

常温固化耐高温 400 °C 的有机硅-聚硅氮烷涂料

邹铭¹, 王丹^{1,2}, 赵莉³, 孙宁³, 徐彩虹^{1,2}, 张宗波¹

(1.中国科学院化学研究所, 北京 100190; 2.中国科学院大学 化学与化工学院, 北京 100049;
3.广州美的厨房电器制造有限公司, 广东 佛山 528311)

摘要: **目的** 实现有机硅树脂的室温固化并提高其耐热性, 从而制备室温固化耐高温涂层。**方法** 以硅羟基为活性官能团的有机硅树脂作为主体树脂, 选择自制的聚硅氮烷作为固化剂, 添加碳化硅和玻璃粉等耐热颜填料, 制备一种室温固化的有机硅/聚硅氮烷耐高温涂料。采用红外光谱扫描仪和热失重分析仪分别对树脂的固化过程和耐热性能进行表征。加入填料后, 对固化后涂层的铅笔硬度、抗冲击性、柔韧性和耐高温性能进行评价。采用金相显微镜对热处理后的涂层形貌进行观察。**结果** 硅树脂和聚硅氮烷在室温下混合反应 72 h 后, 涂层硬化成膜, 其红外谱图中 N—H 的弯曲振动峰消失, 归属于 Si—N 的吸收峰强度呈减弱趋势, 证明了二者之间发生了化学反应。随着聚硅氮烷加入量的增加, 样品热失重率减小且残重增加, 其中加入 32.5% 聚硅氮烷的固化物样品, 400 °C 的失重率仅为 0.76%, 失重 5% 时的温度高达 500 °C 以上。固化后涂层的附着力为 0 级, 柔韧性为 1 级。热处理后, 涂层表面的平整度变好, 附着力明显提高。**结论** 聚硅氮烷不仅能常温固化硅树脂, 改善其附着力, 而且明显提高了有机硅树脂的耐热性。基于聚硅氮烷固化有机硅树脂制备的涂层具有良好的柔韧性和耐高温特性, 最高耐温达到 400 °C 以上。

关键词: 常温固化; 有机硅; 聚硅氮烷; 耐高温; 高附着力; 涂层

中图分类号: TG147 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0083-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.013

Room-temperature Curing High-temperature (400 °C) Resistant Coatings Prepared by Organic Silicone and Polysilazane

ZOU Ming¹, WANG Dan^{1,2}, ZHAO Li³, SUN Ning³, XU Cai-hong^{1,2}, ZHANG Zong-bo¹

(1. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chemistry Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Guangzhou Midea Kitchen Appliance Manufacturing Co., Ltd, Foshan 528311, China)

ABSTRACT: The work aims to achieve room-temperature curing of organic silicone resin and improve its high-temperature resistance and then prepare the room-temperature curing and high temperature resistant coating. The organic silicone resin with silicon hydroxyl as active functional group was used as the main resin, and the self-made polysilazane was adopted as the curing agent. Then heat-resistant pigments and fillers like SiC and glass powder were added to prepare a room-temperature curing and high temperature resistant organic silicone/ polysilazane coating. The curing process and heat-resistant property of resin were respectively characterized by infrared spectroscopy (IR) and thermo gravimetric analysis (TGA). Pencil hardness, and impact

收稿日期: 2017-11-03; 修订日期: 2018-02-24

Received: 2017-11-03; Revised: 2018-02-24

作者简介: 邹铭 (1984—), 男, 硕士, 主要研究方向为耐高温涂料。

Biography: ZOU Ming (1984—), Male, Master, Research focus: high-temperature coatings.

通讯作者: 张宗波 (1984—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为有机硅材料。

Corresponding author: ZHANG Zong-bo (1984—), Male, Doctor, Assistant professor, Research focus: organic silicon materials.

and high-temperature resistance were evaluated for the cured coatings added with fillers. The morphology of the coating after heat treatment was observed by metallographic microscope. The coating layer hardened into film after silicone resin and polysilazane mixed and reacted with each other for 72 h at room temperature. The N—H bending band in IR spectra disappeared and the intensity of absorption peak belonging to Si—N band decreased, so silicone resin and polysilazane reacted. As the addition amount of polysilazane increased, thermal weight loss of samples decreased but residual weight added. When 32.5% cured samples of polysilazane were added, the weight loss at 400 °C was only 0.76% and the temperature for weight loss of 5% reached over 500 °C. The adhesion of the cured coating was 0, and the toughness was level 1. After heat treatment, the surface roughness of the coating became better and the adhesion was significantly improved. Polysilazane can cure silicone resin at room temperature, improve the adhesion and increase heat resistance. The coating prepared by organic silicone resin cured by polysilazane has outstanding flexibility and high-temperature resistance for the maximum temperature over 400 °C.

KEY WORDS: room-temperature curing; silicone resin; polysilazane; heat resistance; high adhesion; coatings

随着高新技术的发展,现代化工和航空航天等领域对功能性耐高温涂料的需求呈现多样化趋势。针对耐高温涂料的差异化需求,国内外已涌现出大量的研究报道^[1-3]。目前,国内外学者的研究工作侧重在涂料基体树脂的合成与改性,高温颜、填料的作用和涂层失效机制等方面,并已开发出多种耐温等级不同、功能有所偏重的耐高温涂料^[4-7]。在耐高温涂料的研究中,树脂起着至关重要的作用。其中,有机硅树脂是耐高温涂料中最常用的树脂材料,这是由于其主链硅氧键的键能高达 443 kJ/mol,热稳定性好。在高温环境下,有机硅高聚物中连接的羟基发生氧化,会生成更加稳定的 Si—O—Si 键,形成二氧化硅保护层,减轻了对高聚物内部的影响^[8-10]。但是,在实际应用中,有机硅树脂仍然存在突出的问题,具体表现在:(1)其固化依靠 Si—OH 之间的缩合,因此一般需高温(150~250 °C)固化,固化时间长,大面积施工不方便^[11-12];(2)树脂表面能低,对基材的附着力差;(3)环境温度较高时,漆膜的机械强度低等。因此,通常需要与其他树脂进行共聚或共混来对有机硅树脂进行化学或物理改性,但采用传统的环氧、丙烯酸等树脂进行改性时,无疑会对有机硅树脂的耐温性造成影响。

聚硅氮烷是一种以 Si—N 为重复单元的有机无机杂化聚合物^[13],可作为陶瓷前驱体在较为温和的条件下裂解得到 SiC、Si₃N₄ 或 SiCN 陶瓷产物,又可作为热固性树脂广泛应用于固化剂、粘结剂、陶瓷基复合材料、陶瓷薄膜、微电子机械系统(MEMS)以及多孔陶瓷等领域^[14-15]。笔者在前期的研究中发现^[16-17]:聚硅氮烷中 Si—N 键很活泼,硅醇可以和硅胺反应形成二硅氧烷,并释放出氨气。因此,以硅羟基为活性基团的有机硅树脂,能在常温下和聚硅氮烷反应交联成网状结构。同时,高温下聚硅氮烷又能裂解成 SiCN 陶瓷,进一步提高有机硅树脂的耐热性,这无疑为制备室温固化耐高温涂层提供了

极大的可能。

本文以有机硅树脂为主体树脂,以聚硅氮烷树脂为固化剂,研究了两者室温反应过程,在此基础上,通过组分设计,研制出可室温固化的耐高温涂料,并对涂层的耐高温性能进行了表征与分析。

1 实验部分

1.1 原料

原料包括:有机硅树脂,道康宁;聚硅氮烷(KH-PSN-CT1),中国科学院化学研究所;碳化硅(325 目),工业级,东莞市石力表面处理材料有限公司;玻璃粉(500 目),灵寿县冀恒矿产品加工厂。

1.2 树脂固化研究

为研究固化剂的作用,在硅树脂中加入不同含量的聚硅氮烷,搅拌均匀后,涂于铝板,观察树脂凝胶、固化情况,并进一步研究树脂固化过程中的红外谱图变化及室温固化 72 h 后固化物的热失重行为。具体比例(质量比)与样品编号如表 1 所示。

表 1 硅树脂、聚硅氮烷比例设计及样品编号
Tab.1 Ratio of silicone resin and polysilazane and number of corresponding samples

Sample number	C-1	1	2	3	4	C-2
Silicone	100	100	100	100	100	0
Polysilazane	0	2.5	12.5	22.5	32.5	100

1.3 耐高温涂层的制备

根据红外及热失重分析结果,设计本实验的涂料配方及颜基比,如表 2 所示。本树脂体系在 500~600 °C 受热失重较多,使得涂层在高温下出现较大的体积变化。低熔点的玻璃粉在这个温度范围内熔融,一方面释放体积收缩带来的应力集中,另一方面在高温下起到粘

结的作用。此外，选择碳化硅作为耐高温骨架材料，改善涂层在常温和高温下的机械性能。

涂料制备过程：按设计比例称取树脂、分散剂等助剂和适量溶剂，加入到搅拌罐中进行电动搅拌分散，低速搅拌约 20 min 后，按配方量将颜填料分批次加入到树脂基料中，先低速搅拌，至所有颜料充分润湿后，提高搅拌速度，搅拌约 30 min 后，用球磨机研磨至细度 60 μm 以下，然后在高速搅拌下加入防沉剂，用溶剂调节黏度，滤网过滤，得到涂料样品。将涂料喷涂于马口铁板(150 mm×70 mm×0.8 mm)和钢板(100 mm×25 mm×2.5 mm)上，控制涂层厚度为(20±3) μm，室温下放置于洁净的环境中固化 72 h。

表 2 耐高温涂料配方设计
Tab.2 Formula of high-temperature coatings

Material	Formula 1	Formula 2	Formula 3
Silicone (solid content 50%)	5	5	5
Polysilazane	0.19	0.31	0.43
SiC	4	4	4
Glass powder	2	2	2
Wetting dispersant	0.06	0.06	0.06
Anti-settling agent	0.15	0.15	0.15
Xylene	Appropri- ate amount	Appropriate amount	Appropriate amount
Pigment/binder ratio	0.667	0.639	0.613

1.4 测试与表征

采用 Bruker Tensor-27 型傅里叶红外光谱仪分析涂料的固化过程，扫描范围为 4000~400 cm⁻¹，扫描次数为 32 次。采用 TG/DTA6300 对固化物的失重行为进行测试，测试条件为：空气气氛，气体流速 200 mL/min，升温速率 10 ℃/min，测试温度范围 20~800 ℃。采用金相显微镜(BA210Met, MOTIC)对涂层的表面形貌进行观察。

按照 GB/T 9286—1998 对涂层的附着力进行评价。按照 GB/T 1732—1993 对漆膜的耐冲击性能进行测试，采用 1 kg 落锤，从高度 30 cm 处落下，冲击涂层。按照 GB/T 1731—1993 对漆膜的柔韧性进行测试，采用曲率半径为 1 mm 的轴棒，将涂层紧贴轴棒进行 180°弯折，观察涂层表现有无开裂、脱落等现象。按照 GB/T 6739—2006 评价涂层的铅笔硬度。在不同温度下烘烤涂层，并对其耐高温性能进行评价，具体方法如下：将钢板试样置于马弗炉中，分别采用 400 ℃/2 h、500 ℃/2 h、600 ℃/2 h 的考核条件对其进行高温烘烤，观察涂层的颜色变化、表面破损及附着力变化情况。

2 结果与讨论

2.1 聚硅氮烷与有机硅树脂反应过程

硅树脂与聚硅氮烷按比例混合后，涂布于铝板，放置于室温，0.5 h 后，1—4 号样品固化物的黏度明显增加，且表干时间逐步缩短，但均小于 1 h。6 h 后，涂覆层发生了硬化，进一步延长时间，涂覆层硬度进一步提高。72 h 后，1—4 号样品的固化物均成透明薄膜，铅笔硬度分别为 2B、HB、HB、HB。而单纯的硅树脂则无明显变化，在 6 h 内一直处于黏稠状态，说明硅树脂与聚硅氮烷发生了交联反应。为研究硅树脂、聚硅氮烷两者在室温下的反应过程，以 2 号为典型样品，采用红外光谱对硅树脂、聚硅氮烷和固化物进行红外测试。

图 1 中，1028~1134 cm⁻¹ 处属于 Si—O 的伸缩振动峰，1263 cm⁻¹ 处属于 Si—C 的伸缩振动峰，2962 cm⁻¹ 处属于—CH₃ 的伸缩振动峰，3072 cm⁻¹ 处为树脂结构芳环中 C—H 的伸缩振动峰。同时，1593 cm⁻¹ 处有一强吸收峰，为 Si—C₆H₅ 中芳环的骨架振动吸收峰，1429 cm⁻¹ 处为—CH₃ 的面外弯曲振动峰。聚硅氮烷主要特征吸收峰包括：3390 cm⁻¹ 处属于 N—H 的伸缩振动峰，1163 cm⁻¹ 处属于 N—H 的吸收峰，943 cm⁻¹ 和 839 cm⁻¹ 处产生 Si—N 的吸收峰。经室温放置 3 d 后，固化物的红外光谱发生了明显变化。其中，原存在于聚聚硅氮烷中的 N—H 弯曲振动峰(3390 cm⁻¹) 消失，Si—N 吸收峰(943 cm⁻¹ 和 839 cm⁻¹) 的强度呈减弱趋势。同时，在固化物中原属于有机硅树脂中重叠的 Si—O—Si 和 Si—OH 伸缩振动峰(1028~1134 cm⁻¹、3600 cm⁻¹) 的强度呈减弱趋势。这些现象证明两者确实发生了反应，其主要反应过程如图 2 所示^[16]。

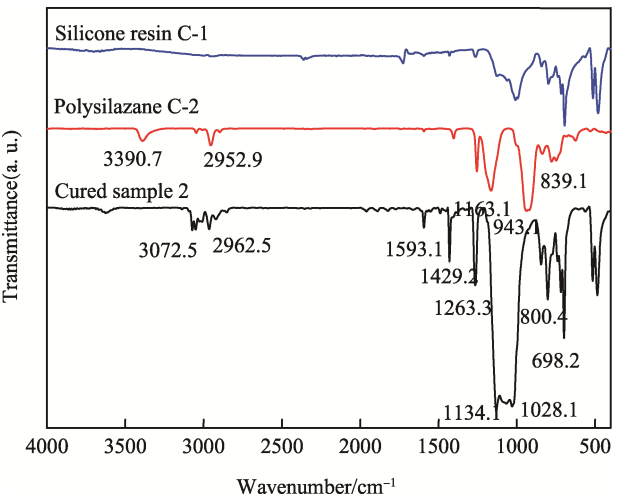


图 1 典型红外光谱图
Fig.1 Typical FT-IR spectra of silicone resin C-1, polysilazane C-2 and cured sample 2

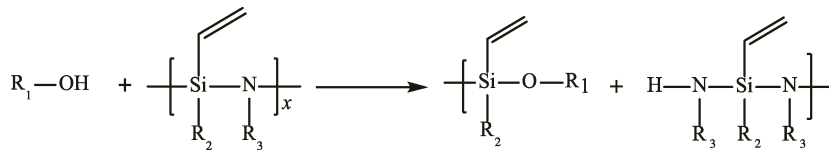


图 2 硅树脂和硅氮烷的反应过程

Fig.2 Reaction between silicone resin and polysilazane

2.2 聚硅氮烷含量对耐热性的影响

为研究不同聚硅氮烷用量对固化产物热性能的影响,按表 1 中的比例获得固化样品,并对其进行了热失重行为测试,图 3 及表 3 中分别列出了热失重曲线及热失重特征数据。

从图 3 及表 3 中可以看出,单纯有机硅树脂在 400 ℃以下失重较少,为 5.6%。温度进一步升高后,树脂失重急速增加,在 650 ℃后失重基本平缓,700 ℃时残重接近 50%。单纯的聚硅氮烷在空气氛围下失重较大,120 ℃时开始出现大幅的失重。这主要是由于聚硅氮烷结构中存在大量的低聚物,未形成交联网状结构,加热情况下,挥发逸出。350~600 ℃内聚硅氮烷失重主要来自其陶瓷化过程中的转氨基反应^[15],本阶段失重较小,这主要是由于在气体释放的同时,聚硅氮烷也会被空气中的氧气氧化,使得样品存在增重情况。尽管前期失重较快,但聚硅氮烷在 700 ℃时的残重仍高于硅树脂,这是由于硅树脂中的有机基团较多,因而分解逸出产物多,而聚硅氮烷中的有机基团

少,交联密度大,且 Si—N 被氧化过程是增重的,使得聚硅氮烷最终形成 Si—O、Si—N 结构的混合物。

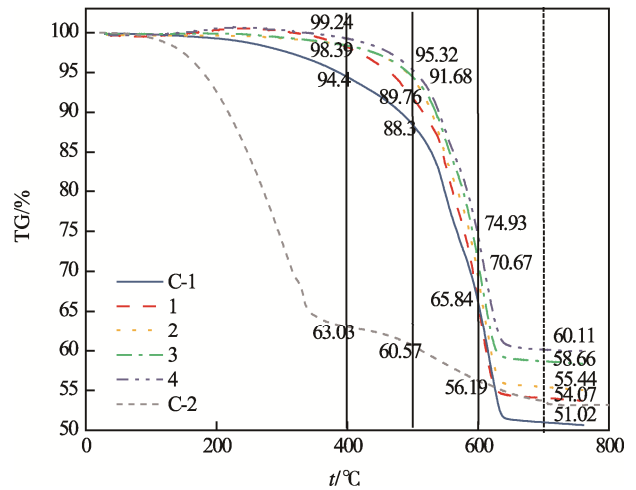


图 3 空气气氛下有机硅/聚硅氮烷不同比例混合后热失重曲线

Fig.3 Thermal weight loss curve for mixture of organic silicone/ polysilazane in different ratio at air atmosphere

表 3 热失重曲线中的特征数据
Tab.3 Characteristic data of thermal weight loss curves

Sample number	C-1	1	2	3	4	C-2
$W_R-400\text{ }^{\circ}\text{C}^a/\%$	5.6	1.61	1.61	1.61	0.76	36.97
$W_R-500\text{ }^{\circ}\text{C}^b/\%$	11.7	8.32	5.75	5.75	5.68	39.43
$W_R-600\text{ }^{\circ}\text{C}^c/\%$	34.16	34.16	29.33	29.33	25.07	43.81
$W_R-700\text{ }^{\circ}\text{C}^d/\%$	48.98	45.93	44.56	41.34	39.89	45.93
$t_5/^{\circ}\text{C}$	389.4	466.6	492.2	492.2	503.6	179.1

注: a 表示 400 ℃时样品失重, b 表示 500 ℃时样品失重, c 表示 600 ℃时样品失重, d 表示 700 ℃时样品失重, e 表示失重 5%时的温度

硅树脂和聚硅氮烷两者混合后,热失重行为发生明显的变化,相较单纯的聚硅氮烷,固化后样品失重 5%的温度 t_5 明显升高,高温残重明显增加。这充分说明聚硅氮烷中原存在的低聚物与硅树脂发生了反应,形成了交联结构。所有固化物样品在 400 ℃时的失重均在 2%以内,且随着聚硅氮烷加入量的增加而进一步减少,其中加入 32.5%聚硅氮烷的固化物样品,失重率仅为 0.76%。在 t_5 方面,树脂固化物也表现出相似的趋势,聚硅氮烷加入量增加, t_5 升高,最高达到 500 ℃以上。同时,700 ℃高温的残重最高则达到了 60%,这是由于聚硅氮烷以固化剂的作用加入到有机硅树脂上后, Si—N 与 Si—OH 发生反应,固

化物的交联密度大幅提升,结构中有有机基团有效减少,使得可高温分解的有机物成分减少,提高了树脂的耐高温性能。以上数据充分表明,聚硅氮烷可以有效地固化硅树脂,所形成的硅树脂-聚硅氮烷杂化聚合物具备优异的耐高温性能。

2.3 耐高温涂层性能测试与表征

2.3.1 附着力和铅笔硬度

根据设计配方,对以聚硅氮烷为固化剂的有机硅树脂涂料制备的涂层进行附着力测试,并根据标准对附着力等级进行划分。从图 4 可以看出,配方 2 的附着力为 1 级,配方 1 和配方 3 的附着力为 2 级。这说

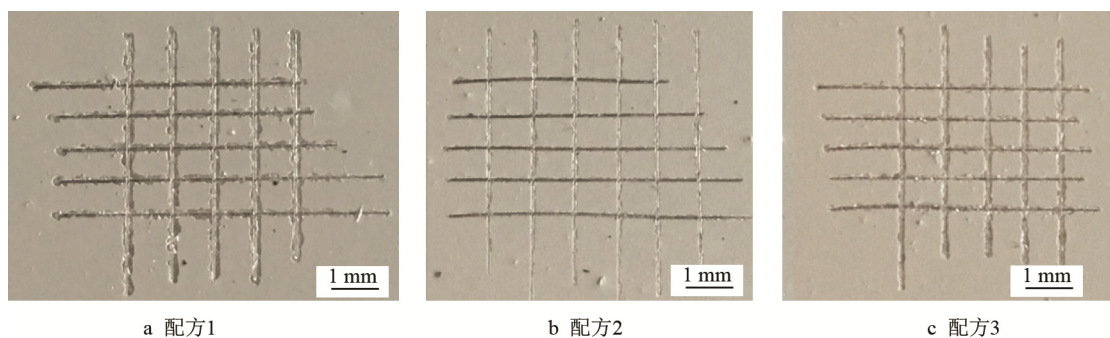


图 4 涂层附着力测试

Fig.4 Test chart for adhesion of coatings: (a) formula 1, (b) formula 2, (c) formula 3

明在一定范围内,随着聚硅氮烷含量的增多,常温下有机硅树脂的硅羟基反应程度增大,提高了涂层附着力。但聚硅氮烷在常温下存在较多的未反应基团,如 $C=C$ 和 $Si-N$, 若其含量过多,反而增加了涂层体系中未交联的树脂含量,从而降低了涂层附着力。三种配方的涂层整体表面都比较粗糙,采用铅笔硬度测试,显示的硬度均为 H,说明聚硅氮烷用量的增加并不能提高漆膜的硬度。

2.3.2 柔韧性和抗冲击性

涂层抗冲击性能测试结果表明,配方 1 的抗冲击

性小于 30 cm·kg, 配方 2 和配方 3 抗冲击性可达到 30 cm·kg (图 5)。进一步对涂层的柔韧性进行测试发现,配方 1 涂层两端和中部出现明显裂纹,甚至出现脱落(图 6 中红圈区域);配方 2 涂层左端出现明显裂纹(图 6 中红圈区域);配方 3 涂层完好,无开裂及脱落现象(图 6)。由表 2 可知,三种配方的颜基比都大于 0.6,使涂层体系的颜料体积浓度(PVC)大于临界颜料体积浓度(CPVC)。这种配方体系使涂层更多地体现出无机物粉料的特性,而在柔性和抗冲击性方面,本实验设计涂层配方优势不明显。

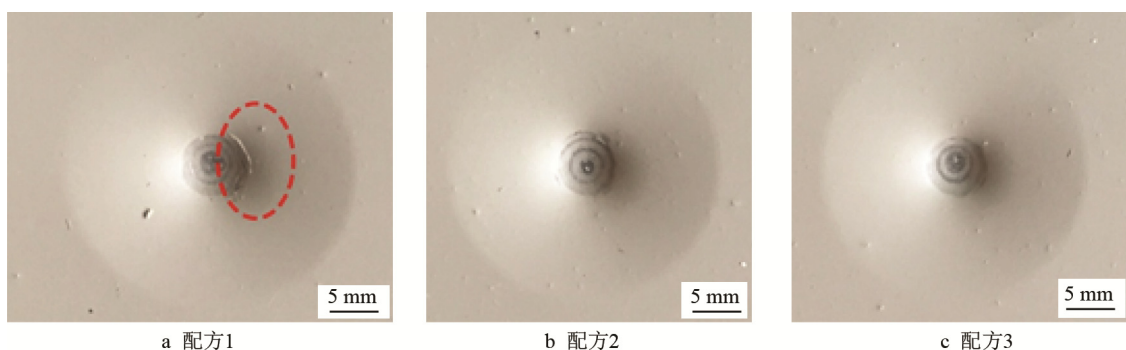


图 5 涂层抗冲击测试

Fig.5 Test chart for impact resistance of coatings: (a) formula 1, (b) formula 2, (c) formula 3

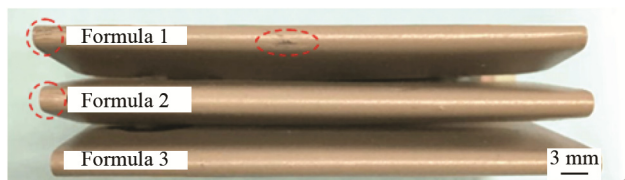


图 6 涂层柔韧性测试

Fig.6 Test chart for flexibility of coatings

2.3.3 耐高温性能

为考察涂层的耐高温性能,分别将样片置于马弗炉中进行 400、500、600 °C 各 2 h 的氧化实验。从图 7 可以看出,本实验所有配方涂层在 400 °C 处理 2 h 后,无开裂脱落现象;但经 500 °C、2 h 氧化实验后,出现了少量的脱落;进一步提高温度至 600 °C 后,出现小面积剥落。从外观来看,随着温度的升高,涂层

褪色程度变大。这是由于所使用的有机硅树脂在 400 °C 时已部分分解为白色无机 SiO_2 颗粒并分布在涂层内部和表面^[18],导致涂层表面的褐色被白色 SiO_2 薄膜层覆盖而变浅。

在 400 °C 高温烘烤后(图 8),涂层附着力的表现与常温下的相同,均是配方 2 样板的附着力优于配方 1 和配方 3,附着力等级为 1 级。但经过 500 °C 高温烘烤后(图 9),3 个样板涂层的附着力都明显提高到 0 级,而且涂层表面平整度变化明显。400 °C 时,2 号配方树脂清漆的热失重率为 1.61%,因而其经过高温处理 2 h 后,表面形貌基本不发生变化。

500 °C 时,2 号配方树脂清漆的热失重率为 5.75%,失重率较 400 °C 有明显上升。2 号配方样板在 500 °C 高温处理 2 h 后,表面形貌发生变化,平整

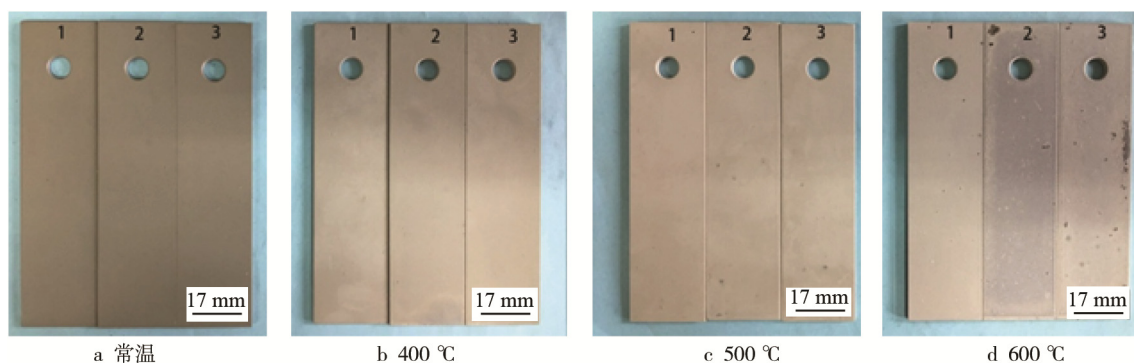


图7 不同温度处理后涂层照片

Fig.7 Images for coatings of formula 1—3 after treatment at different temperature: (a) room temperature, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C

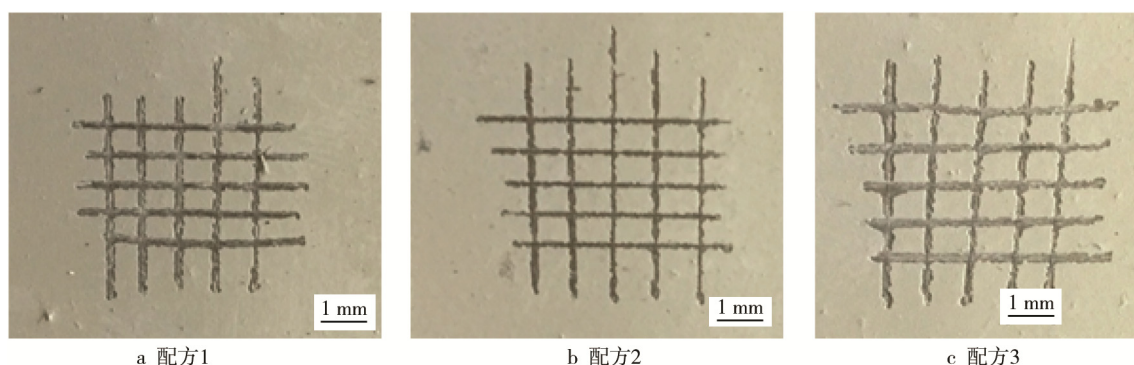


图8 400 °C烘烤后漆膜附着力

Fig.8 Images of adhesion of coatings annealed at 400 °C: (a) formula 1, (b) formula 2 and (c) formula 3

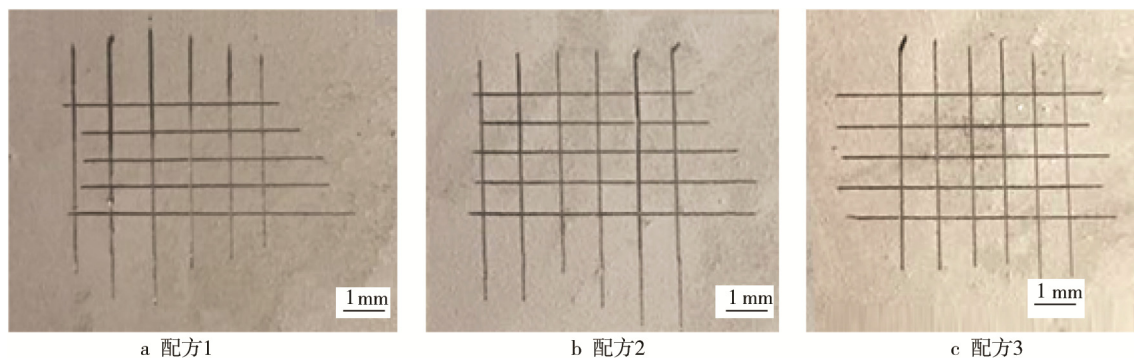


图9 500 °C烘烤后漆膜附着力

Fig.9 Images of adhesion of coatings annealed at 500 °C: (a) formula 1, (b) formula 2 and (c) formula 3

度明显提高。这说明涂层在 500 °C 处理 2 h 后, 涂层中的有机基团发生高温氧化, 使得表层树脂破坏严重而失去对填料的粘接力, 导致表面产生质量损耗, 发生微观脱层现象, 使其表面平整度明显变好。

2.3.4 涂层的表面形貌

采用金相显微镜放大 100 倍, 对 400 °C/2 h、500 °C/2 h、600 °C/2 h 烘烤后的涂层表面形貌进行观察, 如图 10—12 所示。可以看出, 三种配方的涂层在 400 °C 处理 2 h 后, 漆膜平整无裂纹。从 TGA 数据中看出, 加入硅氮烷的有机硅树脂在 400 °C 时的失重率小于 5%, 因此本实验配方体系在此温度段的耐

温性优异。经 500 °C/2 h 烘烤后, 涂层虽然在目视观察下表现完好, 但在显微镜下都出现细微的裂纹, 且配方 2 和配方 3 涂层出现的裂纹少于配方 1 涂层。这说明在一定范围内, 硅氮烷的加入能提高涂层体系的耐热性, 这也与之前热失重分析结果一致。经 600 °C/2 h 高温烘烤后, 虽然所有配方涂层均出现 3% 面积的脱落, 但在显微镜下观察发现, 细微裂纹基本消失, 涂层表面平滑。这是由于本实验加入熔点为 500 °C 的低熔点玻璃粉, 在 500~600 °C 之间可以充分熔融流动, 在涂层中易于铺展, 从而替代有机树脂, 在高温下起到粘结剂的作用, 将各种无机填料与有机硅树脂

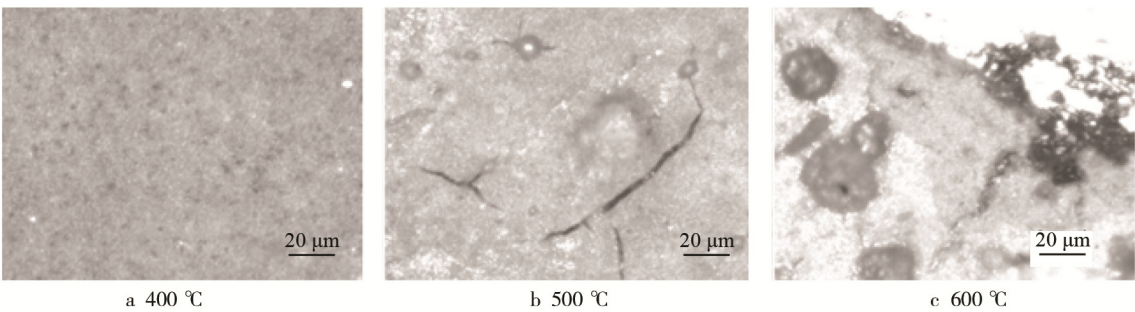


图 10 配方 1 涂层高温处理后图片
Fig.10 Images for coatings of formula 1 after high temperature treatment

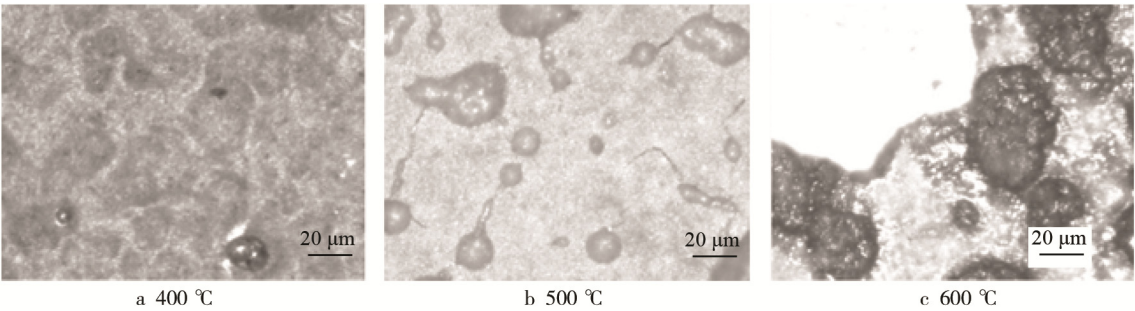


图 11 配方 2 涂层高温处理后图片
Fig.11 Images for coatings of formula 2 after high temperature treatment

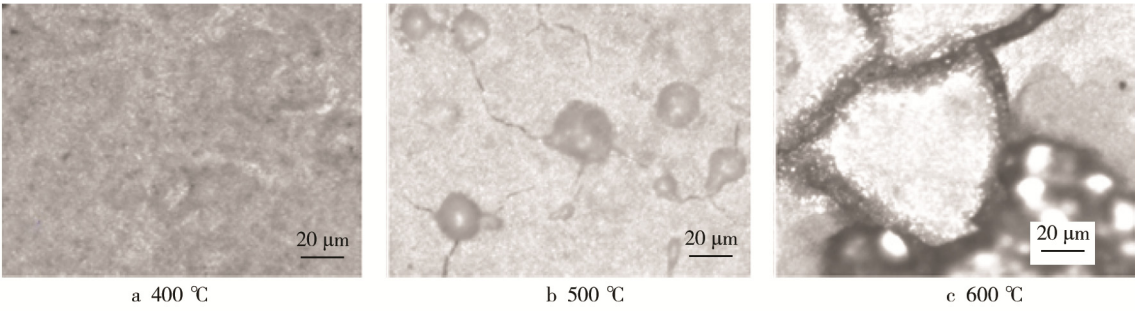


图 12 配方 3 涂层高温处理后图片
Fig.12 Images for coatings of formula 3 after high temperature treatment

分解产生的 SiO_2 粘结在一起，形成玻璃体，即产生“二次成膜”的作用^[18]，使漆膜恢复致密结构。但由于 600 ℃ 时，本配方树脂体系的失重率达 30% 左右，有限的玻璃粉在高温时的熔融流动不足以弥补树脂损失导致的漆膜缺陷，所以出现涂层小面积脱落的情况。

3 结语

利用聚硅氮烷中 $\text{Si}-\text{N}$ 键与硅树脂结构中 $\text{Si}-\text{OH}$ 的反应，以聚硅氮烷作为固化剂，可以实现硅树脂的室温固化。经聚硅氮烷固化后，硅树脂的高温热稳定性明显提升，不同温度下的质量保留率明显提高，这为制备室温固化耐高温涂料打下了基础。在此基础上，通过组分设计，制备了可室温固化的高温涂料。对涂料性能的研究表明：在一定范围内，聚硅

氮烷作为固化剂在实现涂料室温固化的同时，还可有效地增加涂层的附着力。涂层经 400 ℃ 处理后，无开裂、脱落等现象，附着力良好。进一步提高考察温度，涂层出现少量剥落，但附着力优异。本工作为室温制备耐高温涂层提供了良好的开端，通过组分设计和优化，有望在不同领域得到应用。

参考文献：

[1] 高萌, 刘兰轩, 汪洋, 等. 耐高温有机硅树脂的制备及其涂层的性能研究[J]. 上海涂料, 2017, 55(3): 20-23.
GAO Meng, LIU Lan-xuan, WANG Yang, et al. Study on the Preparation and Coating Performance of Silicone Resin with High-temperature Resistance[J]. Shanghai Coatings, 2017, 55(3): 20-23.

- [2] 刘强, 杜传芹, 任卫东. 环氧有机硅耐高温涂料的性能研究及应用探讨[J]. 涂料技术与文摘, 2016, 37(11): 33-36.
LIU Qiang, DU Chuan-qin, REN Wei-dong. Properties and Application of Epoxy Modified Silicone HT Coatings[J]. Coating Technology and Abstracts, 2016, 37(11): 33-36.
- [3] NARISAWA M. Silicone Resin Applications for Ceramic Precursors and Composites [J]. Materials, 2010, 3(6): 3518.
- [4] 闫实. 有机硅耐高温涂层的制备和防护机理研究[D]. 重庆: 后勤工程学院, 2015.
YAN Shi. Preparation and Study of Protective Mechanism of Silicone Resin High Temperature Coatings[D]. Chongqing: Logistical Engineering University, 2015.
- [5] GÜNTHER M, SCHÜTZ A, GLATZEL U, et al. High Performance Environmental Barrier Coatings, Part I: Passive Filler Loaded SiCN System for Steel[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(15) : 3003.
- [6] 刘媛. 关于耐高温有机硅涂料及粘接剂的特性及应用探究[J]. 化工中间体, 2015(1): 32-33.
LIU Yuan. Application of High Temperature Silicone Paint and Adhesive[J]. Chemical Intermediate, 2015 (1): 32-33.
- [7] 祝俊良, 史小红, 陈梓山, 等. C/C 复合材料 SiC 涂层裂纹形貌及分布的研究[J]. 稀有金属, 2012, 36(3): 423.
ZHU Jun-liang, SHI Xiao-hong, CHEN Zi-shan, et al. Crack Morphology and Distribution of SiC Coating on Carbon/Carbon Composites[J]. Rare Metal, 2012, 36(3): 423.
- [8] 李烨, 李静, 张家莹, 等. 有机硅高温涂料耐热性及其影响因素研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(4): 590-597.
LI Ye, LI Jing, ZHANG Jia-ying, et al. Performance of Organosilicone Heat Resistant Coating and Its Influencing Factors[J]. Rare Metal, 2013, 37(4): 590-597.
- [9] 付敏. 高温防护涂料研究与应用现状[J]. 涂料技术与文摘, 2014, 35(12): 34-36.
FU Min. Research and Application of High Temperature Protective Coatings[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2014, 35(12): 34-36.
- [10] 张昕, 王梦心, 李群, 等. 环保型耐高温涂料的应用及高温褪色机理[J]. 涂料工业, 2014, 44(9): 1-5.
ZHANG Xin, WANG Meng-xin, LI Qun, et al. Applications of Environmental Friendly High Temperature Coatings and Fading Mechanism under High Temperature[J]. Coating Industry, 2014, 44(9): 1-5.
- [11] 李霞. 热防护有机硅耐高温涂料研究[D]. 西安: 航天动力技术研究院, 2015.
LI Xia. Research on High Temperature Silicone Coatings of Heat Protective Property[D]. Xi'an: Aerospace Power Technology Research Institute, 2015.
- [12] 居滋善. 涂料工艺 (第四分册) [M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1994.
JU Zi-shan. Coating Technology (Volume 4) [M]. 2nd Edition. Beijing: Chemistry Industry Press, 1994.
- [13] 张宗波, 曾凡. 聚硅氮烷的应用研究进展[J]. 有机硅材料, 2013, 27(3): 216-222.
ZHANG Zong-bo, ZENG Fan. Progress in Application of Polysilazane[J]. Silicone Materials, 2013, 27(3): 216-222.
- [14] 张宗波, 罗永明, 徐彩虹. 聚硅氮烷基耐高温涂层材料[J]. 涂料技术与文摘, 2014, 35(8): 28-32.
ZHANG Zong-bo, LUO Yong-ming, XU Cai-hong. Polysilazane Based High-temperature Coatings[J]. Coating Technology and Abstracts, 2014, 35(8): 28-32.
- [15] 张宗波. 聚硅氮烷透波材料的研究[D]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2012.
ZHANG Zong-bo. Polysilazane-based Wave-penetrating Materials[D]. Beijing: Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [16] 刘伟, 罗永明, 徐彩虹. 硅基聚合物陶瓷前驱体作为连接剂的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2011(1): 14-19.
LIU Wei, LUO Yong-ming, XU Cai-hong. Research Progress in Silicon Based Pre-ceramic Polymers for Joining Materials[J]. Aerospace Materials Technology, 2011(1): 14-19.
- [17] SUN J T, HUANG Y D, CAO H L, et al. Effects of Ambient-temperature Curing Agents on the Thermal Stability of Poly (Methyl Phenyl Siloxane)[J]. Polym Degrad Stabil, 2004, 85(1): 725-731.
- [18] 王海桥, 李营, 苟国立, 等. 有机硅耐高温涂料二次成膜机理的探讨[J]. 涂料工业, 2005, 35(10): 17-20.
WANG Hai-qiao, LI Ying, GOU Guo-li, et al. Research on the Secondary Film Formation Mechanism of Silicone High Temperature Coatings [J]. Coating Industry, 2005, 35(10): 17-20.