

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.003

聚二甲基硅氧烷掺杂涂料的光热转化及超疏水防/除冰特征

王慧萍¹, 李亮^{1,2,3}, 毛航¹, 廖喜林¹, 李傲雪³, 李淑静¹, 刘让同^{1,2}

(1. 中原工学院智能服饰与服装学院, 郑州 451191; 2. 先进纺织装备技术省部共建协同创新中心, 郑州 451191;

3. 中原工学院智能纺织与织物电子学院, 郑州 451191)

摘要: 光热超疏水涂料在航空航天、电力、交通、建筑等各个领域具有广泛的应用前景,为解决涂料的光热转化、防/除冰效率和使用寿命等问题,选用聚二甲基硅氧烷掺杂碳基光热转换材料多壁碳纳米管(MWCNTs)与二氧化硅纳米粒子、半导体材料 Ti_2O_3 制备光热超疏防/除冰涂料,分别涂覆于玻璃板、环氧树脂板、聚乙烯(PE)膜、铜板等四种基材表面。研究表明,涂料应用于玻璃板上时,其表面接触角可高达 157.10° ,除冰时间可由未涂覆前的870 s缩短至280 s;涂料涂覆于PE膜基材表现出俱佳的光热转化与超疏水性,其表面接触角最高可达 154.67° ,在MWCNTs质量分数为60%时光热转化温度最高达 62.2°C ,除冰时间可由涂覆涂料前的1 020 s缩短至270 s,具备良好的超疏防/除冰效果;涂料应用于环氧树脂板上时,其表面接触角可高达 156.55° ,除冰时间可由涂覆涂料前的900 s缩短至300 s;此外,涂料涂覆于铜板表面时接触角可高达 157.71° ,表面覆冰可在160 s内快速融化。涂料于四种基材表面时均表现出优异的耐磨损与老化性能。研究结果为光热超疏防/除冰应用提供一种新策略。

关键词: 光热转换;超疏水;防/除冰;涂料;老化

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0016-11

Photothermal conversion and superhydrophobic anti/de-icing characteristics of polydimethylsiloxane doped coatings

WANG Huiping¹, LI Liang^{1,2,3}, MAO Hang¹, LIAO Xilin¹, LI Aoxue³, LI Shujing¹, LIU Rangtong^{1,2}

(1. College of Fashion Technology, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China;

2. Collaborative Innovation Center of Advanced Textile Equipment, Zhengzhou 451191, China;

3. College of Intelligent Textile and Fabric Electronics, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China)

Abstract : Photothermal superhydrophobic coatings have broad application prospects in various fields such as aerospace, power, transportation, and construction. To solve the problems of photo-thermal conversion, anti/de-icing efficiency, and service life of coatings, polydimethylsiloxane doped carbon based photothermal conversion materials such as multi walled carbon nanotubes (MWCNTs), silica nanoparticles, and semiconductor material Ti_2O_3 were selected to prepare photothermal superhydrophobic anti/de-icing coatings, which were coated on the surfaces of four substrates including glass plates, epoxy resin plates, polyethylene(PE) films, and copper plates. The research results show that when the coating is applied to glass plates, its surface contact angle can reach up to 157.10° , and the de-icing time can be shortened from 870 s before coating to 280 s. The coating on the PE film substrate exhibits excellent photothermal conversion and superhydrophobicity, with a surface contact angle of up to 154.67° . At a MWCNTs mass fraction of 60%, the photothermal conversion temperature can reach up to 62.2°C , and the de-icing time can be shortened from 1 020 s before coating to 270 s, demonstrating good superhydrophobic anti/de-icing effect. When the coating is applied to epoxy resin boards, its surface contact angle can reach up to 156.55° , and the de-icing time can be shortened from 900 s before coating to 300 s. In addition, when the coating is applied to the surface of the copper plate, the contact angle can reach up to 157.71° , and the surface icing can quickly melt within 160 s. The coating exhibits excellent resistance to wear and aging on the surfaces of all four substrates. The research results provide a new strategy for the application of photothermal super hydrophobic anti icing.

Keywords : photothermal conversion ; superhydrophobic ; anti/de-icing ; coating ; ageing

基金项目: 河南省高等教育教学改革研究与实践项目(2024SJGLX0394),河南省高等学校重点科研项目(25A54001),河南省研究生教育改革与质量提升工程项目(YJS2022JC20)

通信作者: 刘让同,博士,教授,硕士生导师,主要研究方向为纺织服装新材料

收稿日期: 2024-12-05

引用格式: 王慧萍,李亮,毛航,等.聚二甲基硅氧烷掺杂涂料的光热转化及超疏水防/除冰特征[J].工程塑料应用,2025,53(2):16-26.

WANG Huiping, LI Liang, MAO Hang, et al. Photothermal conversion and superhydrophobic anti/de-icing characteristics of polydimethylsiloxane doped coatings[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2): 16-26.

低温环境中水汽结冰十分常见且不可避免,不良的积冰会带来许多麻烦,甚至威胁人们的生命安全^[1],如电网系统中电线、输电铁塔表面水汽凝结结冰,轻则造成电线弯曲下沉,重则导致电线电塔断线倒塌,成为电力系统安全运行的重大隐患^[2];发电系统中,风力机组叶片表面覆冰会对风机运行带来负荷,降低工作效率^[3]。此外,表面结冰在光伏发电^[4]、陆地交通^[5]、航空航海^[6]、通信、传感器等诸多领域造成不同程度的影响,需要主动除冰,传统方法有机械除冰^[7]、热力融冰^[8-9]及化学除冰^[10]等,实践表明,这些方法均存在除冰效率低、能源需求高、易对环境造成二次伤害,建立高效、环保、节能的光热防/除冰机制已成为急需解决的实用课题。

近年来,研究人员研发了诸多应用于防/除冰的功能表面^[11-12],如超疏水表面(SHS)、含液光滑表面、低弹性模量表面等。其中,SHS是通过构建仿生微纳结构表面,降低表面能来提高材料表面疏水性^[13-14],从而达到防/除冰的效果,然而,单一的SHS在实际应用中无法保证在低温高湿等环境中防/除冰的长期有效性,表面粗糙的SHS无法防止动态冲击、剥落等机械摩擦,水在持续结冰过程中进入SHS的微纳结构间隙,在冰和表面间形成互锁结构增加冰的黏附^[15],在结冰/除冰循环中对粗糙表面可能造成结构损坏,为解决这一问题,研究主动光热除冰材料与被动防/除冰的SHS相结合的协同光热SHS材料是有必要的。

光热SHS双功能表面作为一种新型的防除冰方式,有效削弱了除冰过程中冰层与表面的相互作用,避免除冰过程中冰层对表面微纳结构的破坏^[16-17]。在无太阳光时,SHS可抑制冰的形成,延长结冰时间;在有光照时,表面通过光热效应将吸收的太阳能转化为热能,防止表面结冰,同时使已经附着的冰霜脱落融化,SHS减少水的附着、降低冰的黏附,使液滴在重力或轻微自然风的作用下脱落,减轻循环结冰/除冰过程中对SHS表面结构的损坏,延长使用寿命,达到主动防/除冰的协同效果^[18]。Guo等^[19]通过喷涂碳纳米管(CNTs)/SiO₂和改性聚二甲基硅氧烷(PDMS)在聚氨酯泡沫上构建了具有光热超疏水性能的分层涂层,其水接触角为157.0°,在1 kW/m²的模拟太阳光照射下,涂层表面温度在300 s内升至101.9 °C。Deng等^[20]通过一步喷涂法将疏水PDMS@ mSiO₂聚集体与CNTs结合加入硅树脂

基体中构建光热防结冰涂层,其接触角可达154.3°,在-20 °C下延迟冻结时间440 s。Jiang等^[21]采用简单的刮涂法制备了多壁碳纳米管(MWCNTs)/SiO₂/PDMS/聚偏氟乙烯超疏水光热复合涂层,可用于铝板、丙烯酸板、木材及玻璃等基材并表现出优异的超疏水光热性能,其接触角可达161°。将光热材料与SHS相结合,使材料表面兼具主动防冰和被动除冰的特点,利用充足的太阳能,无需耗费额外能源,达到高效率防结冰的能力。

笔者选用聚二甲基硅氧烷(PDMS)掺杂碳基光热转换材料MWCNTs、SiO₂纳米粒子(SiO₂ NPs)及半导体材料(Ti₂O₃)制备光热超疏防/除冰涂料;研究在玻璃、环氧(EP)树脂、PE膜、铜板四种基材上涂覆后的表面润湿性、光热转化性、防结冰性及耐摩擦牢度等,分析MWCNTs与SiO₂ NPs的比例对涂层表面形貌、润湿性及光热转换效率的影响,评估涂层的光老化、热老化及摩擦牢度等。研究结果为光热超疏防/除冰应用提供一种新策略。

1 实验部分

1.1 实验材料

PDMS(图1中PDMS:A)及其固化剂(图1中PDMS:B):DC184,美国道康宁公司;

SiO₂ NPs:纯度99.5%,20±5 nm,上海麦克林生化科技股份有限公司;

硅酸四乙酯(TEOS):纯度98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

MWCNTs:纯度99%,管径3~15 nm,管长15~30 μm,深圳市国森领航科技公司;

乙酸乙酯(EAC):纯度99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

Ti₂O₃:100目(150 mm),光谱纯99.9%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,东莞市山一塑化有限公司;

玻璃板:25.4 mm×76.2 mm,盐城市飞舟玻璃有限公司;

聚乙烯(PE)膜:20丝(0.2 mm),山东湖中鲜农副产品有限公司;

EP树脂板:25 mm×80 mm×2 mm,深圳市创欧绝缘材料有限公司;

铜板:0.5 mm×50 mm×50 mm,泰州碧灵五金制品有限公司;

砂纸:800目(20 μm),义乌星繁五金有限公司。

1.2 仪器及设备

场发射扫描电子显微镜(FESEM):SEM-30AX,德国Thermal Capture公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor37,德国Bruker Optics公司;

变温全自动多晶X射线衍射(XRD)仪:Ultima IV,日本理学株式会社;

光学接触角测量仪:JCY-1,江苏永瑞仪器有限公司;

红外热成像仪:Ti32,美国Fluke公司;

静电纺丝装置:HZ-SF-02,青岛诺康环保科技有限公司;

烘箱:WGLL-125BE,天津市泰斯特仪器有限公司;

氙灯日晒牢度仪:Q-SUN Xe-2H,美国Q-Lab公司。

1.3 试样制备

基材表面预处理:根据实际应用基材选择玻璃、EP树脂、PE膜、铜板四种,分别对应简称为G1, EP, PE和Cu。为增强基材对涂料的黏附性,需对其进行砂纸打磨预处理,使用800目的砂纸打磨EP树

脂板、PE膜及铜板,增加其表面粗糙度,清洗后烘干备用。

涂料制备:将不同质量的MWCNTs与0.6 g SiO_2 , 0.03 g Ti_2O_3 混合加入60 mL EAC中磁力搅拌30 min,向混合液中加入6 mL 硅烷偶联剂(KH-550)及6 mL TEOS,磁力搅拌1 h后加入1.35 g PDMS(A)继续磁力搅拌40 min,再加入0.135 g PDMS(B)固化剂磁力搅拌20 min后形成 $\text{SiO}_2/\text{MWCNTs}/\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ 光热疏水涂料(PSC),具体制备流程如图1所示。以 SiO_2 质量为基准,变化MWCNTs质量分数为 $x\%$,制备出系列涂料PSC(x), x 的取值为20, 30, 40, 50, 60。

涂层制备:将四种基材分别在涂料中浸涂7~10次,控制其增重一致,40 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘干20 min后常温静置3 h,得到MWCNTs质量分数不同的光热超疏水涂层。根据基材和MWCNTs质量分数记试样为 $y\text{-PSC}(x)$,其中 y 代表不同基材,具体为玻璃、EP树脂、PE膜和铜板, x 的意义与上述相同,比如当 y 为G1, x 为20时,试样编号记为G1-PSC(20),意味着把MWCNTs占 SiO_2 质量分数为20%的光热疏水涂料涂敷在玻璃基板上所获得的试样。

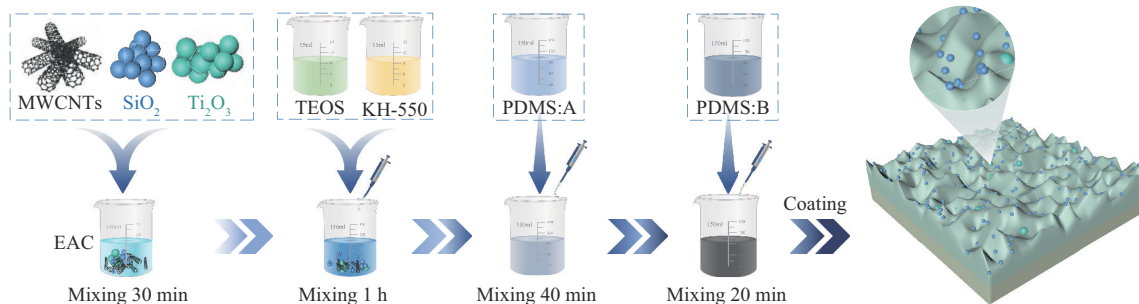


图1 $y\text{-PSC}(x)$ 涂层制备流程

Fig. 1 Preparation process of $y\text{-PSC}(x)$ coating

1.4 测试与表征

(1)结构特征:采用FESEM记录形貌特征,喷金100 s,加速电压2.0 kV;采用FTIR仪分析化学基团,扫描波数范围为4 000~400 cm^{-1} ;采用变温全自动多晶XRD仪对涂料进行化学结构分析,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。

(2)接触角测试:借助光学接触角测量仪测量水接触角,针孔直径为0.5 mm,水滴大小为2 μL 。保持水滴大小及下滴速度不变,在五个不同位置测量,取平均值;截取水滴与样品涂层面接触图像。

(3)光热转换效率测试:样品涂层面的光热转化

性能由红外热成像仪在日光照射下测量。样品置于阳光下光照一定时间后通过红外热成像仪测量样品涂层面温度,保存热成像图。

(4)防结冰测试:室温下在光照充足位置测试,将提前用去离子水冻结的底面为34 mm $\times$ 28 mm、体积为3 mL的冰块置于水平放置的样品涂层面,记录冰块融化和滑落时间。

(5)耐磨性能测试:将样品水平放置于试验台,用800目砂纸与样品涂层面接触,砂纸上放置100 g砝码,控制镊子拖动砂纸速度为1~2 cm/s,使砂纸与涂层面间发生摩擦,每从左到右拖动一次记为磨损

一次,再从前到后拖动一次记为磨损第二次。每磨损5次测量一次静态水接触角并拍照记录。

(6)热老化性能测试:将EP板、铜板、玻璃板基材置于120℃烘箱热老化1h;考虑到PE膜基材熔点较低,因此将PE膜基材置于70℃烘箱中热老化1h后测试样品的光热性能和表面润湿性能。

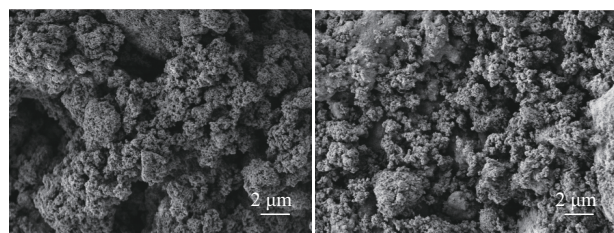
(7)光老化性能测试:将样品固定后置于氙灯日晒牢度仪内光照老化一定时间后测试光热性能和表面润湿性能的变化。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图2为 γ -PSC(40)涂层的表面微观形貌,在高分辨率FESEM视域下,涂层表面呈现出凹凸不平的粗糙形态, SiO_2 NPs与MWCNTs在PDMS的黏合下形成不同维度的颗粒状凸起和聚集体,较小颗粒为 SiO_2 NPs,较大颗粒可能是 SiO_2 NPs和MWCNTs集结体,导致局部出现山峰状小突起而呈现微观粗糙结构。这种乳突状的微纳粗糙结构使涂层表面表现出低黏附性,也为涂层表面的超疏水性提供保证;同时,涂层表面的微观粗糙可能形成由静止空气层构成的热屏障,有效降低涂层表面与环境间的冷热交换,延长涂层的保温时间,使更多热量有效传递给液滴,延长液滴的冻结时间或加快融化过程,从而达到防结冰效果。

图2a、图2b分别为PE-PSC(40)与EP-PSC(40)涂层的表面微观形貌,从图中可以发现,两者的表面粗糙度存在差异,PE-PSC(40)表面的颗粒更粗糙一些,形成更多的空气穴,而EP-PSC(40)则细致一些,形成的空气穴相对较少,这些特征可能造成涂层表面的接触角和光热转换功能的差异。



(a) PE-PSC(40) (b) EP-PSC(40)

图2 γ -PSC(x)涂层表面SEM照片($\times 5\,000$)

Fig. 2 SEM photos of γ -PSC(x) coating surface ($\times 5\,000$)

2.2 化学结构

图3a为烘干后的涂料粉末的FTIR及XRD谱图。从图3a可以看出,位于 $2\,960\text{ cm}^{-1}$ 左右的特征峰,属于 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动; $1\,562\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰,

属于MWCNTs的 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰,同时可能与TEOS,EAC中的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰重合;在 $1\,095\text{ cm}^{-1}$ 出现 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键反对称伸缩振动所致的强吸收峰; 800 cm^{-1} 附近的吸收峰是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的对称伸缩振动吸收峰; 460 cm^{-1} 左右出现的吸收峰是 $\text{Si}-\text{O}$ 键的弯曲振动所致;位于 680 cm^{-1} 的特征峰,属于 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰。经过分析以上特征峰,符合涂料化合物的结构官能团。

图3b为涂料的XRD谱图。可以对特征峰进行归属,衍射角 8.3° 的峰由MWCNTs形成, 9.62° 峰由 SiO_2 形成, $10\sim 13^\circ$ 左右小而突起的峰归因于PDMS,而位于 25.6° 的峰来自于MWCNTs形成的特征峰,与位于 22.36° 的 SiO_2 的特征峰及附近 Ti_2O_3 的特征峰重合,共同形成PSC涂料位于 23° 左右的小包峰。

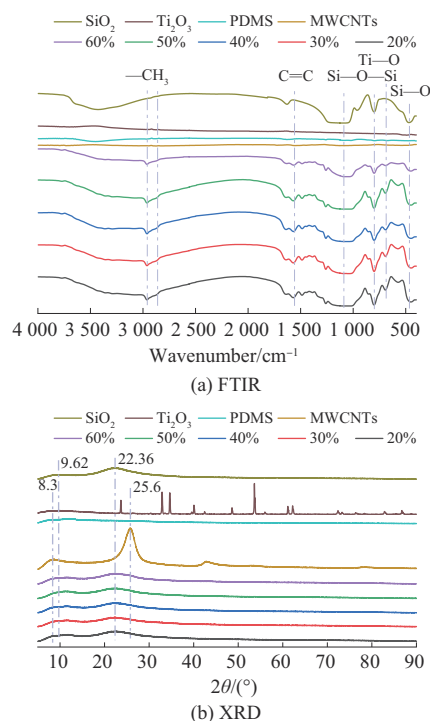
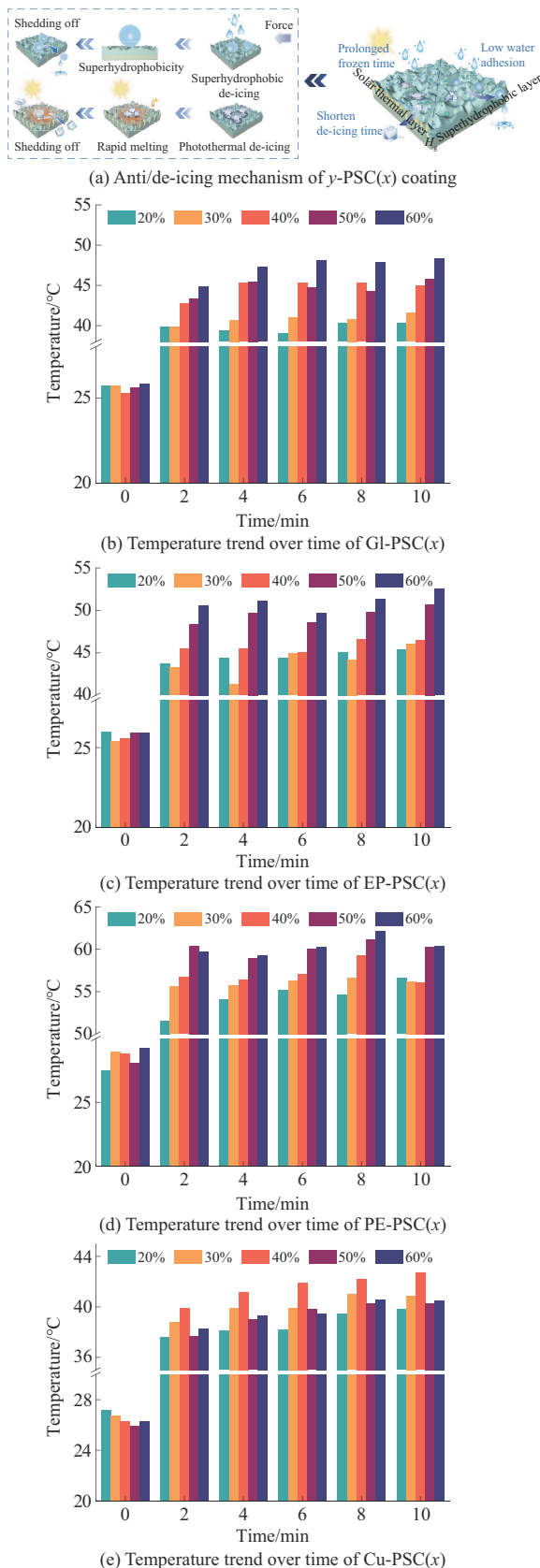


图3 γ -PSC(x)的FTIR与XRD谱图

Fig. 3 FTIR and XRD spectra of γ -PSC(x)

2.3 光热转换效率分析

图4为 γ -PSC(x)涂层的光热转换机制及其温度时变趋势。如图4a所示,选用PDMS掺杂拥有大量共轭 π 键、可全光谱吸收太阳光的碳基光热转换材料MWCNTs, SiO_2 NPs、全光谱光热响应半导体材料 Ti_2O_3 制备光热超疏防/除冰涂料PSC(x)^[22]。涂层功能可实现包括因表面乳突粗糙结构形成SHS的

图4 γ -PSC(x)涂层的光热转换机制及其温度时变趋势Fig. 4 Anti-de-icing mechanism of γ -PSC(x) coating and temperature trend over time of γ -PSC(x) coating

疏水除冰与因光热材料能量转化储热而具有的主动性的升温除冰两种机制。

图4b~图4e为涂覆PSC涂料的四种基材表面光热转换效率随光照时间的变化情况。涂料中碳基光热材料MWCNTs与半导体光热材料 Ti_2O_3 协同配合,吸收太阳能并转化为热能,实现光热转化。两种材料的光热效应使涂层表面升温,有效防止表面结冰;同时涂层表面乳突的凹凸能够捕获静止空气,降低液滴与材料表面的接触面积,伴之以 SiO_2 NPs的储热作用,形成一种对光热转化所产生热量散失的有效屏障,抑制冰成核,延长结冰时间,实现涂层的升温除冰。

不同MWCNTs质量分数的PSC涂料应用于PE膜表面形成PE-PSC(x)涂层,其光热转换情况如图4d所示。太阳辐射下,随着MWCNTs的质量分数由20%增加至60%,10 min内PE-PSC(x)表面最高光热转换温度变化呈逐渐增加的趋势,且在PE-PSC(60)中于8 min达到最高值 62.2°C 。不同MWCNTs质量分数的PE-PSC(x)涂层表面温度上、下波动幅度均介于 5°C 以内,其中PE-PSC(50)表面温度可在2 min内迅速上升至 60.4°C ,且在光照4, 6, 8, 10 min时其表面温度上、下波动幅度仅为 $0.8\sim 1.4^\circ\text{C}$,表明PE-PSC(50)表面温度在2 min内可迅速上升至稳定值,且10 min内波动较小,间接反映出涂料的光热转换性能具有一定的稳定性。

相同MWCNTs质量分数的PSC涂料涂覆在四种不同基材上,涂层的光热转换情况存在明显的差异性,具体表现在升温速率及最高温度方面。GI-PSC(60)涂层表面温度可在2 min内由无光照时的 25.8°C 快速升温至 44.9°C ,在光照约6 min时完成升温过程并稳定在 48.1°C 左右,最高可与未涂敷基材形成 22.6°C 温差;EP-PSC(60)涂层表面温度在2 min内可由 25.9°C 快速上升至 50.6°C ,在10 min左右温度上升至 52.5°C ,与涂敷前基材形成最高温差 26.6°C ;PSC涂料涂覆在PE膜后形成PE-PSC(60)涂层,其表面温度在2 min内可由 29.3°C 快升至 59.7°C ,8 min左右温度上升至最高值 62.2°C ,与涂敷前基材形成的最高温差为 32.9°C ;Cu-PSC(60)其表面温度在2 min内可以由 26.3°C 升温至 38.3°C ,在8 min时温度上升至 40.6°C 左右并基本保持稳定,与涂敷前基材形成的最高温差为 14.3°C 。

显然,Cu-PSC(60)的升温速度慢、最高温度小,

这是与铜板良好的导热性能有关;而PE-PSC(60)涂层恰恰相反,光热转换温度高,升温速度快,与PE为非热良导体有关,PSC涂料在PE膜上应用效果最佳。

液滴在涂料表面会从环境中获取能量 H_{in} ,也会向环境中释放热量 H_{out} ,如图4a所示,升温除冰能否实现最终与两者的平衡有关。液滴从环境中获取热量包含两个方面,即单位时间通过热传导和热辐射所获取热量 H_g 和单位时间内涂层表面光热转换所产生的热量 H_p ,所以 $H_{in}=H_g+H_p$,如果没有光热转换涂层则 $H_{in}=H_g$;同时液滴也向环境中释放热量, H_{out} 主要为单位时间内液滴通过热传导和热辐射所损失的热量。显然 H_g 和 H_{out} 与环境条件密切相关。这种平衡关系可以表示为式(1)。

$$\Delta H = H_g + H_p - H_{out} \quad (1)$$

式中: ΔH , H_g , H_p 和 H_{out} 分别表示单位时间内液滴内部的热量差、通过热传导和热辐射所获得的热量、通过涂层光热转换所产生热量和通过热传导和热辐射所损失的热量,单位J/h。

由式(1)可知,当液滴获取能量 H_{in} 小于损失能量 H_{out} 时, $\Delta H \leq 0$,液滴会逐渐被冷却冻结成覆冰,达不到除冰效果;而当 $\Delta H > 0$ 时,冰可能融化实现升温除冰。在寒冷天气条件下,覆冰直接从太阳光获取的热量 H_g 不足以使自身快速融化,驱动覆冰短时间内融化的热量主要来自 H_p ,即是PSC涂料在基材表面形成的 y -PSC(x)涂层光热转换所产生的热量,能够加速表面覆冰的融化过程。PSC涂料内部光热转换与SHS协作共同减少液滴在表面发生冻结,即使发生冻结也能及时主动地加快覆冰融化、脱落进程,实现防/除冰目标。

2.4 涂层表面润湿性

材料表面的润湿性与其表面的粗糙程度和材料表面能有关,通过在材料表面构建微纳粗糙结构,使用低表面能物质对材料表面改性,可获得疏水表面。把相同涂料PSC(40)涂覆到四种基材表面获得的接触角数据见表1。未涂覆PSC(40)涂料前,四种基材表面接触角分别为玻璃板47.12°、EP树脂板77.22°、PE膜120.33°、铜板95.35°。

涂覆PSC(40)涂料后, y -PSC(40)涂层表面均表现出超疏水性,均可观测到水滴滚动现象;从表1看,GI-PSC(40),EP-PSC(40),PE-PSC(40)及Cu-PSC(40)涂层的表面接触角分别为155.93°,156.23°,

表1 y -PSC(x)涂层表面接触角

Tab. 1 Surface contact angle of y -PSC(x) coating

Substrate category	Mass fraction of MWCNTs/%					
	0	20	30	40	50	60
GI	47.12	153.50	154.74	155.93	156.07	157.10
EP	77.22	154.71	154.32	156.23	156.55	156.41
PE	120.33	153.91	154.09	154.67	153.98	153.24
Cu	95.35	155.15	157.71	157.12	155.78	156.24

154.67°,157.12°,均大于150°,表明PSC涂料应用于不同基材表面时均可具备超疏水特性,且接触角数值差不超过2.45°,显示出涂层表面的润湿性与基材无关,表明PSC涂料的普适性。

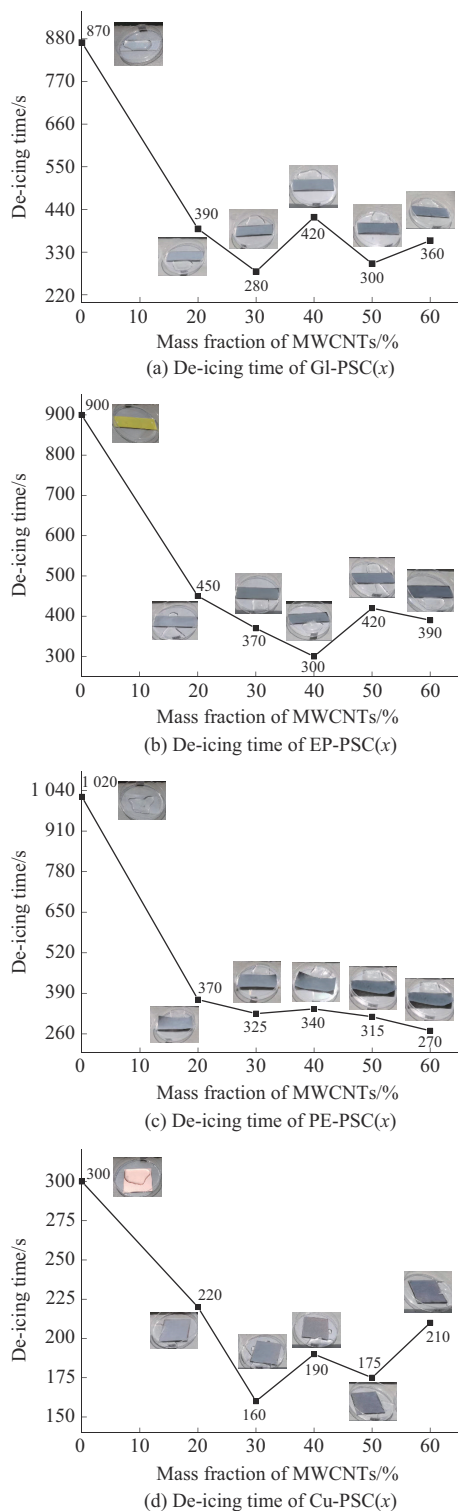
把MWCNTs不同质量分数的涂料应用于四种基材时,均可表现出优异的超疏水性能,随着MWCNTs质量分数变化,不同基材上涂层表面接触角总体均在153°以上,表现为具波动特征的不明显上升趋势,波动范围介于1.43°~3.60°范围内。在该涂料中,PDMS作为低表面能改性剂,同时具有Si—O—Si硅氧键及有机烷基,硅氧键使分子链更具柔性,烷基能与疏水材料相容,具有疏水性,与SiO₂ NPs共同作用在基材上,提高涂层表面粗糙度,构建出微纳分层乳突粗糙表面,形成SHS。液滴在SHS上呈不稳定状态(即Cassie-Baxter状态),当表面略微倾斜或有微风吹过时,液滴很容易从SHS表面滚落,这种状态有效防止了液滴(如雨水)在涂料表面的黏附和凝结,液滴在冰化之前能够被清除,实现疏水除冰。

综上,PDMS材料固化后本征疏水,涂料中形成的团聚体和突起颗粒尺度决定微纳分层粗糙度,粗糙表面凹凸减小水滴与涂层表面间的接触面积;SiO₂ NPs与MWCNTs比例影响涂层表面的微纳级粗糙度,导致接触角变化,提供优异的超疏水性能。

2.5 除冰性能

把冰块放置在大小体积相同的涂料涂覆与否的四种基材表面,置于日光下,观察涂层的除冰时间,结果如图5所示。经测试,涂料涂覆前玻璃板、EP树脂板、PE膜及铜板四种基材的除冰时间分别为870,900,1 020,300 s,差异较大。

不同MWCNTs质量分数的PSC涂料应用于PE膜表面形成PE-PSC(x)涂层,其除冰情况如图5c所示。随着MWCNTs质量分数逐渐增加,PE-PSC(x)涂层表面除冰时间表现出总体减小的趋势,这是因为MWCNTs具有一维中空管状结构,其在太阳辐射

图5 不同MWCNTs质量分数时 γ -PSC(x)涂层表面除冰时间Fig. 5 γ -PSC(x) coating surface de-icing time with different mass fractions of MWCNTs

下可表现出较大的光热活性及灵敏的光热响应,在PE-PSC(60)时除冰时间达到最小值270 s,与基材相比除冰时间快750 s。相同MWCNTs质量分数(30%为例)的PSC涂料应用于四种基材除冰时间也有差

异,具体表现为:GI-PSC(30)除冰时间为280 s,较涂覆前快590 s;EP-PSC(30)除冰时间为370 s,较涂覆前快530 s;PE-PSC(30)除冰时间为325 s,比未涂覆前PE膜除冰时间快695 s;Cu-PSC(30)除冰时间为160 s,比未涂覆前快140 s。四种基材除冰时间相差较大,PE-PSC(30)涂层表面除冰效果提升幅度最大,其除冰时间可较涂覆前缩短68.1%。

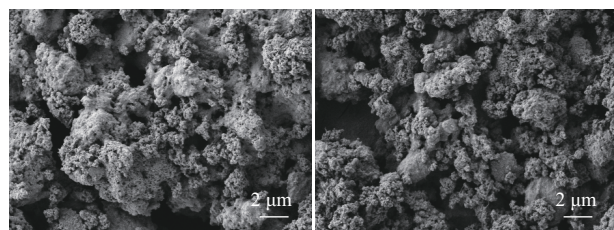
PSC涂料中MWCNTs质量分数的变化会影响除冰时间,MWCNTs质量分数的增加有使除冰时间减小的趋势,但在不同基材上的表现具有一定差异。PSC涂料应用于玻璃板上形成GI-PSC(x)涂层,MWCNTs质量分数达到40%前,涂层表面除冰时间随MWCNTs质量分数的增加呈先减小后增加的趋势,质量分数超过40%后,除冰时间变化趋势亦为先减小后增加,GI-PSC(x)涂层的最短除冰时间为280 s,最长除冰时间为420 s;于EP-PSC(x)而言,其除冰时间随MWCNTs质量分数的增加表现为先减少后增加再减小的变化趋势,其最短除冰时间为300 s,最长除冰时间为450 s;PE-PSC(x)涂层表面除冰时间随MWCNTs质量分数的增加(除40%外)逐渐减小,其最短除冰时间为270 s,最长除冰时间为370 s;对于Cu-PSC(x)涂层,其表面除冰时间随涂料中MWCNTs质量分数的变化所呈现的变化趋势与GI-PSC(x)相同,其最短除冰时间为160 s,最长除冰时间为220 s。

综上所述,首先,涂料涂敷后四种基材表面除冰时间均有大幅下降,这是因为MWCNTs具有一维中空管状结构,其热导率存在较大的各向异性及较大的光热活性及灵敏的光热响应。在单位时间内涂层表面光热转换所产生的热量 H_p 增加,公式(1)中 H_{in} 增加, $\Delta H > 0$,从而驱动涂层表面覆冰融化,保证涂层表面在较长一段时间内均可保持除冰性能。其次,涂覆PSC涂料后,从除冰时间的速度看,铜板涂层Cu-PSC(30)除冰最快,这应该与铜板良好的导热性使整个板材能够均匀升温,融冰作用面积大有关。

2.6 耐摩擦牢度

在实际应用中,耐磨性可能对超疏水涂层的广泛应用产生制约,因为经多次摩擦后会起涂料中微纳粒子脱落,使材料表面支撑超疏水性的微纳结构遭到破坏,影响涂层疏水性。通过在涂料中添加TEOS作为交联剂,增加涂料与基材之间的黏附力,同时在PDMS的连接作用下通过多次叠加形成多

层结构涂层,使结构更具稳定性,微纳颗粒不易脱落,实验采用800目砂纸在负载100 g砝码的条件下对 γ -PSC(x)涂层进行磨损,如PE-PSC(40)与EP-PSC(40)磨损后表面形貌如图6所示,其表面仍存在大量明显的乳突状粗糙结构。



(a) SEM of PE-PSC(40) (b) SEM of EP-PSC(40)

图6 磨损后 γ -PSC(x)涂层表面SEM照片

Fig. 6 SEM photos of γ -PSC(x) coating surface after wear

图7为四种基材上涂覆PSC(40)涂料后分别经过5, 10, 15, 20次摩擦后表面接触角的变化。在经过20次摩擦后,PSC(40)涂层在四种基材表面的最小接触角分别为玻璃板 151.92° , EP树脂板 151.93° , PE膜 154.62° , 铜板 152.04° ,除PE膜外,其他三种涂料涂覆的基材磨损后的接触角有所降低,但减小幅度基本不超过 5° ,最小接触角仍保持在 150° 以上,表现出充分的超疏水性能,由此可见涂料在不同基材表面均保有较强的牢度。当PSC涂料分别应用于四种基材表面时,在经过20次摩擦后,其表面最小接触角分别为玻璃板 150.43° , EP树脂板 151.93° , PE膜 154.62° , 铜板 151.69° ;其中PSC涂料在玻璃板、EP树脂板、铜板基材上具有相同趋势,但PE膜表面形成的PE-PSC(x)涂层经过耐磨测试后,涂层表面接触角出现不减反增现象,且随着摩擦次数的增加,不同MWCNTs质量分数的PSC涂层表面接触角基本表现出先增加后减小的变化趋势,究其原因可能是PE膜本身易产生静电吸附所致,随磨损的进行,磨屑吸附于PE-PSC(x)涂层表面,增加涂层表面层次结构,形成层级微纳结构,导致PE-PSC(x)涂层表面粗糙度增加,促进超疏水性能的提升。

2.7 光老化分析

在实际应用过程中,涂料常处于阳光直射环境中,水分、热量和紫外线辐射等会导致涂料的光降解,直接影响涂料的使用寿命。将涂料置于氙灯日晒牢度仪中模拟日光照射老化4 h后对样品的光热转换性能及疏水性能进行测试,结果见表2及图8。

当MWCNTs不同质量分数的PSC涂料应用于PE膜表面,经光老化后,随着MWCNTs质量分数的

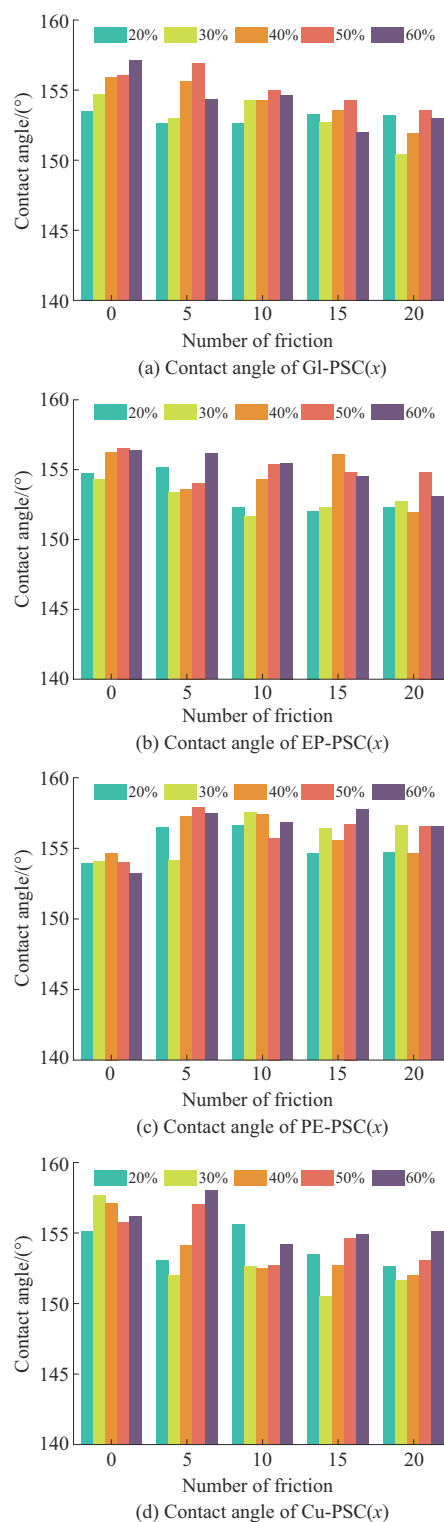


图7 γ -PSC(x)涂层表面接触角与摩擦次数关系

Fig. 7 Relationship between surface contact angle and friction number of γ -PSC(x) coating

增加,老化后PE-PSC(x)涂层表面接触角表现出先增加后减小的趋势,见表2,且老化后接触角降低幅度除PE-PSC(20)涂层外均在 0.92° 以内。老化后PE-PSC(x)涂层表面2 min内光热转换温度整体呈增

表2 光老化后 γ -PSC(x)涂层表面接触角
Tab.2 Surface contact angle of γ -PSC(x) coating after photo aging

Substrate category	Mass fraction of MWCNTs/%					
	0	20	30	40	50	60
GI	47.12	154.57	155.32	156.28	155.54	155.21
EP	77.22	155.41	154.69	154.59	154.47	154.24
PE	120.33	151.56	154.26	154.26	154.90	154.10
Cu	95.35	156.36	155.53	156.53	155.00	156.15

加的趋势,如图8所示,所达温度变化幅度介于0.6~4.6 °C范围内;老化后接触角与表面温度变化趋势同老化前变化趋势保持一致。随PSC涂料内MWCNTs质量分数变化,光老化后PE-PSC(x)涂层表面接触角最大值为PE-PSC(50)涂层的154.90°,最小值为PE-PSC(20)涂层的151.56°,老化前后变化幅度最小的为PE-PSC(30)涂层,仅变化0.17°;PE-PSC(x)涂层表面2 min内光热转换温度最大值为PE-PSC(60)涂层的59.1 °C,最小值为PE-PSC(20)涂层的50.2 °C,老化前后变化幅度最小的为PE-PSC(60),仅变化0.6 °C(老化前59.7 °C)。

PSC涂料中MWCNTs质量分数的变化会影响光热转换温度,光老化后在不同基材上的表现存在一定差异。经过4 h光老化后,GI-PSC(40)涂层表面接触角为156.28°,较老化前波动0.35°,2 min内其表面温度最高可达47.5 °C,较日晒老化前有所提升,表明涂料应用于玻璃板表层耐日晒牢度较好。类似地,相同的光老化条件,EP-PSC(40)表面接触角为154.59°,较老化前下降1.64°,其表面温度在2 min内仍可达到51 °C;PE-PSC(40)表面接触角最低仍可达154.26°,较老化前波动约0.41°,2 min内涂层表面温度可达到53.5 °C,温度较老化前波动约3.2 °C;Cu-PSC(40)表面光老化后接触角为156.53°,较老化前仅波动约0.59°,2 min内其表面温度可升至45.3 °C。综上,PSC涂料应用在四种基材上均表现出良好的耐日晒牢度,其中光老化后表面疏水性能表现最优的为GI-PSC(40),而光热转换温度表现最佳的为PE膜基材涂层,同时其老化后超疏水性能表现也较为优异。

2.8 热老化分析

考虑到极端气候条件,对涂层进行了热老化测试,将涂覆涂料的玻璃板、EP板、铜板置于120 °C的鼓风干燥箱中干燥1 h,考虑到PE膜的熔点较低,为避免PE膜基材融化,因此将涂覆涂料的PE膜置于70 °C的鼓风干燥箱中干燥1 h,取出样品后置于室温下降温,对其疏水性及光热性能进行测试,结果见图9及表3。

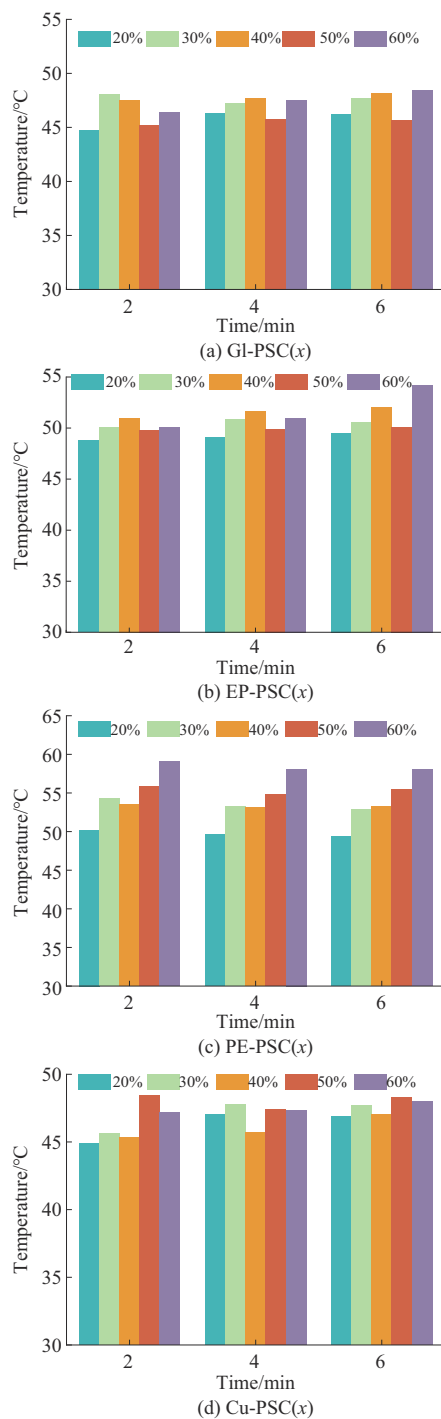


图8 光老化后 γ -PSC(x)表面光热温度时变图

Fig. 8 Time-varying diagram of photothermal temperature of γ -PSC(x) after photo aging

不同MWCNTs质量分数的PSC涂料应用于PE膜表面,经热老化后,随着MWCNTs质量分数逐渐增加,老化后PE-PSC(x)表面接触角呈现先减小后增加的趋势(见表3),同老化前变化趋势相反,老化后接触角变化幅度不超过2.56°;同时,随MWCNTs质量分数增加,老化后PE-PSC(x)表面光热转化温

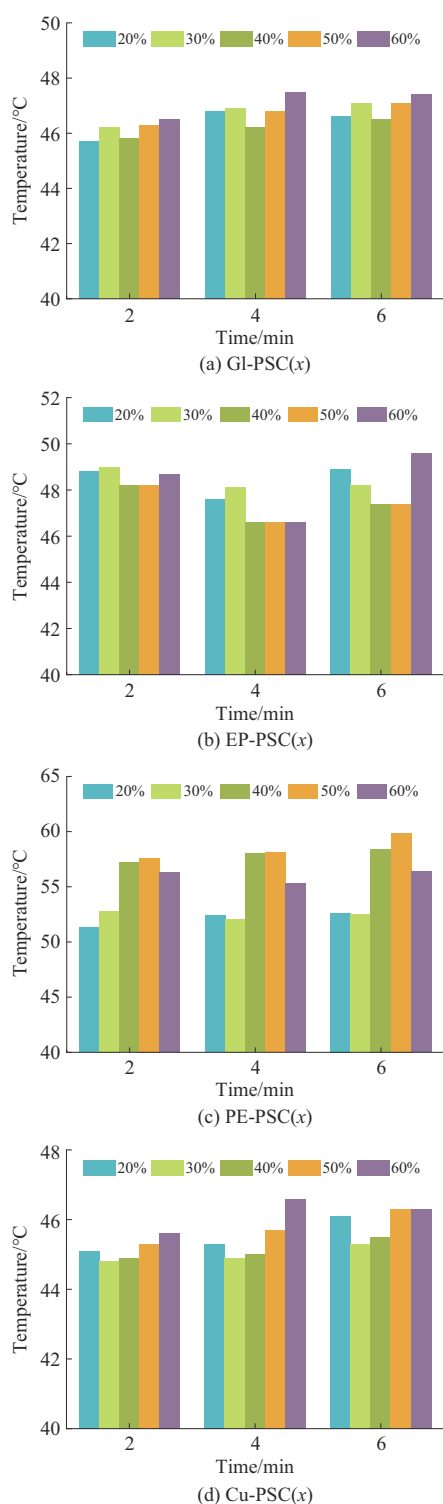


图9 热老化后y-PSC(x)涂层表面光热温度时变图

Fig. 9 Time varying diagram of photothermal temperature on y-PSC(x) coating surface after thermal aging

度2 min内表现出先增加后减小的变化趋势,同老化前保持一致,且最高温度可达57.6 °C,可能与PE膜本身的导热性差有关。随PSC涂料内MWCNTs质量分数变化,热老化后PE-PSC(x)涂层表面接触角

表3 热老化后y-PSC(x)涂层表面接触角

Tab. 3 Surface contact angle of y-PSC(x) coating after thermal aging

Substrate category	Mass fraction of MWCNTs/%					
	0	20	30	40	50	60
GI	47.12	154.81	154.65	154.71	155.28	155.11
EP	77.22	153.71	154.63	152.59	154.25	153.24
PE	120.33	153.41	151.53	153.89	153.75	155.62
Cu	95.35	154.25	153.69	155.38	154.88	155.44

最大值为PE-PSC(60)涂层的155.62°,最小值为PE-PSC(30)涂层的151.53°,老化前后变化幅度最小的为PE-PSC(50)涂层,仅变化0.23°;PE-PSC(x)涂层表面2 min内光热转换温度最大值为PE-PSC(50)涂层57.6 °C,最小值为PE-PSC(20)涂层51.3 °C,老化前后变化幅度最小的为PE-PSC(20),仅变化0.3 °C。

PSC涂料中MWCNTs质量分数的变化会影响光热转换温度,热老化后在不同基材上的表现存在一定差异。经过热老化后,GI-PSC(60)表面的接触角波动幅度为2.0°,此时涂层表面光热转化温度在2 min内仍可达46.5 °C;EP-PSC(60)涂层表面接触角最低为153.24°,较老化前变化3.17°,2 min内光热转化温度为可达48.7 °C,较老化前50.6 °C下降1.9 °C;PE-PSC(60)涂层表面的接触角老化后最低达155.62°,较老化前波动2.38°,仍高于超疏水的150°,老化后2 min内光热转化温度最高可达56.3 °C,较老化前下降3.4 °C(老化前59.7 °C);Cu-PSC(60)涂层表面接触角老化后达155.44°,较老化前下降0.8°,其表面老化后2 min内光热转化温度为45.6 °C,与老化前相比上升约7.3 °C。上述实验数据表明长时间的高温条件对涂料表面润湿性及光热转换性能造成一定的影响,平均高温热老化1 h,其表面接触角波动0°~4°,2 min内光热转换温度波动区间在0.2~7.6 °C,其中热老化后光热转换温度表现最佳的为PE膜基材上的涂层,同时其热老化后超疏水性能表现也较为优异。

3 结论

制备了SiO₂/MWCNTs/Ti₂O₃@PDMS光热疏水涂料(PSC涂料),在玻璃板、EP树脂板、PE膜和铜板四种不同基材上构建了光热超疏防/除冰涂层,对涂料光热转化性、表面润湿性和除冰性能进行研究。研究结果为光热超疏防/除冰应用提供一种新策略。

(1)涂料在四种基材上的光热转化性能优异,其光热温度PE-PSC(60)可高达62.2 °C,且光热转化效率较高,太阳辐射2 min内涂层表面温度可快速提高。涂料具有超疏水性能,其中Cu-PSC(30)涂层表

面接触角可高达 157.71° ,涂层表面呈乳突状粗糙微观结构,降低了液滴黏附性,形成超疏水的特性。

(2)涂料具备的光热超疏水特性形成涂层良好的除冰性能,太阳辐射下,涂层发生光热转换,实现基材表面的快速升温,去除表面覆冰。 γ -PSC(x)涂层中 fastest 除冰时间可达 $160\text{ s}[\text{Cu-PSC}(30)]$,使覆冰快速融化,使剩余冰块从超疏水的涂层表面滑落,涂覆涂料后PE膜表面除冰时间可缩短68.1%。

(3)涂料在不同基材上涂覆,经磨损、光老化、热老化后其表面超疏水性及光热转化性能均保持良好。经20次磨损后GI-PSC(30)表面接触角最低为 150.43° ,光老化后PE-PSC(20)涂层表面接触角最低仅为 151.56° ,热老化后PE-PSC(30)涂层表面接触角最低为 151.53° ,磨损及老化后接触角最低值均表明四种基材表面上涂层具有良好超疏水性及较好的耐磨、耐光老化性。涂料可在极端环境下应用。

参考文献

- [1] BARTELS-RAUSCH T. Ten things we need to know about ice and snow[J]. *Nature*, 2013, 494(7435):27–29.
- [2] LU J Z, ZENG M, ZENG X J, et al. Analysis of ice-covering characteristics of China hunan power grid[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2015, 51(3):1 997–2 002.
- [3] HU L Q, ZHU X C, HU C X, et al. Wind turbines ice distribution and load response under icing conditions[J]. *Renewable Energy*, 2017, 113:608–619.
- [4] BORREBAEK P-O A, JELLE B P, ZHANG Z. Avoiding snow and ice accretion on building integrated photovoltaics-challenges, strategies, and opportunities[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 206. DOI:10.1016/j.solmat.2019.110306.
- [5] WANG J B, ZHANG J, XIE F, et al. A study of snow accumulating on the bogie and the effects of deflectors on the de-icing performance in the bogie region of a high-speed train[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2018, 148:121–130.
- [6] CAO Y H, TAN W Y, WU Z L. Aircraft icing: An ongoing threat to aviation safety[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2018, 75: 353–385.
- [7] REKUVIENE R, SAEIDIHARZAND S, MAŽEIKAS L, et al. A review on passive and active anti-icing and de-icing technologies [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 250. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2024.123474.
- [8] POURBAGIAN M, HABASHI W G. Aero-thermal optimization of in-flight electro-thermal ice protection systems in transient de-icing mode[J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2015, 54: 167–182.
- [9] LI L K, LIU Y, TIAN L C, et al. An experimental study on a hot-air-based anti-/de-icing system for aero-engine inlet guide vanes[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 167. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2019.114778.
- [10] SARSEMBAYEVA A, ZHUSUPBEKOV A. Experimental study of deicing chemical redistribution and moisture mass transfer in highway subsoils during the unidirectional freezing[J]. *Transportation Geotechnics*, 2021, 26. DOI:10.1016/j.trgeo.2020.100426.
- [11] LIU M., WANG S, JIANG L. Nature-inspired superwettability systems[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.36.
- [12] WANG P W, ZHAO T Y, BIAN R X, et al. Robust superhydrophobic carbon nanotube film with lotus leaf mimetic multiscale hierarchical structures[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12):12 385–12 391.
- [13] 刘楠, 周春才. 一种耐久性超疏水涂层的制备及其在玻璃纤维上的应用[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(9):70–78.
LIU Nan, ZHOU Chuncai. Preparation of a durable superhydrophobic coating and its application on glass fibers[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(9):70–78.
- [14] 许露晴, 石珍旭, 刘祯达, 等. 基于超疏水表面的主被动复合防/除冰技术研究进展[J]. *表面技术*, 2023, 52(12):135–146.
XU Luqing, SHI Zhenxu, LIU Zhenda, et al. Research progress of active/passive composite anti/de-icing technologies based on superhydrophobic surfaces[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(12): 135–146.
- [15] WEI C Q, JIN B Y, ZHANG Q H, et al. Anti-icing performance of super-wetting surfaces from icing-resistance to ice-phobic aspects: Robust hydrophobic or slippery surfaces[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 765:721–730.
- [16] CHU F Q, HU Z F, FENG Y H, et al. Advanced anti-icing strategies and technologies by macrostructured photothermal storage superhydrophobic surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36. DOI:10.1002/adma.202402897.
- [17] GONZALES J, KURIHARA D, MAEDA T, et al. Novel superhydrophobic surface with solar-absorptive material for improved de-icing performance[J]. *Materials*, 2019, 12(17). DOI: 10.3390/ma12172758.
- [18] SHI J, KE S L, WANG F, et al. Recent advances in photothermal anti-/de-icing materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481. DOI:10.1016/j.cej.2023.148265.
- [19] GUO C L, LIU K, MA C C, et al. Constructing a hierarchical coating with photothermal superhydrophobic property by spraying and modification on polyurethane foam for anti-icing and deicing [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 236. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.121907.
- [20] DENG L C, WANG Z W, NIU Y X, et al. CNTs-induced superhydrophobic and photothermal coating with ong-term durability and self-replenishing property for anti-icing/de-icing[J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 245. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.110347.
- [21] JIANG L H, HAN M M, SUN J J, et al. Strong mechanical and durable superhydrophobic photothermal MWCNTs/SiO₂/PDMS/PVDF composite coating for anti-icing and de-icing[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 174. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107282.
- [22] LI Y Y, YANG Y, SHU X Y, et al. From titanium sesquioxide to titanium dioxide: Oxidation-induced structural, phase, and property evolution[J]. *ACS Chemistry of Materials*, 2018, 30(13): 4 383–4 392.