

一种可紫外光固化新型耐烧蚀涂料研究

宋家乐 陈立新 王亚洲 王汝敏

(西北工业大学理学院应用化学系空间应用物理与化学教育部重点实验室,西安 710072)

文 摘 基于巯基-乙烯基光引发逐步聚合机理,以含有乙烯基的液态硅氮烷预聚物与多元巯基化合物为基体,辅以某种陶瓷微粉作为填料,研制了一种可紫外光固化的新型耐烧蚀涂料。采用等温差示热量扫描(DPC)和测试固化度研究了填料添加量对紫外光固化放热行为和一次成型厚度的影响关系。结果表明:在制备0.5 mm厚的涂层时,填料添加量逐渐从0增至5% (质量分数,下同),固化放热峰值和放热量随添加量的增大而逐渐减小,且固化放热峰从尖锐逐渐趋于平坦,这是由于填料的加入使得涂料变为不透明,对入射的紫外光线产生了衍射/反射作用,从而减弱了辐照强度;填料添加量大于10%时,明显阻碍光固化反应的发生,涂层的一次成型厚度随填料添加量的增加而降低,可采用多次涂敷的措施解决涂层厚度不足的问题。当填料添加量从0增至20%,对于1.0 mm厚的涂层而言,在800℃质量保持率从61.2%增至73.5%。填料含量20%的涂层具有较为优异的耐烧蚀性能,氧-乙炔烧蚀的线烧蚀率为0.252 mm/s,质量烧蚀率为61.7 mg/s。

关键词 紫外光固化,烧蚀,巯基-乙烯基硅氮烷,涂料

A New UV Curable Ablation-Resistant Coating

Song Jiale Chen Lixin Wang Yazhou Wang Rumin

(Key Laboratory of Applied Physics and Chemistry in Space of Ministry of Education, Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract A new UV curable ablation-resistant coating for supersonic aircrafts was described in this paper. The step-growth thiol-vinyl silizane UV curable system was used as resin matrix and a micron inorganic powder as filler. Reaction exothermic behavior and thickness forming for one time were explored by Differential Photo Calorimeter (DPC) and curing degrees were also measured. The results show that when 0.5 mm thick coating formed, the maximum value of exothermic peak in DPC curve is decreased and shape of exothermic peak is changed from sharp to broaden one with the increase of filler used from none to 5wt% due to the diffraction or /and reflection of filler which makes the transparent copolymer opaque and UV light intensity reduced. When the content of filler is more than 10wt%, UV cure process is hindered. The thickness of one time formation is also decreased with the increase of filler. However, this limit can be overcome by the multilayer-coating technology. For fabricating 1.0 mm thick polymer ceramic precursor films, the curing degrees are decreased from 89.8% to 38.3% with incorporation filler from none to 20wt%, but the yields of ceramics measured by TGA from room temperature to 800℃ is enhanced from 61.2% to 73.5%. The linear ablation rate and mass ablation rate are decreased obviously with the increased amount of filler and the coating containing 20wt% filler has excellent ablation-resistant property with linear ablation rate and mass ablation rate being 0.252 mm/s and 61.7 mg/s respectively.

Key words UV curing, Ablation, Thiol-vinyl silizane, Coating

1 前言

飞行器在大气层中超声速飞行时,表层温度高达

近千度,并且要在这种高温下维持较长时间。在该温度下,飞行器外壳材料不但要能经受住高温的烧蚀,

收稿日期:2008-09-08

基金项目:国家自然科学基金(20574056)和西北工业大学博士论文创新基金(CX200614)

作者简介:宋家乐,1982年出生,博士研究生,主要从事紫外光固化及复合材料的研究。E-mail:lixin@nwpu.edu.cn

而且必须要具有隔热效应,以保证内部的仪器不因过热而影响正常工作以及人的生命安全。目前,常用的耐烧蚀材料的基体主要有酚醛树脂、环氧树脂等类型,其中使用最多的为酚醛树脂。但是酚醛树脂烧蚀后形成的碳化区的抗氧化性能不高,且成型加工时需采用热压,在制备涂层时存在设备投资大、需要工装模具、操作工艺繁琐等缺点^[1~3]。

采用聚硅氮烷化合物为先驱体制备高性能陶瓷已成为材料领域的研究热点,这种方法由于借助了高分子材料优良的成型工艺性,广泛应用于陶瓷基复合材料、陶瓷涂层、陶瓷纤维等方面^[4~5]。光固化技术在制备涂层时具有快速、经济、环保等优点。虽然含有乙烯基等可反应基团的硅氮烷化合物可通过聚合反应得到陶瓷先驱体,但存在聚合速率慢、官能团转化率低、产物内应力大、光引发剂用量多等缺点。通过向体系中引入含有巯基的共聚单体,使聚合反应转变为巯基与乙烯基自由基逐步共聚反应,可在光引发剂用量少、辐照强度低的条件下快速高效的制备出预期的陶瓷先驱体^[5~6]。陶瓷先驱体在高温转化时存在着较明显的体积收缩,使得涂层开裂,甚至脱落,从而使保护失效。有研究表明,在先驱体中添加无机填料可有效地解决上述问题^[7],但填料的加入又会影响光固化行为。因此,本文以乙烯基硅氮烷预聚物-多元巯基化合物快速紫外光固化体系为主体,以高温性能优异、化学稳定性好的某种陶瓷微粉作为填料,研究了填料添加量对紫外光固化行为、涂层的一次成型厚度及热性能的影响,并考察该涂层的烧蚀性能。

2 实验

2.1 原材料

乙烯基硅氮烷预聚物(VL20),KiON公司,数均分子量560,平均官能度1.7;四元巯基化合物(Tetrathiol),自制,合成及表征见文献^[3]。光引发剂安息香二甲醚(DMPA),分析纯,Acros Organics公司;偶联剂,TM-580(端巯基硅烷偶联剂),武汉天目科技有限公司;填料,某陶瓷微粉,平均粒径0.5 μm,武汉青鹏精细陶瓷公司。

2.2 聚合物陶瓷先驱体制备

在暗室内按VL20和Tetrathiol质量比为3:1称取,加入总质量0.02%(质量分数,下同)的光引发剂,再分别加入总质量2%、5%、10%、20%的陶瓷粉末,采用上海标本模型厂FJ-200型高速分散均质机(转速1000 rad/min)分散10 min。再经真空脱泡后倾入模具或涂敷在基板上,置于紫外灯下固化。

2.3 性能测试

固化行为表征:采用差示光量热扫描仪(DPC)对光固化体系的固化行为进行表征,DPC仪由美国TA宇航材料工艺 2009年 第2期

公司2910型DSC仪和Qseries PCA斑点固化仪(主峰365 nm)组成,为保证测试的准确性,每次取样质量为 (1.7 ± 0.1) mg,在铝坩埚内流涎成直径约为2 mm的液膜进行测试(25℃,空气气氛)。紫外光辐照强度采用北京师范大学教学仪器厂UV-A单通道UV辐照强度仪进行测试,量程0.1~49.9 mW/cm²。

涂层一次成型厚度:为考察添加陶瓷粉末后光固化组分的一次成型厚度,参照GB/T2576—1981测试不同成型厚度光固化物的固化度。将样品研细后用定量滤纸包好(未固化呈黏稠液体状的树脂直接用定量滤纸包好),丙酮萃取,在索氏萃取器中回流4 h,取出放入干燥箱80℃烘干,冷至室温后称重,固化度=不溶物重/原试样重×100%。

热性能及烧蚀性能:热失重试验采用美国TA公司Q50型TGA分析仪,将光固化物研磨成粉,称量8 mg左右,测试范围:室温~800℃,升温速率20℃/min,N₂流量40 mL/min。氧-乙炔焰烧蚀试验按GJB323A—87进行测试,试样厚度5 mm,烧蚀时间20 s,每组取5个样件,计算平均线烧蚀率和质量烧蚀率。

其他性能:密度测试参照GB/T1463—1988进行。涂料黏度采用上海天平仪器厂NDJ-9型旋转黏度仪25℃进行测试。

3 结果与讨论

3.1 光固化行为

由于该陶瓷粉末为浅灰色,添加到乙烯基硅氮烷-多元巯基UV固化体系后会影响到紫外光的通透能力,从而影响到UV固化反应的发生。基于此,首先采用等温示差量热扫描研究了不同添加量体系的光固化行为。图1是不同陶瓷粉末添加量光固化体系的等温示差量热曲线。

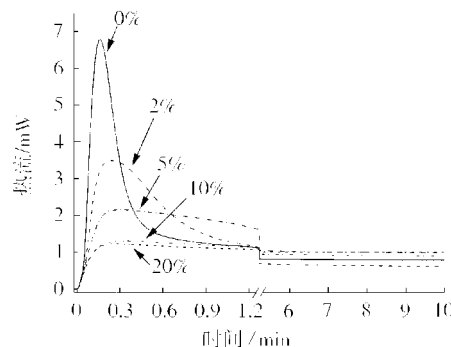


图1 不同填料含量VL20/tetrathiol体系的DPC曲线
Fig.1 Exothermic flow versus irradiation time of VL20/tetrathiol with different filler content

从图1可以看出,随着添加量的增加,反应初期的固化放热明显减小,且固化放热峰的峰型随添加量

的增加由尖锐变得宽缓,达到最大放热峰值的时间也逐渐向后推移。这是由于未添加陶瓷粉末的体系透明,当受到辐照时,整个体系由表层至底部受到的辐照强度基本相同,同时发生巯基与乙烯基之间的自由基逐步聚合反应,反应热量迅速释放并达到最大值。而添加少量($\leq 5\%$)粉末后,在液膜厚度为450~500 μm 时,尚有一定通透紫外光的能力,这种能力的强弱与陶瓷粉末添加量直接相关。当受到辐照后,陶瓷粉末对光的反射和衍射作用使得表层树脂和底部树脂受到的辐照强度不同。由于乙烯基硅氮烷-多元巯基光固化体系的聚合速率(R_p)与辐照强度(I_0)的1/2次方成正比^[8],即 $R_p \propto I_0^{1/2}$,导致表层树脂固化反应速率与底部树脂固化速率不同。表层树脂快速固化,底部树脂缓慢反应,因此将整个固化时间延长,在谱图上表现出固化放热峰的峰值减小,峰型变宽,总放热减小。进一步增大陶瓷粉末添加量,即 $\geq 10\%$ 时,液膜丧失了对紫外光的通透能力,当受到辐照后,反应初期只有表层树脂发生固化反应,底部树脂由于未受到辐照而不发生反应,因此图中填料10%和填料20%的固化放热情况基本一致。

3.2 涂层一次成型厚度

表1给出了添加陶瓷微粉后,共聚体系固化度的变化。

表1 不同填料含量、不同成型厚度膜的固化度¹⁾

Tab.1 Curing degrees for varied amount of filler and film thicknesses

膜厚 /mm	添加填料体系的固化度/%				
	0%	2%	5%	10%	20%
0.5	90.3	85.2	73.4	53.1	58.2
1.0	89.8	82.3	64.9	32.1	38.3
2.0	89.0	75.5	51.0	-	-
3.0	88.1	63.2	23.8	-	-
4.0	87.3	42.8	-	-	-
6.0	86.8	-	-	-	-
12.0	81.1	-	-	-	-

注:1) UV 辐照热度 $10.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$, DMPA 为 0.02% , 空气气氛。

从表1结果可以看出,在紫外光辐照强度和引发剂用量相同的条件下,未添加陶瓷粉末的光固化体系透光性能良好,一次成型厚度为12 mm时固化度可达81.1%,而添加20%陶瓷微粉后,0.5 mm膜的固化度仅为58.2%。随着填料用量的增大,固化组分的透光能力逐渐减弱,一次成型厚度也相应减小。要制备较大厚度的制件时,可采用“涂敷-光固化-涂敷-光固化-...”这样的多次循环过程克服一次成型厚度不能满足制件厚度的要求。此外,添加一定量

的陶瓷微粉可调节光固化体系的黏度,改善触变性。无添加时,光固化体系的黏度较低,只有 $180 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,在基材表面易造成流淌。随陶瓷微粉用量的增大,光固化体系的黏度递增,添加10%微粉的光固化体系黏度为 $1.15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,添加20%微粉的体系黏度为 $8.80 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,如果进一步增加微粉的添加量,则会导致光固化体系过于黏稠,不利于微粉的分散和涂敷操作,从而影响涂层质量。

3.3 热性能

5组光固化涂层的TGA曲线见图2。随着陶瓷粉末添加量的增加,800℃的质量保持率也随之增大,由未添加陶瓷粉末时的61.2%,分别增大到61.9% (2%)、63.8% (5%)、67.6% (10%) 和 73.5% (20%)。在350℃以下,失重较小,主要是由于未固化的分子的逸出;在350℃至600℃失重明显,这可能是由于先驱体分子中的巯基化合物引入酯键的脱羧释放 CO_2 、硅氮烷中 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 键断裂释放 CH_4 、 $\text{Si}-\text{NH}$ 键断裂释放 NH_3 以及 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 偶合转胺基脱氢所致;600℃以上失重速率减小,这是有机物向无机物的转化过程。由上述分析可见,该涂层具有较好的耐热性。

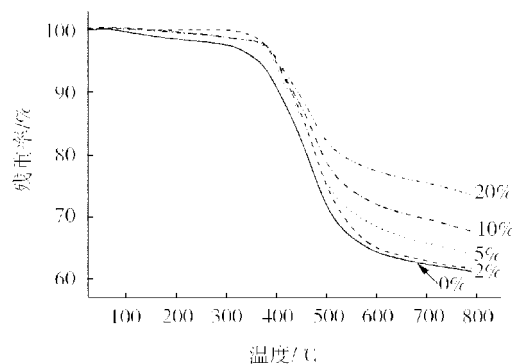


图2 不同填料含量膜的热失重曲线

Fig.2 TGA curves of UV-cured filler containing thiol-ene film

3.4 密度及烧蚀性能

将5组光固化涂层(5 mm厚)放入800℃马弗炉内5 min后取出,均发生烧结现象,但无粉化、鼓泡、膨胀等现象,具有一定强度,形状保持良好,且无脱落。进而采用氧-乙炔烧蚀试验考察涂层的耐烧蚀性。未添加陶瓷粉末试样出现炸裂,含有填料的试样均得到了测试数据,且烧蚀表面较为致密。将光固化涂层的密度、线烧蚀率和质量烧蚀率测试数据整理列于表2。从表2可以清楚看出,随填料用量增加,涂层的相对密度逐渐增大,而线烧蚀率和质量烧蚀率逐渐减小。涂层的相对密度在添加20%陶瓷粉末时为

(下转第66页)