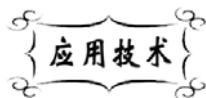


中图分类号: TN82  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 05-0370-06  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.05.001



## 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性硅树脂天线罩涂层性能测试

李红彬, 邢政鹏, 杨显锋, 姜立平, 栾强, 孙成功, 程洪浩, 翟萍

中材高新材料股份有限公司, 山东 淄博 255031

**摘要:** 随着现代导弹技术的快速发展, 石英陶瓷天线罩得到广泛应用, 但因其自身的易吸潮、耐污差等缺点, 性能优异的天线罩防潮涂层的研制显得至关重要。本文通过对现有硅树脂进行改性制备了纳米 SiO<sub>2</sub> 改性硅树脂涂层, 并进行了相关性能测试分析。测试表明。改性后的硅树脂涂层吸水率明显下降, 电性能优异, 比现有纯硅树脂涂料硬度更高, 耐热性更好。

**关键词:** 天线罩; 防潮涂层; 甲基硅树脂; 纳米硅树脂

随着航空航天技术的发展, 越来越多的飞行器采用高精度导引控制技术。天线罩是保证雷达导引头在高速飞行造成的恶劣气动环境中正常工作的重要部件, 既是弹头结构的重要组成部分, 也是雷达制导系统的重要组成部分。天线罩材料除了需要具备优异的热学和力学性能外, 还必须具备良好的透波性能。

石英陶瓷具有膨胀系数小、介电常数低以及耐高温、耐热冲击等优点, 是导弹天线罩的优选材料<sup>[1]</sup>。但是, 石英陶瓷气孔率较高, 特别是纤维织物增强石英基复合材料孔隙率高达 20% ~ 25%, 这就使得材料本身容易吸潮、耐污性差以及抗雨蚀性能差。吸潮后材料的介电常数和介电损耗急剧增大, 天线罩透波性能恶化, 而且随环境温度和湿度的变化, 材料的吸潮率也会变化, 从而造成材料介电性能的不稳定, 进而造成瞄准误差增大。加之石英陶瓷本身耐摩擦性能较差, 因此有必要利用耐高温涂层对天线罩进行保护。目前, 对高速飞行的天线罩的气密性要求越来越高<sup>[2,3]</sup>, 石英天线罩涂层材料的研发也显得愈发重要。天线罩涂层的作用是在不影响天线罩正常工作的情况下对天线罩罩体起到良好的保护作用, 因此要求其具有良好的介电性能、耐高低温性、力学性能和耐环境化学老化性能以及优异的封孔性能<sup>[4-6]</sup>。

有机硅树脂是目前较为常用的石英陶瓷天线罩涂层材料<sup>[7]</sup>, 具有憎水防潮、耐老化、耐热、耐低温和优良的介电性能<sup>[8]</sup>。此外, 有机硅树脂的 Si-O 的键能很大 (约为 108 kJ/mol), 在导弹高速飞行的烧蚀过程中, 侧链的烷基首先被氧化而被高速气流冲刷掉, 剩下由网络结构组成的 SiO<sub>2</sub> 层具有

收稿日期: 2016-05-11

收到修改稿日期: 2016-09-28

通讯作者: 李红彬 (1986-), 男, 山东滨州人, 助理工程师。E-mail: aikelong@126.com。

很好的透波性能<sup>[9]</sup>。因此,有机硅树脂作为天线罩的防潮涂层,不仅对常温介电性能影响较小,而且对烧蚀后介电性能的影响也较小。

本文通过对甲基硅树脂进行改性制备了高硬度、附着力优异、耐高温、防水抗污性及电性能优异的醇溶性纳米 SiO<sub>2</sub> 改性甲基硅树脂 (以下称为纳米硅树脂),并对纯甲基硅树脂和纳米硅树脂涂料的性能进行了对比分析。

## 1 实 验

### 1.1 纳米硅树脂的制备

按配比称取正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水各一份,加入盐酸调节 pH 到 2,搅拌 30 min 制成溶液 A。同时称取甲基硅树脂、偶联剂、异丙醇作溶剂搅拌 30 min 制备溶液 B。将溶液 A 和溶液 B 导入烧杯中混合,置于 60°C ~ 80°C 水浴加热器内搅拌 1 h 后即可制备成纳米硅树脂涂料。

### 1.2 性能测试

按照国标制备硬度、附着力性能测试样品,采用涂膜硬度铅笔测定法<sup>[10]</sup>测定涂层硬度,采用色漆和清漆漆膜的划格试验<sup>[11]</sup>测定涂层附着力。

在石英介电试片上制备涂层进行了耐热性实验,观察涂层变化情况,并采用波导终端短路法测试了电性能。

采用精细陶瓷密度测试方法<sup>[12]</sup>测试了涂层前后石英陶瓷试样的吸水率、显气孔率、密度。

根据某新型空空弹技术要求,在尺寸为 100 mm × 100 mm × 8 mm 的石英陶瓷方板上制备涂层进行保压实验。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 硬度和附着力

按照涂层硬度测试方法<sup>[10]</sup>测定了纯甲基硅树脂和纳米硅树脂涂层硬度,结果分别为 5 H 和 6 H。两种树脂涂料都满足“天线罩涂层硬度不低于 5 H”的要求。纳米硅树脂比纯甲基硅树脂硬度略高,主要是因为通过改性后,纳米硅树脂中含有的无机纳米二氧化硅填料起到了增硬涂层的作用<sup>[13]</sup>。此外,由于纳米二氧化硅尺寸效应,表面活性极强,与硅树脂中的氧键合或镶嵌到硅树脂中,提高了分子间作用力,使得纳米硅树脂在强度、硬度方面都得以提高,进而使得天线罩在高速飞行过程更耐摩擦。

### 2.2 附着力

漆膜划格法<sup>[11]</sup>测试结果表明,纳米硅树脂和纯甲基硅树脂附着力都为 0 级,均符合“天线罩涂层附着力不劣于 1 级”的要求。

### 2.3 耐热性

将涂有两种不同涂料的试样在不同温度下进行了耐高温实验,耐高温实验后漆膜情况、附着力及硬度测试结果分别列于表 1 和表 2。

从表 1 可以看出,随着温度的升高,纯甲基硅树脂涂层逐渐被氧化成二氧化硅粉,整个过程涂

层基本无明显碳化变黑, 低于 400°C 时漆膜完好, 在 600°C ~ 800°C 之间氧化明显加速, 涂层开始粉化, 在 800°C 时碳化有些明显, 涂层局部发暗黑。

表 1 纯甲基硅树脂耐热性测试结果  
Table 1 Test results for the thermal resistance of pure methyl silicone resin

Sample No.	Thermal conditions	Appearance	Adhesion	Hardness
A1	200°C × 2 h	Intact, white, transparent	Grade 0	5H
A2	400°C × 5 min	Intact, white, transparent	Grade 0	5H
A3	600°C × 5 min	Chalking, partially intact	Grade 0	5H
A4	800°C × 5 min	Chalking, partially heavy dark	—	—
A5	1000°C × 5 min	Completely chalking	—	—
A6	1100°C × 5 min	Completely chalking	—	—

表 2 纳米硅树脂耐热性测试结果  
Table 2 Test results for the thermal resistance of nano-modified silicone resin

Sample No.	Thermal conditions	Performance	Adhesion	Hardness
B1	200°C × 2 h	Intact, white, transparent	Grade 0	6H
B2	400°C × 5 min	Intact, white, transparent	Grade 0	6H
B3	600°C × 5 min	Intact, white, transparent	Grade 0	6H
B4	800°C × 5 min	Intact, white, transparent	Grade 0	6H
B5	1000°C × 5 min	Almost intact, slightly chalking	Grade 0	5H
B6	1100°C × 5 min	Chalking, partially intact	Grade 0	3H

纳米改性后树脂的耐热性得到明显改善。从表 2 可以看出, 纳米硅树脂在 600°C 以下基本保持完好的漆膜, 附着力 0 级, 硬度 6H。实验观察发现, 纳米硅树脂在 800°C 下保温 2 min 后涂层漆膜依然完好; 当保温时间为 10 min 时, 漆膜大部分完好, 只有少许粉化, 附着力以及硬度都没有变化。在 1000°C 下, 保温 1 min 后漆膜大部分完好, 保温 10 min 后漆膜局部完好, 有部分粉化, 硬度略有降低。

通过数据对比可以发现, 纳米硅树脂耐热性比纯甲基硅树脂提高很多。纳米二氧化硅材料本身具有优异的热阻、耐候性 (对气候导致的综合破坏的耐受能力)、耐老化、抗氧和臭氧老化的能力, 具有良好化学稳定性。纳米二氧化硅与硅树脂偶联形成网状结构, 阻滞了硅树脂链段的自由热运动, 降低了硅树脂的链段运动的速度, 进而提高硅树脂的分解温度和热稳定性。此外, 纳米二氧化硅中含有氧原子, 可以与硅树脂高温生成的 C 原子反应, 从而避免硅树脂高温分解生产大量的 C 而出现炭黑现象, 较纯甲基硅树脂涂层使用温度提高 400°C 左右, 大大提高了可应用的导弹飞行速度, 可以确保导弹高速飞行下涂层的完好性。

#### 2.4 漆膜防水性能及保压性能

制备了分别涂有两种涂料的试样各五块, 试样尺寸为 25 mm × 25 mm × 25 mm, 采用精细陶瓷密度测试方法<sup>[12]</sup>测试了施加涂层前后试样的吸水率、显气孔率以及密度, 测试结果列于表 3。由表 1 可以看出, 石英陶瓷试样在涂覆涂层后吸水率和显气孔率都明显降低, 基本降为 0, 密度则略有提高。纳米硅树脂涂层在降低吸水率方面效果更为明显。

表 3 涂层前后石英陶瓷的吸水率、显气孔率及密度  
Table 3 Water absorption, apparent porosity and density of quartz ceramics before and after coating

	Before coating			After coating		
	Water absorption / %	Apparent porosity / %	Density g/cm <sup>3</sup>	Water absorption / %	Apparent porosity / %	Density g/cm <sup>3</sup>
Pure methyl silicone resin	9.75	17.35	1.78	0.06	0.11	1.81
Nano-modified silicone resin	9.68	17.3	1.79	0.02	0.04	1.82

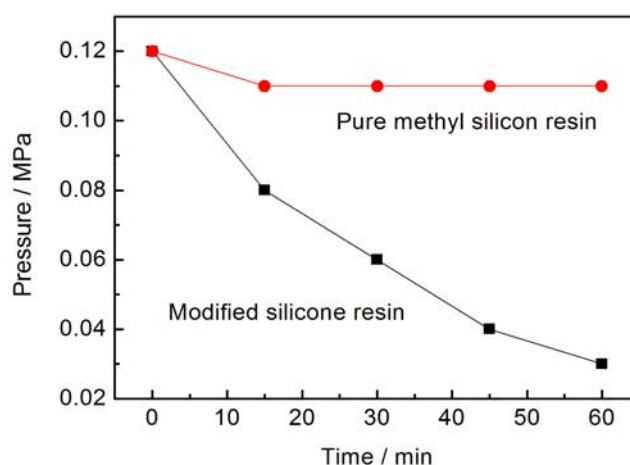


图 1 压力随保压时间的变化关系曲线  
Figure 1 Variation of the pressure with dwell time

此外，在尺寸为  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  的石英陶瓷方板上制备涂层进行保压实验，结果见图 1。由图 1 可以看出，随着保压时间的延长，涂有纯甲基硅树脂涂层的试样在 60 min 内压力从 0.12 MPa 下降到 0.03 MPa，而涂有纳米硅树脂涂层的试样压力保压 15 min 后，压力从 0.12 MPa 下降到 0.11 MPa，在保压 15 min 到 60 min 这一时间段，压力基本保持在 0.11 MPa 不变。

上述实验结果表明，两种硅树脂涂料都能封闭石英陶瓷的显气孔，降低吸水率，明显能起到防潮作用。但是从保压效果上看，纯甲基硅树脂不能满足气密性要求，而纳米硅树脂则符合要求，说明纳米硅树脂封闭气孔效果更好，能保证天线罩具有优异的气密性。其主要原因是纳米硅树脂中的纳米二氧化硅在树脂中镶嵌填充，形成了非常致密的涂层。

## 2.5 电性能

将分别涂有两种涂料的石英试样进行热处理后，分别测试了其介电性能。试样的处理温度制度分别为  $200^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$ ， $400^\circ\text{C} \times 5\text{ min}$ ， $600^\circ\text{C} \times 5\text{ min}$ ， $800^\circ\text{C} \times 5\text{ min}$ ， $1000^\circ\text{C} \times 5\text{ min}$ 。介电性能测试方法为波导终端短路法，环境温度  $20^\circ\text{C}$ ，每组 3 块。实验结果分别如图 3 和图 4 所示。

由图 3 可以看出，随着温度升高，纯甲基硅树脂涂层的介电常数由 3.02 提高到 3.15 后又降低到 3.11，损耗角正切由  $4.6 \times 10^{-4}$  升高到  $25.3 \times 10^{-4}$  又降低到  $24.8 \times 10^{-4}$ 。这是因为在氧化过程中有部分残余碳存在，使得介电常数和损耗角正切都变大。

随着温度升高，纳米甲基硅树脂涂层介电常数由 3.03 升到 3.12，损耗角正切由  $4.8 \times 10^{-4}$  升高到  $15.8 \times 10^{-4}$ 。

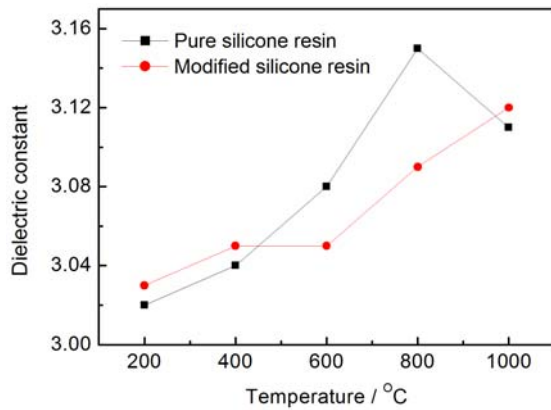


图 2 涂层试样经不同温度热处理后的介电常数  
Figure 2 Dielectric constant of coated samples after being heat-treated at different temperatures

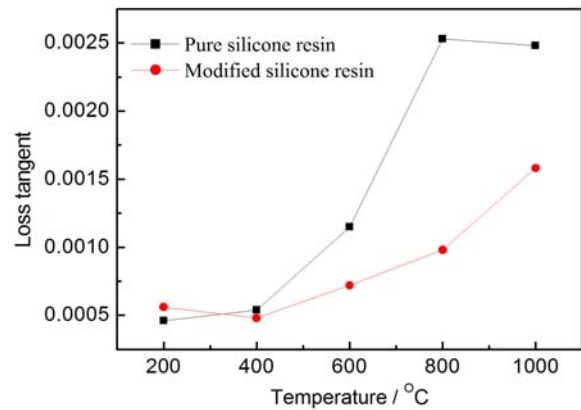


图 3 涂层试样经不同温度热处理后的损耗角正切  
Figure 3 Loss tangent of coated samples after being heat-treated at different temperatures

虽然二者都能满足天线罩涂层透波性能要求, 但是纳米硅树脂涂层的介电常数和损耗角正切波动更小, 电性能更加优异, 这主要因为纳米硅树脂引入无机纳米二氧化硅, 高温时可以提供 O 原子, 减少残余碳含量。

### 3 结 论

本文得到了以下结论:

(1) 通过对纯甲基硅树脂和纳米硅树脂性能部分性能进行的对比发现, 纳米硅树脂硬度更高, 附着力更好, 耐热性更优, 防水效果明显, 电性能优异。

(2) 甲基硅树脂涂层后难以满足气密性要求, 而纳米硅树脂气密性优异。合成的纳米硅树脂不仅可以完全替代现有的甲基硅树脂涂料作为天线罩涂层使用, 而且可以应用于更高速度飞行、更高使用温度的导弹上。

随着导弹飞行速度的不断提高, 未来天线罩涂层需要耐受更高的温度, 并具有更好的耐磨性, 因此耐高温纳米硅树脂无疑是今后进一步研究应用的方向之一。

### 参考文献

- [1] 宋麦丽, 崔红, 王涛, 等. 天线罩透波材料研究[J]. 功能材料, 2004, 35: 925-928.
- [2] 陈琳. 有机硅基耐高温涂层研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2011.
- [3] 刘建杰. 雷达型空空导弹陶瓷天线罩结构与失效分析[D]. 南京: 南京航空航天大学硕士学位论文, 2004.
- [4] 杨立东, 王芳, 霍力刚. 天线罩新型防护涂层体系应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2015, 18 (9): 19-20.
- [5] 孟季茹, 梁国正, 秦华宇, 等. 机载雷达罩涂层的研究概况[J]. 材料导报, 2000, 14 (2): 51-52.
- [6] 齐共金, 张长瑞, 胡海峰, 等. 陶瓷基复合材料天线罩制备工艺进展[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33 (5): 632-638.
- [7] 张大海, 黎义, 高文, 等. 高温天线罩材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31 (6): 1-3.
- [8] 王军, 孙友军, 殷宪霞. 有机硅耐高温涂层的研制[J]. 特种涂料与涂装, 2007, 10 (9): 22-24.
- [9] 李俊生, 张长瑞, 王思青, 等. SiO<sub>2</sub>/(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+BN) 透波材料表面涂层的防潮性能和透波性能研究[J]. 涂料工业, 2007, 37 (1): 5-7.

- [10] GB/T6739–1996, 涂膜硬度铅笔测定法[S].
- [11] GB/T 9286–1998, 色漆和清漆 漆膜的划格试验[S].
- [12] GB/T 25995–2010, 精细陶瓷密度和显气孔率试验方法[S].
- [13] 李朝阳. 纳米二氧化硅增韧改性环氧树脂的研究[D]. 武汉: 机械科学研究总院硕士学位论文, 2007.

※ ※

## Testing of the Properties of Silicone Resin Coating Modified with Nano SiO<sub>2</sub> for Quartz Radome

LI Hong-Bin, XING Zheng-Peng, YANG Xian-Feng, JIANG Li-Ping,  
LUAN Qiang, SUN Cheng-Gong, CHENG Hong-Hao, ZHAI Ping

*Sinoma Advanced Materials Co. Ltd, Zibo 255031, China*

**Abstract:** With the rapid development of modern missile technology, quartz ceramic radome has been widely used. In order to prevent moist absorbing and improve the anti-pollution performance of quartz ceramics, a high performance moisture-proof coating should be used. In this paper, a nano-SiO<sub>2</sub>-modified silicone resin coating was prepared and tested. It was shown that, after being modified by adding nano SiO<sub>2</sub>, the coating exhibits a significant reduction in water absorption and excellent electrical properties. Furthermore, the modified coating exhibits higher hardness and better heat resistance than the conventional pure silicone resin coating.

**Keywords:** Radome; Moisture-proof coating; Methyl silicone resin; Nano-modified silicone resin