

氟化改性硅树脂制备的超疏水涂层防覆冰性能

翟广坤^{1)✉}, 李曙林¹⁾, 陈素素²⁾, 尚柏林¹⁾

1) 空军工程大学航空工程学院, 西安 710038 2) 山东大学材料科学与工程学院, 济南 250000

✉通信作者, E-mail: 1012153869@qq.com

摘要 研究具有超疏水表面特性的疏水涂层实际防覆冰效果. 首先理论分析了水滴在固体表面浸润性影响因素, 利用不同硅烷水解缩合反应制备出低表面能的含氟硅树脂, 之后引入分形理论在含氟硅树脂中添加二氧化硅微粒制备疏水涂层. 观察掺杂微粒的涂层表面微观结构, 并测试水滴在不同涂层表面的接触角; 为直观分析涂层防覆冰效果, 将不同涂层涂覆试验件后在结冰风洞中进行覆冰测试. 结果显示掺混不同量级微粒的疏水涂层表面形成复合粗糙结构, 有着更好的粗糙度; 含氟硅树脂表面水滴接触角较普通硅树脂提升 10° , 含有不同量级粒径微粒的涂层表面水滴接触角较单一粒径微粒掺混的涂层提升近 20° , 达到超疏水表面效果; 具有复合微观结构的疏水涂层涂覆的试验件在 $5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $15\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的风速下较无涂层表面覆冰减少率分别达到 35.6% 和 25.9%, 较只有一级粗糙结构的表面有效防覆冰时间长, 具有较好的防覆冰能力. 结果表明本文设计的超疏水涂层达到超疏水表面效果, 且具有较好的防覆冰性能.

关键词 硅树脂; 氟化; 超疏水; 分形; 接触角; 防覆冰

分类号 V255.1

Anti-icing performance of superhydrophobic coating prepared by modified fluorinated silicone

ZHAI Guang-kun^{1)✉}, LI Shu-lin¹⁾, CHEN Su-su²⁾, SHANG Bo-lin¹⁾

1) Aeronautics Engineering College, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China

2) School of Material Science & Engineering, Shandong University, Jinan 250000, China

✉Corresponding author, E-mail: 1012153869@qq.com

ABSTRACT This paper investigates the anti-icing effect of hydrophobic coating, which has similar characteristics with a superhydrophobic surface. First, the factors affecting the wettability of water droplets on a solid surface were theoretically analyzed. Using hydrolytic condensation reaction, low-surface-energy materials were prepared based on a modified vulcanized silicone resin. Different sizes of silica particles were added in a fluorinated silicone resin to prepare the superhydrophobic coatings, considering the fractal theory. In the coating test characterization phase, the microstructure of the particles-doped coating surface and the contact angle of water droplets on different coating surfaces were investigated and analyzed. To visually analyze the effect of coating anti-icing property, icing tests were carried out in an icing wind tunnel after coating the test pieces by different coatings. The results show that the surface of the hydrophobic coating mixed with particles of different sizes forms a composite microstructure, which has a better roughness. The contact angle test result shows that the contact angle of water droplets on the fluorinated silicone resin-coated surface is 10° higher than that on the ordinary silicone resin-coated surface, and increases by nearly 20° in the coating with different particle sizes compared with the uniformly sized particles coating, thus achieving a superhydrophobic surface effect. The different coated test pieces were set in an icing wind tunnel to test their anti-icing abilities, and the results indicate that the superhydrophobic coating with a fractal structure after being cured does not only have a lower icing weight, which is reduced by 35.6% and 25.9% at the wind speed of $5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $15\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, respec-

tively, compared with the uncoated surface, but also has longer anti-icing effect than the uniformly rough surface. Therefore, the designed superhydrophobic coating has an outstanding anti-icing ability. In conclusion, the designed superhydrophobic coating achieves a superhydrophobic surface and has a better anti-icing performance, as confirmed through a series of performance tests.

KEY WORDS silicone; fluorination; superhydrophobicity; fractal; contact angle; anti-icing

随着社会的发展,防/除冰技术需求逐步凸显,尤其在航空和输电领域,材料表面结冰成为威胁飞行安全和正常输电不容忽视的问题^[1-2]。随着仿生学的发展,科学家发现并制备出了超疏水表面,其通过自身较好的疏水性使水滴不易滞留,进而达到防覆冰效果^[3]。利用超疏水表面防覆冰一般通过在原有设备表面涂覆超疏水涂层,因此性能稳定且附着性较好涂层的制备是关键^[4-5]。

硅树脂由于表面能较低,自身具备一定疏水效果,且兼具耐热性和耐腐蚀的优良特性,在疏水和防污涂料方面被广泛应用^[6-7]。但纯硅树脂自身黏性较差,作为涂层固化后与材料表面附着力不佳,而且疏水性达不到超疏水效果,因此需要对其进行改性,进而制备疏水性更好的超疏水涂层。目前对纯硅树脂改性制备涂层工程中,基体多采用硅树脂与丙烯酸树脂或环氧树脂共混来实现,但制备过程复杂,反应条件要求较高。氟-硅树脂黏性较好,聚合物分子中存在氟原子,有着更低的表面能,且利用水解缩合反应在一般实验条件下就可制备,是较好的疏水涂层基体选择^[8-10]。

本文根据浸润理论以及分形理论^[11],设计硅树脂氟化改性方案制备出低表面能树脂,采用掺杂二氧化硅微粒法在低能表面修饰微结构,进而制备出超疏水涂层;之后对不同疏水涂层进行了表征和性能测试,并在结冰环境下测试了制备的涂层防覆冰效果。

1 理论分析

材料表面疏水性主要由水滴在其表面的接触角和滚动角决定,前者决定水滴铺展程度,后者决定水滴在其表面脱离的难易程度,要提高材料表面疏水性,应满足水滴在固体表面有较大接触角的同时具备较小滚动角。

1.1 水滴在固体表面接触理论

由理想表面 Yang's 方程得出水滴在固体粗糙表面铺展的 Wenzel 方程,表观接触角满足^[12]:

$$\cos \theta = r \cos \theta_e \quad (1)$$

式中, θ 和 θ_e 分别为表面材料表观接触角和本征接触角, r 为材料表面粗糙度系数。可以看出增大水滴在固体表面本征接触角以及增大表面粗糙度可以提

升材料表面疏水性,前者可通过降低材料表面能实现,后者可通过在固体表面修饰特殊的微结构实现。当被水滴浸润的表面存在粗糙结构时,水滴与固体粗糙表面有时并不能完全接触,会在微结构中空隙存留部分空气,即存在复合接触,此时液体的润湿状态满足^[13]:

$$\cos \theta_c = f_s (\cos \theta_e + 1) - 1 \quad (2)$$

式中, θ_c 为此接触模式下表观接触角, f_s 为液体与固体接触的面积分数。

分形结构是指几何体各组成部分以某种方式与整体相似,如康托尘埃(Cantor dust)、柯赫曲线(Koch curve)、门格尔海绵(Menger sponge)等^[14]。因此若对表面修饰分形结构可提升表面粗糙度,进而提升接触角大小,以水滴在表面 Cassie 接触状态为例,在表面修饰两级分形微结构后 Cassie 状态表观接触角方程分别可表示为^[15]:

$$\cos \theta_{ic} = f_s ((L/l)^{D-2} \cos \theta_e + 1) - 1 \quad (3)$$

式中, θ_{ic} 为分形粗糙结构的表观接触角, L 和 l 分别代表一级和二级微结构的粒径大小, D 为分形维数,对于三维空间结构 $D > 2$ 。由于疏水性材料表面本征接触角 $90^\circ < \theta_e < 180^\circ$,由式(2)和(3)得 $\theta_{ic} > \theta_e$,因此具有分形粗糙结构的表面具有更大的表观接触角,疏水效果更佳。

1.2 滚动角影响

对于水滴落于固体表面后的滚动角而言,其与接触角 θ 存在如下式关系^[16],

$$\sin \eta = \frac{6kR_0^2 \sin \theta}{\rho g R^2 (2 - 3 \cos \theta + 3 \cos^3 \theta)} \quad (4)$$

式中, η 为水滴在表面的滚动角, k 为固-液面相互作用能决定的比例常量, R_0 和 R 分别是水滴落于固体表面前后半径, ρ 为水密度, g 为重力加速度值。可看出对于疏水表面,随着接触角的增大,水滴在固体表面的滚动角越来越小,即水滴在固体表面接触角越大,水滴越容易从表面滚落。但式(4)是考虑重力为主要作用建立的模型关系,当水滴直径较小时,水滴表面张力对其运动的作用不可忽略,这时仅仅考虑接触角和滚动角来决定粗糙表面疏水性是不充分的,此时水滴在固体表面存在接触角滞后决定了水滴在固体表面的黏附能力。数学关系如下^[17]:

$$R_c = \left(\frac{3\Delta\theta}{4\sin\alpha} \right)^{1/2} \times \left(\pi - \frac{\theta_A + \theta_R}{2} \right) \cdot \kappa^{-1} \quad (5)$$

式中, R_c 为水滴在倾斜角为 α 的表面停留的最大液滴半径, θ_A 和 θ_R 分别为水滴在表面上的前进角和后退角, $\Delta\theta$ 为二者差值即接触角滞后, κ^{-1} 为水滴毛细长度. 由式可得 R_c 随 $\Delta\theta$ 的减小而减小, 能在表面停留的水滴直径越小, 水滴在表面滞留越少.

因此, 制备超疏水表面应使得水滴在其表面有较大接触角, 同时具有较小的接触角滞后.

2 防覆冰涂层制备

2.1 实验药剂与仪器

主要实验药剂: 甲基三乙氧基硅烷 (MTES), 分析纯, 中隆康盛精细化工有限公司; 二甲基二乙氧基硅烷 (DMDES), 分析纯, 鑫鸣泰化学有限公司; 全氟癸基三乙氧基硅烷 ($C_{16}H_{19}F_{17}O_3Si$), 分析纯, 鑫鸣泰化学有限公司; 六甲基二硅氧烷 (MM), 分析纯, 远成赛创科技有限公司; 六甲基二硅氮烷 (HMDS), 分析纯, 鑫鸣泰化学有限公司; 二氧化硅微粒, 直径 500 nm 和 15 nm, 中科行; 盐酸 (HCl), $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 实验室自制; 异丙醇 (CH_3CHOH), 分析纯, 卓途化工有限公司; 无水乙醇 (C_2H_5OH), 分析纯, 远成赛创科技有限公司; 丙酮 (CH_3COCH_3), 分析纯, 鑫伟达化工有限公司; 去离子水, 电导值 $\sim 10^{-6}$, 中科恒业有限公司.

实验仪器: DF-101S 型集热式磁力搅拌器, 巩义予华仪器有限责任公司; YL-100S 型超声波清洗机, 深圳市语路清洗设备有限公司; FNZ-1 型真空干燥箱, 湘潭三星仪器有限公司; S-3400 型扫描电镜, 日本日立公司; Model p/n 250-F1 型接触角测量仪, 美国 Rame-hart 公司.

2.2 疏水涂层制备

利用不同硅烷在弱酸性环境中的水解缩合反应, 生成改性聚硅氧烷咯, 反应过程中将氟原子转移至生成的硅树脂聚合物分子上, 实现了氟化硅树脂的制备. 制备方法如下: 以异丙醇作为反应溶剂, 将甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷与全氟癸基三乙氧基硅烷按照质量分数 3: 5: 2 的配比混合均匀后, 滴加少量 pH 值为 3 的弱盐酸将反应体系调节为弱酸性, 在油浴温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行水解缩合反应, 反应过程中对混合液体进行磁力搅拌, 反应 1 h 后, 加入 0.1 mL 的六甲基二硅氧烷进行封端, 继续反应 3 h (反应温度不变), 反应后用少量六甲基二硅氮烷 (呈弱碱性) 将体系调为中性, 减压蒸馏 ($60 \text{ }^\circ\text{C}$)

除去体系中的低沸物, 即得到含氟 MDT (M 为单官能基团, D 为双官能基团, T 是树脂结构) 硅树脂.

将上述制备的含氟硅树脂与不同粒径的二氧化硅微粒进行均匀混合, 以无水乙醇作为分散溶剂制备出悬浊液, 混合前要对二氧化硅颗粒进行研磨处理, 抑制微粒团聚. 之后对混合体系进行机械搅拌 (转速 $2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 搅拌 2 h 后除去体系中部分无水乙醇, 对混合体系做超声分散处理, 时间 30 min. 之后将制备的不同涂层以均匀喷涂方式涂覆在载玻片表面, 喷涂前需对载玻片的待涂覆表面进行除污处理 (先用丙酮冲洗 5 min, 再使用去离子水冲洗后烘干), 喷涂的涂层厚度约 0.5 mm , 涂覆后对涂层进行固化. 固化时要控制溶剂挥发速度, 溶剂挥发过快会引起树脂分子间作用力迅速变化, 进而导致涂层固化过程中树脂基体开裂, 为此可将载玻片放入玻璃皿中并覆盖滤纸以延缓涂层液中溶剂挥发速度. 涂层分别编为 A、B 和 C, 其中 A 为改性的含氟硅树脂, B 为按照质量分数 8: 2 配比的含氟硅树脂和 500 nm 粒径二氧化硅微粒的混合体系, C 为质量分数 8: 2: 1 配比的含氟硅树脂、500 nm 粒径二氧化硅和 15 nm 粒径二氧化硅的混合体系. 涂层固化方式均采用预固化和高温固化的方式, 其中 B 和 C 涂层预固化前还需常温下晾干 1 h, 各涂层固化阶段温度如表 1 所示.

表 1 不同涂层固化方式

Table 1 Curing methods of different coatings

涂层编号	预固化条件	高温固化条件
A	$90 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h	$180 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h
B	$70 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h	$140 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h
C	$70 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h	$120 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h

2.3 涂层性能测试与表征

2.3.1 扫描电镜观察涂层表面微结构

采用扫描电镜 (SEM) 观察掺混微粒的涂层表面微观结构形貌, 对比掺混不同粒径微粒的疏水涂层微观形貌间区别.

2.3.2 接触角测试

用接触角测试仪测定不同疏水涂层表面水滴接触角和接触角滞后大小, 对比分析不同涂层疏水性. 采用座滴法测试, 注入水滴为 $4 \mu\text{L}$, 各涂层表面取 5 个点测试, 取平均值.

2.3.3 防覆冰效果测试

为测试不同改性硅树脂涂层防覆冰性能, 将 A ~ C 涂层分别涂覆于定制的同型号翼形试验件 ($20 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$, 最大厚度 2 cm), 以模拟风机叶片和

飞机机翼, 对应 2[#]~4[#] 试验件, 1[#] 试验件表面不作处理. 将不同试验件放置于低速结冰风洞中进行覆冰试验, 对比不同涂层实际防覆冰效果. 低速风洞中空气流速分别设置为 $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (模拟结冰自然环境下不同的风速), 压强为 1 MPa, 液态水密度为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, 水滴直径约为 $20 \mu\text{m}$, 温度设置为 $-7 \text{ }^\circ\text{C}$, 气流攻角为 0° . 结冰时间为 50 min, 每隔 10 min 对各试验件覆冰质量进行测试, 并计算相比于无涂层 1[#] 件的覆冰质量减少率.

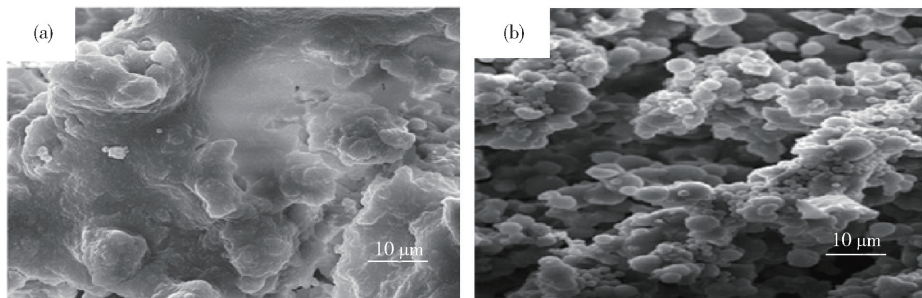


图 1 涂层表面微观形貌. (a) 涂层 B; (b) 涂层 C

Fig. 1 Surface morphology of coating: (a) Coating B; (b) Coating C

使得固化后涂层表面具备了类似荷叶微观形貌的分形结构.

3.2 疏水效果测试

测试 A~C 涂层表面接触角和接触角滞后, 与普通硅树脂 (编号 A₀) 涂层进行对比, 水滴在不同涂层表面接触形态如图 2 所示, 相比于 A₀ 涂层, 水滴在 A~C 涂层表面铺展程度逐渐降低, 涂层疏水效

3 结果与讨论

3.1 扫描电镜测试

待各涂层固化完全后, 观察掺混二氧化硅颗粒的 B 和 C 涂层微观形貌, 如图 1 所示, 可看出掺混微粒后涂层表面形成不规则的微凸结构, 不同粒径二氧化硅掺混的涂层在较大微凸起上生长出更小一级的凸起, 有着更好的粗糙度, 这是由于不同量级微粒与树脂掺混过程中被包覆, 进而形成复合微结构,

果依次提升, 不同涂层表面具体测量参数如表 2 所示. 可看出, 经过本文氟化改性的硅树脂较普通硅树脂表面接触角提升明显, 疏水效果明显改善, 但接触角滞后变化相对较小, 这是由于含氟硅树脂表面氟-硅聚合物存在一定黏度, 对水滴接触材料表面部分有黏附作用; 在含氟树脂中加入单一粒径二氧化硅颗粒后, 表面粗糙度增加, 表面水滴接触角增大

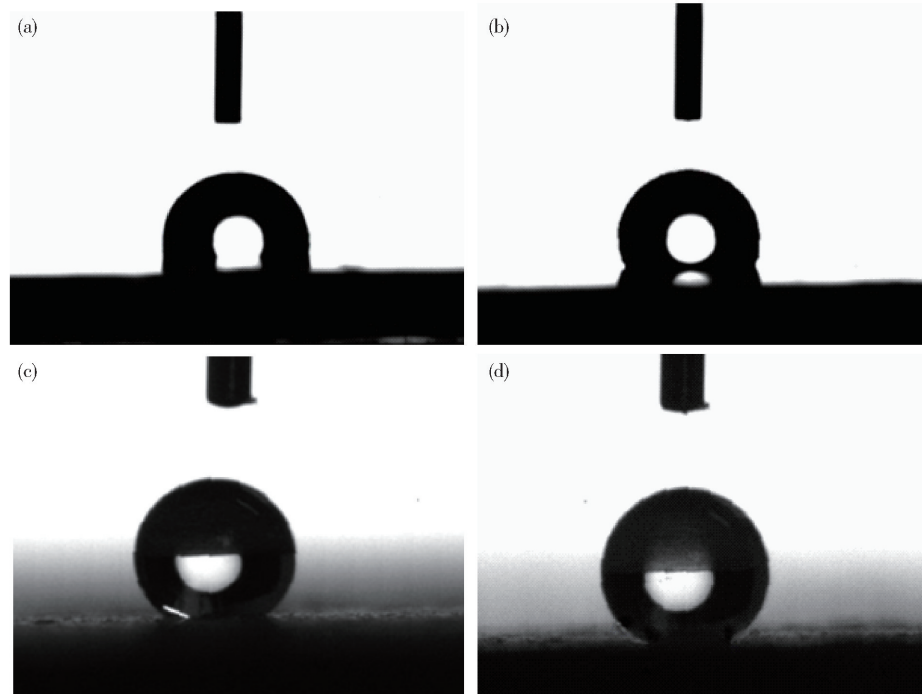


图 2 水滴在不同涂层表面接触形态. (a) 涂层 A₀; (b) 涂层 A; (c) 涂层 B; (d) 涂层 C

Fig. 2 Contact morphology of water droplets on different coating surfaces: (a) Coating A₀; (b) Coating A; (c) Coating B; (d) Coating C

至 130° , 疏水效果进一步提升, 接触角滞后减小明显, 当树脂基体中存在粒径量级不同的二氧化硅颗粒时, 接触角提升至 152° , 接触角滞后小于 10° , 复合粒径掺混涂层达到超疏水表面效果。

表 2 各表面涂层测量参数

Table 2 Measurement parameters of surface coatings

涂层编号	接触角, $\theta/(\circ)$	接触角滞后, $\Delta\theta/(\circ)$
A ₀	105 ± 1.2	34 ± 2.4
A	115 ± 1.5	29 ± 1.9
B	131 ± 1.3	15 ± 2.3
C	152 ± 0.9	8 ± 2.5

3.3 防覆冰效果测试

图 3 为空气流速 $V = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时不同涂层试验件

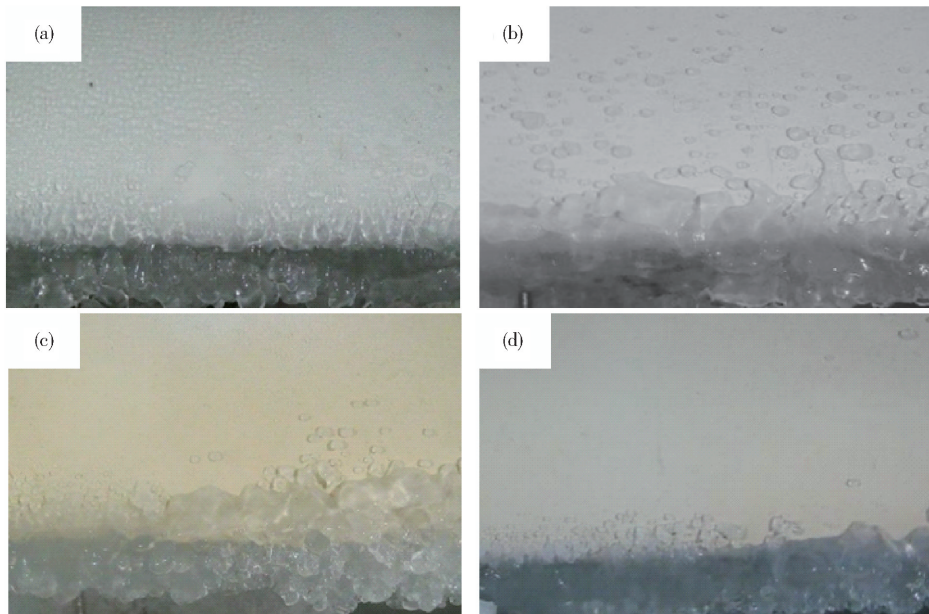


图 3 $V = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时不同编号试验件覆冰形态. (a) 1[#] 试验件; (b) 2[#] 试验件; (c) 3[#] 试验件; (d) 4[#] 试验件

Fig. 3 Icing morphology of different numbered test pieces at $V = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$: (a) Specimen 1[#]; (b) Specimen 2[#]; (c) Specimen 3[#]; (d) Specimen 4[#]

覆冰质量减少率反映了试验件相对防覆冰能力。对比不同时刻 2[#] ~ 4[#] 试验件的防覆冰效果, 数据如表 3 所示, 可见超疏水涂层的 4[#] 试验件覆冰减少量近 36%, 3[#] 和 4[#] 试验件相对于 1[#] 件的覆冰减少率逐渐降低, 即防覆冰效果随着覆冰时间延长逐步变差, 这是由于前期覆冰改变了试验件表面粗糙结构, 表面疏水效果变差, 但总体 4[#] 试验件的防覆冰效果较稳定, 作用时间较长, 2[#] 件覆冰质量减少率变化呈先小后大趋势, 这是由于试验件自身光滑表面, 一定时间内的初始覆冰使表面具备了一定粗糙结构, 具备了一定疏水效果。

空气流速 $V = 15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时 1[#] ~ 4[#] 试验件表面覆

覆冰效果图, 可看出 1[#] 试验件表面覆冰范围和覆冰密度都较大。随着水滴在不同涂层表面接触角的增大, 2[#] ~ 4[#] 试验件覆冰区域与未覆冰区域分界线逐步前移, 表面覆冰范围逐渐减小, 且覆冰区域内结冰密度也逐步减小, 对于超疏水涂层涂覆的 4[#] 试验件, 上表面几乎无覆冰现象, 有较好的防覆冰效果。

对不同时刻 1[#] ~ 4[#] 试验件覆冰质量的测试如图 4 所示, 1[#] ~ 4[#] 试验件表面覆冰质量随着风洞中结冰时间延长逐渐增加, 1[#] 和 2[#] 试验件在试验过程中覆冰质量差距不明显, 这是由于 2[#] 试验件自身接触角滞后仍较大, 水滴尽管在其表面有较大接触角, 但是却不易滚落; 3[#] 和 4[#] 试验件覆冰质量较 1[#] 差距明显, 超疏水涂层的 4[#] 试验件覆冰质量最小。

表 3 $V = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时不同时刻 2[#] ~ 4[#] 试验件覆冰质量减少率

Table 3 Quality reduction rate of ice coating at different time from 2[#] to 4[#] at $V = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

时间/min	相对无涂层 1 [#] 覆冰质量减少率/%		
	2 [#]	3 [#]	4 [#]
10	3.9	16.7	54.9
20	6.6	24.9	49.5
30	7.3	24.2	51.1
40	7.7	12.6	31.2
50	0.8	10.6	35.6

冰效果如图 5 所示, 图中各试验件相比于 $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 覆冰范围均扩大, 分界线后移, 试验件表面的覆

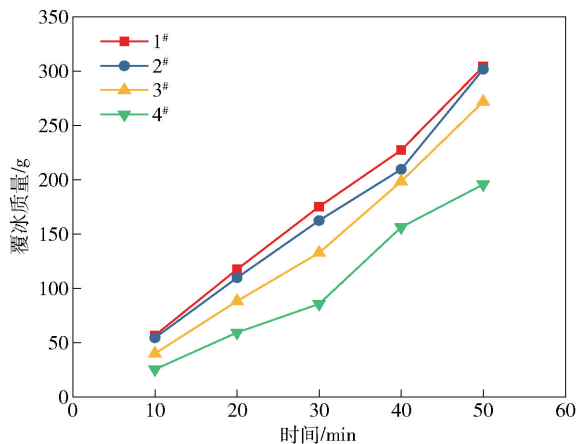


图4 V = 5 m·s⁻¹时不同时刻各试验件覆冰质量

Fig. 4 Icing quality of different test pieces at V = 5 m·s⁻¹

冰形状呈条状分布,冰层厚度增加,这是由于空气流速加快,单位时间内湿空气中水滴与表面碰撞范围增大,结冰范围增大,且水滴撞击表面后铺展程度随着速度增大递增;1#和2#试验件表面几乎被冰完全覆盖,4#试验件表面覆冰最少,且覆冰密度较小,仍具有较好的防覆冰能力。

对比分析图6所示的不同时刻各试验件覆冰质量,与5 m·s⁻¹空气流速时相比,1#~4#试验件覆冰速度明显加快,一定时间后,3#试验件覆冰质量与1#和2#差距不明显,防覆冰效果基本丢失,4#试验件覆冰质量曲线变化较缓,且表面最终覆冰质量最少,整个结冰过程都有很好的防覆冰能力,防覆冰效果稳定。

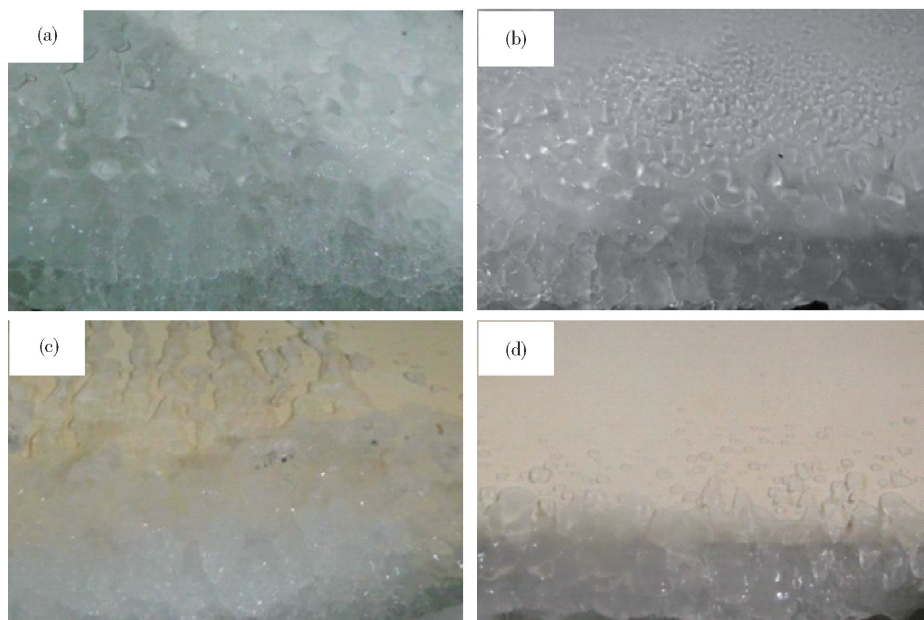


图5 V = 15 m·s⁻¹时不同编号试验件覆冰形态。(a)1#试验件;(b)2#试验件;(c)3#试验件;(d)4#试验件

Fig. 5 Icing morphology of different numbered test pieces at V = 15 m·s⁻¹: (a) Specimen 1#; (b) Specimen 2#; (c) Specimen 3#; (d) Specimen 4#

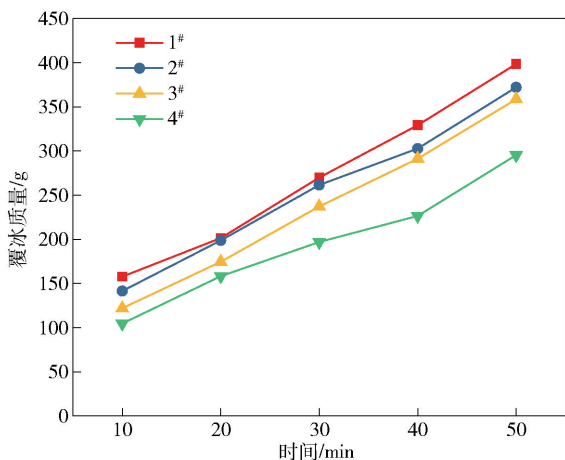


图6 V = 15 m·s⁻¹时不同时刻各试验件覆冰质量

Fig. 6 Icing quality of different test pieces at V = 15 m·s⁻¹

流速 15 m·s⁻¹时不同时刻各试验件的防覆冰效果如表4所示,与5 m·s⁻¹时各试验件的防覆冰能力进行对比,由于空气流速的增大,同时刻各涂层覆冰质量减少率均减小,随着结冰时间的延长,3#和4#覆冰质量减少率逐步下降,且最终3#件的防覆冰能力下降明显,而4#件的防覆冰质量减少率下降平稳,防覆冰效果较稳定。

4 结论

(1)依据水滴在固体表面浸润理论分析了材料表面疏水性影响因素,并提出利用分形结构在疏水表面修饰微观结构制备具有超疏水表面特性的涂层方案。

表 4 $V = 15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时不同时刻 2[#] ~ 4[#] 试验件覆冰质量减少率Table 4 Quality reduction rate of ice coating at different times from 2[#] to 4[#] at $V = 15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

时间/min	相对无涂层 1 [#] 覆冰质量减少率/%		
	2 [#]	3 [#]	4 [#]
10	10.3	22.6	33.7
20	1.3	13.4	21.4
30	3.1	12.1	27.1
40	8.1	11.5	31.2
50	6.6	9.9	25.9

(2) 利用不同硅烷间水解缩合反应实现氟化改性硅树脂的制备, 并将二氧化硅微粒与改性硅树脂混合制备疏水涂层, 扫描电镜测试表面形貌, 掺混不同粒径二氧化硅微粒制备的疏水涂层表面形成复合微观结构, 较单一粒径掺混的涂层表面有着更好的粗糙度。

(3) 测试不同涂层表面水滴接触角大小, 含氟硅树脂表面水滴接触角大小较普通硅树脂提升 10° , 疏水效果提升明显; 利用分形理论制备的含两种粒径微粒的涂层接触角达到 152° , 接触角滞后低于 10° , 达到超疏水表面效果。

(4) 涂层覆冰试验结果显示, 涂层防覆冰能力与材料表面疏水性正相关, 超疏水涂层涂覆的表面防覆冰效果稳定, 结冰过程中可在较大风速范围保持较好防覆冰能力, 且有效防覆冰时间长。

参 考 文 献

- [1] Lin G P, Bu X Q, Shen X B, et al. *Aircraft Icing and Anti-icing Technology*. Beijing: Beihang University Press, 2016
(林贵平, 卜雪琴, 申晓斌, 等. 飞机结冰与防冰技术. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2016)
- [2] Hu J L, Wu Y, Jiang X L, et al. Icing process on the surface of insulators with super-hydrophobic coatings. *High Volt Eng*, 2014, 40(5): 1320
(胡建林, 吴尧, 蒋兴良, 等. 涂覆超疏水涂层绝缘子表面覆冰过程. 高电压技术, 2014, 40(5): 1320)
- [3] Nosonovsky M, Bhusan B. *Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surface: Friction, Superhydrophobicity, and Biomimetics*. Springer Science & Business Media, 2008
- [4] Li J, Wang X W, Huang Z Y, et al. Research of preparation, anti-icing and anti-pollution of super hydrophobic insulation coatings. *Trans China Electrotech Soc*, 2017, 32(16): 61
(李剑, 王湘雯, 黄正勇, 等. 超疏水绝缘涂层制备与防冰、防

污研究现状. 电工技术学报, 2017, 32(16): 61)

- [5] We Y, Li J, Lu M, et al. Investigation on insulation performance of insulators coated with super-hydrophobic coating in artificial fog-haze environment. *High Volt Eng*, 2017, 43(7): 2316
(魏远, 李剑, 卢明, 等. 人工雾霾环境下超疏水涂层绝缘子运行性能研究. 高电压技术, 2017, 43(7): 2316)
- [6] Chen M L, Zhang L M, Yang L, et al. Hydrophobic structure and antifouling performance of the low surface energy marine coating. *Ship Eng*, 2010, 32(6): 64
(陈美玲, 张力明, 杨莉, 等. 低表面能船舶防污涂层的疏水结构及防污性能. 船舶工程, 2010, 32(6): 64)
- [7] Huang J J, Zhang Y Q, Yang M L, et al. Preparation of superhydrophobic materials by particle-assisted breath figure method. *Polym Mater Sci Eng*, 2017, 33(5): 142
(黄俊杰, 张尹桥, 杨曼玲, 等. 通过粒子辅助水滴模板法制备超疏水材料. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(5): 142)
- [8] Fan Z D, Sun Q J, Huang Y H, et al. Application of silicone materials in aviation industry. *Silicon Mater*, 2015, 29(6): 491
(范召东, 孙全吉, 黄艳华, 等. 有机硅材料在航空工业的应用. 有机硅材料, 2015, 29(6): 491)
- [9] Wu J L, Jiao P F, Zhuang W, et al. Modified DIX model for ion-exchange equilibrium of L-phenylalanine on a strong cation-exchange resin. *Chin J Chem Eng*, 2016, 24(10): 1386
- [10] Wang A R, Shao Y, Yi L M, et al. Surface properties of PMTF-PS-b-PMMA/PMMA polymer blend films. *J Zhejiang Sci-Tech Univ Nat Sci*, 2017, 37(6): 804
(王爱瑞, 邵英, 易珍敏, 等. PMTFPS-b-PMMA/PMMA 共混聚合物膜的表面性质. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2017, 37(6): 804)
- [11] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202(1): 1
- [12] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem*, 1936, 28(8): 988
- [13] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546
- [14] Zhu H, Ji C C. *Theory and Its Application*. Beijing: Science Press, 2011
(朱华, 姬翠翠. 分形理论及其应用. 北京: 科学出版社, 2011)
- [15] Nie Q, Ji Z Y, Liu J X, et al. Surface nanostructures orienting self-protection of an orthodontic nickel-titanium shape memory alloys wire. *Chin Sci Bull*, 2007, 52(21): 3020
- [16] Furnidge C G L. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *J Colloid Sci*, 1962, 17(4): 309
- [17] Extrand C W, Kumagai Y. Liquid drops on an inclined plane: the relation between contact angles, drop shape, retentive force. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 170(2): 515