

# 有机硅耐热涂料的制备及其附着力研究

杨小波\*, 于长清, 余悠然

(航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

**摘要:** 聚酰亚胺复合材料板 (PICB) 具有优良的机械性能、介电性能等, 是制备天线罩的常用材料, 但其热氧稳定性和气密性较差, 需要采用耐热涂料进行防护。制备了一种气密、耐温、介电性能优良的有机硅耐热涂料, 用于对 PICB 进行保护; 并采用碱溶液处理、涂覆附着力促进剂的方式对 PICB 进行表面处理以增加附着力。通过划格法测试、水接触角测试、反射红外测试、高低温冲击和湿热试验发现, 对 PICB 进行碱溶液处理并涂覆耐热的附着力促进剂, 可有效改善有机硅耐热涂层的附着力, 并且经 350℃ (30 min) 热处理之后仍能满足使用要求。

**关键词:** 附着力; 聚酰亚胺; 碱溶液处理; 有机硅耐热涂料; 耐高温性

中图分类号: TQ6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0168-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.037

## Preparation of heat-resistant silicone coatings and study on adhesion

YANG Xiao-bo\*, YU Chang-qing, YU You-ran

(Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074, China)

**Abstract:** Polyimide composites board (PICB) is a commonly used material in making radome because of its excellent mechanical and dielectric properties. PICB's thermal-oxidative stability and air tightness both are poor, requiring protection of heat-resistant coatings. In this study, a kind of heat-resistant silicone coatings with good air-tightness, temperature resistance and dielectric properties is prepared to protect PICB. The surface of PICB is treated with alkali aqueous and/or adhesion promoter, in order to improve the adhesion between silicone coatings and PICB. The adhesion and chemical structures of final product are characterized by scratch test, water contact angle meter, reflection infrared spectrophotometer, high/low temperature cycles test and wet hot test. The results indicate that the adhesion between the coatings and PICB are improved greatly with the treatment of alkali aqueous and then coated with adhesion promoter, and product can still meet the requirement after heated under 350℃ for 30 min.

**Key words:** adhesion; polyimide; treatment with alkali aqueous; heat-resistant silicone coatings; high-temperature resistance

聚酰亚胺复合材料具有良好的机械性能和电性能、优异的热稳定性和化学稳定性、热膨胀系数小、耐溶剂性强、高比强度和比刚度、高尺寸稳定性等, 且易于成型形状复杂的制件, 是目前航空航天飞行器的天线罩和航空发动机使用较广泛的结构用树脂基复合材料之一。在国外航空发动机制造公司 GE、SNECMA、R·R 和 P&W 等制造的发动机的冷端部件上得到了成熟应用<sup>[1-2]</sup>。

飞行器的天线罩上采用聚酰亚胺复合材料板 (PICB) 作为外壳材料时, 需进一步提高其热氧化稳定性和气密性, 采用有机涂层或者无机涂层进行防护是目前最简便有效的方法<sup>[3]</sup>, 但防护涂层还要求具有优良的介电性能。有机硅涂层高温下性能稳定、气密性好、介电性能优良, 线性膨胀系数与 PICB 的匹配性较好, 且施工工艺简便。为配套型号应用, 开发了一种用于 PICB 表面的有机硅耐热涂料, 通过添加特殊形状的填料以进一步增加涂层的气密

性, 并且添加特种耐高温填料调控涂层的介电性能。然而, 在实际应用中发现有机硅的表面能较低, 对聚酰亚胺的附着较差, 附着力差可能导致涂层出现鼓泡甚至大片脱落, 直接使涂层无法发挥作用。

为了改善附着力, 既可对基板进行表面改性, 也可对涂料 (尤其是成膜物化学结构) 进行改性, 可采用的表面改性方法包括打磨、表面化学改性、电晕、等离子体改性、离子束改性等。针对涂料方面的改性, 采用比较多的方案是向涂料中添加附着力促进剂或直接在基板表面涂覆附着力促进剂。附着力促进剂有羧酸、有机钛、有机硅氧烷等, 其中有机硅氧烷的效果最佳<sup>[4-5]</sup>。除此之外, 还可以通过在基体表面涂覆具备 2 种界面性质的物质来提高附着力, 如对聚丙烯树脂表面涂敷聚烯烃和极性单体的共聚物可以助力涂料在聚丙烯表面润湿成膜<sup>[6]</sup>。鉴于底涂附着力促进剂施工简便、成本较低, 笔者采用有机硅树脂作为成膜物, 通过添加片状和特种耐高温

填料制备了一种有机硅耐热涂料,并采用碱溶液处理、涂覆硅烷附着力促进剂的方法对 PICB 表面进行处理,研究其对有机硅耐热涂料的附着力的影响,并对附着力的影响原因进行初步分析。

## 1 材料与试剂

### 1.1 材料

聚酰亚胺复材板(PICB),自制;有机硅耐热涂料的配方如表1所示。

表1 有机硅耐热涂料的基础配方

原料名称	质量分数/%	纯度	来源
有机硅树脂 A	20~30	工业级	市售
纳米二氧化硅	5~10	工业级	市售
云母粉	2~6	工业级	市售
滑石粉	3~10	工业级	市售
特种耐高温填料 A	5~10	工业级	市售
特种耐高温填料 B	0.2~1.0	工业级	市售
分散剂	0.3~3	工业级	市售
固化剂	5~10	工业级	工业级
二甲苯	余量	工业级	市售

### 1.2 仪器与试剂

接触角测试仪,OCA20型,北京德菲世纪仪表有限公司生产;红外光谱仪,ATR-Nicolet IS 50 Spectrometer型,赛默飞世尔科技公司生产;测厚仪,A456FNFSI型,河北泽叶科技有限公司生产;马弗炉,德国费舍尔生产;超声波清洗器,KH-50B型,昆山禾创超声仪器生产;高低温交变湿热箱,ER-04KA型,广州爱斯佩克生产;高低温恒温试验箱,WD701型,上海增大环境公司生产;刮板细度计,天津永利达材料试验机有限公司生产;蓝式砂磨机,LSM-370型,上海天辰现代环境技术有限公司生产;电子天平,XY-3000C型,上海众渊实业有限公司生产。

附着力促进剂 PN-806,南京品宁偶联剂有限公司生产;氢氧化钠(NaOH),分析纯,麦克林试剂公司生产;盐酸(HCl),市售;蒸馏水,自制。

## 2 试验方法

### 2.1 有机硅耐热涂料的制备

以耐高温的有机硅树脂为成膜物,通过加入滑石粉和云母粉来增加涂层的气密性,具体配方如表1所示。通过耐高温填料筛选,填加了特种耐高温

填料 A 和 B,可以调节涂层的介电性能满足使用要求。具体过程是将表1中原料(除固化剂外)按照比例称量并用蓝式砂磨机进行研磨,转速为 1 500~2 000 r/min,细度达到 40  $\mu\text{m}$  以下时,出料得到 A 组分。

### 2.2 聚酰亚胺复材板表面处理

用 800 目砂纸对 PICB 表面进行打磨,提高表面粗糙度以达到提高涂层附着力的目的,得到初步处理表面,即为碱溶液处理前样品;之后采用 0.2 mol/L 的 NaOH 水溶液进行超声处理,水温为室温,时间为 30 min,超声结束后采用浓度为 0.01 mol/L 的 HCl 稀溶液反复冲洗中和表面残留的 NaOH,之后用蒸馏水反复冲洗,最后在 120 $^{\circ}\text{C}$  下加热 60 min 进行干燥,得到碱溶液处理后样品。最后,对不同处理表面涂覆附着力促进剂(附着力促进剂与二甲苯共混稀释),备用。

### 2.3 涂层制备

按照涂料组分配比称量组分 A 和固化剂,共混后采用喷涂工艺进行施工,喷涂工艺为:采用 1.5 mm 口径的喷枪,喷枪与 PICB 的距离为 25~20 cm,喷涂压力为 0.2~0.4 MPa,横向喷涂一道,纵向喷涂一道。固化条件为:室温下表干 2 h,80 $^{\circ}\text{C}$  烘箱内干燥 24 h,涂层实干后测得干膜厚度为 (30 $\pm$ 5)  $\mu\text{m}$ (采用测厚仪测试相同喷涂工艺制备的金属板上涂层厚度)。

### 2.4 附着力测试

采用划格法对涂层的附着力进行测试,检测标准为 GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》。根据该标准,漆膜厚度在 0~60  $\mu\text{m}$  且基板为硬质材质,采用划格间距为 1 mm。

### 2.5 耐温性测试

将喷涂有涂层的 PICB 置于马弗炉内,在 350 $^{\circ}\text{C}$  下加热 30 min,取出后自然冷却,观察涂层外观状态并对涂层的附着力进行测试。

### 2.6 介电性能测试

采用矢量网络分析法进行测试,测试单位为济南特种材料研究所。

### 2.7 气密性测试

将喷涂有有机硅耐热涂层的工件安装在冲压试验装置上,向工件内充压力为 0.6 MPa 压缩空气,测试压降速率。

### 2.8 水接触角测试

利用 OCA20 型接触角测试仪对碱溶液处理前后的 PICB 的水接触角进行测试。

## 2.9 红外光谱表征

利用红外光谱仪测试碱溶液处理前后 PICB 表面基团状况,测试模式是全反射模式,测试分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32 次。

## 2.10 湿热试验

聚硅氧烷的透水汽性强,因此对有机硅耐热涂层/PICB 体系进行湿热试验,检测湿热环境是否会影响附着力等级的变化。采用的湿热试验检测标准为 GJB150.9A,检测低温为  $30^\circ\text{C}$ 、高温为  $60^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 95%,1 个周期为 24 h,共测试 10 个周期。

## 2.11 高低温交变试验

在高低温交替过程中,涂层在 PICB 表面附着不均可能产生应力变化导致失效,高低温冲击试验是检验涂层耐温变性能的重要方式。采用 GJB150.5A—2009 标准方法进行检测,具体温度循环为: $-55^\circ\text{C}$  (30 min)、 $65^\circ\text{C}$  (30 min) 为 1 个循环,共进行 3 个循环,循环结束后测试附着力。

## 3 结果与分析

### 3.1 有机硅耐热涂料的介电性能和气密性

有机硅耐高温涂料的基本性质如表 2 所示。涂层在  $350^\circ\text{C}$  下加热 30 min 后,未出现开裂或者脱落,状态良好。加入特种耐高温填料 A 和 B 之后,涂层的介电性能能够达到指标要求。综合来看,该涂层的耐温性、介电性能和气密性都能达到使用要求,但是附着力较低,不能满足使用要求。因此,附着力的提高是后续研究的重点。

表 2 有机硅耐热涂层的基本性质

检测项目	结果	检测方法
涂层外观	浅灰色、平整涂膜	目测
柔韧性/mm	1	GB/T 1731—1993
附着力等级	$\leq 3$	GB/T 9286—1998
介电常数	3.4	矢量网络法
介电损耗	0.01	矢量网络法
耐温性( $350^\circ\text{C} \times 0.5\text{ h}$ )	无裂缝、无脱落	GB/T 1735—2009
气密性	外压 $0.6\text{ MPa} \times 1\text{ h}$ , 压降 $\leq 0.06\text{ MPa/h}$	

### 3.2 附着力促进剂对附着力等级的影响

PICB 表面未涂敷和涂敷附着力促进剂对有机硅涂料的附着情况的影响如表 3 所示。由表 3 可以看出,对比样品 2 和样品 4 的附着力等级,在 PICB 表面涂敷附着力促进剂后,有机硅耐热涂料的附着

力从 3 级提升为 1 级,达到应用要求,由此可见,采用附着力促进剂可有效改善 PICB 与有机硅耐热涂料间的附着力。这主要归功于附着力促进剂能与 PICB 表面官能团产生相互作用,同时也可与有机硅耐热涂料产生桥联作用,同时,由于相互作用力的存在,有机硅耐热涂料对涂覆有附着力促进剂的表面润湿性更好,可充分发挥粗糙表面的机械互锁作用<sup>[7]</sup>。为了更清晰地说明问题,2 种润湿状态描绘图如图 1 所示。由图 1 可以看出,2 号样品 PICB 表面未涂覆附着力促进剂,涂料不能对打磨表面完全润湿;4 号样品 PICB 表面涂覆附着力促进剂后,涂料可完全润湿表面。有机硅耐热涂料对未涂覆附着力促进剂的 PICB 表面的润湿性差,因此,仅打磨表面并不能充分发挥提高附着力的作用。

表 3 不同表面处理方法对附着力等级的影响

样品编号	800 目砂纸打磨	碱溶液处理	附着力促进剂	附着力等级
1	—	—	—	3
2	√	—	—	3
3	√	—	√(30%)	2
4	√	—	√(50%)	1
5	√	—	√(70%)	1
6	√	√	—	4
7	√	√	√	0

注:—为未对聚酰亚胺复材板表面进行相应处理;√为对聚酰亚胺复材板表面进行相应处理。

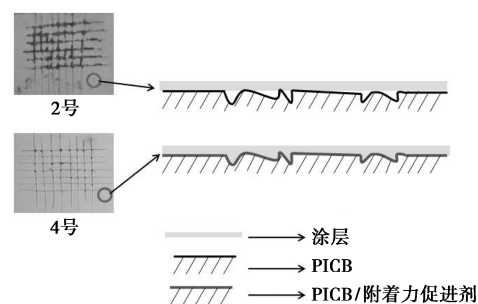


图 1 涂料对样品 2 和样品 4 中 PICB 表面润湿状态

附着力促进剂的质量分数不同,涂覆到 PICB 表面的量也不相同,对比样品 3、4、5 的附着力等级(如表 3 所示)发现,附着力促进剂的质量分数较低时(30%),对 PICB 表面的覆盖不完全或者与有机硅耐热涂料的相互作用未达到最大,导致附着力虽然提升,但比样品 4 和 5 的附着力低。说明附着力促进剂要达到一定量,才能充分覆盖 PICB 表面并

与有机硅耐热涂料产生足够的相互作用力。

### 3.3 碱溶液处理对附着力等级的影响

对比样品 2 和样品 6 即碱溶液处理前后有机硅耐热涂料的附着力等级(如表 3 所示)发现,碱溶液处理后(未涂覆附着力促进剂),有机硅耐热涂料的附着力等级不增反降。这是由于碱溶液处理后有机硅耐热涂料对其表面润湿性变差造成的。为了分析原因,对碱溶液处理前后 PICB 的接触角进行测试,测试结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,PICB 浸入 NaOH 水溶液中进行常温超声处理后,其接触角比碱溶液处理前低了约  $15^\circ$ ,可见碱溶液处理增加了 PICB 表面的亲水性。然而,有机硅耐热涂料的成膜物是有机硅材料,其表面能低、亲水性较差,PICB 表面亲水性增加反而不利于有机硅耐热涂料的附着。对比样品 4 和 7 的附着力等级发现,经过碱溶液处理后再涂覆附着力促进剂可进一步提高有机硅耐热涂料的附着力等级,这是由于碱溶液处理后 PICB 表面与附着力促进剂相互作用的原因。

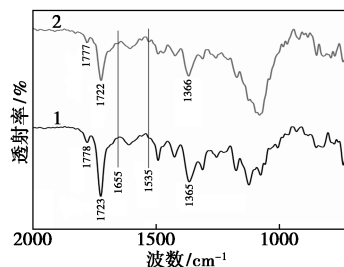
表 4 碱溶液处理前后对聚酰亚胺复材板表明接触角的影响

处理方法	800 目砂纸打磨	碱溶液处理前	碱溶液处理后
水接触角/ $^\circ$	√	85	70

注:√表示对聚酰亚胺复材板表面进行相应处理。

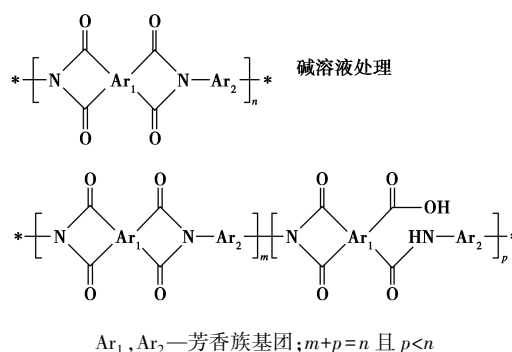
从接触角测试的结果可知,经过碱溶液处理后,PICB 的接触角减小,从原来的  $85^\circ$  降至  $70^\circ$ ,说明碱溶液处理使表面基团的分布发生变化,甚至使基团发生结构变化。为探明原因,对碱溶液处理前后的 PICB 表面进行了反射红外测试,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,未经过碱溶液处理的 PICB 红外光谱上出现了聚酰亚胺的特征峰:1777(酰亚胺环上羰基的非对称伸缩振动峰)、1723  $\text{cm}^{-1}$ (酰亚胺环上羰基的对称伸缩振动峰)和 1365  $\text{cm}^{-1}$ (C—N 的伸缩振动峰)<sup>[8-9]</sup>。1610、1492  $\text{cm}^{-1}$  和 1425  $\text{cm}^{-1}$  是苯环的骨架振动峰。碱溶液处理之后,聚酰亚胺分子结构的特征峰分别位于 1777、1722  $\text{cm}^{-1}$  和 1366  $\text{cm}^{-1}$  处。但是,碱溶液处理后,位于 1722  $\text{cm}^{-1}$  处的羰基振动峰相比于 1000~1200  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—O—C 的伸缩振动峰强度下降<sup>[9-10]</sup>,同时在 1655  $\text{cm}^{-1}$  和 1535  $\text{cm}^{-1}$  出现了强度很弱的 2 个振动峰,分别归属于羧基中 C=O 双键的伸缩振动峰和 CN 伸缩与 N—H 变形耦合峰<sup>[11]</sup>,说明 PICB 经过碱溶液处理之后会发生微量的酰亚胺开环反应,其反应过程如图 3 所示。基于该结果,推测 PICB

经过碱溶液处理后发生开环产生少量 N—H 和 —COOH 导致其表面亲水性增加,同时,产生 —NH 和 —COOH 有利于附着力促进剂中硅氧烷的水解并与之发生反应,导致 7 号样品的附着力增加。



1—碱溶液处理前;2—碱溶液处理后

图 2 聚酰亚胺复材板的反射红外光谱



$\text{Ar}_1, \text{Ar}_2$ —芳香族基团; $m+p=n$  且  $p < n$

图 3 聚酰亚胺复材板在碱溶液过程中发生开环反应示意图

### 3.4 高温对附着力的影响

由于 PICB 需要在高温环境下长期使用,因此该附着力也应该能够承受高温才能进行应用。将表面涂有涂层的 PICB 放于  $350^\circ\text{C}$  马弗炉内加热 30 min,取出后采用划格法测定涂层的附着力,具体结果如表 5 所示。

表 5 涂层于  $350^\circ\text{C}$  处理前后的附着力等级

样品编号	2	3	4	7
加热前附着力等级	3	2	1	0
加热后附着力等级	5	3	2	1

从表 5 中可以看出,样品 2、3、4、7 经过马弗炉  $350^\circ\text{C}$ 、30 min 的处理后,附着力均下降。样品 2 中 PICB 未涂覆附着力促进剂,在经过  $350^\circ\text{C}$  加热后,涂层的附着力从 3 级退变成 5 级,测试过程中涂层大片脱落,附着力严重降低。尽管 4 号样品涂覆有附着力促进剂,但是  $350^\circ\text{C}$  高温加热后,会破坏附着力促进剂与 PICB 的相互作用力。对于 7 号样品,尽管附着力也会降低,但剩余附着力仍满足要求。

7 号样品中 PICB 与附着力促进剂之间可能形成化学键,若两者之间只存在分子间作用力,350℃ 附着力等级会降低至 2 级,这也从侧面证实了两者之间存在少部分化学键。

### 3.5 湿热试验对附着力的影响

对 7 号样品进行湿热试验,考察湿热试验对整个涂层/PICB 体系的影响,标准 GJB 150.9A—2009 中规定的 1 个周期中试验箱内温度的变化情况如图 4 所示。每个周期时间为 24 h。试验箱内湿度保持在 (95±5)% ,有机硅的表面能比较低但是其水汽透过率比较高,涂层内部填充片状耐高温填料有利于延长水汽入侵路径,从而起到提高阻隔水汽作用。经过 3、5、10 个周期循环湿热试验测试后的 7 号样品的附着力均为 0 级,即说明附着力未受到湿热试验的影响而变差,涂层/附着力促进剂/PICB 三者间相互作用均匀。

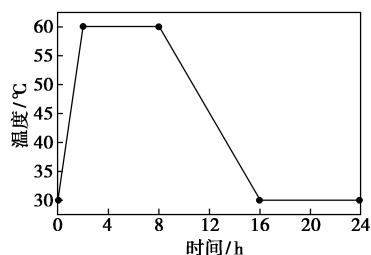


图 4 标准 GJB 150.9A—2009 中规定的 1 个周期中试验箱内温度变化曲线

### 3.6 高低温交变试验

由于材料的膨胀系数 (CTE) 不同,当涂层和基板的 CTE 相差较大时,在温度骤然变化过程中,涂层和基板的膨胀或收缩速率不同就会产生应力,从而导致涂层开裂或者剥落。在低温为 -55℃ (30 min)、高温为 65℃ (30 min) 的温度交变试验过程中,7 号样品中涂层未发生开裂或者脱落的现象,附着力测试结果发现其附着力等级仍为 0 级。综合来看,采用碱溶液处理并涂覆附着力促进剂的方式可以有效提高附着力,良好的附着力和 CTE 匹配导致 7 号样品的耐高低温冲击性能良好,这也是采用有机硅耐热涂料作为防护涂层的有利保障。

## 4 结论

研究了一种配套天线罩的有机硅涂料,并研究了其耐温性、介电性能、气密性和附着力,通过添加片状耐高温填料和特种耐高温填料,使得涂层的耐温性、气密性和介电性能都能满足使用要求,但是附

着力较低不能满足使用要求。为改善有机硅耐热涂料对 PICB 的附着力,采用砂纸打磨、涂覆附着力促进剂、碱溶液超声处理并涂覆附着力促进剂的方法。经过划格法测试附着力数据可以看出,PICB 涂覆附着力促进剂处理之后可以将有机硅耐热涂料的附着力从 3 级提升为 1 级,达到使用要求;但是经过 350℃、30 min 热处理之后,附着力降低至 2 级,不能满足使用要求。后续将 PICB 进行打磨、碱溶液超声处理,之后再涂覆附着力促进剂的处理方式,得到的有机硅耐热涂料的附着力最好,附着力等级为 0 级,并且经过 350℃、30 min 热处理之后,附着力仍能保持 1 级,满足使用要求。经过分析发现,PICB 经过碱溶液处理后会少量开环反应,有利于附着力促进剂与 PICB 表面形成化学键,从而提高附着力和附着力耐温性。因此,PICB 经过碱溶液处理再涂覆附着力促进剂的方法,可有效增加有机硅涂层与 PICB 的附着力,且附着力经 350℃ 高温处理仍能满足使用要求。

### 参考文献

- [1] 梁春华.纤维增强树脂基复合材料部件在航空涡扇发动机的应用[J].航空制造技术,2008,(4):32-37.
- [2] 高禹,李洋洋,王柏臣,等.先进树脂基复合材料在航空发动机上的应用及研究进展[J].航空制造技术,2016,(21):16-21.
- [3] 谭必恩,益小苏.航空发动机用 PMR 聚酰亚胺树脂基复合材料[J].航空材料学报,2001,21(1):55-62.
- [4] 刘登良.涂料失效分析的方法和工作程序[M].北京:化学工业出版社,2003:7.
- [5] Ogarev V A, Selector S L. Organosilicon promoters of adhesion and their influence on the corrosion of metals[J]. Progress in Organic Coatings, 1992, 21(92):135-187.
- [6] 熊邦虎,田骏翔.聚丙烯基材表面树脂附着的研究进展[J].中国涂料,2011,26(8):13-17.
- [7] 刘国杰.有机硅附着力促进剂开发与应用的进展(II)[J].现代涂料与涂装,2006,9(12):13-18.
- [8] Xie Y, Gao Y, Qin X, et al. Preparation and properties of atomic oxygen protective films deposited on Kapton by solvothermal and sol-gel methods[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(21):4384-4388.
- [9] Lee K W, Kowalczyk S P, Shaw J M. Surface modification of BPDA-PDA polyimide[J]. Langmuir, 1991, 7(11):2450-2453.
- [10] 张欣,吴宜勇,何世禹.聚酰亚胺表面化学改性的红外光谱研究[J].河北工业科技,2010,27(3):149-152.
- [11] 慕慧峰,刘凯,李中华,等.酸碱处理条件对聚酰亚胺薄膜表面改性的影响[J].电镀与涂饰,2016,(24):1286-1290. ■