

压敏涂料的制备及性能研究

于丽, 田永丰, 李建飞, 张晏云, 胡进奔
(中昊北方涂料工业研究设计院有限公司, 兰州 730101)

摘要: 以三(4,7-联苯-1,10-邻菲罗啉)二氯化钌复合物为探针分子,氟硅改性丙烯酸树脂为黏合剂制备了压敏涂料。研究了不同单体配比制备的树脂、不同浓度的探针分子以及不同的施工工艺参数对压敏涂料发光性能的影响,同时还考察了在-20~150 °C的温度范围和 10~200 kPa 的压力范围下,压敏涂料的发光强度的标定曲线。结果表明:当压力处于负压时,标定曲线的斜率较大,压力敏感度高;当压力处于正压时,标定曲线的斜率降低,压力敏感度变弱。

关键词: 压敏涂料; 氟硅改性丙烯酸树脂; 氧猝灭; 压力测定

中图分类号:TQ637 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2024)10-0004-05

Study on Preparation and Properties of Pressure-sensitive Paints

YU Li, TIAN Yong-feng, LI Jian-fei, ZHANG Yan-yun, HU Jin-ben

(North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute Co., Ltd., of China Haohua, Lanzhou 730101, China)

Abstract: The pressure-sensitive paints were prepared by using tris-(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium (II) dichloride complex as the probe molecule and fluoro-silica-modified acrylic resin as the adhesive. In this paper, the effects of different monomer ratios for resin preparation, different concentrations of probe molecule and different construction parameters on the luminescence properties of pressure-sensitive paints were studied. The calibration curves of luminescence intensity of pressure-sensitive paints were also investigated in the temperature ranges of -20~150 °C and the pressure ranges of 10~200 kPa. The results indicated that when the pressure was under negative pressure, the calibration curve exhibited a steeper slope, indicating a higher pressure sensitivity. Conversely, when the pressure was under positive pressure, the slope of the calibration curve decreased, indicating a weaker pressure sensitivity.

Key words: pressure-sensitive paints; fluoro-silica-modified acrylic resin; oxygen quenching; pressure determination

0 引言

在飞行器的设计和研制时,需要通过压力测试了解飞行器表面的空气动力学特性^[1-4]。通过风洞试验模拟飞行器在空中飞行的复杂状态,便可以获取飞行器表面的压力数据。以前科研工作者们通常是利用测压口或测压孔等方式进行测压,但存在安装困难、对测量模型有破坏、点测量且费用高等缺点^[5-6]。因此需要一种新型的非接触无损伤的测压方式^[7-9]代替传统的测

压方式。

目前,压力敏感涂料测压技术^[10]受到了科研工作者们广泛关注,其作为一种新型的飞行器测压技术主要通过是在飞行器表面喷涂压敏涂料,在不同的压力环境下压敏涂料表现出不同荧光强度的变化,从而推断出飞行器表面所经受过压力^[7,11]。因其具有反应灵敏,测量简便,不会对测量模型造成破坏,测量数据准确可靠,可测量模型表面的全场压力分布等优点^[12-13],对于飞行器的形貌设计和飞行性能测试都意义重大,故在目前风洞试验表面压力的测量中广泛应用。

本文主要研究了不同配比的单体制备的树脂、不同浓度的探针分子以及不同施工工艺对压敏涂料光强

收稿日期:2023-08-25

作者简介:于丽(1995—),女,硕士,工程师,主要从事示温涂料及丙烯酸树脂的研究工作。E-mail:1368710085@qq.com。

变化的影响及 $-20\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围和 $10\sim 200\text{ kPa}$ 的压力范围下的压力与光强之间的标定曲线。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

三(4,7-联苯-1,10-邻菲罗啉)二氯化钌复合物(98%),成都欧恩瑞思化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸异辛酯(EHMA),工业,北京东方化工厂;六甲基二硅氮烷(HMDS),工业,浙江省化工研究院;甲基丙烯酸六氟丁酯(HFBMA),工业,哈尔滨雪佳集团有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),工业,兰州化学助剂厂;氢氧化镁,试剂,上海中秦化学试剂有限公司;硫酸(30%)、去离子水,自制;三氟甲苯(99%),上海麦克林;无水乙醇(99.7%)、二甲苯(99%),天津市富宇精细化工有限公司;层析硅胶(200~300目),青岛海洋化工有限公司。

KS-370型快速分散试验机,上海现代环境工程技术服务有限公司;压敏涂料标定系统,中昊北方涂料工业研究设计院有限公司、陕西福润科电子科技有限公司、中国科学院西安光学精密机械研究所。

1.2 压敏涂料的标定系统

压敏涂料标定系统主要由压敏涂料、温度压力控制系统、样品室、激发光源、科学级 CCD 相机、滤镜和数据采集模块组成,如图 1~2 所示。其中,压敏涂料采用自制的涂料,标定时放置于样品室内,激发光源中心波长为 400 nm ,科学级 CCD 相机记录测试样片表面的光强,根据压力与光强之间的 Stern-Volmer 关系式^[4]绘制压敏涂料的标定曲线。滤镜采用 $(600\pm 25)\text{ nm}$ 的滤光片。温度压力控制系统主要由温度控制模块和压力控制模块两部分组成,其中温度控制模块采用 INSTECH 温度控制箱,其控温范围为 $-20\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,控制精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$;压力控制模块主要由空压机、真空泵与气阀组成,其控压范围为 $1\sim 400\text{ kPa}$,控制精度为 $\pm 1\%$ 。

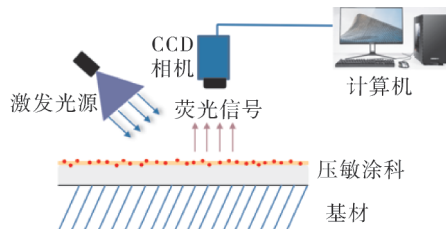


图 1 压敏涂料测量原理示意

1.3 氟硅改性丙烯酸树脂的制备

1.3.1 硅改性丙烯酸单体的合成

将一定量的 HMDS 和 HEA 加入反应釜中不断搅

拌,在 $30\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下持续反应 1 h 后,进行减压抽真空 1 h ,真空压为 $0.06\sim 0.07\text{ MPa}$,将脱出的 NH_3 以及其他小分子除去,取清液使用 pH 试纸测量酸碱程度,待清液 pH 约为 7 后,搅拌升温,控温 $(70\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$,减压抽真空 1 h 后停止反应,降温出料。

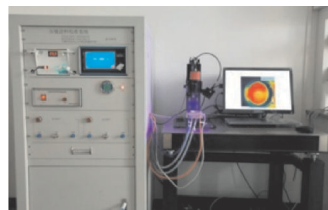


图 2 压敏涂料标定系统实物

1.3.2 氟硅改性丙烯酸树脂的合成

将一定量的去离子水、氢氧化镁投入反应瓶,升温,搅拌,在 $50\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温搅拌分散氢氧化镁,约 30 min 后成乳白色悬浮液,一并投入 MMA、BA、HEA、St、EHMA、HFBMA、硅改丙烯酸单体、BPO 混合液,搅拌,升温至 $70\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温反应 3 h 后继续升温至 $(90\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温反应 2 h 停止加热,降至室温,用 3 mol/L 硫酸溶液洗涤,除去氢氧化镁,再用去离子水反复洗涤至 pH 约为 7,晾干即得氟硅改性丙烯酸树脂粉末。使用时,用专用稀释剂配成不同固含量的溶液使用。

1.4 压敏涂料的制备

依次称取 20 g 氟硅改性丙烯酸树脂溶液(30%,稀释剂为二甲苯)、 60 g 层析硅胶、 60 g 三氟甲苯和 100 g 玻璃珠加入到快手瓶中,在 KS-370 型快速分散试验机上分散 1 h ,使用 200 目筛网过滤出料制得压敏涂料色浆。然后,称取 0.12 g 探针分子溶解于 20 g 无水乙醇中,将其加入到压敏涂料色浆中搅拌均匀。使用 0.8 mm 口径喷枪,空气压力 0.3 MPa ,喷涂于直径 5 cm 、厚度 0.2 mm 的圆形马口铁板上,涂膜厚度以 $(30\pm 5)\text{ }\mu\text{m}$ 为宜,即制得压敏涂料样片。

1.5 试验方法

首先将压敏涂料样片固定在样品室中的加热台上,样片的背面涂导热硅脂避免样片不平整造成的受热不均匀问题。其次将压敏涂料标定系统调节到指定温度,待样品室温度稳定, 2 min 后使用 LED 光源进行照射,通过调节空压机和真空泵的控制阀来调节样品室的压力。调节压力达到稳定状态后,等 10 s 开始采集该压力下选择区域所对应的发射光强度图像,每次采集时间为 2 s ,采集图像为 37 帧,曝光时间为 5 ms ,试验过程中温度间隔为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力间隔为 10 kPa 。经过图像数据处理计算出发射光强度的平均值,然后整理数据拟合标定曲线。

2 结果与讨论

2.1 不同单体配比合成的树脂对压敏涂料发光性能的影响

压敏涂料主要由探针分子和树脂黏合剂组成,其发光强度受诸多因素的影响。本文首先讨论不同单体配比合成的树脂对压敏涂料发光性能的影响,见表1。

表1 不同单体配比合成的树脂对压敏涂料发光性能的影响

氟:丙:硅	发光强度/cd			平均值/cd
1:2:7	3 683.11	3 700.49	3 697.24	3 693.61
1:3:6	3 696.62	3 706.92	3 704.41	3 702.65
1:4:5	3 771.11	3 789.38	3 793.05	3 784.51
1:5:4	3 922.22	3 926.89	3 934.78	3 927.96
1:6:3	3 825.14	3 826.86	3 823.43	3 825.14

注:含氟单体:丙烯酸单体:硅改丙烯酸单体比例简写为氟:丙:硅。

由表1可知,不同比例的单体合成的树脂对压敏涂料发光强度影响较大,当含氟单体的量为定值,硅改丙烯酸单体的量随着丙烯酸单体的量不断增加而减少时,压敏涂料的发光强度呈现出先升高后降低的一个过程。当氟:丙:硅比例为1:5:4时,压敏涂料的光强数值达到最大值。这与丙烯酸单体和探针分子的良好相容性有关,当丙烯酸单体的比例过大时,因为树脂整体的透气性受到了影响,从而导致发光强度开始下降。

2.2 不同浓度探针分子的发光强度随压力的变化

不同浓度探针分子的发光强度随压力的变化见图3。

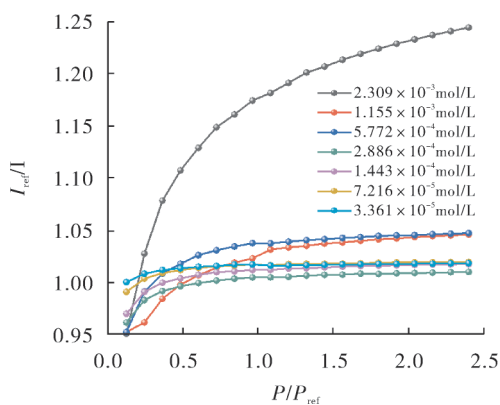


图3 不同浓度探针分子的压敏涂料发射光谱

由图3可知,当探针分子的浓度低于 2.866×10^{-4} mol/L时,涂层的发光强度只有在接近真空的条件下才能表现出一定的压力敏感性,在更高的压力条件下几乎没有压力敏感性;当探针分子的浓度增加为 5.772×10^{-4} mol/L和 1.155×10^{-3} mol/L时,涂层在负压区域表

现出较好的压力敏感性,但在正压区域依然压力敏感性不佳;当探针分子的浓度增加到 2.309×10^{-3} mol/L时,涂层在10~200 kPa都表现出较好的压力敏感性,其中在负压区域的压力敏感性最好,而随着压力的逐渐增加,涂层的压力敏感性逐渐降低。

2.3 压敏涂料施工工艺参数对性能影响研究

2.3.1 施工方式对压敏涂料发光性能的影响

常温常压条件下,喷涂、刷涂和浸涂3种涂装方式对压敏涂料发光强度的影响见表2。

表2 施工方式对压敏涂料发光性能的影响

涂装方式	发光强度/cd			平均值/cd
喷涂	3 781.49	3 778.30	3 781.70	3 780.50
刷涂	3 825.14	3 826.86	3 823.43	3 825.14
浸涂	3 891.14	3 901.22	3 907.49	3 899.95

由表2可知,施工方式对压敏涂料发光强度也会产生影响,这主要是不同涂装方式会影响压敏涂料的涂装均匀性和厚度,从而造成压敏涂料的发光强度发生变化,其中喷涂方式最为均匀且喷涂厚度容易掌控。

2.3.2 涂层厚度对压敏涂料发光性能的影响

涂层的厚度是影响压敏涂料发光性能的重要因素,因此本文采用喷涂的方式在常温常压条件下对比了喷涂厚度分别为20 μm、30 μm和40 μm的压敏涂料的发光强度,研究了涂层厚度对压敏涂料发光性能的影响,见表3。

表3 涂层厚度对压敏涂料发光性能的影响

喷涂厚度/μm	发光强度/cd			平均值/cd
20	3 825.14	3 826.86	3 823.43	3 825.14
30	3 967.97	3 975.24	3 979.43	3 974.21
40	3 972.76	3 981.30	3 980.73	3 978.26

由表3可知,压敏涂料的发光强度随着涂层厚度的增加而增加,这是因为在一个平面上随着涂层厚度的增加,发光分子的面密度增加,故发光强度增加。

影响压敏涂料发光性能的因素较多,不同单体配比合成的树脂、不同浓度的探针分子、不同的涂装方式以及不同的涂装厚度等因素都会影响压敏涂料的光强数值,因此在压敏涂料制备过程中控制稳定的配方和涂装工艺对于压敏涂料的标定工作至关重要。

2.4 压敏涂料的标定

本文利用强度法进行压敏涂料的标定。强度法标定是在不同压力环境下使用连续稳定的激发光源照射压敏涂料,采集发光强度,并通过和参考压力下的光强

作比进行归一化处理,最终实现压力敏感性标定^[14]。由于探针分子具有一定的温度敏感性,因此在标定时不仅需要考虑到压敏涂料发光强度随压力的变化,更要清楚所对应的具体温度数值。本文在-20~150 °C的温度范围和 10~200 kPa 压力范围下,以 10 °C为温度间隔,

以 10 kPa 为压力间隔对压敏涂料进行标定。参考压力为当地大气压,参考光强为标定温度及当地大气压条件下的光强。根据压力与光强之间的 Stern-Volmer 关系式计算得到不同压力条件下的发光强度,标定曲线如图 4 所示。

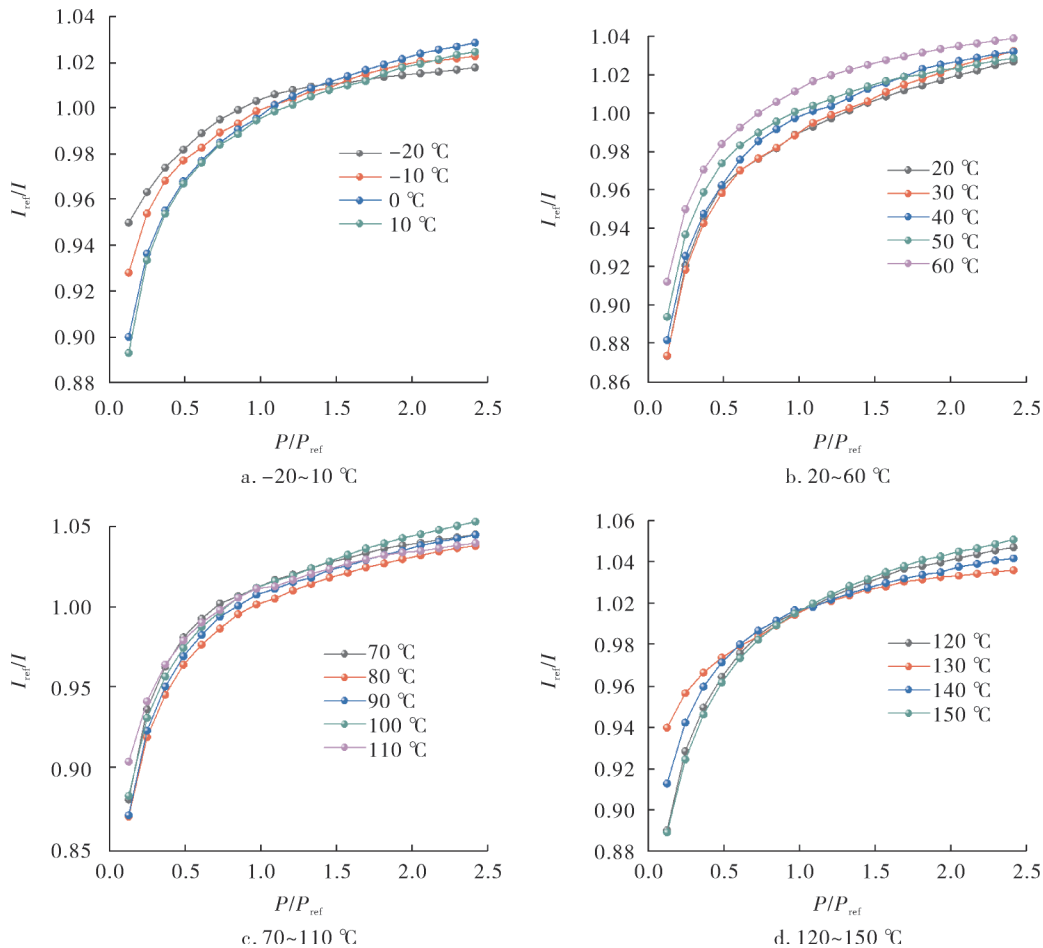


图 4 标定曲线

由图 4 可知,在-20~150 °C的标定曲线具有一定的规律性。当压力处于负压时,标定曲线的斜率较大,压力敏感度大;当压力处于正压时,标定曲线的斜率明显降低,压力敏感度变弱。标定曲线随着温度的升高,曲线的斜率也略有增加,但发光强度不会发生明显的下降。

3 结语

本文考察了影响压敏涂料发光强度的几个因素:1)通过试验发现当含氟单体:丙烯酸单体:硅改丙烯酸单体的比例为 1:5:4 时光强数值最佳;2)不同浓度的探针分子对压敏涂料的光强数值影响较大,当探针分子的浓度增加到 2.309×10^{-3} mol/L 时,涂层在 10~200 kPa 都表现出较好的压力敏感性,其中在负压区

域的压力敏感性最好,而随着压力的增加,涂层的压力敏感性逐渐降低;3)对于涂料的涂装工艺研究,喷涂方式制备的涂层较为均匀,且光强数值随着厚度的增加而增大;4)在不同的温度和压力下对压敏涂料进行标定试验,得出标定曲线,在-20~150 °C的标定曲线具有一定的规律性,当压力处于负压时,标定曲线的斜率较大,压力敏感度大;当压力处于正压时,标定曲线的斜率明显降低,压力敏感度变弱,且随着温度的升高,曲线的斜率也略有增加。

参考文献:

- [1] 杨祖清.流动显示技术[M].北京:国防工业出版社,2002.
- [2] Gregory J W, Sakaue H, Liu T, et al.Fast pressure-sensitive

paint for flow and acoustic diagnostics [J].Annual Review of Fluid Mechanics,2014,46:303-330.

[3] Gregory J W,Asai K,Kameda M,et al.A review of pressure-sensitive paint for high-speed and unsteady aerodynamics[J].Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers,Part G:Journal of Aerospace Engineering,2008,222(2):249-290.

[4] Zhou L,Wang S,Song J,et al.Study of internal time-resolved flow dynamics of a subsonic fluidic oscillator using fast pressure sensitive paint[J].Experiments in Fluids,2022,63(1):17.

[5] Gouterman M.Oxygen Quenching of luminescence of pressure sensitive paint for wind tunnel research [J].Journal of Chemical Education,1997,74:697-702.

[6] 陈柳生,周强,金熹高,等.压力敏感涂料及其测量技术[J].航空学报,2009,30(12):2435-2448.

[7] Liu T,Sullivan J P,Asai K,et al.Pressure and temperature sensitive paints[M].Berlin:Springer,2005.

[8] Gregory J W,Sakaue H,Liu T,et al.Fast pressure-sensitive paint for flow and acoustic diagnostics [J].Annual Review of Fluid Mechanics,2014,46:303-330.

[9] Peng D,Liu Y.Fast pressure-sensitive paint for understanding complex flows: from regular to harsh environments[J].Experiments in Fluids,2020,61:1-22.

[10] Jahanmiri M.Pressure sensitive paints:the basics & applications[R].Chalmers University of Technology,2011.

[11] Bell J H,Schairer E T,Hand L A,et al.Surface pressure measurements using luminescent coatings [J].Annual Review of Fluid Mechanics,2001,33(1):155-206.

[12] 肖亚克,马洪志,张孝棣,等.光学压力敏感涂料的研制[J].传感器技术,2003,22(4):29-32.

[13] Egami Y,Yamazaki Y,Hori N,et al.Investigation of factors causing nonuniformity in luminescence lifetime of fast-Responding pressure -sensitive paints [J].Sensors,2021,21(18):6076.

[14] 祝勇,董哲,彭迪,等.压力敏感涂料 PSP 宽域(1~600 kPa)静态标定方法研究[J].试验流体力学,2021,35(3):69-76.



(上接第 3 页)水性木器涂料干燥时间快、漆膜光泽度高,并且成膜质量表现优异,附着力、铅笔硬度、耐冲击性等机械性能明显优于对照 A 样,完全可以满足木质家具涂装市场装饰施工要求。

4 结语

水性木器涂料以水代替有机溶剂,拥有健康、环保、安全、无毒等优势。随着人们环保意识的提升、国家法律法规的监管日益严格,水性木器漆市场需求量呈现迅速上升的趋势^[8]。试验经过原料选型、配方优化、制程管理等多途径考察,旨在有效提升木器用水性涂料的综合性能,以此配方制得的产品各项性能指标完全满足 GB/T 23999—2009 要求。

1)经过乳液的优化选择,确定了聚氨酯改性丙烯酸乳液为水性木器漆主成膜物质,制得的涂料具有硬度高、光泽性好、表面平整丰满等优点。

2)试验对消泡剂的选型及用量考察,最终确定以 AGITAN A200 为消泡剂,当添加量为 1.5%时,不仅有效清除了涂料气泡,而且避免漆膜缩孔问题。

3)通过对成膜助剂的分析对比发现,选用高低沸点溶剂 DPNB 和 DPM 搭配使用,制得涂料挥发速度快、溶解性能好,漆膜具有良好的表面效果和光泽,并且硬度最好。

4)选择石英粉填料作为木器漆打磨助剂,制得的

涂料漆膜具有干燥时间短、漆膜硬度高、施工易打磨、表面平整性能好、光泽饱满等突出优势,有良好的市场前景。

参考文献:

[1] 陈小文,蒋建平,肖国钦.中国水性木器涂料的发展现状及今后 10 年的技术市场定位[J].中国涂料,2014(6):9-13.

[2] 刘成楼.高性能单组分水性木器涂料的研制[J].中国涂料,2013(6):25-29.

[3] 任环,由继业,王军,等.水性木器漆消泡性能的研究[J].现代涂料与涂装,2004(1):37-39.

[4] 王小荣,惠瑞敏,朱文婷.单组份水性漆的制备及性能测试[J].广州化工,2016(21):65-67.

[5] 陈中华,刘冬丽,余飞,等.高硬度单组分水性木器漆的研制[J].应用化工,2009(1):54-57,69.

[6] 吴服兵,陈剑华,陈中华,等.水性树脂复配与成膜助剂选择对单组份水性木器漆性能的影响[J].合成材料老化与应用,2010(2):18-23.

[7] 新浪网.硬脂酸锌在涂料方面的应用[EB/OL].<https://ishare.iask.sina.com.cn/f/31GxpF1ta16.html>,2019-04-26.

[8] 刘登良.涂料工艺[M].北京:化学工业出版社,2009:478-479.

