

有机耐热涂层技术研究进展和应用现状

温杰平¹, 贺辉², 赵薇¹, 姜清淮¹, 王明强¹, 王瑞华¹

(1.海洋化工研究院有限公司, 高端装备涂料全国重点实验室, 山东 青岛 266001; 2.航空工业第一飞机设计研究院, 西安 710089)

摘要: 耐热涂层是高温环境下有效保护金属材料的技术手段, 耐热成膜物是影响涂层耐热性能的重要组成, 其在高温下的耐热性能是决定涂层的服役周期和性能的关键因素。本文从有机材料的角度出发, 对近年来耐热涂层的研发及应用现状进行梳理, 重点对聚氨酯耐热涂层、有机硅耐热涂层、聚酰亚胺耐热涂层的性能进行描述, 并分析了树脂结构及性能设计优化来实现耐热功能的机理, 阐述了耐热涂层的合成方法。最后从改性树脂的角度进行简要展望, 以满足未来工业涂层的防护要求。

关键词: 耐热涂层; 树脂改性; 有机涂层; 预聚物

中图分类号: TQ637 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2025)05-0037-04

Research Progress and Application Status of Organic Heat Resistant Coating Technology

WEN Jie-ping¹, HE hui², ZHAO Wei¹, JIANG Qing-huai¹, WANG Ming-qiang¹, WANG Rui-hua¹

(1. Marine Chemical Research Institute, State Key Laboratory of Coatings for Advanced Equipment, Qingdao 266001, Shandong, China; 2. Aviation Industry the First Aircraft Institute, Xi'an 710089, China)

Abstract: Heat-resistant coating is a technical means to effectively protect metal materials in a high-temperature environment, and heat-resistant film-forming material is an important component that affects the heat resistance of the coating, and its heat resistance at high temperature is the key factor that determines the service cycle and performance of the coating. In this paper, the research and development and application status of heat-resistant coating materials in recent years are reviewed from an organic perspective, focusing on the properties of polyurethane heat-resistant coatings, silicone heat-resistant coatings, and polyimide heat-resistant coatings, analyzing the mechanism of resin structure and performance design optimization to achieve heat-resistant functions, and expounding the synthesis method of heat-resistant coatings. Finally, a brief outlook is made from the perspective of modified resins to meet the protection requirements of future industrial coatings.

Key words: heat resistant coating; resin modification; organic coating; prepolymer

0 引言

在高温环境中, 金属材料容易与空气中的氧气等物质反应, 发生腐蚀, 这破坏了金属材料的强度, 导致材料结构性缺损, 增加了安全隐患。因此, 为了降低安全隐患, 金属表面需要涂装耐高温防腐涂料; 同时, 航

空、航天^[1]等工业的迅速发展, 对材料特殊部件耐高温性能的要求越来越高。为了延长金属的使用寿命, 提高耐热涂层的操作特性, 同时拓宽超耐热材料操作能力的温度-时间间隔, 需研究出不同类型的有机耐热涂层, 以满足各行业领域不同的工况要求。本文归纳了近年来有机耐热涂层技术的研究现状及应用情况, 对耐热涂层的前沿发展方向进行了展望, 为未来有机耐热涂层的研究技术发展提供方向提供参考。

在实际应用中, 主要是围绕解决耐热和耐腐蚀性

收稿日期: 2024-12-05

作者简介: 温杰平(1996—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事功能涂料的研发工作。E-mail: wenjieping2024@163.com。

的问题来设计研发。现有应用的耐热涂料产品一般是由耐热成膜物、填料、颜料、助剂和稀释剂组成。其中,耐热成膜物是影响涂层耐热性能的重要组成,其在高温下的耐热性能是决定涂层的服役周期和性能的关键因素。目前,主要根据耐热特性筛选成膜树脂,并且与涂料配方体系设计协同,共同对其进行调控。

根据成膜物的不同,可以分为有机和无机涂层、热塑性和热固性涂层等种类。由于国家大力提倡环境保护和安全,材料的选择越发被限制,由此开发出毒性较小,甚至无毒性的耐热涂层材料,并取得了实际的应用效果。

有机耐热涂层具有优异的机械性能和化学稳定性,应用广泛。聚氨酯涂料、聚酰亚胺涂料和有机硅涂料等有机涂料因其耐磨、耐油、高强度、耐溶剂、耐热等特征,在有机涂料领域具有举足轻重的地位。

1 聚氨酯耐热涂层

聚氨酯是一种用途广泛的聚合物材料,在石油和天然气工业中表现出卓越的操作品质、良好的耐磨性和出色的耐热特性。这使得聚氨酯适用于各种工业应用,如石油和天然气、汽车、生物医学等。聚氨酯涂层的耐热性能一直是众多研究的主题,旨在增强其耐热特性,以满足各个工业部门日益增长的耐热涂料的需求^[1]。聚氨酯在这个背景下发展迅速,基于聚氨酯的涂层具有高强度性能、耐腐蚀环境、对各种材料的附着力强,可以满足国家大力提倡绿色环保的要求,这确保了其在各行业中的广泛应用。然而,聚氨酯涂层的特点是耐热性低,通过引入各种性质的化合物,包括含有胺和氰基的化合物,可以提高耐热性^[2]。因此,迫切需要开发和研究基于含异氰酸酯预聚物和活性改性剂的具有一套所需操作性能的新型耐热聚合物材料,这将使其能够在高温暴露条件下使用。其中一种改性剂是双氰胺,传统上用于固化环氧树脂。当用双氰胺对含异氰酸酯的体系进行改性时,双氰胺的氨基能够与预聚物的异氰酸酯基团相互作用,整合到聚合物结构中。存在于双氰胺结构中的氰基和形成的脲基可以提高涂层的黏附性和耐热性。

ROGOZHINA L G 等^[3]用双氰胺对含异氰酸酯的预聚物进行改性,制备成具有不同超分子结构、高耐热性能和操作性能的聚氨酯清漆。这是因为双氰胺的引入增加了硬脲嵌段的浓度,提高了氨基甲酸乙酯涂层的结晶度,同时形成了有序的超分子结构,并提高了玻璃化转变温度和弹性模量。在含有异氰酸酯的预聚物的组成中引入 1.5%~2.0% 的双氰胺,可以提高涂层的强度和耐热性。

聚氨酯(PU)材料具有良好的物理和机械性能,但

其缺点是耐开孔性低和耐高温差。改善 PU 热特性的一种方法是用低聚酯进行改性,在链中引入低聚酯的芳香部分可以增强聚氨酯的耐热性和耐火性。因此 PASERB M A 等^[4]在二苯基丙烷和二羧酸的羟乙基化衍生物的基础上合成具有末端羟基的新型芳香族低聚酯,该低聚酯具有高硬度和高弹性、保持附着力和强度的特点,并用合成的低聚酯改性聚氨酯材料,研究结果得出低聚酯改性后的聚氨酯材料拥有良好的耐热性能和防火性能。

曾柳惠团队^[5]为改善聚氨酯/环氧树脂胶黏剂的耐水性、耐热性及力学性能,以 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷作为有机硅组分对聚氨酯/环氧树脂胶黏剂进行改性,形成有机硅与聚氨酯/环氧树脂的互穿网络结构,最终制成耐热性能良好的有机硅改性聚氨酯/环氧树脂胶黏剂。

ZHU Y M 等^[7]通过分子结构设计,将三羟甲基丙烷(TMP)作为交联剂和硅氧烷偶联剂 KH-602 精确接枝到 PPCD 水性聚氨酯的支链上。通过选择聚碳酸二氧基多元醇(PPCD)和异氰酸酯(IPDI)作为软硬链段,合成了一系列水性聚氨酯(WPU)。通过分析附着力、力学性能和热性能,研究了 TMP 和 KH-602 含量对 WPU 涂层性能的影响。结果表明,聚氨酯涂料的热稳定性显著提高,分解温度从 190.3 °C 提高到 274 °C,质量损失 5%。此外,随着涂层中聚硅氧烷含量的增加,水接触角从 63.4° 增加到 75.5°。疏水性的增加伴随着黏合强度的显著增加,剥离强度从 1.19 N/mm 增加到 2.91 N/mm,增加了 2.44 倍。这种改性树脂的方法使涂料具有优异的耐热性和附着力,因此该改性方法被广泛应用于水性聚氨酯树脂。

2 有机硅耐热涂层

许多高温工业部件在更高的温度下会严重退化,它们在这些温度下的保护可以通过耐热有机涂层来实现。硅基和硅改性涂层因其 Si—O—Si 的优异结合强度和良好的耐腐蚀性而具有良好的高温稳定性,因此被广泛用于耐热。SHAILESH K 等^[8]先用二甲基乙胺(DMEA)中和低分子量硅改性醇酸树脂,以六甲基甲氧基三聚氰胺(HMMM)为交联剂,以对甲苯磺酸(*p*-TSA)为催化剂,添加了速冻防锈剂、润湿剂、杀菌剂等,将各组分按适当比例混合,研制了有机硅改性醇酸树脂涂料。研究发现,随着纳米 ZnO 的加入,涂层的耐热性和力学性能显著提高。

ZHANG 等^[9]研制出一种耐 550 °C 高温腐蚀的涂层,以硼改性有机硅树脂为原料,玻璃鳞片为填料,二氧化钛为颜料,硅烷偶联剂为添加剂,制备了耐盐雾时间为 168 h 的有机硅树脂。利用硼改性有机硅树脂胶黏剂

后,由于硼原子进入了分子的主链中,形成的 B—O 键键能为 561 kJ/mol,比 Si—O 键的键能 452 kJ/mol 高得多,因此改性后的有机硅树脂主链更加牢固;而且硼酸等多官能团的引入使得改性后的有机硅树脂分子在固化过程中,在内部会形成紧密型网络结构,增强了有机硅树脂的耐热性和力学性能强度。

SEMENOV V V^[10]以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、磷酸三苯酯和八甲基环四硅氧烷为原料,加热合成了含磷有机硅清漆,该涂层的耐热性能优异,同时,在合成过程中加入八甲基环四硅氧烷后,该涂层的耐水性能会显著提高。

轮式装甲车消声器零件上涂覆的有机耐热涂料在连续行驶数百公里后,在加热过程中容易变色和剥落,导致零件表面腐蚀,严重影响车辆的整体外观质量,特别是在腐蚀较为突出的沿海地区。为解决轮式装甲车辆消声器涂层在高温(350~550 °C)和变温环境下变色和剥落的质量问题,张德琦团队^[11]开发了一种环氧改性有机硅耐热涂料,并详细阐述了其制备方法、施工方法以及漆膜技术指标和测试。通过试验,验证了该涂料的可行性,并介绍了其在车辆评估和批量生产中的应用状况。

在航天、航空等工业快速发展的背景下,对材料特殊部件耐高温性能的要求越来越高。火箭等发射装置的基体材料为铝合金材料或玻璃纤维复合材料,为保护这种材料免受高温燃气流的冲刷及高温氧化,现在比较常用的方法是在基体材料表面涂覆一层或多层防护涂料。为了更好地保护发射装置基体,国内外的许多科研人员都在研究可以耐高温燃气流冲刷的涂层材料。对不同树脂进行大量的研究,其中包括丙烯酸、聚氨酯、醇酸及环氧改性有机硅树脂等,而其中最成功的是环氧树脂的改性。例如改性后的有机硅树脂兼有环氧树脂和聚硅氧烷的优点,耐热性能、粘接性能、耐介质、耐水和耐大气老化性能均良好。其中 HUANG K K 等^[12]以环氧改性的有机硅树脂为基料,配以耐高温颜料、金属氧化物和硅酸盐类填料,制备了耐高温抗冲刷涂层,通过漆膜在高温条件下由有机型硅到无机型硅的转变从而实现了对基体的保护,该涂层材料可经受 50 次 500 ms 的 1 400 °C 高温燃气流冲刷作用。

3 聚酰亚胺耐热涂层

目前,耐热杂芳聚合物领域的材料主要是聚酰亚胺,它是一种非常实用的耐热材料,被用作复合材料的薄膜、黏合剂、纤维、线漆和树脂基体。聚酰亚胺是热稳定和化学稳定的聚合物,芳香族聚酰亚胺因其优异的热稳定性、高机械性能以及良好的耐化学性和电气性能,被广泛应用在航天航空、军工机械等领域^[13]。

UYANIK M 等^[14]合成了高耐热的杂芳烃聚合物聚酰亚胺,并在其上加入了含氟低聚物,获得了疏水-疏油性能,该涂层含有不同的陶瓷颗粒,如 SiO₂、SiC、Al₂O₃,它们可以代替聚四氟乙烯,并通过旋涂法应用于铝基板上。氟链接 D10H 涂层表面与水和正十六烷的接触角足够高, SiC 和 Al₂O₃ 涂层表面比其他涂层表面具有更好的机械性能。由于高温环境下涂料表面会有微裂纹、不规则性和缺陷的形成,当光纤表面与灰尘或水分颗粒接触时,光纤的高初始强度会急剧降低^[15]。这就是为什么需要保护涂层,以确保光纤自身强度的安全,保护其表面免受水分、化学和机械损伤。此外,涂层的性质决定了光纤的可能应用。现有光纤涂层都可以有条件地分为金属、碳或聚合物^[16],每种涂层都有自己的应用和操作温度范围。在大多数情况下,保护层是一层(或多层)聚合物或其组合,例如碳层和聚合物层。

SAPOZHNIKOV D A 等^[17]研究发现,通过挤压法制造高温电缆的现代方法包括短期加热至 400 °C,光纤的主要保护层必须能够承受,该问题最常见的解决方案是使用具有独特化学、辐射和耐热性的聚酰亚胺。

4 其他有机耐热涂层

大多数传统的耐热涂料被广泛用于高温工业应用中,以防止外部腐蚀,其中涂层需要在高温(350~800 °C)下具有良好的热稳定性。对传统耐热涂料的实际研究主要有两个方面:首先,与所涉及的无机着色颜料的价格是昂贵的,这可能导致耐热涂料的生产成本高;其次,它们往往会被污染物污染,因为其大多是亲水性的。因此,迫切需要开发一种低成本、自清洁的新型耐热涂料。

通过结合粗糙结构的设计和低表面能试剂的改性,化学气相沉积、共缩聚和溶胶-凝胶处理等多种方法已被用于制造疏水材料。例如,LIBC 等^[18]制备了具有良好耐热性能的聚硅氧烷/多壁碳纳米管纳米复合材料,其具有高水接触角、超低滑动角、优异稳定性和良好愈合能力的特性,并研究了其作为超稳定、可愈合和超疏水涂层的应用性能。

ZHANG A 等^[19]通过添加超疏水 CoAl₂O₄/高岭土杂化颜料(K-HP),制备了一种具有优异自清洁性能的亮蓝色低成本耐热涂料。以高岭土(K)为合适的基质锚定 CoAl₂O₄ 纳米颗粒制备 K-HP,然后用十六烷基三甲氧基硅烷对其进行改性,以 K-HP 的粗糙结构为基础构建超疏水杂化颜料。

在石油和化工生产环境中,设备和管道需要采取保温措施,其外表面覆盖有保温层。在正常运行期间,启动热循环后,绝缘层下的水分凝结,导致局部电解质

溶液积聚和金属材料腐蚀。采用高性能玻璃鳞片增强酚醛环氧涂料,对其性能进行综合评价。经研究发现,该产品具有高达 250 °C 的连续耐温性、优异的耐温度变化循环浸没性和防腐性能。

用装饰涂层保护室外碳钢设备(如排气机、烧烤炉烟囱、熔炉、烤箱、烤架)是一项具有挑战性的任务。对于户外应用,涂层除了美观之外,还必须符合适当的功能和不同的天气条件;换言之,所涂覆的涂层应具有耐热性和耐腐蚀性。此外,烹饪设备的涂层也必须符合间接食品安全法规。

FELH OSI I 等^[20]开发出了适用于间接食物接触户外环境的创新的耐热和耐腐蚀涂层方法。一种是直接接触金属的单层聚硅氧烷基烘箱干燥系统,另一种是含有磷酸锌活性颜料的双层环境固化系统,以克服传统双层锌基底漆的户外烹饪设备(如烧烤架)耐热表面保护解决方案的缺点。

5 展望

本文系统地回顾和总结了有机耐热涂料应用产品和技术的研究和开发现状,技术角度主要是从树脂结构及性能设计优化来实现耐热功能。随着工业的发展,大多数传统的耐热涂料被广泛应用于高温工业中,要求也不断提高,对耐热涂层的发展也是一个巨大的挑战。在未来,我们仍需加强改性树脂方面的研究,加快产品迭代升级,以满足涂料在未来复杂的工业环境标准的要求。

参考文献:

- [1] 王永玺,殷加伟,任江涛.有机硅耐高温涂料的研究进展[J].现代涂料与涂装,2023,26(5):11-14.
- [2] SAMRA Z, RAMAZAN K, SHAKOOR R A. Recent developments and future prospective of polyurethane coatings for corrosion protection a focused review [J].European Polymer Journal, 2024,220(15):113421.
- [3] AFANAS'ev E S, PETUNOVA M D, GOLENEVA L M, et al. The effect of the conditions of formation of crosslinked polyurethane on the degree of crosslinking and mechanical characteristics[J].Sci,2020,52(12):1318-1326.
- [4] ROGOZHINA L G, KUZ'MIN M V, KOL'TSOV N I. Study of heat resistant urethane varnish coatings based on isocyanate-containing prepolymers and dicyandiamide[J]. Russian Journal of Applied Chemistry,2020,93(6):794-800.
- [5] PASERBA M A, BAKIROVAA I N, VALUEVB V I. New aromatic oligoesters and their use in the synthesis of heat-resistant polyurethane coatings [J]. Russian Journal of Applied Chemistry,2014,87(3):303-306.
- [6] 曾柳惠,曹有名,何伟光.有机硅改性聚氨酯/环氧树脂胶黏剂的性能研究[J].材料研究与应用,2022,16(3):438-441.
- [7] ZHU Y M, ZHOU C, LIU L, et al. Heat-resistant and high adhesion PPCD-type double crosslinked network structure waterborne polyurethane coatings[J].Progress in Org Coatings, 2024,197:108858.
- [8] SHAILESH K, DHOKE, ROHIT BHANDARI, et al. 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(64): 39-46.
- [9] ZHANG, LIU, WU. Research on heat-resistance and corrosion of glass flake/boron modified silicone coating[J].International Conference on Electronics, IEEE,2011:6067986.
- [10] SEMENOV V V. Fast cured heat resistant coatings based on phosphorus-containing organosilicon varnish [J]. Russian Journal of Applied Chemistry,2013,86(11): 1779-1784.
- [11] 张德琪,廖周文,张敬元.轮式装甲车消音器用耐热漆的研制与应用[J].上海涂料,2018,56(2):21-23.
- [12] HUANG K K, HOU C M, HU B, et al. Preparation and property analysis of a heat-resistant and antieroding coating[J]. Procedia Engineering,2012(27):1228-1232.
- [13] 魏文康,虞鑫海,李智杰,等.聚酰亚胺材料在电子电器领域的应用[J].合成技术及应用,2020,35(1):33-36.
- [14] UYANIK M, ARPAC E, SCHMIDT H, et al. Heat-resistant hydrophobic-oleophobic coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,100(3):2386-2392.
- [15] LINDHOLM E A, LI J, HOKANSSON A, et al. Reliability of optical fiber components, devices, systems, and networks II [J]. Strasbourg,2004,5465: 25.
- [16] 林鹏,梁岩.填料对有机硅耐高温涂料性能的影响[J].现代涂料与涂装,2021,24(7):35-37.
- [17] SAPOZHNIKOVA D A, BAIMINOVA B A, VYGODSKIIA YA S. Highly heat-resistant polymeric coatings of optical fibers polymer science[J].Series C,2020,62(2):165-171.
- [18] LI B C, ZHANG J P. Polysiloxane/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites and their applications as ultrastable healable and superhydrophobic coatings[J]. Carbon, 2015, 93: 648-658.
- [19] ZHANG A, MU B, HUI A, et al. A facile approach to fabricate bright blue heat-resisting paint with self-cleaning ability based on CoAl₂O₄/kaolin hybrid pigment[J]. Applied Clay Science,2018,160:153-161.
- [20] FELH"OSI I, MOLNÁRNÉ NAGY L, HORVÁTH S, et al. Corrosion protection and heat resistance of paints for outdoor use[J]. Materials,2023,16:2753.