

环氧类外防热涂料延伸率的提高

刘洪超¹ 于玲² 刘勇琼³ 王春光⁴

(1 第二炮兵工程大学,西安 710025)

(2 航天动力技术研究院,西安 710025)

(3 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(4 西安航天动力技术研究所,西安 710025)

文 摘 为解决 RT-III 环氧类外防热涂料在某产品上出现的裂纹、开裂、脱落等问题,将端羟基聚丁二烯黏合剂 (HTPB) 环氧化,并将其加入到 RT-III 环氧类外防热涂料中,提高涂料的延伸率。增韧后涂料 RT-IV 的延伸率大幅提高,工艺性能有所改善,隔热性能等与增韧前的 RT-III 环氧类外防热涂料基本相当,界面性能适当降低,并通过了飞行试验验证。通过提高 RT-III 环氧类外防热涂料延伸率技术研究,发现在环氧类外防热涂料中适当加入环氧化的端羟基聚丁二烯黏合剂 (EHTPB),可以达到提高涂料延伸率的目的。

关键词 环氧类,外防热涂料,延伸率,飞行试验

Improving Elongation of Epoxy Outside Protective Coating

Liu Hongchao¹ Yu Ling² Liu Yongqiong³ Wang Chunguang⁴

(1 The Second Artillery Engineering Technology Colledge, Xi'an 710025)

(2 Academy of Aerospace Solid Propulsion Technology, Xi'an 710025)

(3 Xi'an Aerospace Solid Propulsion Technology Institute, Xi'an 710025)

(4 Xi'an Aerospace Composite Materials Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract To resolve the crack, cracking, fall off and other problems of the epoxy coating, the epoxidized HTPB which named EHTPB, was added to the RT-III to improve the elongation of coating. The toughening coating RT-IV not only had a good elongation and manufacturability, but also had a good insulation property compared with the RT-III. However, the interfacial property would reduce appropriately. The RT-IV has been verified by the flight experiment. By studying on increasing the elongation of RT-III, it is found that the elongation will be increasing when the EHTPB is added to the coating.

Key words Epoxy, Outside protective coating, Elongation, Binder

0 引言

为减少弹(箭)飞行过程中气动加热对其性能的影响,其外表面需要喷涂一定厚度的外防热涂料^[1-3]。外防热涂料一般由高聚物中加入固体填料组成,隔热功能与固体填料的热传导和高聚物及填料的热分解带走气化潜热相关^[4-5]。目前,常用的外防热涂料有环氧类和橡胶类两类涂料。环氧类涂料强度高,但延伸率较低;橡胶类涂料延伸率较高,但强度低,黏合性能较差,特别

是修补性能较差^[1,5-8]。

某产品采用 RT-III 环氧类外防热涂料,在贮存过程中个别产品外防热涂料出现了裂纹、开裂、脱落等现象,为彻底解决此类问题,对其进行了增韧。本文主要介绍提高 RT-III 环氧类外防热涂料延伸率的技术途径。

1 RT-III 环氧类外防热涂料的应用现状

RT-III 涂料由 A、B、C 和 D 4 个组份组成。分别为:环氧黏合剂、聚酰胺类固化剂、固体隔热填料和稀释剂。

该涂料强度高、黏合性能好,但延伸率较低。RT-III涂料在某产品上出现的裂纹、开裂、脱落等现象见图1。



图1 RT-III涂料在产品上的裂纹、开裂及脱落现象
Fig.1 RT-III appears crack, cracking, fall off and so on

2 RT-III环氧类外防热涂料增韧机理

要解决 RT-III 涂料脆性大、延伸率低的问题,关键

就是要找到一种黏合剂,以增加涂料韧性,且与环氧树脂组份 A 相容性好并能进行共交联,同时,涂料的力学及黏合性能等基本保持不变。

端羟基聚丁二烯(HTPB)是固体火箭发动机复合推进剂常用的一种黏合剂(表1),其平均官能度虽然为2左右,但实际上官能度有一定的分散性,即 HTPB 中同样会有零、单官能度分子和官能度大于3以上的官能度分子。也正是由于 HTPB 中含有一定量的3官能度和大于3官能度的分子,所以不加交联剂也易形成固化网络结构。此外端羟基聚丁二烯(HTPB)具有黏度低、工艺及力学性能好等特点,是目前世界各国固体火箭发动机复合固体推进剂使用的主要黏合剂。

表1 端羟基聚丁二烯(HTPB)基本性质

Tab.1 Basic properties of HTPB

产地	数均分子量 (\bar{M}_n)	OH 值/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	平均官能度 (\bar{f}_n)	黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	挥发分 /%	微观结构		
							顺式/%	反式/%	乙烯基/%
中国	2796	0.767	2.14	2.5(40°C)	0.9084	0.61	23.8	56.0	20.2
美国	2800	0.75±0.05	2.2~2.4	5±1(30°C)	>0.87	<0.5	10~25	50~60	20~30

在实际工程中,发现端羟基聚丁二烯黏合剂经环氧固化后与环氧树脂相容性好,可以进行共交联。其增韧机理为:将端羟基聚丁二烯(HTPB)环氧化,环氧化的 HTPB 两端为羟基,具有柔性链段,可以与环氧树脂进行交联反应,形成固化产物,见图2。

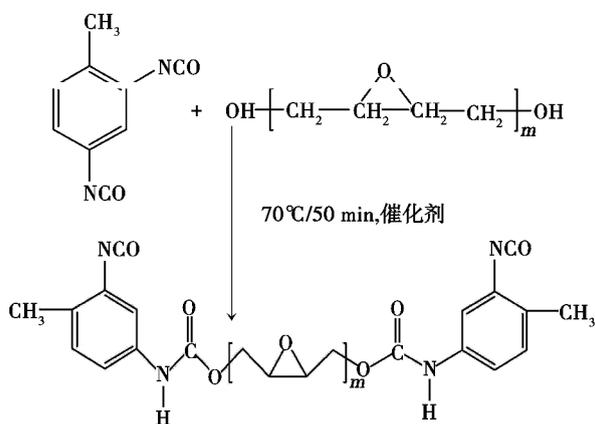


图2 增韧技术原理图

Fig.2 Toughening technical schematics

RT-III涂料增韧思路是仅对黏合剂体系增韧。具体做法是:在 RT-III 涂料基础上,减少 A、B 和 D 组分含量,添加 JD-9。JD-9 由环氧化端羟基聚丁二烯 EHTPB 黏合剂、TDI 固化剂及其他组分组成,称为 RT-IV 涂料,其宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2012 年 第5期

配方组成及添加工艺流程见表2和图3。

研究表明,随着 EHTPB 比例增大,涂料的拉伸强度减小,延伸率增大;随着 TDI 用量的增大,涂料的拉伸强度和延伸率均提高;涂料的拉伸强度随聚酰胺用量的增加而增大,而延伸率随聚酰胺用量的增加而下降,见图4。根据试验结果,EHTPB 胶:A 胶用量为 40wt%~60wt%时,涂料性能最优。

表2 RT-IV外防热涂料配方

Tab.2 Formula of RT-IV

序号	代号	名称
1	EHTPB	增韧胶黏剂
2	TDI	固化剂
3	SiO ₂	防流挂填料
4	Et	催化剂
5	Is	扩链剂
6	A	环氧胶黏剂
7	B	交联剂
8	C	隔热填料
9	D	活性稀释剂
10	Ee	乙酸乙酯

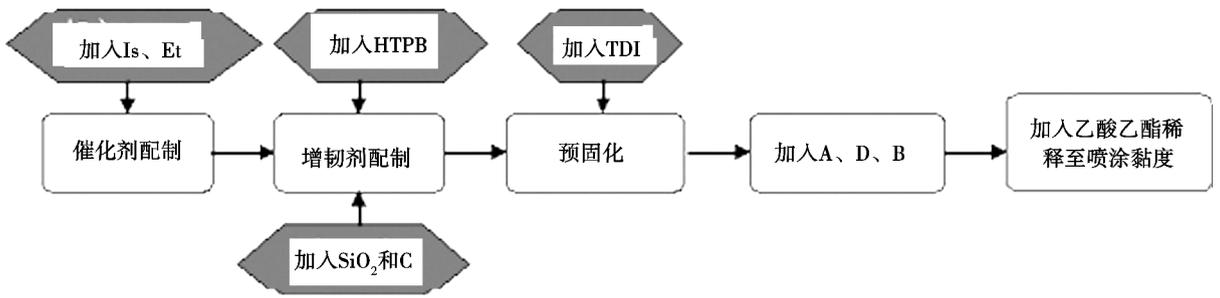


图3 RT-IV外隔热涂料增韧组分添加流程

Fig.3 Toughening component added process of RT-IV

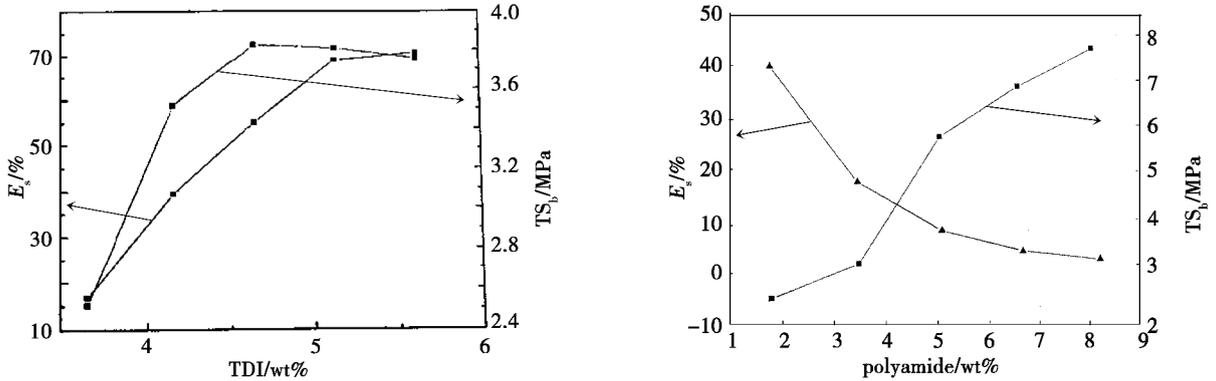
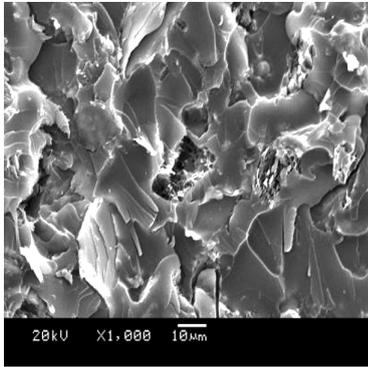


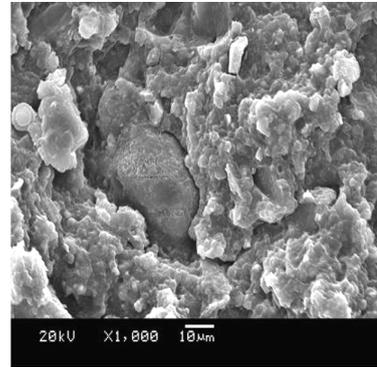
图4 涂料的拉伸强度和延伸率与TDI、聚酰胺用量的变化关系

Fig.4 Changes of tensile strength and elongation with amount of TDI and daiamid

对RT-III及RT-IV的断口形貌进行了显微镜观察, RT-IV涂料呈现出粗糙的韧性断口形貌,而RT-III涂料呈现出明显为脆性树脂断口形貌,详见图5。



(a) RT-III涂料



(b) RT-IV涂料

图5 涂料断口形貌

Fig.5 Fracture morphology of outside protective coating

3 RT-IV涂料综合性能

3.1 基本性能

对RT-III涂料及RT-IV涂料进行了性能测试,详见

表3。可以看出,RT-IV涂料密度、热导率与RT-III涂料相当,但延伸率明显提高。

表3 RT-III及RT-IV涂料基本性能对比

Tab.3 Basic performance comparison of RT-III and RT-IV

涂料	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	热导率/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	比热容/ $\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1}$	线胀系 数/ K^{-1}	抗拉强 度/ MPa	延伸率 / $\%$	模量 / GPa	界面性能			
								抗拉强度/ MPa	延伸率/ $\%$	模量/ GPa	附着力/ MPa
RT-III	1.266	0.304	1.520	1.10×10^{-4}	15.15	0.62	1.42	11.16	1.36	0.82	8.42
RT-IV	1.144	0.323	1.355	1.43×10^{-4}	3.48	7.9	0.0441	4.65	6.10	0.0762	3.05

3.2 隔热性能

对RT-III涂料及RT-IV涂料进行了隔热性能测

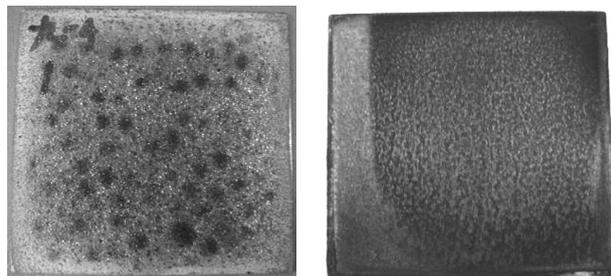
试,分别进行了石英灯试验和风洞试验,试验结果见

表4,试验后表面状态见图6、图7。

表4 RT-III与RT-IV涂料石英灯及风洞试验对比

Tab.4 Comparison of quartz lamp test results between RT-III and RT-IV

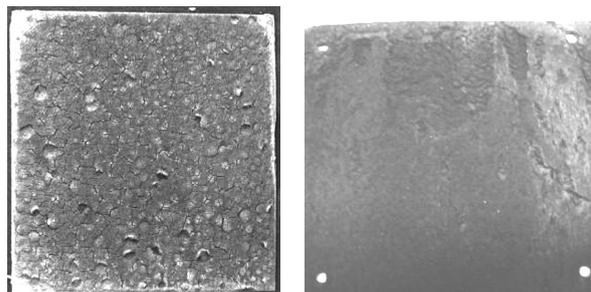
涂料	0.5 mm 厚涂料试件		0.8 mm 厚涂料试件		风洞试验	
	时间/s	背壁最大温度/℃	时间/s	背壁最大温度/℃	时间/s	背壁最大温度/℃
RT-III	123.6	311.8	164.1	322.4	142.9	379.3
RT-IV	123.9	299.6	168.6	299.8	144	382.06



(a) RT-III 涂料 (b) RT-IV 涂料

图6 石英灯试验后试件表面状态对比

Fig.6 Surface state comparison after quartz lamp test



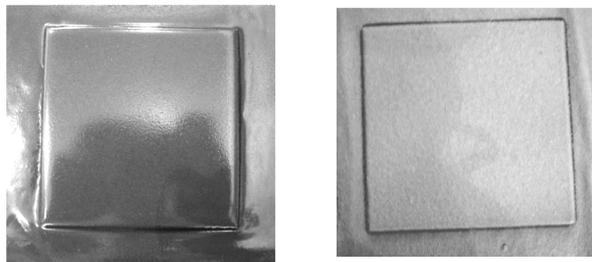
(a) RT-III 涂料 (b) RT-IV 涂料

图7 风洞试验后试件表面状态对比

Fig.7 Surface state comparison after wind tunnel test

3.3 工艺性能

对 RT-III 及 RT-IV 涂料进行喷涂试验(图8),发现 RT-III 试验件边沿与台面基本流平,而 RT-IV 试验件边沿清晰,说明 RT-IV 涂料的流挂性能和涂料均匀度要优于 RT-III 涂料。



(a) RT-III 涂料 (b) RT-IV 涂料

图8 增韧前后涂料喷涂试验对比

Fig.8 Spray test contrast of before and after toughening

4 涂料验证试验

RT-IV 外防热涂料,已应用在几个型号固体火箭发动机上,并经过飞行试验成功验证。飞行试验后,RT-IV 外防热涂料表面状态良好。

5 结论

通过对 RT-III 环氧类外防热涂料增韧技术研究,得出以下结论:

(1) RT-IV 外防热涂料,延伸率大幅提高,工艺性能有所改善,隔热性能等与增韧前的 RT-III 环氧类外防热涂料基本相当,界面性能适当降低,并通过了飞行试验验证;

(2) 通过在 RT-III 环氧类外防热涂料中适当加入环氧化的端羟基聚丁二烯(EHTPB),达到了提高涂料延伸率的目的。

参考文献

[1] 左瑞霖,李晨光,王慧,等. 环氧类韧性耐烧蚀防热涂料的研制与表征[J]. 宇航材料工艺,2011,41(2):72-75

[2] 王晓洁,李辅安,韩红敏,等. 复合型外防热材料性能研究[J]. 固体火箭技术,2010,33(5):582-585

[3] 张学梅,敬华,牛伟,等. 防热涂料剪切性能试验影响因素研究[J]. 实验室研究与探索,2007(11):189-190

[4] 张钰. 结构热试验技术[M]. 北京:宇航出版社,1993

[5] 拉伊柯夫,нП. 飞行器在飞行中的加热[M]. 北京:国防工业出版社,1964

[6] George Wypych, 编著. 程斌,于运花,黄玉强,译. 填料手册[M]. 北京:中国石化出版社,2002

[7] 马庆麟. 涂料工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001

[8] 邹德荣. 防热涂料的研制[J]. 涂料技术与文摘,2003,24(6):27-29

(编辑 吴坚)