

【特邀稿】

压力与温度敏感涂料用高分子粘结剂的研究进展

陈振华^{1,2}, 周晓龙², 张宗波², 张明艳¹, 徐彩虹²

(1. 哈尔滨理工大学, 哈尔滨 150080; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘 要: 压力敏感涂料 (PSP) 以及温度敏感涂料 (TSP) 是通过光学手段研究物体表面压力和温度的功能涂层。简述了气体在聚合物中的渗透机理, 发光分子氧猝灭以及热猝灭机理, 综述了国内外 PSP、TSP 中常用的高分子粘结剂, 并对 PSP、TSP 所用高分子粘结剂的未来发展方向进行了展望。这两种涂层均由高分子粘结剂和发光分子探针组成, PSP 通过发光探针与氧分子作用产生的光物理行为变化来反映压力大小, TSP 是通过发光探针随模型表面温度变化导致光物理行为变化来反映温度高低。目前, 已发展的 PSP 用高分子粘结剂主要为氧透过率较高的含硅聚合物及丙烯酸酯类聚合物; 已发展的 TSP 用高分子粘结剂主要为氧透过率较低的聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚氨酯等。高分子粘结剂的主链结构、侧基种类与极性、分子间堆砌密度以及与发光分子相互作用, 对涂层光物理性能、力学性能以及与基材结合力产生影响。因此, 研究 PSP 与 TSP 中的高分子粘结剂对于未来两种技术的优化以及一定特殊要求下的应用有较为重要的意义。

关键词: 高分子粘结剂; 氧猝灭; 热猝灭; 压力敏感涂料; 温度敏感涂料

中图分类号: TQ637; O635.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)05-0140-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.017

Research Progress of Polymer Binders for Pressure and Temperature Sensitive Paints

CHEN Zhen-hua^{1,2}, ZHOU Xiao-long², ZHANG Zong-bo², ZHANG Ming-yan¹, XU Cai-hong²

(1. Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT: Pressure-sensitive paints (PSP) and thermal-sensitive paints (TSP) are functional coatings that study the surface pressure and temperature of objects by optical means. The gas permeation mechanism in polymers and the oxygen quenching and thermal quenching mechanisms of luminescent molecules were briefly introduced. The polymer binders commonly used in PSP and TSP at home and abroad were reviewed, and the future development direction of polymer binders for PSP and TSP was also prospected. Both coatings consisted of a polymer binder and a luminescent molecular probe. PSP produced changes in photophysical behavior to reflect the pressure through the interaction of luminescent probes and oxygen molecules, while TSP reflected the temperature through changes in photophysical behavior caused by the changing luminescent probes with the

收稿日期: 2019-10-31; 修订日期: 2019-12-28

Received: 2019-10-31; Revised: 2019-12-28

基金项目: 中科院青年创新促进会项目 (2017045)

Fund: Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (2017045)

作者简介: 陈振华 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机硅材料。

Biography: CHEN Zhen-hua (1994—), Female, Master, Research focus: silicon-containing polymers.

通讯作者: 徐彩虹 (1970—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为有机硅材料。邮箱: caihong@iccas.ac.cn

Corresponding author: XU Cai-hong (1970—), Female, Doctor, Professor, Research focus: silicon-containing polymers. E-mail: caihong@iccas.ac.cn

引文格式: 陈振华, 周晓龙, 张宗波, 等. 压力与温度敏感涂料用高分子粘结剂的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 140-147.

CHEN Zhen-hua, ZHOU Xiao-long, ZHANG Zong-bo, et al. Research progress of polymer binders for pressure and temperature sensitive paints [J]. Surface technology, 2020, 49(5): 140-147.

surface temperature of the model. Currently, polymer binders used in PSP are mainly silicon-containing polymers and acrylate polymers with high oxygen permeability. Polymer binders for TSP are mainly polystyrene, polyacrylonitrile, polyurethane, etc. with low oxygen permeability. The main chain structure of polymer binders, the type and polarity of side groups, the intermolecular packing density, and the interaction with light-emitting molecules will affect the photophysical properties and mechanical properties of the coating as well as the binding force with the substrate. Therefore, it is of great significance to study the polymer binders in PSP and TSP for the optimization of the two technologies in the future and the application under certain special requirements.

KEY WORDS: polymer binder; oxygen quenching; thermal quenching; pressure sensitive paints; temperature sensitive paints

在空气动力学试验中, 表面压力和温度分布的定量测量是了解飞行器、高速车辆、高层建筑以及大型桥梁工程中气动性能和传热特性的有效途径。传统的表面压力或者温度场测量是通过在所需位置上安装压力传感器或者温度传感器来进行^[1,2]。对于复杂的飞行模型, 需要打上百个离散点来满足测量压力与温度分布的需求, 其中的工作强度巨大, 成本也甚高; 且由于模型上分布的均是离散点, 这种非连续性就限制了测量结果的空间分辨率。20 世纪 80 年代, 压力敏感涂料 (PSP)^[3-8]与温度敏感涂料 (TSP)^[9-13]技术的出现为飞行器等的设计提供了激流、流动分离等流动现象以及模型表面温度、所受压力等关键信息。与传统方法相比, PSP 与 TSP 以非接触方式对复杂模型进行表面全域测量, 以较小成本获得高分辨率的测量结果^[14-16], 具有显著的应用优势, 因而引起了国内外研究者的广泛关注。

PSP 与 TSP 以发光分子为探针, 与适当的高分子粘结剂混合, 溶于适当溶剂, 利用喷枪等涂覆工具施加于模型表面, 待溶剂挥发后形成固体涂层。所制备涂层再用适当波长的光激发发光分子, 发光分子受到激发, 发射出比激发波长更长的光^[17] (图 1)。两种涂层的结构组成基本相同, 但对高分子粘结剂的要求却有所不同。PSP 的工作原理为氧猝灭, 要求高分子粘结剂氧透过率要高; TSP 的工作原理为热猝灭, 为了使涂层的氧猝灭影响降到最低, 甚至无氧猝灭发生, 要求其中的高分子粘结剂氧透过率低, 甚至不透氧。除此之外, 高分子粘结剂还需要提供涂层在高速气流中与基材的结合力以及所需力学性能, 因此, 高分子粘结剂在 PSP 及 TSP 性能中发挥着至关重要的

作用。本文首先简述了 PSP 以及 TSP 的工作原理, 然后重点总结了 PSP 以及 TSP 中高分子粘结剂的种类及其对 PSP、TSP 涂层性能的影响, 最后指出了 PSP、TSP 涂层用高分子粘结剂的发展方向。

1 PSP 用高分子粘结剂

PSP 的工作原理是氧猝灭, 即发光分子被光子激发, 跃迁到激发态 (L^*), 当氧气存在时, 氧 (Q) 作为猝灭剂会与处于激发态的发光分子发生碰撞, 激发态的发光分子将能量转移至氧, 导致发光分子激发态失活, 回到基态 (式(1))。



将菲克定律与 Stern-Volmer 动力学^[18-21]结合起来描述氧透过, 可写成式(2)。

$$\frac{I^0}{I} = \frac{\tau^0}{\tau} = 1 + 4\pi\alpha\sigma N_A' \tau^0 (S_{O_2} D_{O_2}) \quad (2)$$

其中 S_{O_2} 为气体在聚合物中的溶解度, D_{O_2} 为气体在聚合物中的扩散系数。气体在 PSP 中的渗透过程是气体分子首先通过高分子粘结剂中的自由体积进入薄膜, 再通过自由体积在薄膜中溶解、扩散, 最后逸出涂层以外^[22] (如图 2)。因此, 高分子粘结剂中氧气透过率与氧气分子在聚合物中的扩散系数和溶解度有直接关系, $S_{O_2} D_{O_2}$ 结果即为高分子粘结剂的氧气透过率 P_{O_2} 。由此公式可以看出, 高分子粘结剂的氧透过率直接影响 PSP 的氧灵敏度。除此之外, 高分子粘结剂的结构对发光分子的分散有直接影响, 从而

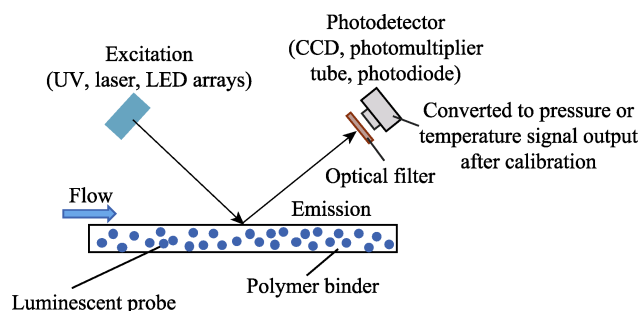


图 1 PSP 与 TSP 工作原理图
Fig.1 Working mechanisms of PSP and TSP

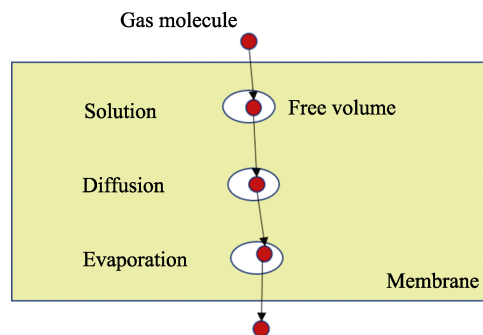


图 2 气体分子在薄膜中的渗透机理
Fig.2 Permeation mechanism of gas molecules in membrane

引起涂层发光性能的变化。为获得高灵敏度的 PSP, 用于 PSP 的高分子粘结剂一般要求氧透过率较高, 目前所报道的 PSP 用高分子粘结剂以含硅聚合物和丙烯酸酯类聚合物为主。

1.1 含硅聚合物

在含硅聚合物中, 线性聚硅氧烷是 PSP 用粘结剂的主要种类。这是由于线性聚硅氧烷结构中 Si—O 主链的柔顺性好, 且链段自由度高, 使其具有高氧气透过率^[23]。聚硅氧烷结构不同, 氧气透过率亦有所不同, 这对 PSP 的性能有直接影响^[24]。於国伟等人^[25]研究了线性聚硅氧烷侧基结构对 PSP 性能的影响, 他们分别以聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、聚甲基苯基硅氧烷 (PMPS)、聚甲基氟丙基硅氧烷 (PFS) 为粘结剂, 以铂-四(五氟苯基)卟啉 (PtTFPP) 为发光分子, 制成 PSP, 并研究了其氧灵敏度的差异。研究表明, 随氧浓度增加, PtTFPP 在 PDMS 中发光强度变化最快, PMPS 中次之, PFS 中变化最小, 说明三种聚硅氧烷材料的氧透过率从高到低顺序为: PDMS>PMPS>PFS。这是因为尽管三种聚合物主链相同, 但 PDMS 中的甲基内旋转自由度很高, 其氧透过率最高; 随着甲基被苯基取代, 苯基内旋转自由度较低, 使得供氧分子透过涂层的自由体积减少, 氧透过率随之降低; PFS 中引入的氟原子电负性强, 使得分子链之间的相互作用变强, 导致硅氧主链柔性下降, 进而自由体积降低, 氧透过率降低。

B. Basu 等人^[26]研究了 PDMS 端基活性交联结构对 PSP 性能的影响。他们分别以 RTV IS 9118、RTV IS 8008 和 DMS S42 三种商业硅橡胶为粘结剂, 以茈的衍生物为发光分子, 制备得到三种 PSP, 并研究了所制备 PSP 氧灵敏度的区别。研究表明: 用 DMS S42 制备出的 PSP 氧灵敏度要高于由 RTV IS 9118、RTV IS 8008 制备出的 PSP。DMS S42 为羟基封端的 PDMS, 由于官能团位于链末端, PDMS 链长且交联度低; RTV IS 9118、RTV IS 8008 具有较多支链, 活性交联官能团位于支链结构中, 交联度高。氧气在三种聚硅氧烷中的溶解度相近, 但由于交联度不同, 导致供氧气扩散的自由体积不同, 即: 交联度高, 自由体积少, 氧透过率低, 由其制备的 PSP 氧灵敏度低。

线性聚硅氧烷中的柔顺 Si—O 主链尽管为氧气透过提供了途径, 但也导致了由其所制备的 PSP 涂层力学性能较差, 在高速冲刷环境中会发生变形, 引起测量误差。为此, Xu W. 等人^[27]将 PDMS 分别与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 以及三乙二醇二丙烯酸酯 (TGDA) 共聚, 制备得到 PDMS-MMA、PDMS-TGDA 共聚物, 以提高线性聚硅氧烷涂层的力学性能。他们进一步以 PDMS、PDMS-MMA、PDMS-TGDA 为粘结剂, 以茈为发光分子, 制备得到 PSP。研究发现: 共聚物的氧灵敏度较 PDMS 明显降低, 这是由于 MMA 与

TGDA 使分子堆砌紧密, 导致自由体积减少, 使得氧分子在聚合物中的扩散变得困难, 氧透过率下降。

为进一步提高用于 PSP 的含硅聚合物力学性能, 研究者还发展了以单双键交替结构为主链的聚三甲基硅-1-丙炔 (PTMSP)^[28]玻璃态聚合物 (图 3)。PTMSP 结构中侧链三甲基硅烷可形成一种较大的球状体, 使分子链间隙大而疏松, 形成大量自由体积, 其氧透过率是 PDMS 的 10 倍。以此高分子材料为粘结剂的 PSP 氧灵敏度较高。但是, PTMSP 在实际应用中还存在一定的问题, 主要表现在: 长期储存情况下, PTMSP 中的不饱和双键易发生氧化交联, 造成自由体积大幅减少, 氧在其中的扩散系数减小, 氧透过率降低, 最终使得由其所制备的 PSP 氧灵敏度下降。

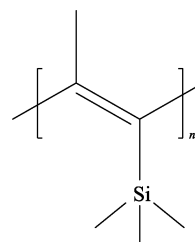


图 3 聚三甲基硅-1-丙炔的结构
Fig.3 Structure of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]

总体而言, 线性聚硅氧烷中 Si—O 主链的高柔顺性为氧分子在其中的扩散提供了大量的自由体积, 氧透过率高, 使其在 PSP 中具有较大的应用优势。但由其所制备的涂层力学性能较低, 不适用于高速冲刷环境。通过与丙烯酸树脂共聚改性, 可以提高力学性能, 但氧透过率减小, 导致 PSP 氧灵敏度下降。单双键交替结构的 PTMSP 有效提升了力学性能, 同时保持较高的氧透过率, 但其在储存过程中性能容易发生变化, 使其应用受限。

1.2 丙烯酸酯类聚合物

由于含硅聚合物在 PSP 中的应用局限性, 研究者尝试发展新型的 PSP 用高分子粘结剂材料。丙烯酸酯类聚合物具有出色的力学性能, 是功能涂层中常用的粘结剂材料。但由于其较高的结晶度及致密性, 氧透过率偏低。为此, 研究者尝试从主链结构、功能侧基等方面对丙烯酸树脂类聚合物粘结剂进行设计, 以满足 PSP 的应用需求。

Jin B. 等人^[29]以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚甲基丙烯酸丁酯 (PBMA)、乙基纤维素 (EC) 或乙烯-醋酸乙烯酯 (EVA) 共聚物为粘结剂, 以铂-四(五氟卟吩) (PtTFPP) 为发光分子, 制备得到 PSP, 并比较了不同高分子粘结剂对 PSP 性能的影响。从图 4 中可以看出, 各 PSP 发光强度随氧浓度变化, 均呈现线性变化趋势^[30-31]。由式(2)可知, Stern-Volmer (S-V) 图像斜率为 $4\pi\alpha\sigma N_A'\tau^0 P_{O_2}$, 即为高分子粘结剂中发光

分子的氧灵敏度。据此, 各高分子粘结剂组成的 PSP 氧灵敏度依次为: PtTFPP/EVA>PtTFPP/EC>PtTFPP/PBMA>PtTFPP/PMMA。这说明四种聚合物的氧透过率大小依次为: EVA>EC>PBMA>PMMA。PBMA 与 PMMA 相比, 侧基上具有更长的碳链, 使聚合物柔性增加, 进而氧透过率增加。乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物由于引入了醋酸乙烯单体, 从而降低了结晶度, 增加了主链柔性, 所以具有更高的氧透过率。纤维素衍生物压力灵敏度虽然高, 但由于此共聚物结晶不完全, 存在较多缺陷, 导致非辐射过程活化能增加, 进而温度灵敏度也相对较高, 这就导致基于纤维素衍生物的 PSP 在实际应用中对于压力测量的结果有偏差。

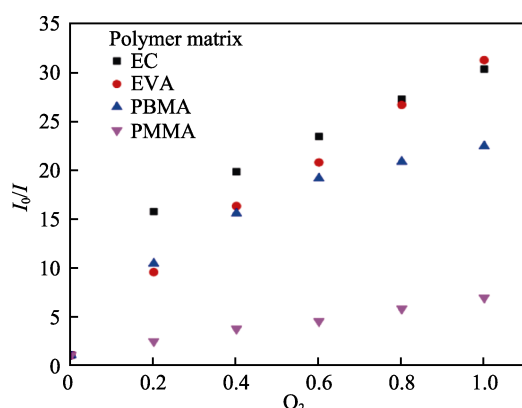


图 4 含有 PtTFPP 的 EC、EVA、PBMA、PMMA 的 S-V 曲线
Fig.4 S-V curves of EC, EVA, PBMA and PMMA containing PtTFPP

在丙烯酸酯聚合物侧基中引入含氟单元也会大幅改善其氧气透过率, 这是由于氟原子的电负性强, 与氧分子具有较强的相互作用, 因而氧溶解度系数较高^[32-36]。E. Puklin 等人^[35]将甲基丙烯酸六氟异丙酯与甲基丙烯酸七氟丁酯共聚合成了 1,1,1-3,3,3 甲基丙烯酸六氟异丙酯共聚物 (FIB, 图 5), 并制备了以铂-八乙基卟啉 (PtOEP) 为发光分子 of PSP。该 PSP 中发光分子的氧猝灭符合 S-V 曲线, 其氧灵敏度要优于甲基丙烯酸酯聚合物, 如 PMMA、PBMA 等。更为重要的是, 不同温度下, PtOEP 在 FIB 中的发光强度

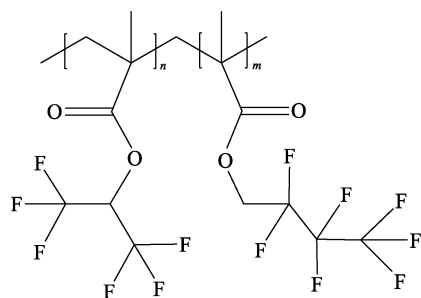


图 5 1,1,1-3,3,3 甲基丙烯酸六氟异丙酯共聚物
Fig.5 Poly(hexafluoroisopropyl methacrylate-co-heptafluoro-n-butyl methacrylate)

变化较小, 即温度灵敏度较低, 这是由于 FIB 中氧扩散系数活化能较低, 因此 PSP 的温度依赖性较低。由于其较高的氧透过率及较低的温度敏感性, FIB 已成为目前 PSP 中最为常用的高分子粘结剂材料。

基于含氟丙烯酸酯聚合物对氧分子的高溶解度, 为了使发光分子在聚合物粘结剂中分散得更加均匀, M. Obata 等人^[36]将发光分子接枝在丙烯酸单体上, 合成出 5-[4-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基羰基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉-铂(II) (图 6)。这种可聚合的发光丙烯酸单体使得高分子粘结剂本体具备了荧光特征, 从而从根本上解决了荧光探针分散的问题。在此基础上, S. Jiayan 等人^[37]将上述单体与甲基丙烯酸三氟乙酯 (TFEM) 以及甲基丙烯酸异丁酯 (IBMA) 通过原子转移自由基聚合^[38-40](ATRP), 制备了具有多臂结构的新型氧敏感聚合物 (图 7)。通过改变 TFEM 与 IBMA 的比例, 制备出 5 种共聚物, 并将其通过静电纺丝技术涂覆至薄层色谱法处理过的多孔板上, 研究了不同结构的多臂共聚物对 PSP 发光性能以及氧灵敏度的影响。实验结果表明, 随着 TEFM 含量的增加, PSP 的氧灵敏度升高。这与引入的氟原子电负性有关, 氟原子电负性大, 与氧原子相互作用力强, 增加了氧原子的溶解度, 进而使得共聚物中发光单体与氧碰撞几率增加, 所以氧灵敏度提高。A. Muhammad 等人^[41]将甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、苯乙烯 (S)、甲基丙烯酸八氟苯酯 (OCFPM)、丙烯酸五氟苯酯 (PFPA) 以不同组合与可聚合发光丙烯酸单体共聚, 制备出 4 种可发光的多臂共聚物。研究发现, 与 MMA、S、OCFPM 以及 PFPA 共聚的多臂共聚物氧灵敏度最高, 这也归因于 PFPA、OCFPM 中氟原子与氧分子之间的强相互作用。

多臂共聚物为 PSP 用高分子粘结剂提供了一种新的思路。与线性丙烯酸聚合物相比, 多臂共聚物具有以下优点: 1) 多臂共聚物链不易缠结; 2) 溶液黏度低于相应的线型丙烯酸聚合物的溶液黏度, 易加工成形; 3) 多臂共聚物的末端可以进一步官能化^[42-43]。

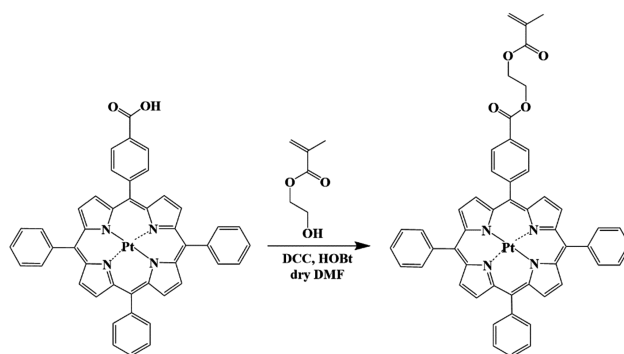


图 6 5-[4-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基羰基)苯]-10,15,20-三苯基卟啉-铂(II)

Fig.6 5-[4-(2-Methylacryloyloxyethoxycarbonyl)benzene]-10,15,20-triphenylporphyrin-platinum(II)

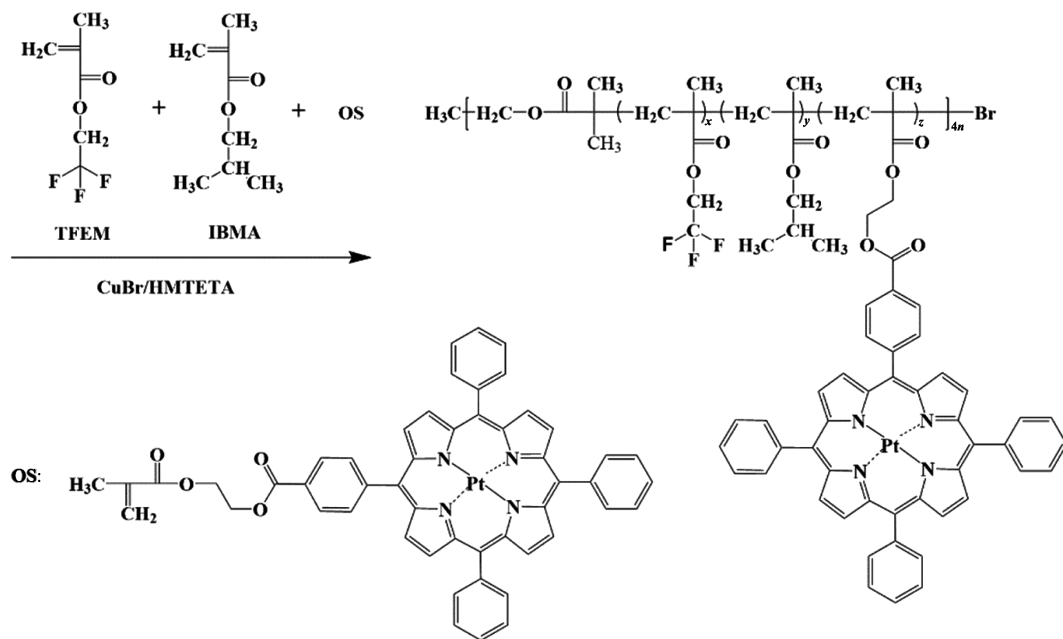


图7 多臂结构的新型氧压敏聚合物

Fig.7 Novel oxygen pressure sensitive polymer with multi-arm structure

2 TSP 中的高分子粘结剂

温度敏感涂料 (TSP) 的工作原理是热猝灭: 温度升高, 发光分子之间碰撞频率增加, 非辐射过程中的内转换失活增强, 即发光分子的量子产率随着温度的升高而降低。光强和温度之间的关系可以用 Arrhenius 形式表示为式(3)^[44-46]。

$$\ln \frac{I(T)}{I(T_{\text{ref}})} = \frac{E_{\text{nr}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \quad (3)$$

E_{nr} 是非辐射过程的活化能, R 是普适气体常数, T 为热力学温度 (K)。作为 TSP 中的高分子粘结剂, 首先要求其对发光分子无猝灭效应, 与发光分子的相容性好。一般的发光分子对氧和温度均有一定的灵敏度, 所以为了排除氧猝灭效应带来的影响, 高分子粘结剂的氧透过率要尽可能低。在空气动力试验中, 为了满足不同的应用工况要求, TSP 中高分子粘结剂性能的要求也有所不同。根据应用条件的不同, TSP 中的高分子粘结剂可以分为常温 TSP 用高分子粘结剂和低温 TSP 用高分子粘结剂。

2.1 常温 TSP 用高分子粘结剂

常温 TSP 是指在 280~375 K 温度范围内使用的温度敏感涂料种类, 在此温度范围内可以采用的高分子粘结剂较多, 如聚丙烯腈 (PAN)、聚乙烯基甲基酮 (PVMK)、聚苯乙烯 (PS) 等。其中, PAN 中氰基电负性高, 分子链之间的相互作用强, 分子中供气体透过的自由体积少, 所以气体透过率低, 适合作为 TSP 中的高分子粘结剂。S. M. Borisov 等人^[47]以 PAN 以及聚乙烯基甲基酮 (PVMK) 为高分子粘结剂, 铕配合物为发光分子, 制备出两种不同的 TSP。实验结

果表明, PVMK 制成的 TSP 温度灵敏度较高。这是由于 PAN 在极性溶剂中溶解度高, 但极性溶剂容易使部分铕配合物的配体解离。PVMK 在非极性溶剂 (如甲苯) 中溶解较好, 避免了铕配合物配体解离的问题。但乙烯基甲基酮单体毒性较大, 对人体及环境危害较大, 不适合大量使用。Z. D. Wang 等人^[48]分别研究了由 PS、PMMA 和环氧树脂 (EP) 三种高分子粘结剂与 EuTTA 和 Eu-2 两种发光分子组成的 TSP 中高分子粘结剂对光物理行为、温度灵敏度和发光强度的影响。研究结果表明, 高分子粘结剂为 PS 的 TSP 温度灵敏度高于 PMMA 和 EP 的温度灵敏度。这可归结为发光分子和高分子粘结剂之间的相互作用导致热猝灭中非辐射过程 (表征为 E_{nr}) 活化能的差异, 即 PS 中 EuTTA 和 Eu-2 的 E_{nr}/R 大于 PMMA 和 EP 中的 E_{nr}/R 。根据式(3)可以得出, 由 PS 制成的 TSP 温度灵敏度要高于 PMMA 和 EP。TSP 的温度灵敏度与发光分子从激发态失活到基态中的非辐射过程有关, 发光分子与高分子粘结剂之间的相互作用导致非辐射活化能之间存在差异。目前对发光分子与高分子粘结剂之间的相互作用研究较少, 但两者之间的相互作用又会影响 TSP 的温度灵敏度, 所以在此方面要做更加深入的研究。

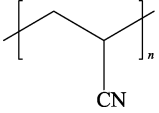
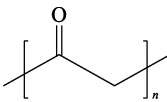
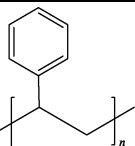
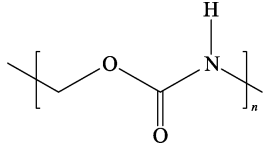
2.2 低温 TSP 用高分子粘结剂

为了模拟超高声速中的高雷诺数, 空气动力试验需在低温 (100~300 K) 条件下进行, PS、PMMA 等高分子材料的玻璃化转变温度较高, 在低温条件下与基材的结合力差, 易开裂, 无法满足使用要求。低温风洞测试中, 氧含量极低, 因此尽管线性聚硅氧烷透氧率高, 但其出色的耐低温性能使其具备了应用可

能。Y. Iijima 等人^[49]以二(2,2':6',2''-三联吡啶)钌 ($\text{Ru}(\text{trpy})_2$) 为发光分子, 以一种商业硅橡胶 (GP-197) 为粘结剂, 制成厚度约为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的 TSP, 发现该涂层在低温下出现微裂纹。这与硅橡胶交联度低、本征力学性能差有关。为此, 他们合成出一种力学性能优异的聚氨酯来代替 GP-197, 所制备的涂层在 $100\sim 220\text{ K}$ 范围内均无开裂。U. Fey 等人^[50]以二(2,2'-联吡啶)(2,2':6',2''-三联吡啶)六氟磷酸钌 ($\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{trpy})$) 为发光探针, 聚氨酯为粘结剂, 制备了 TSP, 较为成功地测量了转换线, 并应用于欧洲跨声速风洞 (ETW) 中^[51-52]。

TSP 中高分子粘结剂的结构对于涂层的光物理性能、力学性能等方面均有影响 (表 1)。常温 TSP 中高分子粘结剂的力学性能较差, 低温 TSP 中高分子粘结剂的种类较少, 研究还不深入, 这使得 TSP 在实际应用中存在局限性。

表 1 在 TSP 中各种高分子粘结剂的特点
Tab.1 Characteristics of various polymer binders in TSP

Polymer binders	Structure	Characteristic
PAN		Low oxygen permeability, poor compatibility with luminous probe
PVMK		Good compatibility with luminous probe, toxic, poor mechanical properties
PS		High temperature sensitive, poor mechanical properties
PU		Excellent resistance to high and low temperature

3 结语

经过多年发展, 研究者已提出多种 PSP 及 TSP 用高分子粘结剂体系。其中, 含硅聚合物、含氟丙烯酸树脂因其较高的氧透过率、与探针相容性良好等优点, 成为 PSP 用高分子粘结剂的典型代表。常温 TSP 用高分子粘结剂种类较多, 以氧透过率较低的热塑性聚合物为主。低温 TSP 高分子材料尚不成熟, 以有机硅聚合物和聚氨酯为主。随着科学技术的发展, 空气动力学研究中对压力、温度等测试精度随之提高, 且测试环境也更加恶劣, 这些均对高分子粘结剂提出更高的要求。PSP 及 TSP 用高分子粘结剂未来发展方向包括:

- 1) 高分子粘结剂与探针相互作用机理研究。目前已发展了多种 PSP 及 TSP 材料, 但 PSP、TSP 并不是高分子粘结材料与探针分子的简单物理共混, 高分子与探针之间的相互作用对涂层光物理性能有直接影响, 但这方面还缺乏深入研究, 制约了 PSP、TSP 在实际应用过程中的性能发挥和数据的高精度处理。
- 2) 宽温域 TSP 用高分子粘结材料的研制。在目前的 TSP 体系中, 不同应用温度范围内需选用不同的聚合物体系, 无法满足温度跨度较大的测量需求。因此, 发展可适用于具有更宽温度区间的高分子粘结剂具有重要意义。
- 3) 高性能高分子粘结剂的研究。随着测试条件越来越苛刻, 高分子粘结剂需要提供更高的涂层附着力和耐磨性以承受高速冲刷、更低的表面粗糙度以减小对表面流体行为的影响、更方便的施工工艺以实现高效的测量与应用, 这些都对高分子粘结剂的发展指出了明确方向。

参考文献:

[1] BOYLE M T. Low-speed wind tunnel testing[C]//Semiconductor thermal and temperature measurement symposium. New York: Institute of Electrical and Electronic Engineers, 1988: 31-39.

[2] MOFFAT R. Some experimental methods for heat transfer studies[J]. Experimental thermal & fluid science, 1990, 3(1): 14-32.

[3] PETERSON J I, FITZGERALD R V. New technique of surface flow visualization based on oxygen quenching of fluorescence[J]. Rev sci instrument, 1980, 51(5): 670-671.

[4] PERVUSHIN G E, NEVSKY L B. Composition for indicating coating: Russian, USSR-SU 1065452[P]. 1981-07-05.

[5] TROYANOVSKY I, SADOVSKII N, KUZMIN M, et al. Set of luminescence pressure sensors for aerospace research[J]. Sensors and actuators, 1993, 11: 201-206.

[6] VOLAN A, ALATI L. A new optical pressure measurement system[C]//Instrumentation in aerospace simulation facilities. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1991: 10-16.

[7] GOUTERMAN M. Oxygen quenching of luminescence of pressure-sensitive paint for wind tunnel research[J]. Journal of chemical education, 1997, 74(6): 1-7.

[8] PENG D, LIU Y Z. Fast pressure-sensitive paint for understanding complex flows: from regular to harsh environments[J]. Experiments in fluids, 2019, 61(1): 2-22.

[9] KOLODNER P, TYSON A. Remote thermal imaging with 0.7 micron spatial resolution using temperature dependent fluorescent thin films[J]. Applied physics letters,

- 1983, 42(1): 117-119.
- [10] CAMPBELL B, LIU T, SULLIVAN J P. Temperature sensitive fluorescent paint system[C]//18th AIAA Aerospace ground testing conference. Washington: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1994.
- [11] ASAI K, KANDA H, KUNIMASU T, et al. Boundary-layer transition detection in a cryogenic wind tunnel using fluorescent paint[J]. *Aircraft*, 1997, 34(1): 34-42.
- [12] MCLACHLAN B G, BELL J H, GALLERY J, et al. Boundary layer transition detection by luminescent imaging[C]//17th AIAA Aerospace ground testing conference. Washington: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1993.
- [13] LIU T S, RISIUS S. In-situ calibration for temperature-sensitive-paint heat-flux measurement on a finite base[J]. *International journal of heat and mass transfer*, 2019, 140: 420-425.
- [14] 郑立新, 郝重阳, 刘波, 等. 压力敏感涂料内流场测量系统及涂料校准[J]. *实验流体力学*, 2008(3): 86-88.
ZHENG Li-xin, HAO Chong-yang, LIU Bo, et al. Construction of pressure-sensitive paint measurement system and calibration for homemade paint[J]. *Journal of experiments in fluid mechanics*, 2008(3): 86-88.
- [15] 刘波, 周强, 郑立新, 等. 压力敏感涂料测量系统及涂料校准实验[J]. *空军工程大学学报(自然科学版)*, 2007(6): 72-75.
LIU Bo, ZHOU Qiang, ZHENG Li-xin, et al. Construction of pressure-sensitive paint measurement system and calibration for homemade fluorescent pressure-sensitive paint[J]. *Journal of Air Force Engineering University (Natural science edition)*, 2007(6): 72-75.
- [16] 刘波, 周强, 靳军, 等. 压力敏感涂料技术及其应用[J]. *航空动力学报*, 2006(2): 225-233.
LIU Bo, ZHOU Qiang, JIN Jun, et al. Applications of pressure-sensitive paint technique[J]. *Journal of aerospace power*, 2006(2): 225-233.
- [17] LIU T, SULLIVAN J P. Pressure and temperature sensitive paints[M]. Berlin: Springer, 2005.
- [18] GUILLET J E. Mass diffusion in solid polymers[M]. Dordrecht: Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science, 1986(182): 467-494.
- [19] WANG B, PETER R. Activation barriers for oxygen diffusion in polystyrene and polycarbonate glasses: effects of codissolved argon, helium, and nitrogen[J]. *Canadian journal of chemistry*, 1995, 73(73): 1831-1840.
- [20] COX M E, DUNN B. Oxygen diffusion in poly(dimethyl siloxane) using fluorescence quenching. II. filled samples[J]. *Journal of polymer science part A: polymer chemistry*, 1986, 24(10): 2395-2400.
- [21] YEKTA A, MASOUMI Z, WINNIK M A. Luminescence measurements of oxygen permeation and oxygen diffusion in thin polymer films[J]. *Canadian journal of chemistry*, 1995, 73(11): 2021-2029.
- [22] CARPENTER A S, TWISS D F. Measuring the permeability of rubber to various gases[J]. *Rubber chemistry and technology*, 1940, 13(2): 326-347.
- [23] ZHANG H B. The permeability characteristics of silicone rubber[C]//Global advances in materials and process engineering. Dallas: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 2006.
- [24] ROBB W L. Thin silicone membranes-their properties and some applications[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1968, 146(1): 119-137.
- [25] 於国伟, 王志栋, 屈小中, 等. 高分子基质对光学-氧压敏感涂料压力灵敏度的影响[J]. *高分子学报*, 2014(3): 350-355.
YU Guo-wei, WANG Zhi-dong, QU Xiao-zhong, et al. Effect of polymer matrix on the oxygen pressure sensitivity of pressure sensitive paints[J]. *ACTA polymerica sinica*, 2014(3): 350-355.
- [26] BASU B J, RAJAM K S. Comparison of the oxygen sensor performance of some pyrene derivatives in silicone polymer matrix[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2004, 99(2-3): 459-467.
- [27] XU W, SCHMIDT R, WHALEY M, et al. Oxygen sensors based on luminescence quenching: interactions of pyrene with the polymer supports[J]. *Analytical chemistry*, 1995, 67(18): 3172-3180.
- [28] 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.
CHEN Liu-sheng, ZHOU Qiang, JIN Xi-gao, et al. Pressure-sensitive paint and its measuring technique[J]. *ACTA aeronautica et astronautica sinica*, 2009, 30(12): 2435-2448.
- [29] JIN B, LI Y, SHI Y, et al. Effect of polymer matrix on the photophysical behaviors of pressure sensitive films[J]. *Polymer*, 2017, 116: 466-471.
- [30] DEMAS J. Excited state lifetime measurements[M]. New York: Academic Press, 2012.
- [31] BUKOWSKI R M, CIRIMINNA R, PAGLIARO M, et al. High-performance quenchometric oxygen sensors based on fluorinated xerogels doped with $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ [J]. *Analytical chemistry*, 2005, 77(8): 2670-2672.
- [32] AMAO Y, ASAI K, MIYASHITA T, et al. Photophysical and photochemical properties of optical oxygen pressure sensor of platinum porphyrin-isobutylmethacrylate-trifluoroethylmethacrylate copolymer film[J]. *Polymer journal*,

- 1999, 31(12): 1267-1269.
- [33] AMAO Y, MIYASHITA T, OKURA I. Optical oxygen detection based on luminescence change of metalloporphyrin immobilized in poly(isobutylmethacrylate-co-trifluoroethyl-methacrylate) film[J]. *Analytica chimica acta*, 2000, 421(2): 167-174.
- [34] AMAO Y, ASAI K, MIYASHITA T, et al. Novel optical oxygen pressure sensing materials: platinum porphyrin-styrene-trifluoroethylmethacrylate copolymer film[J]. *Chemistry letters*, 1999, 28(10): 1031-1032.
- [35] PUKLIN E, CARLSON B, GOUIN S, et al. Ideality of pressure-sensitive paint. I. platinum tetra (pentafluorophenyl) porphine in fluoroacrylic polymer[J]. *Journal of applied polymer science*, 2000, 77(13): 2795-2804.
- [36] OBATA M, TANAKA Y. Synthesis of poly (isobutyl-co-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) with 5,10,15,20-tetraphenylporphinato platinum(II) moiety as an oxygen-sensing dye for pressure-sensitive paint[J]. *Polymer science part A: Polymer chemistry*, 2005, 43(14): 2997-3006.
- [37] SHI J Y, ZHOU Y F. Multi-arm polymers prepared by atom transfer radical polymerization(ATRP) and their electrospun films as oxygen sensors and pressure sensitive paints[J]. *European polymer*, 2019, 112: 214-221.
- [38] OH M C, SEO J K, KIM K J, et al. Optical current sensors consisting of polymeric waveguide components[J]. *Journal of lightwave technology*, 2010, 28(12): 1851-1857.
- [39] MUHAMMAD A, ZHI P M, JIAYAN S, et al. Electrospun nanofibers and spin coated films prepared from side-chain copolymers with chemically bounded platinum (II) porphyrin moieties for oxygen sensing and pressure sensitive paints[J]. *Talanta*, 2018, 188: 124-134.
- [40] OBATA M, MATSUURA N, MITSUO K, et al. Oxygen-sensing properties of 5,10,15,20-tetraphenylporphinato platinum(II) and palladium(II) covalently bound on poly (isobutyl-co-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate)[J]. *Journal of polymer science part A: Polymer chemistry*, 2010, 48(3): 663-670.
- [41] MUHAMMAD A, ZHI P M, JIAYAN S, et al. Electrospun nanofibers and spin coated films prepared from side-chain copolymers with chemically bounded platinum (II) porphyrin moieties for oxygen sensing and pressure sensitive paints[J]. *Talanta*, 2018, 188: 124-134.
- [42] MARTA M S, ANTONIO L. Atom-transfer radical polymerisation (ATRP) as a tool for the development of optical sensing phases[J]. *Israel journal of chemistry*, 2012, 52(3-4): 264-275.
- [43] MATYJASZEWSKI K, TSAREVSKY N V. Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization[J]. *Cheminform*, 2014, 45(30): 6513-6533.
- [44] SCHERZER T, LANGGUTH H. Temperature dependence of the oxygen solubility in acrylates and its effect on the induction period in UV photopolymerization[J]. *Macromolecular chemistry & physics*, 2005, 206(2): 240-245.
- [45] SONG L, FAYER M D. Temperature dependent intersystem crossing and triplet-triplet absorption of rubrene in solid solution[J]. *Luminescence*, 1991, 50: 75-81.
- [46] SCHANZE K S, CARROLL B F. Temperature dependence of pressure sensitive paints[J]. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 1997, 35(2): 306-310.
- [47] BORISOV S M, WOLFBEIS O S. Temperature-sensitive europium(III) probes and their use for simultaneous luminescent sensing of temperature and oxygen[J]. *Analytical chemistry*, 2006, 78(14): 5094-5101.
- [48] WANG Z D, QU X Z, JIN B Q, et al. Effect of polymer matrix on temperature sensitivity of temperature sensitive paints[J]. *Chinese journal of polymer science*, 2015, 33(10): 1351-1358.
- [49] IJIMA Y, EGAMI Y, NISHIZAWA A, et al. Optimization of temperature-sensitive paint formulation for large-scale cryogenic wind tunnels[C]//*Instrumentation in aerospace simulation facilities*. Germany: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2003.
- [50] FEY U, EGAMI Y. High Reynolds number transition detection by means of temperature sensitive paint[C]//*Seminar China Aerodynamics Research & Development Center*. Reno: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006.
- [51] FEY U, KONRATH R, KIRMSE T, et al. Advanced measurement techniques for high reynolds number testing in cryogenic wind tunnels[C]//*48th aiaa aerospace sciences meeting including the new horizons forum and aerospace exposition*. Orlando: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010.
- [52] ASAI K, KANDA H, KUNIMASU T, et al. Boundary-layer transition detection in a cryogenic wind tunnel using luminescent paint[J]. *Journal of aircraft*, 1997, 34(1): 34-42.