

# 环氧改性有机硅聚合物的制备 及其在发动机叶片防飞溅 涂层中的应用\*

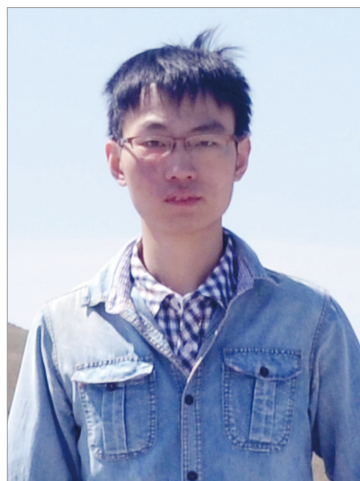
孙振宁<sup>1</sup>, 陈贻焯<sup>1</sup>, 钱建刚<sup>1</sup>, 王明存<sup>1</sup>, 张伟<sup>2</sup>

(1. 北京航空航天大学化学学院, 北京 100083;  
2. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

**[摘要]** 通过液体环氧树脂与羟基硅油在有机锡催化下反应, 合成一种环氧(树脂)改性有机硅聚合物。利用 FT-IR 表征了该聚合物的化学结构, 并且通过 TG 法测试了该聚合物的耐热性。羟基硅油占环氧改性聚合物质量分数的 70%, 即使加热到 500℃ 以上, 残余物质量分数也不低于 30%。将该聚合物作为成膜物, 进一步配制一种室温可固化的可剥离防飞溅耐高温保护涂料。测试了该涂料制备的涂层在吹气条件下激光加工发动机叶片的防飞溅性能, 结果发现该涂层既能有效地发挥防飞溅作用, 又不被气流掀起, 起到了很好的保护作用, 有效提高了发动机叶片激光打孔的质量。

**关键词:** 可剥离涂层;  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷; 双酚 A 型液体环氧树脂; 耐热性; 发动机叶片

**DOI:** 10.16080/j.issn1671-833x.2019.20.050



孙振宁

硕士研究生, 主要从事防飞溅涂层和磁场响应材料研究。

航空航天等许多高精尖产品的关键零部件如航空发动机气冷式叶片、陀螺仪表零件等都设计有许多微孔, 以完成特定功能, 从而提高产品的性能。飞机和导弹发动机必须在叶片及火焰筒上通过激光打孔技术加工出许多冷却孔<sup>[1-3]</sup>。激光打孔前通常需要在工件表面涂布一层保护层, 以防激光打孔时产生的飞溅物在不需加工的工件表面形成结瘤。加工完毕, 又可以去除该保护层而不在工件表面留下痕迹, 可应用可剥离保护层达到该目的。可剥离保护层用途广泛, 可用于飞机制造、机械加工、电子行业、电镀、阳极氧化等化学表面处理, 其作用是涂覆于不需加工的金属及非金属表面以保护

工件<sup>[4-7]</sup>。与用于钢材、零部件和仪器设备表面而在运输和贮存过程中防止来自酸雨、水汽、油污、微生物等多方面的侵蚀以及人为摩擦、刮伤等的可剥离保护层相比, 对用于激光打孔的可剥离保护层要求更高, 一方面要求涂层具有良好的耐热性, 以免被激光打孔时产生的飞溅物熔化而不能起防护作用, 另一方面又要求涂层对于被加工的基体具有较大附着力, 以防激光打孔时吹气条件下产生的气流将涂层掀起。

本文研究一种用于吹气条件下激光打孔的可剥离耐高温保护涂料, 它具有良好的耐热性, 同时对于被加工基体有较大的附着力。有机硅高分子主链为一 Si—O—结构, 侧链为

\* 基金项目: 航空科学基金(20175451025)。

有机基团,兼具有机和无机的特性,具有优异的热稳定性。虽然孙幼红等<sup>[6]</sup>报道了一种有机硅可剥离涂料,但是该涂料对于基体的附着力不够高,不适合作为吹气条件下激光打孔的可剥性保护涂料。为此本研究设计了一种基于有机硅改性环氧树脂的可剥离涂料,它同时具有环氧树脂良好的粘接性能和有机硅的优良耐热性。关于有机硅改性耐高温环氧树脂的报道比较多<sup>[8-12]</sup>,商品化环氧树脂的化学改性常采用的方式是通过有机硅单体或者低聚物结构中的羟基、氨基、烷氧基等官能团与环氧树脂的环氧基或侧链上的羟基之间的化学反应,获得有机硅改性环氧树脂<sup>[9-13]</sup>。

本文将液体环氧树脂(E-51)与羟基硅油( $\alpha$ ,  $\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷)在有机锡(二月桂酸二丁基锡)催化作用下反应,合成一种环氧(树脂)改性有机硅聚合物,将它作为成膜物,进一步配制一种室温可固化的可剥性防飞溅耐高温保护涂料。测试了该涂料在吹气条件下激光加工的防飞溅性能。

## 试验部分

### 1 试验原材料

醋酸丁酯、丙酮、乙烯基三乙氧基硅烷(A-151)、二月桂酸二丁基锡(DBT)、Ti螯合物(二异丙氧基双(乙酰丙酮基)钛)都是AR,来自阿法埃莎(天津)化学有限公司;氢氧化镁、氢氧化铝、石墨粉、二氧化钛,粒径均为600目,都是CP;E-51液体环氧树脂来自蓝星新材料无锡树脂厂;DY-OH502羟基硅油( $\alpha$ ,  $\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷,  $50 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ )及DY-201硅油(二甲基硅油,  $50 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ )来自山东大易化工有限公司。

### 2 环氧(树脂)改性有机硅聚合物(ER-m-SP)的制备

在一个油浴锅内放置一个

250mL装有电动搅拌器、温度计和加料漏斗的四口烧瓶中,添加100mL醋酸丁酯、4g DBT,按照表1所示配方,在90~120°C下反应2h。反应完毕,在真空下旋蒸出溶剂,再用丙酮纯化,再次真空旋蒸出溶剂后备用。

### 3 防飞溅涂料的配制

将前述制备的改性有机硅聚合物(ER-m-SP)作为主要成膜物(100质量份),DY-201(20质量份)作为辅助成膜物,添加固化交联剂(A-171)(20质量份)、无机填料、催化剂混合物和溶剂醋酸丁酯(50质量份),按照表2所示配方混匀。涂布在1mm厚、规格为60×60的不锈钢片上,常温下放置,自然晾干,形成约0.5mm厚的涂层,用于激光打孔试验。

### 4 环氧(树脂)改性有机硅聚合物结构表征和(涂层)性能测试

(1)傅立叶红外光谱(FT-IR)分析。将合成的聚合物样品滴在不同的KBr片上,采用NICOLET公司Nexus 470智能型傅立叶变换红外光谱仪在400~4000 $\text{cm}^{-1}$ 范围内扫描并测定红外光谱。

(2)凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量及分子量分布。利用在

Waters公司的凝胶渗透色谱仪(E 2695)测定聚合物的分子量及分子量分布,以聚苯乙烯标样为参比。

(3)热失重(TG)分析。取5~6mg改性聚合物样品在热失重分析仪(Perkin-Elmer 2400,美国)上进行测定,氮气保护,升温速率为20°C/min,测试温度范围在50~500°C。

激光打孔试验参考张魁武<sup>[14]</sup>和秦渊等<sup>[15]</sup>报道的方法和技术参数,在中国航空制造技术研究院提供的激光打孔仪上对不锈钢样片进行毫秒脉宽的长脉冲激光打孔。

## 结果与讨论

### 1 环氧(树脂)改性有机硅聚合物的化学结构

对于合成产物的分析发现,表1中的配方1在90°C下反应2h,反应不完全,所以不用该配方的合成产物进一步配制防飞溅涂料。通过凝胶渗透色谱(GPC)分析法,测定了(表1的)4个配方对应的产物的分子量及其分布,结果如表3所示。在120°C下反应2h,反应已完全,于是进一步分析了产物的化学结构,并进行耐热性测试。

表1 环氧改性有机硅聚合物(ER-m-SP)的主要配方(质量份)

Table 1 Main formula of epoxy modified silicone polymer (ER-m-SP) (parts by mass)

配方编号	E-51	DY-OH502	反应条件
1	10	10	90°C/2h
2	10	10	120°C/2h
3	6	14	120°C/2h
4	14	6	120°C/2h

表2 防飞溅涂料的基本配方(质量份)

Table 2 Basic formula for anti-spatter coating (parts by mass)

样品编号	ER-m-SP	填料1	石墨粉	TiO <sub>2</sub>	催化剂
涂-a	100(2#)	14	3	0	2
涂-b	100(3#)	14	3	0	2
涂-c	100(4#)	14	3	0	2
涂-d	100(3#)	12	0	5	2

注:“填料1”是氢氧化镁和氢氧化铝质量比为1:1的混合物;“催化剂”是DBT和钛螯合物质量比为3:1的混合物。

以样品 2# 为代表,进行了 FT-IR 分析,结果见图 1。图中,2960 $\text{cm}^{-1}$  处的峰是有机硅树脂分子中—CH<sub>3</sub> 的伸缩振动吸收峰,1251 $\text{cm}^{-1}$  处的峰是 C—O—C 对称伸缩振动吸收峰,1077 $\text{cm}^{-1}$  处的峰是 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰<sup>[16]</sup>,1007 $\text{cm}^{-1}$  处的峰是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰,783 $\text{cm}^{-1}$  处的峰是 Si—C 键伸缩振动吸收峰。这说明有机硅树脂通过分子中的羟基与环氧树脂分子中的环氧基有效地进行了反应,使二者通过化学键结合成一体。

样品 1# 的合成温度偏低,反应不完全,导致聚合物产物分子量偏低。样品 2#~4# 的聚合物分子,无论是重均分子量 ( $M_w$ ) 还是数均分子量 ( $M_n$ ) 都随着羟基硅油含量的增大而增大。下文对于样品 2#~4# 进行耐热性分析。

## 2 环氧(树脂)改性有机硅聚合物的耐热性

由图 2 可见,改性有机硅聚合物的耐热性随着共聚物中羟基硅油含量的增加而增强。改性有机硅聚合物发生 50% 以上分解的温度 ( $T_{50}$ ) 都高于 350 $^{\circ}\text{C}$ , 而且基本随着聚合物中有机硅成分含量的增大而升高。其中,4# 样品(羟基硅油质量分数占 30%) 发生 50% 分解的温度约 380 $^{\circ}\text{C}$ ,3# 样品(羟基硅油质量分数占 70%) 发生 50% 分解的温度约 405 $^{\circ}\text{C}$ 。包括环氧树脂的常规聚合物在 350 $^{\circ}\text{C}$  即分解了 50% 以上;此外,不含氟硅的常规聚合物在加热到 400 $^{\circ}\text{C}$  以上,残余物质量分数一般小于 20%。本课题的改性有机硅聚合物在加热到 450 $^{\circ}\text{C}$  以上,残余物质量分数均大于 20%。不同样品的热稳定性随着环氧树脂相对含量的增大而减小,4# 样品由于环氧树脂相对含量都低于其他样品,所以,加热到 400 $^{\circ}\text{C}$  以上时残余物质量分数约为 25%,其他样品被加热到 430 $^{\circ}\text{C}$  以上,残余物质量分数也大于 25%。其中,

表3 环氧改性有机硅聚合物的GPC分析结果

Table 3 GPC analysis results of epoxy modified silicone polymer

样品编号	$M_n$ (数均分子量)	$M_w$ (重均分子量)	分子量分布
1	521	870	1.34
2	1092	1940	1.78
3	1132	2167	1.91
4	983	1721	1.75

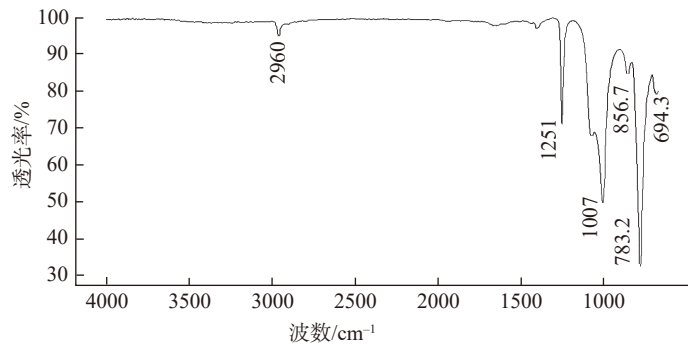


图1 样品2#的FT-IR谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of sample 2#

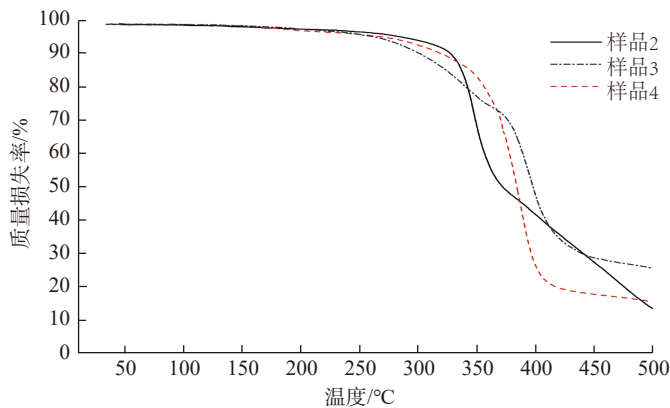


图2 2#~4#样品的TG曲线

Fig.2 TG curve of 2#~4# samples

3# 即使加热到 500 $^{\circ}\text{C}$  以上,残余物质量分数也不低于 30%。

## 3 激光打孔试验

防飞溅涂料配方设计的基本指导思想是:涂层在(根据秦渊等<sup>[15]</sup>报道的技术参数,毫秒脉宽的长脉冲)激光打孔时能够有效防止飞溅物在孔周围熔结,那么,涂层应具有良好的耐高温性(激光打孔时在孔周围产生的)。另外,涂层对于被打孔的基体具有一定的附着力从而不被激光打孔时伴随的气流掀起。最后,涂层具有可剥离性,打孔完毕不难去除基

体表面的涂层。虽然报道了基于有机硅的可剥性防护涂料<sup>[7]</sup>,但是不适合本研究的激光打孔应用场合,在吹气情况下涂层被气流掀起而不能发挥防飞溅作用。

试验发现,基于本研究自主合成的环氧(树脂)改性有机硅聚合物为主要成膜物的 4 个涂层样品,改性有机硅聚合物中环氧树脂相对含量越高,涂层对基体附着力越大,涂层的可剥性越差,对于打孔时产生的飞溅物防护性也越差。“涂-c”样品在激光打孔后涂层表面的状态如图 3 所示。

由图3可见,孔周围有少量飞溅物熔结,涂层在激光打孔的高温下出现裂纹。说明,环氧改性有机硅聚合物中羟基硅油质量分数为30%时,涂层不能起良好的防护作用。

当羟基硅油质量分数达到50%时,如图4所示,涂层具有良好的防护作用。孔周围没有留下打孔时产生的熔结物(基材飞溅物冷却后的)。涂层可用配制涂料专用的刮刀刮除,但是,难以刮除干净,说明涂层可剥

性一般。

当羟基硅油质量分数达到70%时,如图5所示,涂层具有良好的防护作用。孔周围没有留下打孔时产生的熔结物。此外,涂层的可剥性很好,用刮刀即可容易刮除涂层。

课题组进一步考察了无机添加剂对涂层性能的影响。前述涂层都掺有石墨粉,所以,当羟基硅油质量分数为50%时,即使涂层具有可剥性,但是,剥离涂层后仍然留下难以

去除的黑色残迹。为此,还设计了不含石墨粉添加剂的防飞溅涂料,以二氧化钛代替石墨粉,即表2的配方“涂-d”。该配方的涂层经激光打孔之后的结果如图6所示,当改性有机硅聚合物中羟基硅油质量分数为70%时,涂层也具有良好的防护作用,从剥离后的涂层状态可看出,孔周围没有留下激光打孔时产生的熔结物。另一方面,涂层的可剥性良好,可用涂料专用刮刀去除涂层而没有留下涂层的痕迹(图5(b),图6(b))。

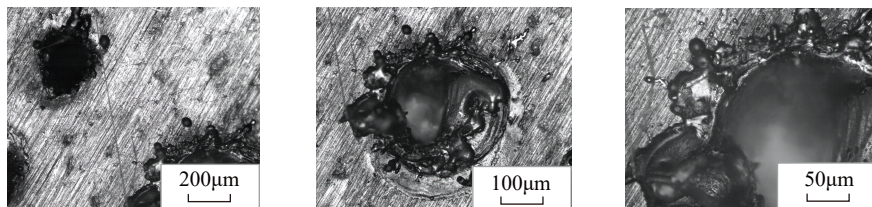
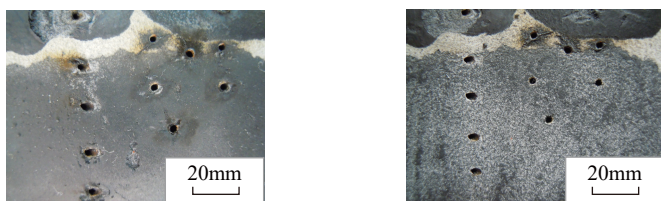


图3 “涂-c”样品在激光打孔后表面状态

Fig.3 State of the “paint-c” sample surface after laser drilling



(a)剥离前

(b)剥离后

图4 “涂-a”样品在激光打孔后表面状态

Fig.4 State of the “paint-a” sample surface after laser drilling



(a)剥离前

(b)剥离后

图5 “涂-b”样品在激光打孔后表面状态

Fig.5 State of the “paint-b” sample surface after laser drilling



(a)剥离前

(b)剥离后

图6 “涂-d”样品在激光打孔后表面状态

Fig.6 State of the “paint-d” sample surface after laser drilling

## 结论

(1) 液体环氧树脂(E-51)与羟基硅油( $\alpha$ ,  $\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷)在二月桂酸二丁基锡催化作用下,于120°C下反应2h,成功合成了环氧树脂改性有机硅聚合物。

(2) 该聚合物的耐热性随羟基硅油相对含量的增大而提高,改性有机硅聚合物发生50%以上分解的温度( $T_{50}$ )均高于350°C。即使加热到500°C以上,当合成的改性有机硅聚合物中羟基硅油质量分数为70%时,残余物质量分数不低于30%。

(3) 以此改性有机硅聚合物为主要成膜物配制的防飞溅涂料,当合成的聚合物中羟基硅油质量分数为50%时,涂层具有良好的防护作用,但是涂层的可剥性一般。含有石墨粉添加剂的涂层,在激光打孔后,用刮刀难以清除干净残余的涂层。当合成的聚合物中羟基硅油质量分数达到70%时,制备的涂层能有效地发挥防飞溅作用,既具有良好的可剥性,又不被气流掀起,起到了很好的保护作用,有效提高了发动机叶片激光打孔的质量。

## 参考文献

[1] 秦渊,毕娟,倪晓武,等. 毫秒激光金属打孔的解析和实验[J]. 光学精密工程, 2011, 19(2): 340-347.

QIN Yuan, BI Juan, NI Xiaowu, et al. Analysis and experiment on millisecond pulsed

laser drilling of metals[J]. Optics and Precision Engineering, 2011, 19(2): 340–347.

[2] KAYULOV S V, GUSEV A A, ZAICHIKOV E G. Drilling of narrow holes in metals by millisecond pulses of Nd: YAG lasers[J]. Laser Physics, 1998, 8(2): 527–531.

[3] BOSTANJOGLO G, SARADY I, BECK T H, et al. Processing of Ni based aero engine components with repetitively Q-switched Nd : YAG lasers[J]. SPIE, 1996, 2789: 145–157.

[4] 张震, 李丽, 王颖, 等. 环保型可剥性保护涂料的研制 [J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(4): 68–70.

ZHANG Zhen, LI Li, WANG Ying, et al. Preparation of environment friendly strippable protective paint[J]. Electroplating & Finishing, 2011, 30(4): 68–70.

[5] 刘宏宇, 张松. 可剥离防护涂料的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(Z1): 33–35, 39.

LIU Hongyu, ZHANG Song. Research advances in strippable protected coating[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(Z1): 33–35, 39.

[6] 孙幼红, 马美华, 薛蒙伟. 一种有机硅可剥离涂料的研制 [J]. 材料保护, 2006, 39(3): 49–51.

SUN Youhong, MA Meihua, XUE Mengwei. Developing of silicone peelable coating[J]. Materials Protection, 2006, 39(3): 49–51.

[7] 何智宇, 周元林, 谢长琼, 等. 可剥离涂料的制备与去污性能研究 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 34–36.

HE Zhiyu, ZHOU Yuanlin, XIE Changqiong, et al. Preparation and performance of strippable and decontaminable coating[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(7): 34–36.

[8] 徐双双, 李杰, 郭安儒. 有机硅改性耐高温环氧树脂研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(11): 46–52.

XU Shuangshuang, LI Jie, GUO Anru. The research progress on the siloxane modified epoxy for high-temperature application[J]. China Adhesives, 2018, 27(11): 46–52.

[9] 黎艳, 刘伟区, 宣宜宁. 有机硅改性双酚 A 型环氧树脂研究 [J]. 高分子学报, 2005(2): 244–247.

LI Yan, LIU Wei, XUAN Yining. Modification of bisphenol A epoxy resins with chloric organic silicon[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005(2): 244–247.

[10] 贺晨, 苏恒, 卢鹤, 等. 环氧有机硅韧性烧蚀防热涂层制备 [J]. 表面技术, 2018(5): 167–171.

HE Chen, SU Huan, LU Wu, et al. Preparation of toughness ablation thermal protection coating of silicone modified epoxy[J]. Surface Technology, 2018(5): 167–171.

[11] CHEN Y, ZHOU C, CHANG J, et al. The effect of epoxy-silicone copolymer content on the thermal and mechanical properties of cured epoxy resin modified with siloxane[J]. RSC Advances, 2014, 4(105): 60685–60693.

[12] 徐仿海, 陈志成. 有机硅改性剂的制备及其对环氧树脂的增韧改性 [J]. 有机硅

材料, 2017, 31(1): 23–26.

XU Fanghai, CHEN Zhicheng. Preparation of a new silicone modifier and its study on toughening modification of epoxy resin[J]. Silicone Material, 2017, 31(1): 23–26.

[13] 李光辉, 苏桂仙, 张青, 等. 含环氧基团的有机硅封装树脂的合成及性能研究 [J]. 塑料工业, 2017, 45(6): 17–19.

LI Guanghui, SU Guixian, ZHANG Qing, et al. Synthesis and properties of organosilicone resin containing epoxy moiety for packaging[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(6): 17–19.

[14] 张魁武. 国外激光加工应用实例 [J]. 激光与红外, 1996, 26(3): 208–209.

ZHANG Kuiwu. The examples of laser processing application at abroad[J]. Laser & Infrared, 1996, 26(3): 208–209.

[15] 秦渊, 毕娟, 倪晓武, 等. 毫秒激光金属打孔的解析和实验 [J]. 光学精密工程, 2011, 19(2): 340–347.

QIN Yuan, BI Juan, NI Xiaowu, et al. Analysis and experiment on millisecond pulsed laser drilling of metals[J]. Optics and Precision Engineering, 2011, 19(2): 340–347.

[16] 翁诗甫. 傅立叶变换红外光谱仪 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 257–283.

WENG Shifu. Fourier transform infrared spectrometer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 257–283.

通讯作者: 钱建刚, 副教授, 研究方向为材料表面改性, E-mail: qianjg@buaa.edu.cn.

## Synthesis of a Silicone Polymer Modified by Epoxy Resin and Its Application as Anti-Spatter Coating of Engine Blade for Laser Drilling

SUN Zhenning<sup>1</sup>, CHEN Yichi<sup>1</sup>, QIAN Jiangang<sup>1</sup>, WANG Mingcun<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100083, China;

2. AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

**[ABSTRACT]** A silicone polymer modified by epoxy resin was synthesized via the reaction of a liquid epoxy resin with a  $\alpha, \omega$ -dihydroxyl silicone under catalysis of dibutyltin dilaurate. Chemical structure of the modified silicone polymer was characterized by FT-IR, while heat-resistant of the polymer was tested by the thermogravimetry. The modified silicone polymer containing 70% (mass fraction)  $\alpha, \omega$ -dihydroxyl silicone shows excellent heat-resistant, which possesses residue of more than 30% (mass fraction) when heated at  $\geq 500^\circ\text{C}$ . A peelable heat-resistant coating cured at room temperature was used as anti-spatter coating under laser drilling, which was prepared with the modified silicone polymer as the film-former. The anti-spatter property of the coating on the engine blades was tested by exposing to laser drilling under air blowing conditions. The coating exhibits optimizing anti-spatter property which keeps adhered to the substrate after the laser drilling process. It has played a very good protective role and effectively improved the quality of laser drilling of engine blades.

**Keywords:** Peelable coating;  $\alpha, \omega$ -dihydroxyl silicone; Liquid epoxy resin of bisphenol A; Heat-resistant; Engine blade

(责编 海山)