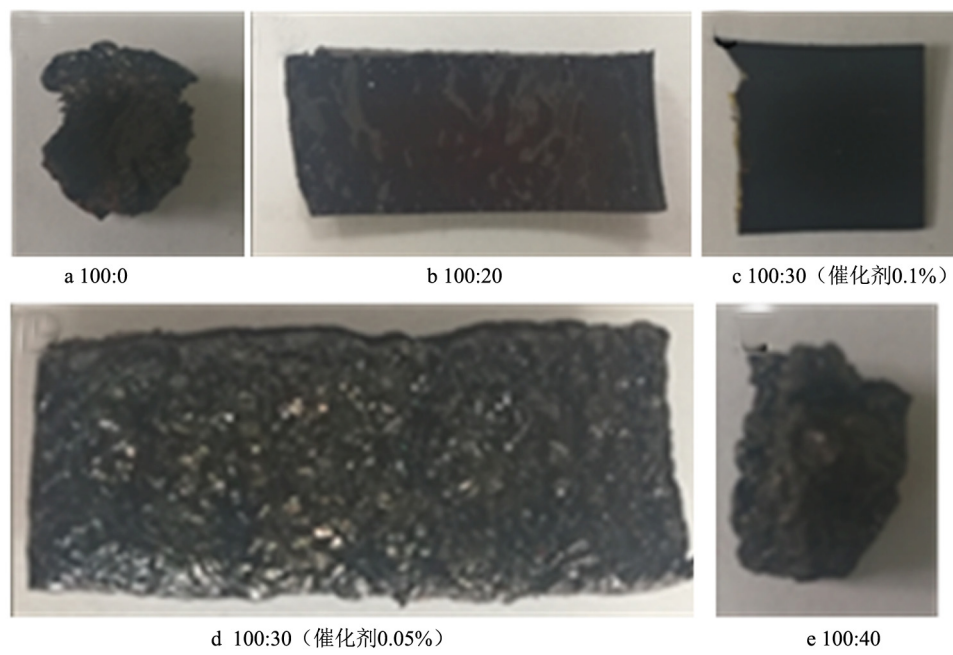


图 3 不同比例 (m 环氧树脂: m 有机硅) 环氧有机硅树脂 400 ℃ 烧蚀 300 s 后外观状态

Fig.3 Appearance condition of silicone modified epoxy resin in different ratio ablated at 400 ℃ for 300 s (a—100:0, b—100:20, c—100:30 (catalyst 0.1%), d—100:30 (catalyst 0.05%), e—100:40)

涂层表面大面积鼓泡。

2.2 环氧有机硅烧蚀耐热涂层性能评价与考核

2.2.1 性能评价

对新型环氧有机硅涂层的基本性能进行表征并与原有环氧基涂层进行对比，具体结果如表 2 所示。由表 2 可以看出，新型环氧有机硅涂层的韧性比原有环氧涂层有了明显提高，这主要是因为有机硅的引入提升了涂层韧性。而涂层拉剪强度较原有涂层略有下降，这主要是因为有机硅的低表面能不利于涂层附着力的提升。

表 2 环氧有机硅涂层与原有环氧树脂基涂层基本性能对比
Tab.2 Comparison of basic properties of silicone modified epoxy coating and original epoxy resin based coating

树脂种类	拉伸 强度/MPa	断裂 伸长率/%	拉剪 强度/ MPa	固化 时间/d
环氧有机硅	12	8	8	1
环氧树脂	12	1	10	1

2.2.2 性能考核研究

依据 HB-5240，利用马弗炉烧蚀法对涂层进行考核，具体结果如表 3 所示。从表 3 可知，在 800 ℃ 下烧蚀 300 s 后，原有环氧涂层质量残余仅为 40%，且发生明显鼓泡，而新型涂层质量残余达到 55%，且表面平整。这是由于新型涂层中含有烧蚀速率较慢的硅

基树脂，同时裂解气释放相对缓慢，不会造成鼓泡。因此，新型涂层的耐温等级和烧蚀速率要明显高于现有环氧烧蚀耐热涂层。

表 3 环氧有机硅烧蚀耐热涂层与环氧烧蚀耐热涂层烧蚀性能对比

Tab.3 Comparison of the ablation properties of silicone modified epoxy based ablation thermal protection coating and epoxy ablation thermal protection coating

温度/℃	环氧有机硅涂层烧 蚀后状态	传统环氧涂层烧蚀 后状态
400	质量残余 82%，表面平整	质量残余 75%，表面平整
600	质量残余 72%，表面平整	质量残余 50%，表面平整
800	质量残余 55%，表面平整	质量残余 40%，表面鼓泡

在最高热流为 200 kW/m²、时长为 320 s 的条件下，对新型环氧有机硅烧蚀耐热涂层进行石英灯试验考核，烧蚀后涂层表面平整（如图 4a）。如图 4b 所示，与原有环氧烧蚀耐热涂层相比，新型涂层的背温仅为 160 ℃，而环氧涂层的背温达 220 ℃。这主要是由于环氧烧蚀耐热涂层的烧蚀速率过快，在烧蚀前期裂解气大量释放，无法通过热阻塞的方式进行长时热防护；新型涂层由于引入硅基树脂，实现了涂层裂解气的缓慢释放，延长了热阻塞效应的有效时间，故背温较低。由此可知新型涂层具有更优异的热防护性能。

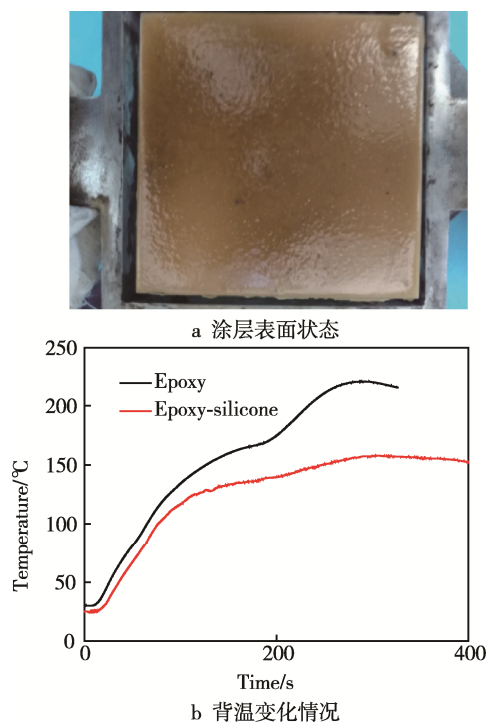


图 4 石英灯考核后涂层表面状态和背温变化情况
Fig.4 Surface condition (a) and back temperature (b) of coating after quartz lamp ablation

3 结论

1) 合成了新型环氧有机硅树脂基体, 该树脂基体具有更宽的裂解温域, 并具有一定的韧性。

2) 以新型树脂基体制备烧蚀隔热涂层, 经过马弗炉试验和石英灯试验考核, 表面烧蚀平整, 且热防护性能优于原有环氧基烧蚀隔热涂层。

参考文献:

- [1] 李建林. 临近空间高超声速飞行器发展研究[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2012: 1-3.
LI Jian-lin. Study of Near Space Ultra-sound Speed Aircraft[M]. Beijing: China Aerospace Publishing House, 2012: 1-3.
- [2] 陈永福, 刘炯明. 烧蚀隔热涂料综述[J]. 现代涂料与涂装, 2007(3): 54-56.
CHEN Yong-fu, LIU Jiong-ming. Reviews of Ablation Thermal Protection Coating[J]. Nowadays Coating and Coating Technology, 2007(3): 54-56.
- [3] 李琳, 朱小飞, 杨科, 等. 国内外战术导弹外防护涂层技术现状与发展趋势[J]. 航空制造技术, 2016(7): 47-51.
LI Lin, ZHU Xiao-fei, YANG Ke, et al. Thermal Protection Coating Technology of Tactical Missile at Home and Aboard[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2016(7): 47-51.
- [4] 张海鹏, 马天信, 张新航, 等. 耐烧蚀隔热涂层的研制[J]. 宇航材料工艺, 2012(5): 69-71.
ZHANG Hai-peng, MA Tian-xin, ZHANG Xin-hang, et al. Study of Ablation Thermal Protection Coating[J]. Aerospace Material and Technology, 2012(5): 69-71.
- [5] 马淑雅, 吴松林. 室温固化 RT-III 隔热涂层及其应用[J]. 航天制造技术, 2002, 8(4): 22-26.
MA Shu-ya, WU Song-lin. Room Temperature Cured RT-III Heat Resistant Coating[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2002, 8(4): 22-26.
- [6] 惠雪梅, 张炜, 王晓洁. 树脂基低密度隔热材料的研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17(S1): 233-235.
HUI Xue-mei, ZHANG Wei, WANG Xiao-jie. Resin Based Low Density Heat Resistant Materials[J]. Materials Reviews, 2003, 17(S1): 233-235.
- [7] 王百亚, 王秀云, 张炜. 一种航天器用外热防护涂层材料研究[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(3): 216-218.
WANG Bai-ya, WANG Xiu-yun, ZHANG Wei. A Kind of Ablation Thermal Protection Coating in Spacecraft[J]. Solid Rocket Technology, 2005, 28(3): 216-218.
- [8] LI Rui, ZHOU Cheng, CHEN Yang, et al. Preparation, Characterization, and Properties of Organic Silicone Intermediate-modified Epoxy Resin Copolymers[J]. High Performance Polymers, 2017, 29(1): 36-45.
- [9] ROY P K, IQBAL N, KUMAR D, et al. Polysiloxane-based Core-Shell Microspheres for Toughening of Epoxy Resins[J]. J Polym Res, 2014, 21: 348-357.
- [10] CHEN H, REN W Z. Development of Epoxy-Silicone Rubber-based Geotechnical Similar Material and Its Engineering Application[J]. Materials Research Innovations, 2015, 19: 296-300.
- [11] LENKO D, SCHLOGL S, BICHLER S, et al. Flexible Epoxy-Silicone Rubber Laminates for High Voltage Insulations with Enhanced Delamination Resistance[J]. Polymer Composite, 2015, 36: 2238-2247.
- [12] REN Qin-yu, ZOU Hua-wei, LIANG Mei. The Preparation and Properties Study of Methoxy Functionalized Silicone-modified Epoxy Resins[J]. J Appl Polym Sci, 2014, 154: 40210-40219.
- [13] KUMAR S A, BALAKRISHNAN T, ALAGAR M, et al. Development and Characterization of Silicone/Phosphorus Modified Epoxy Materials and Their Application as Anticorrosion and Antifouling Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55: 207-217.
- [14] DHOKE S K, PALRAJ S, MARUTHAN K, et al. Preparation and Characterization of Heat-resistant Interpenetrating Polymer Network (IPN)[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59: 21-27.
- [15] PALRAJ S, SELVARAJ M, VIDHYAB M, et al. Synthesis and Characterization of Epoxy-Silicone-Polythiophene Interpenetrating Polymer Network for Corrosion Protection of Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75: 356-363.