



有机消融涂层隔热机理及组成分析

马天信

(西安长峰机电研究所, 西安 710065)



摘要: 讨论了有机消融材料隔热机理, 对消融涂层的组成和各种影响因素作了分析, 为消融涂料的研究与应用提供了依据。

关键词: 热防护; 有机聚合物; 消融涂料; 功能性填料

Organic Ablative Coating Thermal Protection Mechanism and Composition

Ma Tianxin

(Xi'an Changfeng Research Institute of Mechanism and Electricity, Xi'an 710065)

Abstract: The mechanism of thermal protection and thermal insulation of organic ablative materials are discussed. The composition and effective factors of organic ablative coating are analysed in this article.

Key words: thermal protection; organic polymers; ablative coating; functional additive

1 引言

有机消融材料又称为有机烧蚀材料, 是航天航空工业必不可少的材料之一, 是宇航工业获得快速发展的基础。有机消融涂料是消融材料的一个分支, 由于其热防护能力强、热导率低、密度小、施工简便(不受基体形状的影响), 所以成为宇航工业应用最为普遍的一种热防护材料^[1]。它可以应用于导弹发射装备(发射架、发射筒、发射箱、发射台等)、发动机燃烧室外热防护、导弹上升段的气动热防护和其它一些飞行器上。上世纪 70 年代以来, 人们针对有机消融材料做了大量开发性研究工作, 其中有机消融涂料是其中主要的品种之一。随着现代高速、高加速导弹技术的迅速发展, 与其相应的热防护措施也成为重点研究方向。高速飞行, 由于气动摩擦产生高温, 其温度在很短时间内迅速提高, 加之高压、高速冲刷气流等恶劣条件, 会产生极其苛刻的热冲击破坏弹体及其控制系统。此外, 与导弹配套的动力系统和发射系统,

也同样承受热冲击和高压气流的冲刷, 对其进行抗烧蚀、抗冲击、耐高温的设计也是必不可少的技术要求之一。在设计隔热方案时, 对导弹舱体的高温、高冲刷部位以及配套动力系统设备, 多数采用以有机聚合物为基体材料的消融涂料实施防护。涂料在形成涂层前, 它属于一种粘性的多组分液体, 喷涂不受产品形状的限制, 可以根据热防护的技术要求, 涂层可厚可薄, 工艺性良好。此外, 在高温冲刷情况下, 涂层就会发生物理化学变化, 引起涂层分解消融, 自我“牺牲”带走大量的热量, 使导弹及其控制系统的温度降低到安全范围, 达到设计的预期目标^[2~4]。

2 有机消融涂层热防护机理

消融就是指物质损伤自己的形状来吸收热量和抵抗外部冲刷以阻止热量继续传到内部去的过程。消融材料有复合材料、涂层材料、橡胶材料等。有机消融涂层, 是指涂层的基体材料(起粘合和成膜作用的

作者简介: 马天信: (1963-), 研究员, 高分子材料专业; 研究方向: 热防护材料、粘接材料、发泡材料、防腐材料等的研究与应用。

收稿日期: 2012-02-28

树脂)是有机聚合物,有机聚合物将各种功能材料粘合到一起并附着在保护体的表面。有机聚合物大多是碳氢聚合物,在高温容易分解变成气体 $-(CH_2)-_n$,吸收的热量比金属铜受高温变成气体吸收的热量还大^[5]。此外,有机聚合物的酚醛树脂和 1010 钢相比,在同样氧-乙炔火焰(3310.8K)的烧蚀下,测定的 AR 值(线烧蚀率)分别是 0.112mm/s 和 0.336mm/s,有机聚合物耐烧蚀性也优于一般金属^[6]。因此,特定的有机聚合物是消融材料最佳的选择。作为有机消融涂层,有机聚合物的耐热性、耐烧蚀性对涂层的消融性起着重要作用,决定了涂层的耐热、耐冲刷和耐烧蚀性。此外,根据其应用背景,消融涂料也要选择性的添加一些特种助剂和功能性填料,增加其特有的实用性和功能性,这样才能形成一个完整的材料体系。

2.1 热分解、汽化吸热

从热化学角度看,有机聚合物一般在 250~350℃ 开始出现热解或者相变,热解或者相变是吸热过程,吸热确保表层温度升速变慢。此外,聚合物分解产生的小分子气体和材料中的一些小分子物质以及吸附的微量水分也开始相变和挥发,气体扩散会带走大量的热量^[7]。随着涂层烧蚀的不断加剧,有机聚合物分解速度进一步加快,气体带走的热量会增多。此外,整体材料温度的迅速升高,也使表面热量向外扩散和向内传导加快,但由于消融涂层热导率较小,热量向内传导的速度较慢,大部分热量随着气体向外一块扩散,使表面温度保持在一个可控制的范围内。有机聚合物的热解、气体的扩散是消耗热量的主要方式。

2.2 炭化层的形成

对有机聚合物来说,不同的聚合物分子结构和分子链长短均不相同,即使是同一种聚合物,因为用途不同,分子结构和分子链的长短也不同。一般的有机聚合物,分子链均由主链段(最长的链段)和侧链段组成,官能基团(参加化学反应的基团)可以在主链上也可以在侧链上,当有机聚合物受热时,一般聚合物主链上的侧链首先裂解,侧链裂解,意味着主链结构的链段基本得到保存,此时在表面就会形成一层以碳为主要成分的炭化层,炭化层坚硬、致密,将内部不稳定的聚合物与外部高温环境隔离,充当高温隔热保护层的作用。有机聚合物成炭率高,涂层隔热性和消融性好。

2.3 化学反应吸热

在有机消融涂料配方设计时,研究人员往往要根据涂料应用的背景和使用环境,在涂料中添加一些功

能性填料和特种助剂,这些填料和助剂在高温有些分解、有些阻燃、有些增强、有些隔热、有些参加化学反应,每种功能相互联系,互为一体。在高温环境下,原物与原物之间、原物与分解残留物之间、分解残留物与分解残留物之间发生高吸热的化学反应,这种相互之间的化学反应也能带走一部分热量。如果配方设计合理,物质之间的反应吸热可达到有机聚合物裂解吸热量的几倍。

2.4 熔化发泡吸热

一般的有机消融涂料,在配方研究时,会加入一些在高温环境下,发生熔化和相变的功能填料(例如:多聚硅化物、多聚磷化物、多聚硼化物等),在高温环境下,功能填料加热熔化和相变,同时有小分子的放出,熔化物发泡成膜,形成自然的粘性液体泡沫材料,这种材料的形成自身吸热,材料多孔,隔热效果明显。熔化多孔材料阻碍热量的传递。

3 有机消融涂层的基本组成

有机消融涂层是有机消融涂料的固化物,其主要由基体材料(粘合剂,起成膜的作用,这里指有机聚合物)、功能填料、固化剂、增强剂和添加剂(涂料的助剂)等组成。基体材料、功能材料、功能助剂等对消融涂层性能的影响如下。

3.1 基体材料

有机消融涂层中采用的基体材料,也称为有机粘合剂或者有机树脂,它是有机聚合物(有机高分子物质)。基体材料的性能决定了消融涂层的基本性能。上世纪 70 年代,国内外应用最多的基体材料是醇酸树脂、环氧改性树脂、酚醛改性树脂等,近年主要用有机硅改性树脂、硼酚醛树脂的改性物、耐高温的氰酸酯以及几种树脂的复合物为基体材料^[8~10](化学改性或者物理改性),集各种树脂的优点于一身,既要考虑功能性指标(耐热性、耐烧蚀性、隔热性、耐老化性、三防性能等),也要考虑涂料的基本性能指标(力学强度、附着力、工艺性、稳定性等)。因此,作为消融涂料的基体材料,应该考虑以下因素。

3.1.1 有机聚合物的分子结构与线烧蚀率

在基体材料分子结构中含有苯环、多苯环、苯并咪唑环、杂原子环和杂稠环状结构时,制成的热防护材料会有较好的烧蚀性、耐热性,下面是几种有机聚合物的 AR 值,其结果列于表 1。

表 1 中的结果表明,有机聚合物的 AR 值越小,

其抗烧蚀性越好。在聚乙烯的链节上引入一个侧基（甲基或苯基）后，得到聚合物（聚丙烯、聚苯乙烯等），其 AR 值降低、抗烧蚀性增加，说明苯基抗烧蚀性明显比甲基强。当在主链上引入共轭芳环时，AR 值也显著下降^[12]，如热固性酚醛树脂的 AR 值仅为聚乙烯的六分之一。由于环氧树脂分子重复单位内共轭芳环的稠度低于酚醛树脂，则环氧树脂的 AR 值略高于酚醛树脂的 AR 值。

聚合物的交联度也对烧蚀性能和耐热性能有显著的影响。有效的交联密度表征有机聚合物已形成交联网络结构内的交联点物质量的浓度，其数值反映交联网数目。交联密度大，抗烧蚀性强。

表 1 某些有机聚合物的 AR 值^[11]

有机聚合物	线烧蚀率 AR/mm·s ⁻¹
聚乙烯	0.673
聚丙烯	0.597
聚苯乙烯	0.521
聚甲基丙烯酸	0.447
聚氯代三氟乙烯	0.615
环氧弹性体	0.356
环氧树脂	0.236
聚氨酯树脂	0.720
氯磺化聚乙烯	0.541
丁二烯-丙烯腈-氯乙烯共聚物	0.566
环氧改性有机硅树脂	0.290
聚四氟乙烯	0.523
尼龙	0.366
热固性酚醛树脂	0.112
硅酮弹性体	0.376
聚碳酸酯	0.448
聚氯丁二烯	0.569
酚醛-环氧树脂	0.317

3.1.2 产气率

消融涂层是消融涂料的交联固化物，其基体材料树脂在高温下会发生热分解，解聚成小分子气体（如：水汽、二氧化碳、一氧化碳、甲烷等），这些气体移动到烧蚀界面跑掉，带走大量热量，达到隔热的目的。因此，消融涂层在高温下应具有较高的产气率。对于基体材料树脂而言，分子结构中含有不饱和键以及特殊官能团的容易分解。根据热化学原理，化学键能越小，分子链越容易裂解。

3.1.3 成炭率

烧蚀材料在高温下生成的碳质残留物只有少部分参加化学反应，而绝大部分构成坚硬层状的类似石墨的结构（称为炭化层），覆盖在烧蚀隔热材料表面，

构成屏障，抵抗高气动剪切的冲击，有效地降低 AR 值，达到抗烧蚀的目的。抗烧蚀是涂层的必备条件，尤其是经过高温高速气流的冲蚀后，涂层要有良好的表面状态，炭化层要基本完整，不能被高气动剪切冲光，这样才能保证飞行器的正常工作。有机聚合物成炭率越高，制成的涂层抗烧蚀性就越好。从高分子化学的理论可知，对于有机聚合物的大分子链，主链上若有侧链，侧链容易裂解。主链的残留物就会形成炭化层，因此，基体树脂含有侧链，制备的涂层在高温下成炭率较高。

3.1.4 粘接性能

粘接性能是对消融涂层的最基本要求，它不能在飞行器运行过程中脱落，这样才能起到安全性保障的作用。

隔热烧蚀涂层应经过高低温和振动、风洞等严格考核后，要求涂层与被保护体仍然具有优异的粘接强度。一般而言，涂层的粘接性取决于基体材料的分子结构。在其它条件固化的情况下，粘接性与基体材料分子链段内含有活性基团的性能等因素有关。应从形态结构和化学结构的交互作用来探索粘接强度的规律性。

总之，消融涂层中采用的基体材料应具备线烧蚀率小、产气率高、炭化层硬、粘接强度大等基本条件。在选取基体材料时，应特别注意这些条件的相互作用与制约，要平衡各种性能关系，关注材料的整体综合性能，不能只追求某项性能指标。此外，涂料的工艺性和工艺稳定性及涂料的一般性能也要考虑，没有合适的工艺或者涂料本身稳定性差，涂料的性能无论多好，也不能成为产品。综合考虑：根据笔者的研究经验，一般应用较多的树脂是环氧树脂、液态聚硫、酚醛树脂、有机硅树脂、聚氨酯树脂以及这些树脂的改性物，将它们进行复配，作为高温、高热流、高气动剪切冲蚀条件下消融涂料的基体材料较好。

3.2 功能填料

功能填料是消融涂层另一个主要组成部分，它是一种复合物，由多种物质组成。每种物质有不同的功能，对涂层有不同的影响。一般而言，功能填料的主要作用是：增加涂层的耐热性、隔热性和提高涂层的机械强度，改进涂层的表面状态，调整涂层结构并在高温产生一定的物理和化学反应，反应吸热降温，另外，还要降低涂层的整体密度。在消融涂料设计时，除要考虑填料的功能性外，还要考虑填料的工艺性和环保性，例如：填料要易分散，能与其它组分匹配；

要低毒或者无毒，这些均是现代涂料的基本要求。

3.2.1 匹配性

消融涂料的功能填料可分为无机填料（如：盐类和氧化物等）、有机填料（有机粉末、空心微球等）和一些活性填料。通常根据使用环境温度和气动剪切力等因素决定填料选择的品种，选择的填料要与基体树脂和其它助剂匹配，互为一体，不能相互影响，只能相互增强。例如：磷酸盐、硼酸盐、硅酸盐填料等在高温作用下会放出气体并生成粘性多聚酸和多聚盐，气体可以带去热量并使粘形态产生泡孔，增加了隔热性，粘性多聚酸盐还有可能再与聚合物活性官能团反应生成更加稳定性的高聚物，可以阻隔热量的继续传递^[13]。这种功能性强，又与基体材料互容性好的填料就是一类较好的功能填料。一般常用的有石棉粉、滑石粉、蛭石粉、硅微粉等，这类填料和其它组分融合性好，组成稳定，既有功能性，又有匹配性，是一类较好的功能填料。

3.2.2 低密性

消融涂料的应用对象决定了其应具有较低的密度。要在相同厚度下，涂层质量轻，导热系数小，保证良好的隔热性。另外，低密度的涂层可以明显减少推进剂燃料的用量，提高运行效率。恰当地选用低密度填料是实现热防护隔热涂料低密度的有效途径。有机填料的主要作用就是降低涂层的密度，提高隔热能力。一般的隔热粉、微球就是起类似的作用，现在应用比较广泛的是空心微球、纳米填料等^[14]。在消融涂料中，加入适量的低密度填料，形成有蜂窝结构的烧蚀隔热涂层，有利于提高隔热性能。

3.2.3 反应性

消融涂层内的部分填料在高温下具有化学反应性，这也是消融隔热材料选用填料的特点之一。在高温环境条件下，涂层中的碳与二氧化硅等会发生吸热化学反应，生成的气体离开隔热涂层而带走热量，增加涂层的隔热性。表 2 是在高温环境下，几种功能填料的相互反应。

表 2 高温下几种物质的化学吸热反应^[5, 11]

化学反应	$\Delta H(25^{\circ}\text{C})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{SiO}_2(\text{s})+\text{C}(\text{s})=\text{SiO}(\text{g})+\text{CO}(\text{g})$	6.27×10^5
$\text{SiO}_2(\text{s})+2\text{C}(\text{s})=\text{Si}(\text{l})+2\text{CO}(\text{g})$	6.44×10^5
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})+3\text{C}(\text{s})=2\text{Fe}(\text{s})+3\text{CO}(\text{g})$	4.6×10^4
$\text{SiO}_2(\text{s})+3\text{C}(\text{s})=\text{SiC}(\text{s})+2\text{CO}(\text{g})$	5.12×10^5
$2\text{SiO}_2(\text{s})+\text{SiC}(\text{s})=3\text{SiO}(\text{g})+2\text{CO}(\text{g})$	1.37×10^6

上述反应吸热量可高达同质量高聚物裂解吸热

量的几倍，根据涂层的应用背景，在配方设计时要特别关注。

3.2.4 增强性

提高涂层的机械强度和在高温下的抗气动冲刷能力是增强填料的主要功能和作用。常用的增强填料有碳纤维、玻璃纤维、石棉纤维、芳纶纤维和晶须等^[15]。纤维与聚合物相互粘合，互为支撑。当聚合物高温炭化后，纤维的作用更为突出，起到耐磨损和加强筋的作用，在炭化层之间形成空间连接，避免涂层大面积脱落，可以提高涂层的消融性。根据消融涂层不同的应用环境要求，可采用不同品种的增强填料，增强填料可以多种复配。一般要兼顾增强与涂料施工的工艺要求，增强填料的适用长度为 1~3mm。

对于功能填料，它的加入既要满足消融涂层的功能性，也要满足涂料的工艺性和贮存稳定性。在具体功能填料组分确定后，每种组分的用量也是非常重要的，要通过大量的试验，对每种填料的用量进行实验研究，不断循环，最终确定用量及添加方式，这对涂料的性能和施工工艺有着特别重要的意义。

3.3 偶联剂

偶联剂是一种特殊的助剂，在涂料、粘合剂、树脂基复合材料中应用很广，其作用是将涂层中各种组分偶合起来，能增强基体材料与功能填料之间的粘合作用，也可提高涂层与保护体之间的附着力。偶联剂一般均是有机类化合物，分子链上有一些活性官能团，例如：羟基、胺基、羰基等，这些官能团能与基体树脂和填料上的基团发生化学或者物理作用，使涂层中各种组分发生偶联，提高涂层整体的力学性能和耐热性能，同时也增加涂层与基材的附着力。

在配方设计时，一般加入有机硅偶联剂或者有机钛系列偶联剂，有时也可复合使用，这种偶联剂可反应性的基团多、活性大，偶联效果明显，是比较常用的偶联剂。

4 结束语

目前，随着航天技术的发展，对热防护需要综合性能更出色的消融涂层。选择新型有机聚合物和低密度填料将是提高涂层隔热消融的主要途径。在国内外，近年来研究耐高温、成炭率高、耐老化性好的有机聚合物成为基体材料的新热点，只有基体材料性能

（下转第 16 页）

