

表面强化及功能化

滚筒防冻粘涂层的理论研究

王春华, 许瀚文, 王仲娴

(辽宁工程技术大学 机械工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 我国高寒地区冬季采煤中由于改向滚筒表面冻粘引起的输送带跑偏、撕裂问题严重制约了冬季煤矿的安全和高效生产。阐述了冻粘产生的机理,介绍了现有的 Young, Wenzel, Cassie 3种接触角理论模型,简述了超疏水涂层的自清洁原理,总结了近年来国内外超疏水膜研究进展与制备方法,分析了超疏水膜制备的局限性和应用于改向滚筒的可行性,对解决滚筒冻粘问题作出了展望。

关键词: 自清洁; 改向滚筒; 冻粘; 荷叶效应; 接触角; 超疏水

中图分类号: TG174.4; O647.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)05-0077-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.05.015

Theoretic Study of the Anti-freezing Adhesive Coating of Roller

WANG Chun-hua, XU Han-wen, WANG Zhong-xian

(College of Mechanical Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

ABSTRACT: The problems of conveyor belt running deviation and avultion caused by freezing adhesive turnabout roller surface seriously restricts the safe and efficient production of coal mines in cold regions during winter. The paper illustrated the occurrence mechanism of freezing adhesion, introduced the three existing Young, Wenzel, Cassie contact angle theoretical models, and briefly described the self-cleaning principle of super hydrophobic coating. The research status and preparation methods of super hydrophobic film in China and foreign countries in recent years were summarized, and the limitations of the super hydrophobic film preparation as well as the feasibility of application on turnabout roller were analyzed. Finally, the solutions to the problem of roller freezing adhesion were prospected.

KEY WORDS: self-cleaning; turnabout roller; freezing adhesion; lotus leaf effect; contact angle; super hydrophobic

在冬季露天矿采煤过程中,改向滚筒存在冻粘的现象,尤其在在我国北方冬季寒冷地区室外温度一般在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,冻粘现象更为严重,冻粘厚度一般在40

mm左右。由于改向滚筒上冻粘的煤料分布不均匀,导致皮带的跑偏,甚至撕裂,使得工程被迫停止,严重影响生产效率。目前,国内外解决冬季采煤冻粘问题

收稿日期: 2014-12-07; 修订日期: 2015-01-18

Received: 2014-12-07; Revised: 2015-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51374120)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51374120)

作者简介: 王春华(1963—),女,丹东人,教授,博士生导师,主要研究方向为:现代机械设计及理论。

Biography: WANG Chun-hua(1963—), Female, from Dandong, Professor, Doctoral tutor, Research focus: modern mechanical design and theory.

主要关注3个方面:防止煤料冻结、融化冻结的煤料、破除冻结的煤料^[1]。实际生产过程中,处理冻粘问题常用的办法是机械除粘或者人工除粘。

受“荷叶效应”的启发,近年来国内外学者致力于制备出类似荷叶表面结构的涂层。若将这种涂层包覆在改向滚筒表面,不仅可以有效地防冻粘,还可以在在一定程度上自行清理表面的少量污染物。对于这种新型的改向滚筒涂层的研究是一个新的方向,也是改向滚筒未来发展的必然趋势。

1 冻粘产生的机理

运煤过程中滚筒表面产生冻粘的原因是在低温环境下,小颗粒的煤与煤中冰的混合物接触到滚筒的表面使其与接触面发生粘黏。冻粘是两固相界面间相互作用的结果,它既可能是分子间的色散力、诱导力和取向力的作用,也可能是共价键、离子键、金属键等化合物键的作用,还可能是界面之间微观的机械粘合作用。到目前为止,对冻粘机理的理论分析主要有以下4种。

1) 湿润吸附理论:在湿润的基础上,如果液体在固体表面上表现出很好湿润性,液体粘接剂与固体表面基本粒子就会紧密的接触,进而产生多种吸引力,主要是离子间的共价键、氢键及各种类型的范德华力,使两相界面发生吸附,同时也挤出了粘体表面之间吸附的气体,降低了粘体界面之间的孔隙率,增大了粘体强度。此理论可以在一定程度上解释为什么在亲水涂层表面上较容易发生冻粘现象而在憎水涂层表面上不易发生冻粘现象。目前,国内外对冻粘问题的研究大部分都是依据此理论。

2) 机械粘接理论:由于被粘物表面粗糙不平、遍布了微孔和沟壑(例如改向滚筒表面),颗粒状的煤和冰的混合物渗入到这些部位,形成了许多微小的“销钉”而将煤泥与滚筒表面结合起来,此理论可以在一定程度上解释为什么在粗糙的滚筒表面上粘体的强度较高。但是,丁金波等^[2]研究发现冻粘强度并不随铝板表面粗糙度增加而增大,如图1所示。

3) 扩散理论:固体材料和粘体剂在粘附界面上相互扩散和渗透,两者在界面处互溶使得粘体剂与固体材料牢牢地粘体起来。

4) 静电粘体理论:两接触界面之间有静电的作用,静电是由接触界面之间的双层电子层形成的。该理论认为分子间的相互作用力与界面间距离的三次

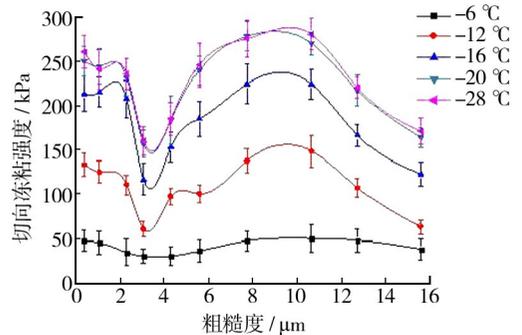


图1 铝板切向冻粘系数与表面粗糙度关系

Fig.1 Relationship between aluminum tangential freezing adhesive coefficient and the surface roughness

方成正比例关系。分子之间发生作用时,分子间的作用力可能大于静电力。随着界面间距离的变化,静电力占主要地位。冰脱离材料表面就是两界面间距离逐渐变大的过程。

2 “荷叶效应”的理论基础

2.1 湿润性

湿润性是液体在固体材料表面受气体挤压而扩展的难易程度,是固体材料表面的重要性质之一。湿润性对固体材料表面的其他性能也有显著的影响,包括自清洁性能、防冻霜性能、防水性能和防腐性能等。国内外对湿润性理论基础的研究与其实际应用极为关注^[3-6]。

湿润是液体在固体材料表面上表现出来的状态,可以用水在材料表面上的接触角来衡量。通常将水在材料表面上的90°接触角作为固体表面亲水和疏水的分界线(接触角大于90°的固体表面为疏水表面,接触角小于90°的固体表面为亲水表面^[7])。

从接触的形态可以看出,疏水表面发生冻粘时水膜不连续,形成的冰膜就存在缺陷和薄弱的地方,容易发生破坏。因此憎水材料在一定程度上可以有效地减粘和防止冻粘^[8-9]。

2.2 接触角

从热力学的角度来看,当液滴落在清洁平滑的固体表面上时,忽略液体自身重力和黏度的影响,液滴在固体表面上的扩展取决于液-气、固-气和固-液界面的张力。固体表面的接触角是固、液、气三界界面间表面张力平衡的结果,液滴在固体表面上达到平衡时,

整个体系的总能量趋于最小^[10]。

Young^[11]在对物质表面亲水性和疏水性的深入研究的过程中,得出了在理想的固体表面(如图2所示)上,液滴达到平衡时接触角与固、液、气三界面表面张力之间的函数关系,即著名的杨氏方程:

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$$

式中: γ_{SV} 为固体表面在液体饱和蒸汽压下的表面张力, γ_{SL} 为液体在它自身饱和蒸汽压下的表面张力, γ_{LV} 为固液间的表面张力, θ 为固、液、气三相平衡时的接触角。

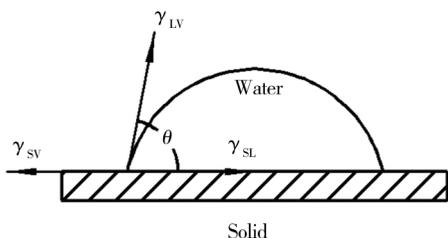


图2 Young模型液滴达到平衡时受力分析

Fig. 2 Force analysis of a Young model water droplet on flat surface when equilibrium was reached

在实际生活中,组成均匀、平滑、不变形而且各向同性的理想表面并不存在。Wenzel^[12]就固体表面的形貌与疏水性之间的关系进行了研究,提出了Wenzel粗糙模型(如图3所示),修正了杨氏方程不足,提出了温策尔方程:

$$\cos \theta' = r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$$

式中: r 为粗糙因子,显然 $r \geq 1$ 。温策尔方程与杨氏方程之间的关系是 $\cos \theta' = r \cos \theta$,式中: θ' 为表观接触角, θ 为理想表面接触角(杨氏接触角)。表面粗糙度能使疏水表面($\cos \theta < 0$)更加疏水($\cos \theta' < \cos \theta$),使亲水表面($\cos \theta > 0$)更加亲水($\cos \theta' > \cos \theta$)。

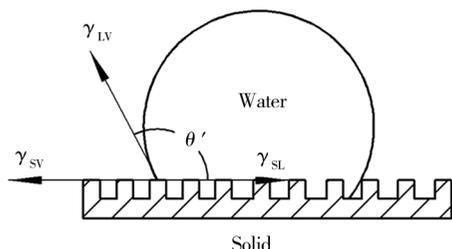


图3 Wenzel模型液滴达到平衡时的受力分析

Fig. 3 Force analysis of a water droplet on Wenzel rough surface when equilibrium was reached

Cassie^[13]在研究织物疏水性能的过程中,提出了空气垫模型(如图4所示),进一步修正了杨氏方程和

温策尔方程,提出了Cassie方程:

$$\cos \theta'' = f \cos \theta + f - 1$$

$$\text{其中 } f = f_s / (f_s + f_v)$$

式中: f_s 为液滴与固体表面突起直接接触的面积分数, f_v 为液滴与空气垫接触的面积分数, f 为表面系数,假设空气接触角 $\theta_v = 180^\circ$ 。

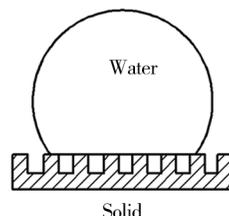


图4 Cassie模型液滴达到平衡时受力分析

Fig. 4 Force analysis of a water droplet on Cassie rough surface when equilibrium was reached

由Cassie方程可知,如果液滴与空气垫所占的比例提高,那么固体表面的疏水性能将会增强。Wei^[14]等通过刻蚀法来粗化聚四氟乙烯表面,根据Cassie方程,理论上计算出了水接触角(见表1),当PTFE质量分数为1%时,表面的水接触角 θ 可达到,属于超疏水表面($\theta > 150^\circ$)。

表1 刻蚀法粗化的四氟乙烯表面理论水接触角

Tab. 1 Calculated contact angles for etching roughened PTFE/Air composite surfaces

PTFE/%	$\cos \theta$	$\theta / (^\circ)$
100	-0.342	110
75	-0.507	120
50	-0.671	132
25	-0.836	147
10	-0.934	159
5	-0.967	165
1	-0.993	173

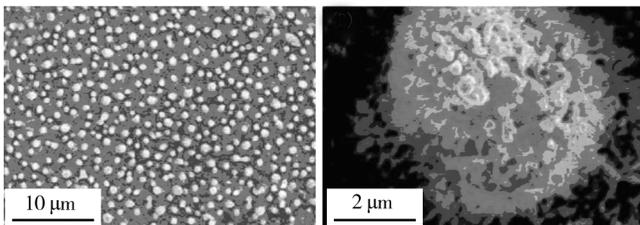
2.3 “荷叶效应”及自清洁原理

在1997年德国植物学科学家Neinhuis和Barthlott研究了340种植物后发现,表面光滑的叶子有相对较低的接触角,如山毛榉叶子和香草的接触角分别为 71.7° , 28.4° ;表面粗糙的叶子则接触角相对较大,如菊花叶子、荷叶接触角分别为 128.4° , 160.4° ,并且具有良好的自清洁功能,这种自清洁功能被称作“荷叶效应”。

Feng^[15]等用高分辨SEM观察荷叶表面,清晰可见微米结构的乳突和乳突上的枝状纳米结构(如图5

所示)。研究发现,这些微突上纳米级的粗糙表面及覆盖的低表面能的蜡使荷叶表面与水滴的接触面积只占总面积的 2% ~ 3%, 荷叶与水滴之间保留了大量的气泡,根据 Cassie 理论,荷叶表面的水滴之间极高的接触角限制了水滴铺展在其表面,因此液滴呈球状且能以较小的倾角轻易滑落。水滴滑落的过程中将荷叶表面的污染物自动捕获,一并滑出叶面,从而达到自清洁效果。

因此,可以从添加具有自清洁功能的物质和改变材料表面粗糙度两个方面来制备超疏水涂层。



a 微米结构 b 微米乳突上的纳米结构

图5 荷叶表面高分辨 SEM

Fig. 5 High-resolution SEM images of lotus leaf surface: a) Microstructure; b) nanostructure of micron mastoid

3 自清洁疏水涂层的制备

Wohl^[16]等利用化学缩聚反应得到了具有低表面能的酰亚胺硅氧烷共聚物,然后用激光刻蚀共聚物表面,使得在其表面形成 25 μm×25 μm 的柱形正方体,这些柱体之间的距离也为 25 μm(如图 6 所示)。这样就得到了类似荷叶表面的涂层。研究测得这种涂层表面接触角比未刻蚀之前的接触角增大了 64°,其接触角接近 175°,滚动角为 1° ~ 15°。X 射线光电子能谱仪测试发现加入有机硅成分使共聚物涂层对水的接触角变大。

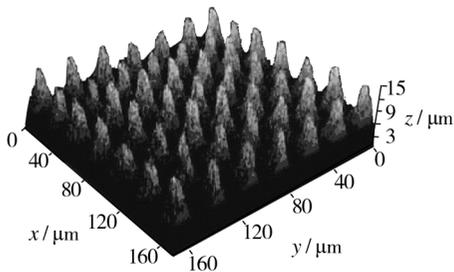


图6 酰亚胺硅氧烷共聚物表面刻蚀结构

Fig. 6 Surface etching structure of imide siloxane copolymer

Lim^[17]等用静电纺丝在波形基材表面上制备出

疏水性纳米纤维薄膜。静电纺丝是从含有水溶性的聚合物和不同的胶体(颗粒较小分散的二氧化硅和颗粒较大的聚苯乙烯微球)中提取出来的。把聚苯乙烯微球当作牺牲性涂层时,通过 500 °C 的煅烧去除聚苯乙烯微球,就会在该纳米级纤维表面形成大孔结构(如图 6 所示),测得水接触角大于 150°。这种方法可以在较宽范围内进行连续生产。

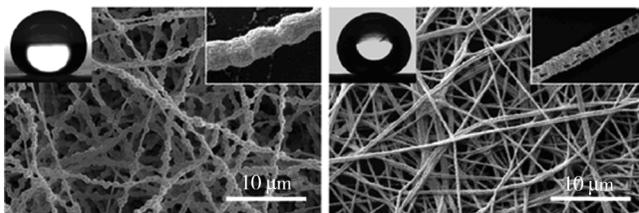


图7 分别从水溶性聚合物和胶体中提取的超疏水性纳米纤维薄膜

Fig. 7 Nano super hydrophobic fiber membranes extracted from water-soluble polymer and colloid

Lee^[18]等提出了一种简单的方法制备具有超疏水性能的粗糙的硅表面纳米结构。首先将直径为 10 ~ 30 nm 铜纳米粒子沉积在硅基材表面,期间硅表面的粗糙度是由铜纳米粒子的大小和腐蚀条件决定的。这种方法得到的粗糙的硅表面接触角为 93° ~ 149°(如图 8 所示)。另外,若在粗糙的硅表面涂抹一层薄薄的具有低表面能的聚四氟乙烯,该涂层表面表现出较强的憎水性,其接触角接近 180°。

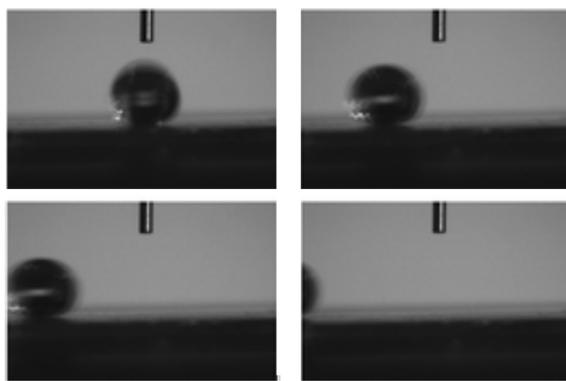


图8 粗糙硅表面水接触角的 SEM

Fig. 8 SEM images of water contact angle on rough silicon surface

Taurino 等^[19]采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂-ZrO₂-SiO₂ 超疏水涂层。涂层表面采用全氟烷基聚醚处理,调整适当的表面粗糙度,得到的涂层表面水接触角为 157°左右,滚动角为 4°(如图 9 所示)。

丁晓峰^[20]等先将双端经基氟化聚甲基硅氧烷(PMSF)和双端含氢聚二甲基硅氧烷(PDHS)化学合

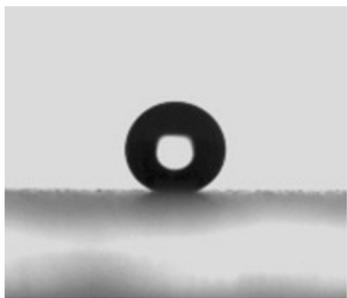


图 9 TiO₂-ZrO₂-SiO₂ 超疏水涂层水接触角示意

Fig. 9 The water contact angle of TiO₂-ZrO₂-SiO₂ super hydrophobic coating

成后得到膜状聚氟硅氧烷树脂,再把这种膜树脂与 TiO₂ 纳米粒子复合,采用 Karstedt 作为催化剂,直接在室温下制备的得到聚氟硅氧烷/TiO₂ 纳米复合涂层。通过 SEM 电镜观察发现,随着加入的比例的不同该涂层表现出了不同的疏水性能(如图 10 所示)。从图中可以清晰的看到,在 TiO₂ 纳米粒子质量分数为 35% 时,涂层的水接触角(WCA)在 168.7° 左右,滚动角(SA)在 0.7° 左右。实验还测定了在加速老化的情况下(酸性腐蚀或碱性腐蚀),仍保持较强的超疏水性。由于添加的纳米粒子具有光催化分解有机物的性质,研究还进行了色拉油污染涂层实验,在紫外线照射下,TiO₂ 能将油污光催化分解,表明该涂层具有自清洁功能。将质量分数为 10% 和 35% 的两种涂层放在 -10 °C 的环境下冷藏,结果表明,质量分数为 35% 的涂层具有很好的抗冻粘特性。

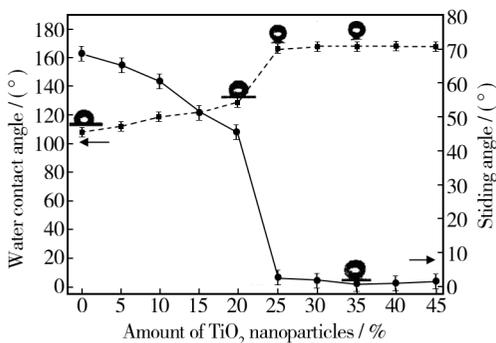


图 10 不同含量的 TiO₂ 对材料表面水接触角的影响

Fig. 10 Effect of different content of TiO₂ on the material surface water contact angle

阮敏等^[21]用 20% (质量分数) FeCl₃ 和 3% (体积分数) HCl 混合液对铝合金基材料表面进行刻蚀,再通过 15% (体积分数) 十二酸水溶液对其进行修饰,可简单的制得超疏水性材料,随着刻蚀时间的不同制得的材料水接触角也不同(如图 11 所示)。研究发

现,当温度降到 -3.9 °C 时普通的铝合金表面就开始结冰,而刻蚀后的 SHP 铝合金表面在 -8 °C 下仍不会结冰。另外,拉力计测得 SHP 铝合金表面冰的冻粘强度是普通铝合金表面冰冻粘强度的 1/6,表明 SHP 铝合金基材料具有很好的抗冻粘性能。

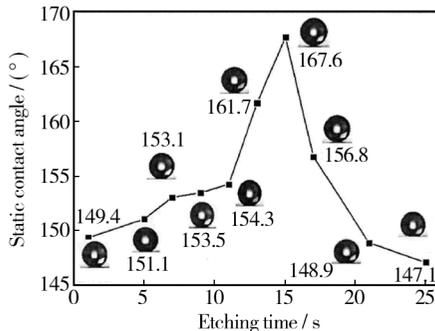


图 11 15% 十二酸水溶液对 SHP 铝合金表面刻蚀时间对表面水接触角的影响

Fig. 11 Effect of SHP aluminum alloy surface etching time with 15% of lauric acid aqueous solution on surface water contact angle

龚秀丽等^[22]用经过表面改性后的 Ce 与 TiO₂ 纳米粒子、UHMW-PE、食盐混合,通过模板-溶出法得到 TiO₂-Ce/UHMW-PE 的复合多孔材料。试验发现这种复合多孔材料具有较好的疏水性能(WCA>108°)。

4 自清洁改向滚筒的应用展望

到目前为止,根据“荷叶效应”制备超疏水涂层的方法很多,例如刻蚀法^[16,21]、静电纺丝法^[17]、电化学沉积法^[18]、溶胶-凝胶法^[19]、自组合法^[20]、模板-溶出法^[22]等。采用当前这些方法制备的超疏水涂层,没有对其强度和耐磨性^[23]进行系统的分析,能否运用到改向滚筒上还有待进一步研究。

抗结冰涂层从一开始的牺牲性涂层到疏水涂层,再到现在广受关注的超疏水涂层研究,一直处在探索过程中。随着对冻粘机理研究的深入,对超疏水自清洁涂层在改向滚筒上的应用研究终会有新的突破。

参考文献

[1] 魏玉国. 车载移动式旋转卸煤机研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
WEI Yu-guo. Research on Movable Coal Unloader of Vehicle-carried Rotary Drilling[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006.

- [2] 丁金波. 结冰表面冻粘特性的实验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
DING Jin-Bo. Experimental Research on Icing Surface Freezing Adhesive Characteristic [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2012.
- [3] ROACH P, SHIRTCLIFFE N J, NEWTON M I. Progress in Superhydrophobic Surface Development [J]. *Soft Matter*, 2007, 4(2): 224—240.
- [4] ERBIL H Y, DEMIREL A L, AVCI Y, et al. Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface [J]. *Science*, 2003, 5611(299): 1377—1380.
- [5] ZORBA V, STRATAKIS E, BARBEROGLOU M, et al. Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4049—4054.
- [6] SHIBUICHI S, ONDA T, SATOH N, et al. Super Water-repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(50): 19512—19517.
- [7] PHILLIP B. Engineering Shark Skin and Other Solutions [J]. *Nature*, 1999(400): 507—509.
- [8] BASCOM W D. Ice Adhesion to Hydrophilic and Hydrophobic [J]. *Journal of Adhesion*, 1969(5): 246—263.
- [9] JELLINEK H H. Ice Releasing Blockcopolymer Coatings [J]. *Colloid and Polymer Science*, 1978, 256(6): 543—551.
- [10] MCHALE G, NEWTON M I. Frenkel's Method and the Dynamic Wetting of Heterogeneous Planar Surfaces [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 2002(206): 193—201.
- [11] YOUNG T. An Essay on the Cohesion of Fluids [J]. *Philos Trans R Soc London*, 1805(95): 65.
- [12] WENZEL R N. Resistance of Solid Surface to Wetting by Water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1936(28): 988—994.
- [13] CASSIE A, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1944, 40(1): 546—551.
- [14] WEI C. Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces; Some Comments and Examples [J]. *Langmuir*, 1999(15): 3395.
- [15] FENG S. Super-hydrophobic Surface: From Natural to Artificial [J]. *Advanced Material*, 2002, 14(24): 1857—1860.
- [16] WOHL C J. Laser Ablative Patterning of Copoly Generating Superhydrophobic Surfaces [J]. *Langmuir*, 2009(26): 11469—11478.
- [17] LIM J M. Superhydrophobic Films of Electrospun Fibers with Multiple-scale Surface Morphology [J]. *Langmuir*, 2007(23): 7981—7989.
- [18] LEE J P. Extremely Superhydrophobic Surfaces with Micro- and Nanostructures Fabricated by Copper Catalytic Etching [J]. *Langmuir*, 2009(27): 809—814.
- [19] TAURINO R. Facile Preparation of Superhydrophobic Coatings by Sol-gel Processes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008(325): 149—156.
- [20] 丁晓峰. 聚(氟)硅氧烷/TiO₂ 纳米复合自清洁涂层的制备新方法与其性能研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2011.
DING Xiao-feng. Preparation and Properties of Poly(fluoro)siloxane/TiO₂ Nanocomposite Self-cleaning Coatings [D]. Shanghai: Fudan University, 2011.
- [21] 阮敏. 铝基超疏水材料的制备及其抗覆冰性能的试验和理论研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2013.
RUAN Min. Experimental and Theoretical Investigations on the Al-based Superhydrophobic Materials and their Anti-Icing Activity [D]. Wuhan: Wuhan University, 2013.
- [22] 龚秀丽. 纳米二氧化钛的制备、改性及在多孔聚合物中的应用 [D]. 兰州: 兰州大学, 2013.
GONG Xiu-li. The Preparation and Modification of Nano-TiO₂ in the Application of Porous Polymer [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2013.
- [23] 王新帅, 静丰羽, 张喜冬, 等. 等离子熔覆-注射 B₄C 铁基熔覆层组织耐磨性研究 [J]. *表面技术*, 2014, 43(5): 42—46.
WANG Xin-shuai, JING Feng-yu, ZHANG Xi-dong, et al. Study on Wear Resistance of Fe-based Clad Coating Prepared by Plasma Cladding-B₄C Injection [J]. *Surface Technology*, 2014, 43(5): 42—46.

(上接第 57 页)

- LI Di. *Electrochemical Principle* [M]. Beijing: Beihang University Press, 1999.
- [14] 涂伟毅, 徐滨士, 董世运, 等. 纳米陶瓷颗粒的电催化效应及其在复合刷镀层中的化学状态 [J]. *无机化学学报*, 2005(8): 1137—1142.
TU Wei-yi, XU Bin-shi, DONG Shi-yun, et al. Electro-catalytic Effect of Ceramic Nanoparticles and Chemical Binding Interaction between Nanoparticles and Matrix Metal in Composite Coating [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005(8): 1137—1142.
- [15] 唐宏科, 赵文珍, 杨宁祥. 复合电镀制备 Ni-Co-PTFE 自润滑镀层的研究 [J]. *机械工程材料*, 2006, 30(3): 27—30.
TANG Hong-ke, ZHAO Wen-zhen, YANG Ning-xiang. Preparation of Ni-Co-PTFE Self-lubricating Coating by Electrolytic Composite Plating [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2006, 30(3): 27—30.