

新型烧蚀隔热涂料的研制

齐风杰 李锦文 张俊华 张清辉 高守臻

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘 要 对烧蚀隔热涂料的填料种类进行了优选, 以 E-20 环氧树脂为基体, 制得 2 种新型烧蚀隔热涂料。并对 2 种涂料的密度、附着力、耐冲击和导热系数进行了分析。研究表明, 氢氧化镁和滑石粉适于用作烧蚀吸热填料, 阿罗中空玻璃微珠适于用作低传导隔热填料; 2 种涂料都具有良好的热性能、常规物理性能和突出的隔热效果, 都适用于烧蚀隔热领域; 涂料 I 的热性能优于涂料 II, 密度和导热系数分别为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $0.18\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$, 均小于涂料 II, 分别为后者的 92.3% 和 85.7%, 更适合用于烧蚀隔热领域。

关键词 烧蚀隔热, 涂料, 导热系数

Preparation of new-type ablation and heat insulation coating

Qi Fengjie Li Jinwen Zhang Junhua Zhang Qinghui Gao Shouzhen

(Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031)

Abstract Two kinds of ablation and heat insulation coating were prepared used epoxy resin as main film forming material. The thermal properties of coatings were tested and compared. Meanwhile the density, adhesive attraction, impact resistance and thermal conduction were tested and compared. Results showed that aluminum hydroxide and french chalk can be use as ablation and decalescence fillers, and ALUO hollow glass beads can be used as heat insulation filler. Owing to excellent thermal property, regular physical property and heat insulation, two kinds of coating can both be used as ablation and heat insulation coating. The thermal property of coating I was better than that of coating II, the density was $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ and thermal conductivity was $0.18\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ which were less 92.3% and 85.7% than that of latter resperitively. Coating I can be more appropriate as ablation and heat insulation coating.

Key words ablation and heat insulation, coating, thermal conductivity

隔热涂料是一种能够有效阻止热传导, 降低涂层表面和内部环境的温度, 从而达到改善工作环境、降低能耗的新型功能性涂料。根据隔热方式不同, 隔热涂料分为阻隔型隔热涂料、吸热型隔热涂料和烧蚀型隔热涂料 3 种类型。

阻隔型隔热涂料主要包括陶瓷类隔热涂料等。陶瓷类隔热涂料具有导热系数低、热容高和硬度高等优点, 但其成本高、工艺复杂, 应用受到限制。吸热型隔热涂料主要包括金属耐高温类隔热涂料等。这些材料都要求具有高比热, 在热流苛刻的情况下应用受到限制。烧蚀型隔热涂料是以损耗材料自身来吸收大量的热量, 从而阻止热传导到材料的内部结构中, 这是应用最广泛的防热方法。烧蚀型隔热涂料一般由有机的耐热性聚合物和无机的耐热性填料组成, 采用有机-无机结构相结合的方法来提高材料的隔热、物理机械等性能^[1]。本研究以 E-20 环氧树脂为基体, 聚酰胺为固化剂, 氢氧化镁和滑石粉为

烧蚀吸热填料, 阿罗中空玻璃微珠为低传导隔热填料, 三氧化二铬为着色剂, 制得 2 种烧蚀隔热涂料, 2 种烧蚀隔热涂料均具有良好的热性能、常规物理性能和突出的隔热效果, 为武器装备的烧蚀隔热选材提供了更大的选择余地。

1 实验部分

1.1 材料

环氧树脂、聚酰胺, 无锡树脂厂; 氢氧化镁、滑石粉、高岭土、蛭石粉、三氧化二铬, 国药集团化学试剂有限公司; 阿罗中空玻璃微珠, 重庆阿罗科技有限公司; 秦皇中空玻璃微珠, 秦皇岛秦皇玻璃微珠有限公司。

1.2 仪器

锥形磨 (QZM-1 型)、电动漆膜附着力试验仪 (QFD 型)、漆膜冲击试验器 (ZXV-24 型), 天津市材料试验机厂; 恒速搅拌器 (S212 型), 上海梅颖浦仪

器制造有限公司;综合热分析仪(TG-DSC, TG-STA449C 型),德国 NETZSCH 公司。

1.3 涂料的制备

1.3.1 基体筛选

E 型环氧树脂机械强度高、耐热性能优异、密度小和固化收缩率低,在涂料工业中应用最多,包括 E-03、E-06、E-12 和 E-20 等。考虑到漆膜不能太软也不能太脆,选用分子量在 500 以上,1400 以下的环氧树脂,本研究选择 E-20 环氧树脂为涂料的基体树脂。

1.3.2 涂料的制备

涂料 I 制备工艺如下:称取 60g E-20 环氧树脂,40g 丙酮,30g 氢氧化镁,2g 三氧化二铬分别倒入塑料杯 1 并混合均匀,将塑料杯 1 内的涂料采用研磨机(QZM-1 型,中国天津市材料试验机厂)研磨,称取 20g 丙酮清洗塑料杯 1,清洗残液也倒入研磨机,研磨 2~3 遍后,检测涂料的细度,在细度满足 $10\sim 30\mu\text{m}$ 条件下,停止研磨;称取 30g 阿罗中空玻璃微珠,30g 甲苯慢慢倒入盛有涂料的塑料杯 1 内,充分搅拌 $15\sim 20\text{min}$,即制得涂料 I A 组分,将 30g 聚酰胺加入 A 组分中充分搅拌均匀即制得涂料 I。

涂料 II 制备工艺如下:称取 60g E-20 环氧树脂,40g 丙酮,20g 氢氧化镁,10g 滑石粉,2g 三氧化二铬分别倒入塑料杯 1 并混合均匀,将塑料杯 1 内的涂料采用研磨机(QZM-1 型,中国天津市材料试验机厂)研磨,称取 20g 丙酮清洗塑料杯 1,清洗残液也倒入研磨机,研磨 2~3 遍后,检测涂料的细度,在细度满足 $10\sim 30\mu\text{m}$ 条件下,停止研磨;称取 30g 阿罗中空玻璃微珠,30g 甲苯慢慢倒入盛有涂料的塑料杯 1 内,充分搅拌 $15\sim 20\text{min}$,即制得涂料 II A 组分,将 30g 聚酰胺加入 A 组分中充分搅拌均匀,即制得涂料 II。

1.4 样品的测试

采用电动漆膜附着力试验仪(QFD 型,天津市材料试验机厂)对样品的密度、附着力进行测试。采用漆膜冲击试验器(ZXV-24 型,天津市材料试验机厂)对样品的耐冲击性能进行测试。采用综合热分析仪(DSC-TG, STA449C 型,德国 NETZSCH 公司)对样品的导热系数进行测试。

2 结果与讨论

2.1 烧蚀吸热填料热性能分析

氢氧化镁、滑石粉、高岭土和蛭石粉的 DSC 曲线见图 1。从图可以看出,随着温度的升高,蛭石粉

有 1 个大温度范围的放热峰,不利于烧蚀吸热;高岭土随着温度的升高,变化比较平稳,没有明显的吸热峰和放热峰;氢氧化镁在 300°C 附近有 1 个尖锐的吸热峰,滑石粉在 700°C 附近有 1 个较宽的吸热峰,因此氢氧化镁和滑石粉适用于烧蚀吸热填料。

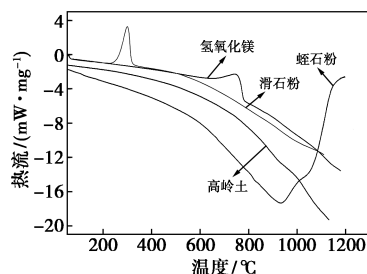


图 1 氢氧化镁、滑石粉、高岭土和蛭石粉的 DSC 曲线图

氢氧化镁、滑石粉、高岭土和蛭石粉的 TG 曲线见图 2。从图可以看出,随着温度的升高,氢氧化镁和滑石粉的失重较大,氢氧化镁在 310°C 条件下热重为 74%,滑石粉在 780°C 条件下热重为 73%,说明两者在相应温度发生了化学吸热,不是简单的晶型转变等物理吸热。

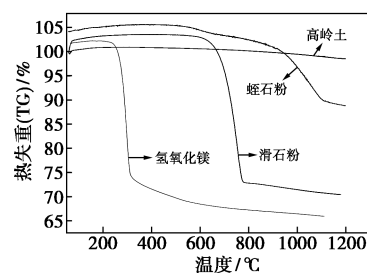


图 2 氢氧化镁、滑石粉、高岭土和蛭石粉的 TG 曲线图

2.2 低传导隔热填料热性能分析

中空玻璃微珠具有密度低、导热系数低的优点,加入中空玻璃微珠能有效地降低材料的热导率,并能大大降低涂料的消极重量,适于用作低传导隔热填料。

本研究优选了阿罗中空玻璃微珠和秦皇中空玻璃微珠 2 种中空玻璃微珠,借助 DSC 和 TG 分析和对比了它们的热性能。阿罗中空玻璃微珠和秦皇中

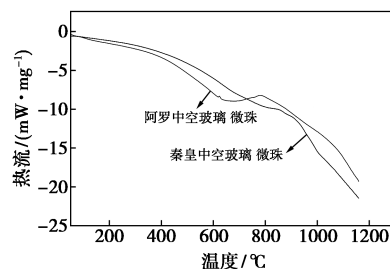


图 3 阿罗中空玻璃微珠、秦皇中空玻璃微珠的 DSC 曲线图

空玻璃微珠的 DSC 曲线见图 3。从图可以看出,阿罗中空玻璃微珠在 800℃ 附近有 1 个较明显的吸热峰,而随着温度的升高秦皇中空玻璃微珠的 DSC 曲线变化比较平稳。

阿罗中空玻璃微珠、秦皇中空玻璃微珠的 TG 曲线见图 4。从图可以看出,阿罗中空玻璃微珠整个升温过程热重较小,在 800℃ 条件下热重为 97%,性质较稳定,而秦皇中空玻璃微珠整个升温过程中热重呈下降较大态势,在 800℃ 条件下热重为 91%,性质不稳定,2 种中空玻璃微珠相比较,阿罗中空玻璃微珠更适于用作低传导隔热填料。

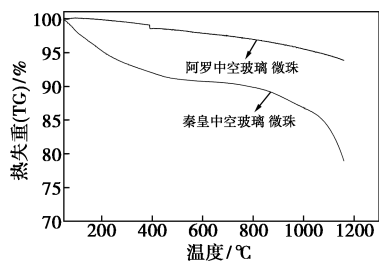


图4 阿罗中空玻璃微珠、秦皇中空玻璃微珠的 TG 曲线图

2.3 涂料性能分析

以 E-20 环氧树脂为基体,聚酰胺为固化剂,氢氧化镁和滑石粉为烧蚀吸热填料,阿罗中空玻璃微珠为低传导隔热填料,三氧化二铬为着色剂,设计了 2 个配方的涂料,即涂料 I 和涂料 II,对涂料 I 和涂料 II 的热性能、常规物理性能和导热系数进行了研究。

2.3.1 热性能分析

涂料 I、涂料 II 的 DSC 曲线见图 5。从图可以看出,涂料 I 和涂料 II 的 DSC 曲线基本一致,在 200℃ 附近有 1 个明显的吸热峰,对应氢氧化镁的吸热,800℃ 附近也有 1 个明显的吸热峰,对应阿罗中空玻璃微珠的吸热;不同之处主要有 2 点,一点是 200~400℃ 范围,涂料 I 的吸热峰多,可能是氢氧化镁的含量较高,逐步分解吸热造成的,另一点是 800℃ 附近涂料 II 的吸热峰温度位置比涂料 I 的吸热峰温度位置高,可能是滑石粉和阿罗中空玻璃微珠相互作用导致 2 个吸热峰合并向高温位置迁移,从图已经看不到滑石粉的特征吸热峰了,考虑到吸热对烧蚀隔热涂料有利和烧蚀隔热涂料主要用于中低温场合,涂料 I 显然更适合应用于烧蚀隔热领域。

涂料 I、涂料 II 的 TG 曲线见图 6。从图可以看出,在 50~200℃,涂料 I 和涂料 II 的热重基本一

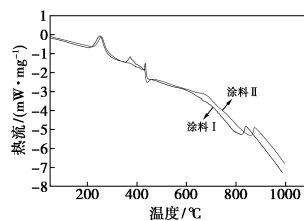


图5 涂料 I、涂料 II 的 DSC 曲线图

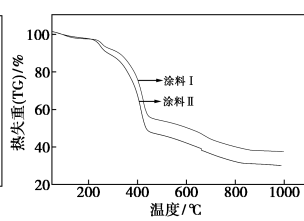


图6 涂料 I、涂料 II 的 TG 曲线图

致,超过 200℃ 后,相同温度下,涂料 II 的热重要小于涂料 I 的热重,在 420℃ 条件下,涂料 I 的热重为 58%,涂料 II 的热重为 46%,说明涂料 I 比涂料 II 烧蚀隔热效果更好。

2.3.2 常规物理性能分析

2 种涂料的常规物理性能和导热系数对比见表 2。从表 2 可知,涂料 I 和涂料 II 均具有良好的常规物理性能和突出的隔热效果,都可以用于烧蚀隔热场合,涂料 I 的密度为 1.2g/cm³,导热系数为 0.18W/(m·℃) 均小于涂料 II,分别为后者的 92.3% 和 85.7%,更适合用于烧蚀隔热领域。

表 2 2 种涂料的常规物理性能和导热系数对比

项目	涂料 I	涂料 II
密度/(g·cm ⁻³)	1.2	1.3
附着力/级	≥2	≥2
耐冲击/cm	50	50
导热系数/[W·(m·℃) ⁻¹]	0.18	0.21

3 结论

以 E-20 环氧树脂为基体,氢氧化镁和滑石粉为烧蚀隔热填料,阿罗中空玻璃微珠为低传导隔热填料,制得 2 种新型烧蚀隔热涂料。研究结果表明:(1)氢氧化镁、滑石粉、高岭土和蛭石粉 4 种填料中,氢氧化镁和滑石粉适合用作烧蚀隔热填料;(2)阿罗中空玻璃微珠和秦皇中空玻璃微珠中,阿罗中空玻璃微珠更适合作为低传导隔热填料;(3)制得 2 种新型烧蚀隔热涂料均具有良好的常规物理性能和突出的隔热效果,都可以用于烧蚀隔热领域,涂料 I 的密度为 1.2g/cm³,导热系数为 0.18W/(m·℃),均小于涂料 II,分别为后者的 92.3% 和 85.7%,更适合用于烧蚀隔热领域。

参考文献

- [1] 高南,华家栋,俞善庆,等.材料科学丛书,特种涂料(第一版)[M].上海:上海科学技术出版社,1986,1-49.

收稿日期:2017-10-10

修稿日期:2018-11-00