

表面功能化

耐用铝基超疏水涂层的机械稳定性及抗结冰性能

李天然¹, 卢晨光¹, 原子超¹, 刘聪¹, 李云单², 刘亚华^{1,3}

(1.大连理工大学, 辽宁 大连 116024; 2.中国航发沈阳发动机研究所, 沈阳 110065;
3.工程仿生教育部重点实验室, 长春 130022)

摘要: **目的** 通过简单的一步喷涂法, 以成膜树脂和疏水纳米粒子为材料, 构建具有优异机械稳定性和抗结冰性的无氟耐用超疏水涂层 (RSHC)。**方法** 以有机硅树脂 (SI) 和环氧树脂 (EP) 为成膜物质, 掺入具有疏水性的 SiO_2 复合尺度纳米粒子, 采用一步喷涂法制备涂层。采用接触角测量仪等测量涂层的表面浸润性, 通过线性摩擦实验、胶带剥离实验、射流冲击实验等测定涂层的机械稳定性, 通过静态结冰实验、低温弹跳和冻雨实验等测定涂层的抗结冰性能。**结果** 制备的涂层表现出优异的超疏水性, 其接触角为 $158^\circ \pm 4^\circ$, 滚动角为 $8^\circ \pm 0.6^\circ$ 。当有机硅树脂、环氧树脂和 SiO_2 纳米粒子的质量比为 2.8 : 1.2 : 1 时, 涂层表面在具有良好疏水性的同时仍具有极佳的力学性能。线性摩擦实验结果表明, 涂层具有良好的耐磨损性能, 经过 100 次摩擦循环后, 其表面水滴接触角仍可达到 157° ; 胶带剥离实验结果表明, 涂层与基底间具有坚实的附着力, 在测试 20 次后其表面的水滴接触角仍保持大于 150° ; 射流冲击实验结果表明, 涂层具有一定的抗冲击性, 在射流冲击 30 min 后涂层的表面接触角未明显减小。此外, 覆盖涂层的基底具有优异的静态结冰延迟性能和动态防覆冰性能。在静态结冰实验中, 涂层表面液滴的结冰时间延迟了约 7 倍; 在低温弹跳和冻雨实验中, 滴落的水滴能从表面完全弹起滚落, 并且在低温冻雨环境中其表面可以保持无覆冰。**结论** 制备的耐用超疏水涂层具有良好的疏水性、机械稳定性和抗结冰性能, 对耐用超疏水涂层的研究及实际应用具有一定的参考价值。

关键词: 超疏水涂层; 喷涂; 机械稳定性; 抗结冰

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)11-0385-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.11.036

Mechanical Stability and Anti-icing Performance of Robust Aluminum-based Superhydrophobic Coating

LI Tian-ran¹, LU Chen-guang¹, YUAN Zi-chao¹, LIU Cong¹, LI Yun-dan², LIU Ya-hua^{1,3}

(1. Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China; 2. AVIC Shenyang Engine Design and Research Institute, Shenyang 110065, China; 3. Key Laboratory of Bionic Engineering (Ministry of Education), Changchun 130022, China)

收稿日期: 2021-11-23; 修订日期: 2022-03-29

Received: 2021-11-23; Revised: 2022-03-29

基金项目: 国家自然科学基金 (52075071); 工程仿生教育部重点实验室开放基金 (KF20200002); 中国空气动力研究与发展中心结冰与防除冰重点实验室开放课题资助项目 (IADL 20210405)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52075071); Opening Project of the Key Laboratory of Bionic Engineering (Ministry of Education) (KF20200002); Key Laboratory of Icing and Anti/De-icing of CARDC (IADL 20210405)

作者简介: 李天然 (1998—), 男, 硕士, 主要研究方向为超疏水表面制造技术。

Biography: LI Tian-ran (1998-), Male, Master, Research focus: manufacturing of superhydrophobic surfaces.

通讯作者: 刘亚华 (1987—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为仿生功能表面制造技术。

Corresponding author: LIU Ya-hua (1987-), Male, Doctor, Professor, Research focus: nature-inspired functional surfaces.

引文格式: 李天然, 卢晨光, 原子超, 等. 耐用铝基超疏水涂层的机械稳定性及抗结冰性能[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 385-394.

LI Tian-ran, LU Chen-guang, YUAN Zi-chao, et al. Mechanical Stability and Anti-icing Performance of Robust Aluminum-based Superhydrophobic Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 385-394.

ABSTRACT: Superhydrophobic surfaces hold great application prospects in the fields of self-cleaning, drag reduction, condensing heat transfer and anti-icing. However, conventional superhydrophobic surfaces have some disadvantages such as complex preparation process and poor durability. The work aims to construct a fluorine-free robust superhydrophobic coating (RSHC) with excellent mechanical stability and anti-icing performance by simple one-step spraying process with film forming resin and hydrophobic nanoparticles. Silicone resin (SI) and epoxy resin (EP) were used as film forming materials, and hydrophobic SiO_2 composite nanoparticles were added to prepare superhydrophobic coatings by one-step spraying. The surface wettability was characterized by contact angle measuring instrument. The surface morphology and elemental composition were characterized by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). By adjusting the ratio of SI, EP and SiO_2 nanoparticles, the effects of different ratio of material composition on the coating properties were explored. The mechanical stability was assessed by linear friction test, tape stripping test and jet impact test. The coating was placed on sandpaper (grit no. 1000) and reciprocally pushed for 10 cm under a weight of 100 g to complete the linear friction test. The process of tape stripping test was to peel off from one end to the other at a uniform speed with tape after the coating surface was cross scratched. In the jet impact test, a high pressure water jet (42 kPa) was used to impact the superhydrophobic coating surface vertically. Moreover, the icing resistance of the surface was verified by tests including static drop freezing, drop bouncing at a low temperature and freezing rain impact. The static freezing experiment was performed by comparing the freezing time of static droplets on surfaces with or without coatings. The dynamic freezing test included drop bounce at a low temperature and freezing rain impact. The drop freezing time and drop impact dynamics were visualized and compared on different surfaces. It was shown that the coated surface possessed the best hydrophobicity and mechanical stability when the mass ratio of SI, EP and SiO_2 nanoparticles was 2.8 : 1.2 : 1. The coating exhibited an excellent superhydrophobicity with a contact angle of $158^\circ \pm 4^\circ$ and a sliding angle of $8^\circ \pm 0.6^\circ$. The enhanced wear resistance of durable superhydrophobic coating made the water contact angle larger than 157° after 100 friction cycles; the adhesive tape stripping experiment verified that the coating held a solid adhesion between the substrate and the coating, and the surface still maintained a contact angle greater than 150° after 20 stripping cycles. When water jet impinged on the coated surfaces for 30 min, the surface contact angle kept almost constant, indicating that the coating possessed a high impact resistance. In addition, the coated substrate had excellent static and dynamic anti-icing performance. In the static drop freezing experiment, the time delay on the coated surface was about 7 times than that on the uncoated ones. In the dynamic freezing experiment, the water flow could bounce and roll off the surface to keep the surface ice-free at a low temperature. Similar phenomenon was observed in the freezing rain drop impact. The superhydrophobic coating fabricated with silicone resin and epoxy resin possesses good hydrophobicity, mechanical stability and anti-icing performance, which shows positive impact on the research and application of robust superhydrophobic coating.

KEY WORDS: superhydrophobic coating; spraying; mechanical stability; anti-icing

受到荷叶等自然界生物的启发,研究具有润湿性的超疏水表面引起了学者们的广泛兴趣^[1-6]。这种润湿行为受表面多尺度分级粗糙结构和低表面能物质的调控,表现为水滴与表面之间的高接触角($>150^\circ$)和低滚动角($<10^\circ$)^[7-9]。在过去的几十年中,人们通过多种技术获得了具有不同功能的超疏水表面,包括静电纺丝^[10]、激光加工^[11]、自组装^[12]、模板法^[13]和溶胶-凝胶工艺^[14]等技术。人造超疏水表面在自清洁^[15]、集水^[16]、减阻^[17-18]、油水分离^[19]和防覆冰等^[20-22]诸多领域具有广泛的应用前景。由于表面微纳结构的力学性能较差,超疏水表面很容易被破坏而失去超疏水特性^[23],因此制备具有良好机械稳定性的超疏水表面已成为该领域亟待解决的问题之一。

最近,研究者们通过各种方法对耐用的超疏水表面进行了研究^[24-30]。其中,Wang等^[31]提出了将表面的疏水性能与力学性能解耦的策略,他们将超疏水性

和机械稳定性拆分为2种不同的结构尺度,纳米结构提供疏水性,微米结构提供耐用性。其中,微米结构是一个相互连接的表面框架,可以保护超疏水纳米材料免遭摩擦磨损。表面自愈是另一种保持超疏水表面耐用性的手段^[32-35]。Wang等^[36]采用压缩成型、模板法与高温处理相结合的工艺,在硅橡胶表面构建了一层具有超疏水特性的微结构,该表面具有一定的高温自愈能力和优良的耐老化性能。最常用的制备耐用超疏水表面的方法是构建牺牲层^[37-39]。Zhang等^[40]提出了“连续粗糙度+高附着力涂层”的解决方案,在玻璃板上制备了超疏水聚氨酯/ TiO_2 涂层,该涂层具有优异的耐磨性和持久的超疏水性。Kim等^[41]将改性硅氧烷树脂和 SiO_2 纳米颗粒喷涂到基材上,通过碱催化水解缩合法制备了一种在多种恶劣条件下具有足够强度和耐久性的超疏水涂层。尽管在该领域研究者们取得了诸多成果,但目前大部分超疏水表面的制备

过程仍存在工艺复杂、用于表面改性的物质对环境污染较大等问题。

铝合金因其具有优良的物理特性,如密度低、导电导热性好、塑性好、易加工成型和强度较高等,被广泛应用于工业领域。然而,铝合金也存在不可忽视的缺点,如耐磨性和抗结冰能力较差等。尤其是在航空环境中服役的铝基工业设备和户外基础设施的结冰问题相当严重,已成为影响工业生产,以及设施服役安全、寿命、可靠性的重要因素^[42]。文中使用分散在溶液中的环氧树脂、有机硅树脂和疏水 SiO_2 复合尺度纳米粒子,通过简单的一步喷涂法在铝合金基底上制备一种具有优异机械稳定性和抗结冰性的无氟耐用超疏水涂层,随后通过线性摩擦实验测定其耐磨损性能,通过胶带剥离实验测定其与基底间的附着性能,通过射流冲击实验测定其抗冲击性能,通过延迟结冰实验、低温液滴弹跳和冻雨实验测定其静态结冰延迟性能和动态防覆冰性能等。

1 实验

1.1 涂层制备

实验所用基底材料为 6061 铝合金板材,购自深圳圣吉利有限公司。用于涂层成膜物质的环氧树脂和有机硅树脂分别为奥斯邦 150 型和 192 型树脂涂料及配套固化剂,由奥斯邦(中国)有限公司提供。用于制备超疏水涂层的 SiO_2 粒子(直径分别为 7~40 nm 和 200 nm,疏水)由阿拉丁公司提供。无水乙醇、丙酮、乙酸丁酯购于天津大茂化学试剂有限公司。氨水购于天津科米欧化学试剂有限公司。上述化学品均未经任何处理。

选用 40 mm×40 mm×1 mm 的 6061 铝合金板材作为基底材料,采用去离子水、丙酮和无水乙醇清洗后,用氮气气流吹干。将 3 g 环氧树脂与 7 g 有机硅树脂混合,采用 15 mL 的乙酸丁酯作为溶剂,将混合后的树脂分散均匀。将 2.5 g 纳米 SiO_2 颗粒以 25 mL 的乙醇溶液为溶剂均匀分散,采用粒径为 7~40 nm 和 200 nm 的 SiO_2 颗粒按质量比 7:3 混合,以增加粒径丰富度。由于 SiO_2 颗粒在碱性环境中不易团聚,故在分散体系中加入 1 mL 氨水。将上述溶液混合在一起,在温度 90 °C 下边加热边搅拌 1 h。待混合涂料自然冷却至室温后,于喷涂前 30 min 加入 1.5 g 环

树脂固化剂和 0.7 g 有机硅树脂固化剂,分散后形成无氟超疏水涂料。

采用 LPH-80 型上壶式喷枪进行喷涂作业,喷枪压力为 0.4 MPa,流量为 80 mL/min。喷口与基底的距离约为 15 cm,喷涂时垂直放置。在喷涂过程中,喷枪以恒定速度从左至右、从上至下移动,控制喷涂时间,以控制涂层的厚度。将得到的超疏水涂层置于 80 °C 真空干燥箱中固化 2 h,或在室温下自然固化 24 h。涂层的制备过程如图 1 所示。

1.2 表面表征

采用接触角测量仪(OCA25, Dataphysics GmbH, Germany)测试涂层的表面浸润性,采用体积为 5 μL 的去离子水液滴来表征接触角(CA)和滚动角(SA),在表面选取 5 个不同位置进行测量,并取其平均值。采用扫描电子显微镜(SEM, SUPRA 55 SAPHIRE, Germany)及其配备的能谱仪(EDS)表征涂层的表面微观形貌和元素组成,在观测前需对样品进行喷金处理。采用 Nicolet iS50 红外光谱仪对涂层表面的化学键进行分析。

1.3 材料组分配比

喷涂组分包括环氧树脂、有机硅树脂和 SiO_2 纳米粒子,这里研究了组分间的不同配比对涂层表面浸润性、硬度、附着力(文中均指与基底的附着力)的影响。针对 2 种树脂的混合比例,在保持混合树脂的总质量为 5 g 不变的情况下,环氧树脂的质量分数分别为 0、20%、40%、60%、80%和 100%。针对混合树脂与疏水性 SiO_2 纳米粒子的比例,在保持混合树脂质量为 5 g 不变(有机硅树脂的质量为 3.5 g,环氧树脂的质量为 1.5 g)的情况下,加入 0~2 g SiO_2 纳米颗粒,设置质量梯度为 0.25 g。观测所制备表面的接触角和滚动角,并根据 GB 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》和 GB 1720—1979《漆膜附着力测试法》,分别通过手摇式铅笔硬度计和 QFZ 漆膜附着力实验仪对涂层硬度、附着力进行测定。

1.4 机械稳定性测试

机械稳定性测试包括线性摩擦实验、胶带剥离实验和射流冲击实验等。在线性摩擦实验中,将 100 g 砝码置于样品上,使涂层与 800 目砂纸接触,沿尺子

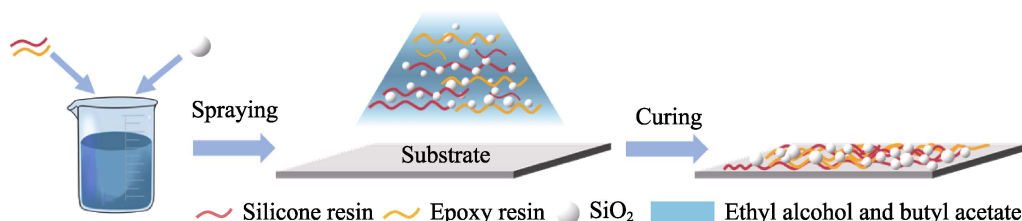


图 1 耐用超疏水涂层的制备过程

Fig.1 Fabrication process of durable superhydrophobic coating

水平推动 10 cm, 再从另一边以相反方向推回原点, 将这一过程定义为 1 次摩擦循环, 在每 10 次摩擦循环后记录涂层表面的质量损失、接触角和滚动角等的变化情况。在胶带剥离实验中, 根据 GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》, 用刀刀间距 3 mm 百格刀十字刮划涂层, 直至露出基底, 采用胶带强力剥离 20 次, 观察其表面的破损情况, 并表征该处接触角的变化情况。在射流冲击实验中, 采用高压水射流 (42 kPa) 对超疏水涂层表面垂直冲击 30 min, 每隔 5 min 记录其表面接触角的变化情况。

1.5 抗结冰性能测试

抗结冰性能测试包括静态抗结冰实验和动态防覆冰实验。将样品置于冷台 ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 上, 记录 $8\text{ }\mu\text{L}$ 水滴在其表面的静态冻结时间, 并将未处理铝片表面与磨损后的涂层表面进行对比。将超疏水涂层表面放入环境箱 (环境温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 20%) 中进行动态防结冰实验, 在样品上方 20 cm 处滴下体积为 $14\text{ }\mu\text{L}$ 的液滴, 运用高速相机观察并记录液滴的弹跳情况。通过模拟冻雨实验测试样品表面的防覆冰性能, 将样品水平倾斜 30° , 并置于环境箱中 30 min, 过冷水滴以速率 $5\text{ }\mu\text{L/s}$ 从高度 20 cm 的冻雨发生器中滴落至样品表面, 通过佳能 5D4 单反相机记录其表

面的结冰情况, 并每隔 5 min 称量表面覆冰质量的变化情况。

2 结果及分析

2.1 表征结果及分析

耐用超疏水涂层表面在扫描电镜下 (放大倍数分别为 200 倍和 5 000 倍) 的微观形貌如图 2a 所示。在低倍镜下可以看到, 涂层致密连续, 且具有凹凸不平的微米级结构, 该结构被树脂牢牢地固定在基底表面, 改善了涂层的机械稳定性。在高倍镜下可以看到, 微米结构上密集分布着纳米级的乳突结构, 这些纳米级的乳突结构是在喷涂过程中由疏水性 SiO_2 复合尺度纳米粒子团聚并与树脂结合所形成的, 这为表面的疏水性提供了条件。接触角测量仪测得涂层的表面接触角为 $158^{\circ}\pm 4^{\circ}$, 滚动角为 $8^{\circ}\pm 0.6^{\circ}$, 表明涂层表面具有良好的超疏水性能。

EDS 元素分析结果如图 2b 所示, 涂层表面主要含有 C、O、Si 等 3 种元素, 各元素的质量分数分别为 42.79%、27.99%、29.21%, 表明该涂层中无 F 等对环境危害较大的元素。涂层表面的红外光谱如图 2c 所示, 其中, 在 794 cm^{-1} 和 $1\,032\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰

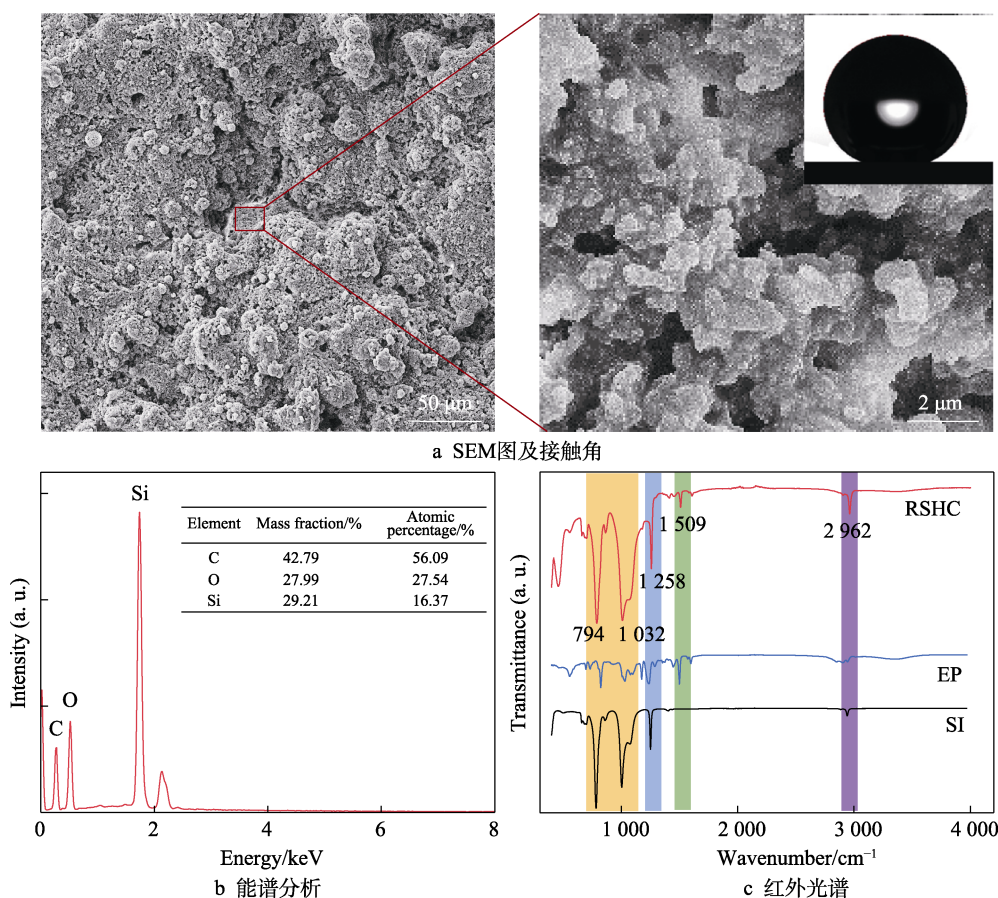


图 2 涂层表面形貌及化学成分表征

Fig.2 Morphology of superhydrophobic coating and characterization of chemical composition:
a) SEM images and contact angle; b) EDS spectrum; c) IR spectrogram

为 Si—O—Si 键, 在 $1\,258\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为—CH₃ 基团, 在 $1\,509\text{ cm}^{-1}$ 处为环氧树脂主链芳香环的骨架震动结果, 在 $2\,962\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由 C—H 键伸缩峰振动所致。环氧树脂和有机硅树脂的主要吸收峰与涂层表面的主要吸收峰基本相同, 表明涂层在制备过程中未发生化学反应, 仅为简单的物理混合。

2.2 材料组分配比影响分析

不同组分配比对涂层表面浸润性有较大的影响。由图 3a 可知, 当混合树脂中有机硅树脂的质量分数为 100% 时, 涂层的表面接触角为 $114^\circ \pm 1^\circ$, 此时接触角相对最大; 当环氧树脂的质量分数为 100% 时, 涂层的表面接触角相对最小, 为 $64^\circ \pm 4^\circ$; 将环氧树脂与有机硅树脂混合后, 涂层的表面接触角介于前述 2 种情况的接触角之间, 在 $105^\circ \sim 110^\circ$ 之间波动。由于有机硅树脂具有一定的疏水性能, 且这些涂层在添加 SiO₂ 纳米粒子之前其表面相对平坦, 无明显的突起微纳结构, 所以接触角不随 2 种树脂比例的变化而变化。这说明, 虽然环氧树脂的疏水性与有机硅树脂的疏水性有较大差别, 但是将二者混合后涂层的表面润湿性受二者混合比例的影响较小。

疏水性 SiO₂ 纳米粒子的加入对涂层表面浸润性

的影响较大。如图 3b 所示, 在纳米 SiO₂ 的添加量小于 0.75 g 时, 涂层的表面接触角小于 150° , 疏水性较差, 滚动角较大, 甚至无法测出; 当纳米 SiO₂ 的添加量达到 1.25 g 时, 即 SiO₂ 纳米粒子与混合树脂的质量比为 1:4 时, 表面接触角大于 150° , 滚动角小于 10° , 此时的涂层表面呈现超疏水状态。当继续增加纳米 SiO₂ 的添加量时, 表面接触角在 160° 上下波动, 表面润湿性变化不明显。由此可见, 影响表面浸润性的主要因素为 SiO₂ 纳米粒子的添加量, 在一定范围内随着 SiO₂ 纳米粒子占比的增加, 表面接触角增大, 滚动角减小, 表面的疏水性增强。当添加量占比超过混合树脂质量的 25% 后, 涂层的表面接触角的增幅减缓, 趋于稳定。SiO₂ 纳米粒子对于表面浸润性的影响主要体现在添加量, 涂层表面具有更加丰富的微纳结构, 这些微纳结构在一定程度上减小了固液接触面积, 从而提高了涂层的表面疏水性能。当纳米 SiO₂ 的添加量提升至一定程度时, 表面接触角达到 160° 以上。由于表面微纳结构自身尺寸和表面面积的限制, 继续增加纳米粒子会导致表面微纳结构发生堆叠, 固液接触面积不再变化, 疏水性也不再提升, 因此过多的粒子数量对涂层表面浸润性的影响较小^[43]。

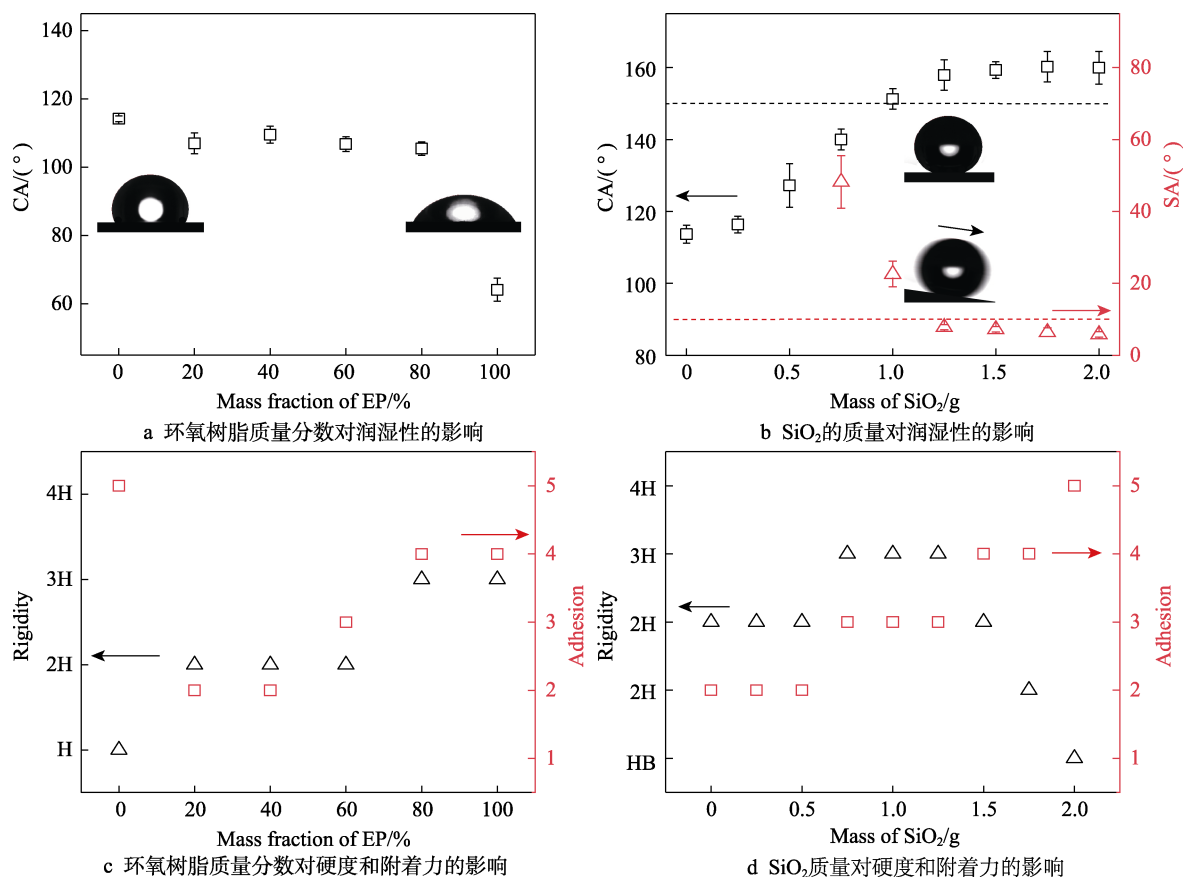


图 3 不同组分配比对涂层表面浸润性、硬度、附着力的影响

Fig.3 Effect of different composition ratio on wettability, hardness and adhesion of coating surface to substrate:

- a) effect of EP mass fraction on surface wettability; b) effect of SiO₂ content (mass) on surface wettability; c) effect of EP mass fraction on hardness and adhesion of the coating surface; d) effect of SiO₂ content (mass) on hardness and adhesion of the coating surface

不同组分分配比对涂层表面硬度、附着力有着较大的影响。如图 3c 所示,当环氧树脂的质量分数从 0 提高至 20%时,涂层的硬度由 H 升至 2H,附着力等级由 5 级升至 2 级;当环氧树脂的质量分数提高至 80%时,涂层的硬度升至 3H,附着力等级降至 4 级;随着环氧树脂含量的不断增加,涂层硬度的上升趋势变缓,而附着力则先增加后减小,表明适量加入环氧树脂能够改善涂层的硬度和附着力,但过量的环氧树脂反而会对附着力性能造成损害。综合考虑硬度和附着力的影响,确定环氧树脂的质量分数为 20%~40% 为涂层材料的最佳配比,此时涂层的硬度和附着力均较优。由于硬度和附着力等级是一个离散结果,根据二者的变化趋势取中位数 30%作为最佳配比,经测试后发现涂层的硬度仍为 2H,附着力为 2 级。

随着 SiO_2 纳米粒子添加量的增加,涂层的硬度呈现先上升后下降的趋势,如图 3d 所示。说明加入适量的纳米颗粒填料可以改善涂层的硬度,过多则会使涂层的硬度下降。附着力等级随着 SiO_2 纳米粒子添加量的增大逐渐降低,从 2 级降至 5 级。因为当 SiO_2 纳米粒子添加量过大时,树脂的比例会降低,因此不能保障有足够的成膜物质来黏结过量的纳米颗粒和基底。

综合 3 种组分对涂层表面浸润性、硬度和附着力的影响可知,当有机硅树脂、环氧树脂和疏水性 SiO_2 纳米粒子的质量比为 2.8 : 1.2 : 1 时,涂层在具有良好疏水性的同时兼具极佳的力学性能。下面针对涂层机械稳定性和抗结冰性能的研究均在上述最佳参数下进行。

2.3 机械稳定性分析

为了探究耐用超疏水涂层的机械稳定性,这里进行了线性摩擦实验、胶带剥离实验和射流冲击实验。线性摩擦实验是一种常用的检验涂层耐磨损性能的方法,其测试过程如图 4a 所示。这里将耐用超疏水涂层(RSHC)中的混合树脂替换为纯有机硅树脂(SI)和纯环氧树脂(EP),作为 2 组对比样品。3 种涂层在线性摩擦过程中的质量总损失率定义为质量损失率(δ),计算见式(1)。

$$\delta = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 、 m_1 分别为涂层的初始质量和磨损后的质量。

质量损失率体现了涂层在磨损过程中的质量损失情况,反映涂层被磨损的难易程度及其本身的均匀

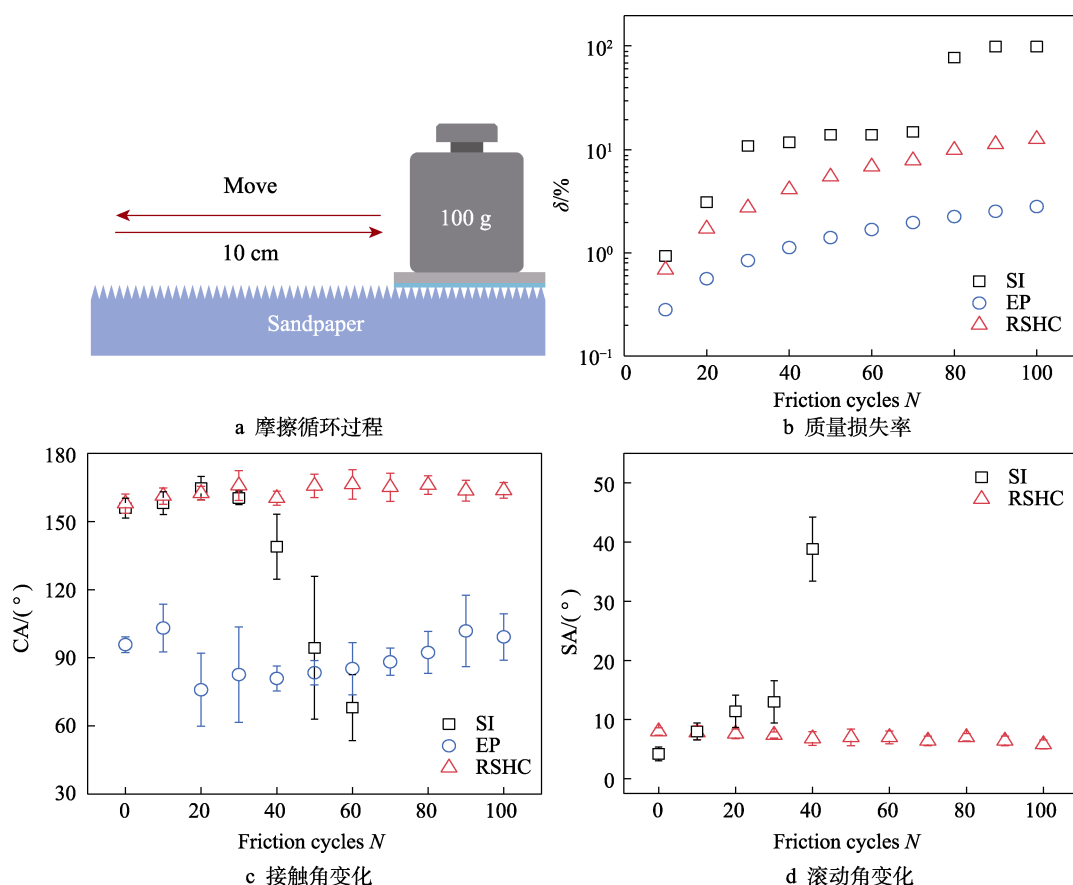


图 4 线性摩擦实验过程及结果

Fig.4 Linear friction test process and results of RSHC, EP and SI: a) process of friction cycle; b) mass loss ratio; c) variation trend of CA; d) variation trend of SA

程度。通过 100 次摩擦循环 ($N=100$) 实验后, 线性磨损长度累积达到 20 m, 各涂层的质量损失率数据如图 4b 所示。其中, 有机硅树脂涂层的质量损失率相对最大, 在摩擦循环 90 次后涂层已全部脱落, 质量损失率达到 100%; 涂层在磨损过程中出现了整体剥落现象, 这是由有机硅树脂涂层与基底的附着力较差所致。实验制备的耐用超疏水涂层最终的质量损失率为 10% 左右, 环氧树脂涂层最终的质量损失率为 3% 左右。出现这种现象的原因是环氧树脂具有较好的机械稳定性, 这增加了涂层内部的结合力, 使得团聚的 SiO_2 纳米颗粒结合得更加紧密, 大大降低了涂层在磨损过程中的质量损失率。

在线性摩擦过程中, 涂层表面润湿性的变化如图 4c—d 所示, 有机硅树脂涂层在未磨损前的疏水性较好, 接触角为 $156^\circ \pm 4^\circ$, 滚动角为 $4^\circ \pm 1^\circ$ 。在 30 次摩擦循环内 ($N \leq 30$) 会保持一定的疏水性, 当 $N > 30$ 后, 随着摩擦循环次数的增加, 其表面接触角小于

150° , 滚动角大于 10° , 涂层超疏水性能被破坏。结合涂层不均匀且质量损失率较大的情况可知, 部分涂层被磨损剥落, 导致接触角减小、滚动角增大, 在 $N \geq 60$ 后涂层表面破损严重, 难以测出其接触角和滚动角。对于环氧树脂涂层, 在摩擦循环中其表面润湿性变化不大, 不过其本身的疏水性较差, 接触角为 90° 左右, 这样更难以测量其滚动角。相比之下, 耐用超疏水涂层兼具有机硅树脂涂层和环氧树脂涂层二者的优点, 在 $N \leq 100$ 时接触角始终在 160° 左右波动, 滚动角为 8° 左右, 表现出优异的超疏水性能和耐磨损性能。

为了进一步评价涂层的机械稳定性, 通过胶带剥离实验和射流冲击实验进行了测试。如图 5a、b、c 所示, 通过观察剥离前后涂层表面的破损情况发现, 耐用超疏水涂层表面仅有很少部分从基底被剥离掉, 破损面积小于 5%; 大部分有机硅树脂涂层被剥离, 表面破损面积大于 65%; 环氧树脂涂层的破损面积小

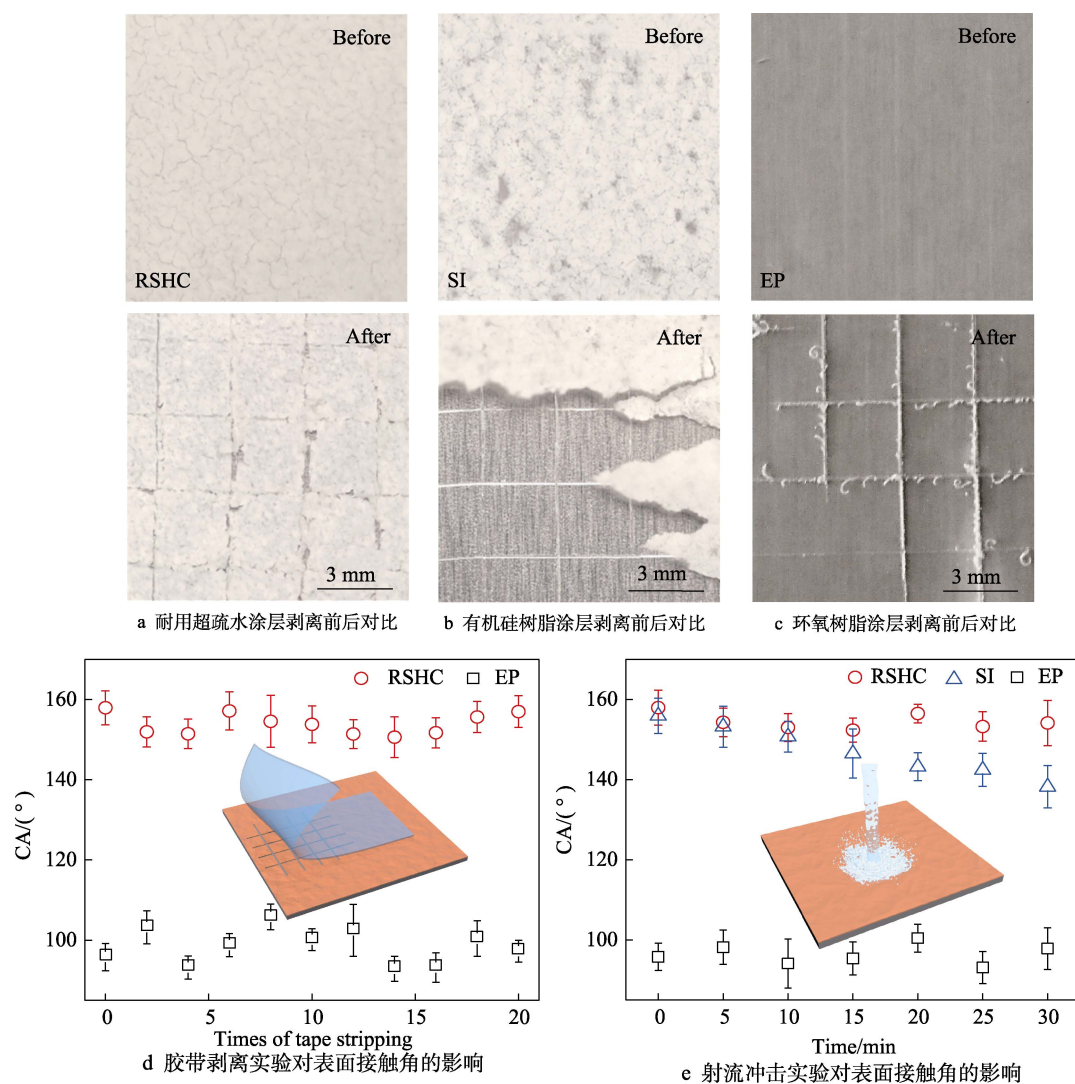


图 5 胶带剥离及射流冲击实验过程及结果

Fig.5 Experimental process and results of tape stripping and jet impingement: a) images of RSHC before and after stripping; b) images of SI before and after stripping; c) images of EP before and after stripping; d) effect of tape stripping test on surface contact angle; e) effect of water jet test on surface CA

于5%。此实验结果表明,纯有机硅树脂与基底的附着力较小,环氧树脂则增加了涂层与基底间的附着力。进一步对耐用超疏水涂层和纯环氧树脂涂层表面剥离区域的浸润性进行了测试,如图5d所示,2种涂层在该区域的接触角在20次剥离实验中变化不大,耐用超疏水涂层的接触角在 155° 左右波动,环氧树脂涂层的接触角在 100° 左右波动,表明纯环氧树脂涂层虽然与基底的附着力较大,但其本身的疏水性较差,而耐用超疏水涂层则在实验过程中表现出良好的超疏水性能,浸润性稳定,与基底间的附着力较大。

抗冲击性能是衡量表面机械稳定性的因素之一,文中采用水射流冲击实验测试了涂层的表面抗冲击性能。水射流的高压冲击对纯有机硅树脂涂层表面的影响较大,其表面接触角从 155° 逐渐降至 139° 。这是由于高压冲击破坏了涂层表面的部分微纳结构,并会造成低表面能物质的流失,从而导致其表面疏水性下降。环氧树脂涂层能抵抗水射流的高压冲击,其表面接触角在 100° 左右波动,但其疏水性较差。相比之下,文中所制备的涂层在42 kPa的高压水射流冲击30 min后,其接触角仍大于 150° ,如图5e所示。该涂层的表面疏水性良好,未受到高压冲击和水流冲刷的影响,即表面微纳结构和低表面能物质无显著变化,涂层具有优异的抗冲击性能。

2.4 抗结冰性能分析

文中对涂层的静态抗结冰和动态防覆冰性能进行了表征分析。涂层表面液滴静态结冰过程序列如图6a所示。在低温环境下,随着时间的推移,涂层表面的水滴接触角会不同程度地下降,且初始接触角越大的表面,其下降程度越明显。这是由于样品表面在低温下出现了冷凝现象,表面形成的冷凝水滴使液滴与表面的接触状态存在部分液-液接触,影响了接触角,而疏水程度越高的表面所受影响越大^[44]。

不同表面的结冰时间如图6b所示。在 -10°C 低温条件下,耐用超疏水涂层表面的液滴从636 s开始

结冰,至663 s时完全结冰,经历了200个摩擦循环后涂层的表面结冰时间仍可达到304 s。未经处理的铝片在83 s后就完全结冰。相比之下,耐用超疏水涂层的结冰时间延迟了约7倍,在200个摩擦循环后仍为3倍左右,说明涂层具有良好的静态延迟结冰性能。这种静态结冰延迟主要因材料和疏水性等2个方面,涂层中的树脂材料具有一定阻碍热传导的能力,在一定程度上减缓了表面温度的下降速率;表面的高疏水性使得其固液接触面积减小,进一步阻碍了冰成核的发生,并且在表面微纳结构中形成的空气垫也在一定程度上减小了热传递^[45]。

与静态结冰不同的是,动态结冰指液滴撞击表面的结冰过程。文中研究通过低温弹跳和冻雨实验进行了动态防覆冰实验。液滴在低温下的弹跳序列如图7a所示,相较于液滴不能弹起的铝基底表面,耐用超疏水涂层表面在较短的接触时间内表现出较低的液滴黏附性能。直径为3 mm的液滴在涂层表面的接触时间为21.7 ms,较短的接触时间有利于热传递的减少,使得液滴在表面成核前快速脱落^[46],避免了冲击液滴的结冰。在磨损200次后,耐用超疏水涂层表面液滴的接触时间为21.9 ms,表明磨损后的涂层在低温下仍具有较好的疏水特性,涂层表现出优异的耐用性能。

人工冻雨实验结果表明,在低温环境条件下涂层的表面动态防覆冰能力较好。人工冻雨撞击实验的过程和结果如图7b、c所示,可以观察到,裸露的铝基底在冻雨撞击过程中其表面积冰的质量不断增加;在前15 min内积冰增长的速率较小,随着表面积冰质量的增加,其增长速率逐渐加快,在30 min时质量已达到7.3 g,形成了长长的冰溜。磨损前与磨损后的超疏水涂层则一直保持无覆冰状态,过冷水滴冲击在涂层表面后很快滚落而下,基本不会在其表面停留,表面无明显积冰。静态结冰延迟实验和动态防覆冰实验在一定程度上展现了耐用超疏水涂层的抗结冰性能,且在遭遇磨损破坏的情况下不会失去

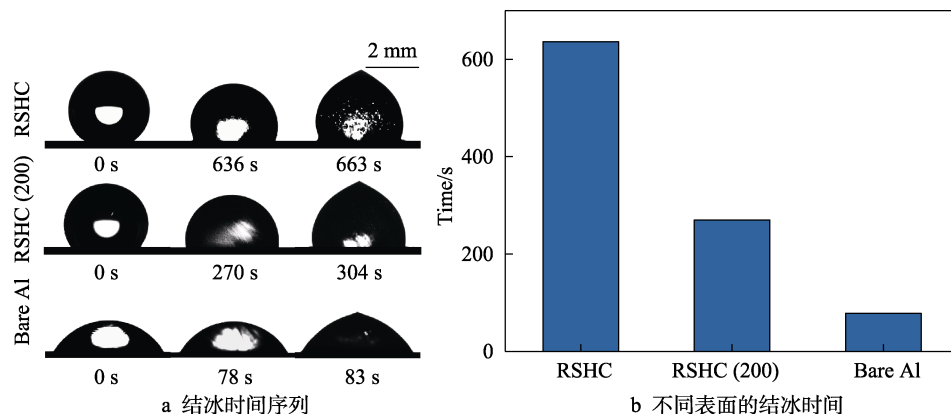


图6 结冰时间序列及结果

Fig.6 Sequential images and time result of drops freezing: a) sequential images of drops freezing; b) time result of drops freezing on different surfaces

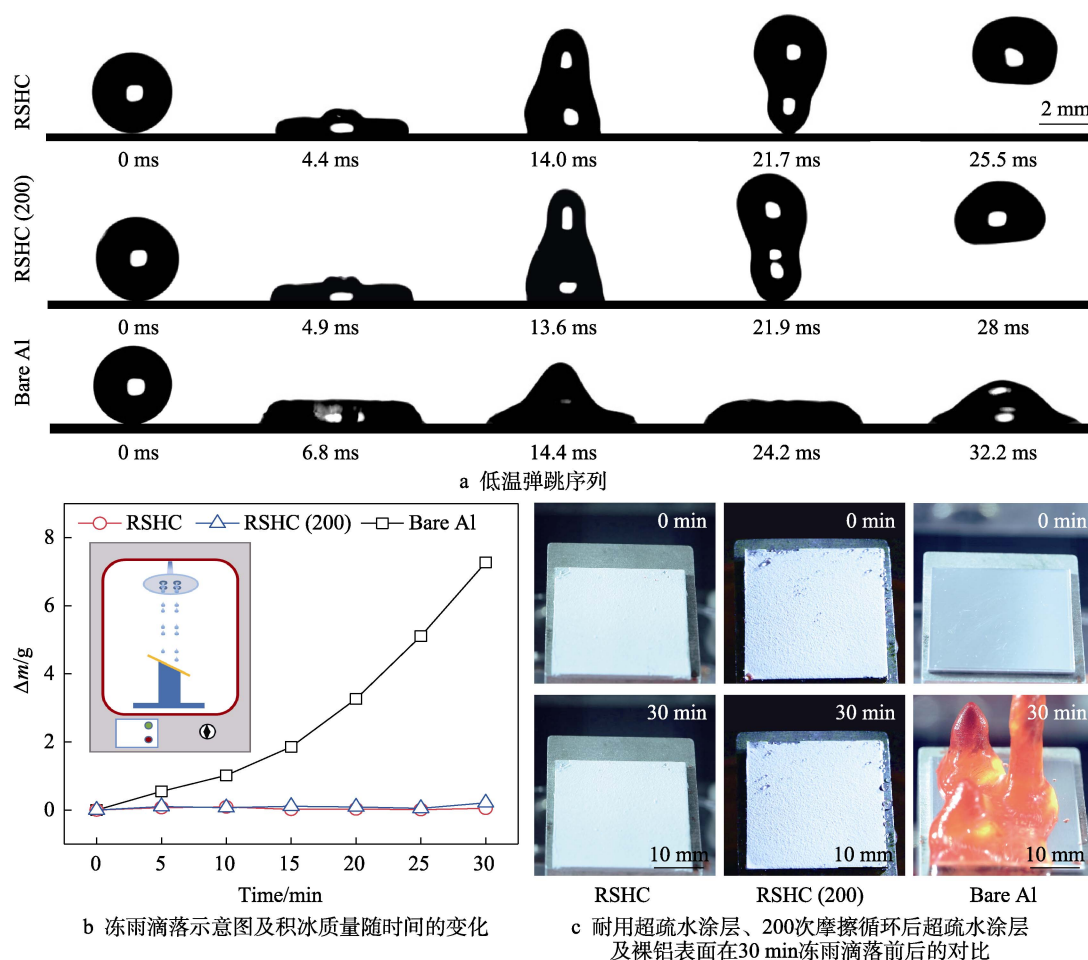


图 7 表面动态防覆冰性能

Fig.7 Dynamic anti-icing performance: a) sequential images showing drop bouncing on surfaces at low temperature; b) schematic diagram of cold raindrop and variation of ice mass with the time; c) optical images of RSHC, RSHC ($N=200$) and bare Al surfaces after 30 min freezing raindrop impact

抗结冰性能, 为其在复杂工作环境中的应用提供了可能。

3 结论

以有机硅树脂、环氧树脂和疏水 SiO_2 复合尺度纳米粒子配置喷涂溶液, 通过一步喷涂法制备了具有良好超疏水性能的涂层, 其表面接触角为 $158^\circ \pm 4^\circ$, 滚动角为 $8^\circ \pm 0.6^\circ$ 。研究发现, 不同组分对比对涂层的表面浸润性、硬度和附着力有着较大的影响, 当有机硅树脂、环氧树脂和疏水性 SiO_2 纳米粒子的质量比为 $2.8:1.2:1$ 时, 涂层兼具良好的疏水性和力学性能。涂层在经历线性摩擦 20 m、胶带剥离 20 次和射流冲击 30 min 后, 仍具备较好的超疏水性能, 表现出优异的机械稳定性。相较于未处理铝片, 涂层表面的液滴静态结冰时间延迟了 7 倍, 同时在低温弹跳和人工冻雨实验中表现出良好的动态防覆冰能力。文中研究对超疏水表面在复杂环境中的实际应用具有一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 科技导报, 2005, 23(2): 4-8.
JIANG Lei. Super-Hydrophobic Nanoscale Interface Materials: From Natural to Artificial[J]. Science & Technology Review, 2005, 23(2): 4-8.
- [2] PARKER A R, LAWRENCE C R. Water Capture by a Desert Beetle[J]. Nature, 2001, 414(6859): 33-34.
- [3] ZHENG Yong-mei, BAI Hao, HUANG Zhong-bing, et al. Directional Water Collection on Wetted Spider Silk[J]. Nature, 2010, 463(7281): 640-643.
- [4] FENG Shi-le, ZHU Ping-an, ZHENG Huan-xi, et al. Three-Dimensional Capillary Ratchet-Induced Liquid Directional Steering[J]. Science, 2021, 373(6561): 1344-1348.
- [5] LIU Yun-hong, LI Guang-ji. A New Method for Producing "Lotus Effect" on a Biomimetic Shark Skin[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 388(1): 235-242.
- [6] LIU Ya-hua, MOEVIUS L, XU Xin-peng, et al. Pancake Bouncing on Superhydrophobic Surfaces[J]. Nature Phy-

- sics, 2014, 10(7): 515-519.
- [7] JIANG Lei, ZHAO Yong, ZHAI Jin. A Lotus-Leaf-Like Superhydrophobic Surface: A Porous Microsphere/Nano-fiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 43(33): 4338-4341.
 - [8] YAMAGUCHI M, SUZUKI S, SASAKI S, et al. Fabrication of Nano-Periodic Structures and Modification of the Wenzel Model to Estimate Contact Angle[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014, 212: 87-92.
 - [9] RUPP F, SCHEIDELER L, OLSHANSKA N, et al. Enhancing Surface Free Energy and Hydrophilicity through Chemical Modification of Microstructured Titanium Implant Surfaces[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2006, 76A(2): 323-334.
 - [10] LI Ren-xing, WANG Ze, LIANG San-kuan. Super-Hydrophobic Surface Manufacture on Pyrolytic Carbon via Electrostatic Spinning Method[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 423: 391-394.
 - [11] XING Wei, LI Zu, YANG Hai-ou, et al. Anti-Icing Aluminum Alloy Surface with Multi-Level Micro-Nano Textures Constructed by Picosecond Laser[J]. *Materials & Design*, 2019, 183: 108156.
 - [12] JIN Yuan-kai, WU Chen-yang, YANG Yan-ling, et al. Inhibiting Condensation Freezing on Patterned Polyelectrolyte Coatings[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 5000-5007.
 - [13] WANG Lei, GONG Qi-hua, ZHAN Shi-hui, et al. Robust Anti-Icing Performance of a Flexible Superhydrophobic Surface[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(35): 7729-7735.
 - [14] EL FOUHAILI B, IBRAHIM A, DIETLIN C, et al. Single-Step Formation of Superhydrophobic Surfaces Using Photobase-Catalyzed Sol-Gel Process[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 137: 105293.
 - [15] ZHU Tian-xue, CHENG Yan, HUANG Jian-ying, et al. A Transparent Superhydrophobic Coating with Mechanochemical Robustness for Anti-Icing, Photocatalysis and Self-Cleaning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125746.
 - [16] BAI Hao, WANG Lin, JU Jie, et al. Efficient Water Collection on Integrative Bioinspired Surfaces with Star-Shaped Wettability Patterns[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2014, 26(29): 5025-5030.
 - [17] WEN Li, WEAVER J C, LAUDER G V. Biomimetic Shark Skin: Design, Fabrication and Hydrodynamic Function[J]. *The Journal of Experimental Biology*, 2014, 217(Pt 10): 1656-1666.
 - [18] RONG Wan-ting, ZHANG Hai-feng, MAO Zhi-gang, et al. Stable Drag Reduction of Anisotropic Superhydrophobic/Hydrophilic Surfaces Containing Bioinspired Micro/Nanostructured Arrays by Laser Ablation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 622: 126712.
 - [19] LIU Ya-hua, XU Peng, GE Wen-na, et al. Synchronous Oil/Water Separation and Wastewater Treatment on a Copper-Oxide-Coated Mesh[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(29): 17740-17745.
 - [20] FARHADI S, FARZANEH M, KULINICH S A. Anti-Icing Performance of Superhydrophobic Surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(14): 6264-6269.
 - [21] SHEN Yi-zhou, TAO Jie, TAO Hai-jun, et al. Anti-Icing Potential of Superhydrophobic $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ Surfaces: Ice Nucleation and Growth[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2015, 31(39): 10799-10806.
 - [22] LV Jian-yong, SONG Yan-lin, JIANG Lei, et al. Bio-Inspired Strategies for Anti-Icing[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3152-3169.
 - [23] MILIONIS A, LOTH E, BAYER I S. Recent Advances in the Mechanical Durability of Superhydrophobic Materials[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 229: 57-79.
 - [24] 青勇权, 安恺, 朱鹏, 等. 机械高稳态超疏水表面的研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(1): 1-9.
QING Yong-quan, AN Kai, ZHU Peng, et al. Research Progress of Superhydrophobic Surface with Mechanical High Robustness-State[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(1): 1-9.
 - [25] LU Yao, SATHASIVAM S, SONG Jin-long, et al. Robust Self-Cleaning Surfaces that Function when Exposed to either Air or Oil[J]. *Science*, 2015, 347(6226): 1132-1135.
 - [26] ZHAO Si-yang, TIE Lu, GUO Zhi-guang, et al. Robust Superhydrophobic Membrane for Solving Water-Accelerated Fatigue of ZDDP-Containing Lubricating Oils[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2020, 36(29): 8560-8569.
 - [27] ZHAO Xiao-xiao, PARK D S, CHOI J, et al. Robust, Transparent, Superhydrophobic Coatings Using Novel Hydrophobic/Hydrophilic Dual-Sized Silica Particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574: 347-354.
 - [28] LI Da-wei, WANG Hui-yuan, LIU Yan, et al. Large-Scale Fabrication of Durable and Robust Super-Hydrophobic Spray Coatings with Excellent Repairable and Anti-Corrosion Performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 367: 169-179.
 - [29] AHLAWAT S, SINGH A, SHARMA S K, et al. Mechanical Abrasion Resistant Candle Soot Based Superhydrophobic Coating over Nanosecond Laser Textured Stainless Steel[J]. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2020, 8(2): 025007.
 - [30] 张秩鸣, 陈寅, 孙振新, 等. 超疏水复合涂层的机械性能研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(1): 277-286.
ZHANG Zhi-ming, CHEN Yin, SUN Zhen-xin, et al. Research Progress on Mechanical Property of Composite Superhydrophobic Coatings[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(1): 277-286.
 - [31] WANG De-hui, SUN Qiang-qiang, HOKKANEN M J, et al. Design of Robust Superhydrophobic Surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.