

老化对 PTFE/PPS 复合涂层的疏水和防结冰性能的影响

郭禹尧^{1,2}, 王琳婷^{1,2}, 朱丽娜^{1,2*}, 岳文^{1,2}, 康嘉杰^{1,2}, 马国政³

(1.中国地质大学 工程技术学院, 北京 100083; 2.中国地质大学 郑州研究院, 郑州 451283;
3.陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: **目的** 飞机表面涂层在服役过程中受到高温、太阳光辐射作用, 容易引起微观结构的破坏, 失去原有的性能。本文探究了老化对 PTFE/PPS 复合涂层疏水、防结冰性能的影响。**方法** 利用一步喷涂法在 TC4 基体上制备出 PTFE/PPS 复合涂层, 使用 SEM 和三维形貌仪进行表面形貌分析, 利用傅里叶红外光谱仪以及 XPS 分析涂层元素组成, 在对制得的 PTFE/PPS 复合涂层进行高温热老化(24、48、96 h)以及太阳辐射光老化(24、48、96 h)实验后, 对其进行疏水防结冰性能测试。**结果** 原始的 PTFE/PPS 复合涂层和经过 24、48、72 高温热老化后 PTFE/PPS 复合涂层的表面粗糙度分别为 8.075 μm 、5.383 μm 、4.583 μm 、5.466 μm , 静态水接触角由 139.70°降至 132.36°、131.13°、130.36°, 结冰时间由最初的 346 s 缩短至 326 s、309 s、294 s, 冰晶黏附力由最初的 8.65 N 增加至 8.90 N、9.15 N、9.65 N。经过 24、48、72 h 太阳辐射光老化后, PTFE/PPS 复合涂层的表面粗糙度分别为 10.549 μm 、10.974 μm 、9.969 μm , 静态水接触角由 139.70°降至 135.83°、133.85°、129.97°, 结冰时间由最初的 346 s 缩短为 317 s、269 s、242 s, 冰晶黏附力由最初的 8.65 N 增加至 9.05 N、9.15 N、9.40 N。**结论** 热老化和光老化虽然会使 PTFE/PPS 复合涂层的疏水、防结冰性能有所下降, 但与基体相比仍能保持良好的疏水、防结冰性能。

关键词: 高温热老化; 太阳辐射光老化; PTFE/PPS 复合涂层; 疏水性能; 防结冰性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)11-0072-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.006

Effect of Aging on Hydrophobic and Anti-icing Properties of PTFE/PPS Composite Coatings

GUO Yu-yao^{1,2}, WANG Lin-ting^{1,2}, ZHU Li-na^{1,2*}, YUE Wen^{1,2},
KANG Jia-jie^{1,2}, MA Guo-zheng³

(1. School of Engineering Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Zhengzhou Research Institute, China University of Geosciences, Zhengzhou 451283, China; 3. National Key Laboratory for Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: The PTFE/PPS composite coating applied to the surface of aircraft can greatly improve the icing phenomenon on

收稿日期: 2023-08-28; 修订日期: 2023-11-06

Received: 2023-08-28; Revised: 2023-11-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52275218, 52175196); 国家重点研发计划资助(2022YFB3706600)

Fund: National Natural Science Foundation of China(52275218, 52175196); National Key R&D Program of China(2022YFB3706600)

引文格式: 郭禹尧, 王琳婷, 朱丽娜, 等. 老化对 PTFE/PPS 复合涂层的疏水和防结冰性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 72-83.

GUO Yu-yao, WANG Lin-ting, ZHU Li-na, et al. Effect of Aging on Hydrophobic and Anti-icing Properties of PTFE/PPS Composite Coatings [J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 72-83.

*通信作者 (Corresponding author)

the surface of aircraft. However, the aircraft surface coating is subject to high temperature and solar radiation during service, which is easy to cause the damage of microstructure and lose the original performance. Therefore, the effect of aging on the hydrophobic and anti-icing properties of PTFE/PPS composite coatings was investigated. Aircraft engine fan blade material titanium alloy Ti-6Al-4V (TC4) raw material was selected, and the TC4 matrix was processed into a 25 mm×25 mm×3 mm bulk sample by electric discharge wire cutting, and the TC4 matrix was subject to thermal treatment. Quartz sand with particle size of 250~800 μm was selected for sand blasting. According to the PTFE: PPS ratio of 45:55, PPS powder particles were added to the PTFE emulsion to obtain a 45% PTFE/PPS coating. The prepared mixed paint was fully mixed into the ANEST IWATA W-71 spray gun, the spray gun pressure was adjusted to 0.3 MPa, and the distance between the muzzle and the workpiece was 20 cm, so that the spray angle was maintained at 45°. After drying at 100 °C for 10 min, the sprayed composite coating was placed in a box curing furnace for curing treatment, gradually heated to 370 °C within 45 min, and then sintered at constant temperature for 20 min. After cooling in the air, a 45%PTFE/PPS composite coating was obtained. The morphology was characterized with a scanning electron microscopy (SEM) (MERLIN Compact, ZEISS). The 3D morphology of the original coating was measured and the surface roughness was calculated with a laser confocal microscope (Olympus OLS4100). A Fourier infrared spectroscopy (FT-IR) (PerkinElmer) was used to analyze the chemical composition and functional groups of the PTFE/PPS composite coating under different service conditions. The composition and chemical morphology of the elements were analyzed with an X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi). After thermal aging (24, 48, 96 h) and solar radiation optical aging (24, 48, 96 h) experiments, the hydrophobic and anti-icing properties of the PTFE/PPS composite coating were tested. PTFE/PPS composite coating was prepared on a TC4 substrate by one step spraying method. The surface roughness of the original PTFE/PPS composite coating and the PTFE/PPS composite coating after 24 h, 48 h and 72 h of thermal aging was 8.075 μm , 5.383 μm , 4.583 μm and 5.466 μm , respectively. The static water contact angle was reduced from 139.70° to 132.36°, 131.13° and 130.36°, and the icing time was shortened from the initial 346 s to 326 s, 309 s and 294 s. The adhesion of ice crystals increased from the initial 8.65 N to 8.90 N, 9.15 N, 9.65 N. After 24 h, 48 h and 72 h of solar radiation aging, the surface roughness of the PTFE/PPS composite coating was 10.549 μm , 10.974 μm and 9.969 μm , respectively, and the static water contact angle decreased from 139.70° to 135.83°, 133.85° and 129.97°. The icing time was shortened from the initial 346 s to 317 s, 269 s and 242 s. The adhesion of ice crystals increased from the initial 8.65 N to 9.05 N, 9.15 N, 9.40 N. Although thermal aging and photoaging will reduce the hydrophobic and anti-icing properties of PTFE/PPS composite coatings, it can still maintain good hydrophobic and anti-icing properties compared with the matrix.

KEY WORDS: high temperature thermal aging; solar radiation light aging; PTFE/PPS composite coating; hydrophobicity; anti-icing performance

结冰是一种常见的自然现象,广泛存在于日常生活及工业生产当中。然而,对于航空航天、风能应用、汽车,以及电力运输等各种工业部门来说,其表面产生的冰堆积对系统性能产生了诸多不利的影响^[1-4]。其中,飞机在服役的过程当中,由于飞机发动机叶片表面发生覆冰现象,导致叶片本身的重量增加,降低叶片的升力,从而使得电机的工作效率下降。同时,叶片旋转的过程当中叶片表面的积冰可能脱落,导致人身安全事故,存在很大的安全隐患^[5-6]。

为了防止或者抑制结冰,研究人员们付出了大量努力。通过了解结冰原理制定了很多防冰/除冰的策略,其中疏水/超疏水表面通过延长冰晶成核时间^[7],或者降低冰晶与表面的黏附力,使冰层因容易去除的特点而得到了广泛的关注^[8-11]。PTFE(聚四氟乙烯)中氟基团的存在,使其具有高的化学稳定性和热稳定性,由于氟元素在表面的富集,使得PTFE具有低表面能等特性,所以在制备疏水、防结冰涂层方面有广

泛的应用^[12-14]。聚苯硫醚(PPS)具有高稳定性、重量轻的特点^[15-17]。PPS与PTFE混合后涂层粗糙度增大,进一步提高疏水性能,PPS本身具有良好的可加工性,可以提高涂层与基体之间的结合能力,所以在PTFE中添加PPS更易获得高质量的超疏水涂层^[18-19]。楚诗好等^[20]通过溶液浸渍法,用硅烷偶联剂 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷对纳米级 SiO_2 溶胶表面改性,再利用其作为媒介与聚四氟乙烯(PTFE)粒子均匀结合在三聚氰胺海绵(MS)骨架上,热处理后构造微观粗糙疏水结构。Qiu等^[21]在钛合金表面通过激光织构制备了PTFE超疏水涂层,涂层与液滴之间的附着力极小,即使在低温下,液滴也会在表面反弹和滚动。并且,液滴在PTFE超疏水涂层上的冻结时间相对于基体表面延长了657 s,同时具有高耐磨性和永久抗冻融性。吉婷婷等^[22]利用PTFE颗粒、环氧树脂、丙酮、全氟癸基三乙氧基硅烷,以及对-二氨基-二苯-甲烷等材料制备了1种疏水

涂料, 并与具有一定表面粗糙形貌的黄铜、Q235 和 6061 铝合金样片结合, 得到 1 种成本低廉、制作简便的疏水涂层看, 其疏水角度可达 110° 以上, 同时在不同温度下进行疏水防结冰实验, 结果显示其疏水性能良好, 最佳延迟结冰效果可达 5 000 s 以上。

然而复合涂层在储存、工作的过程中, 容易受到自然界中的温度、光线、氧气、水分、生物等因素的影响, 引起宏观和微观结构上的变化, 失去相应的性能^[23-29], 从而产生老化现象。飞机表面涂层在服役过程中受到高温、太阳辐射等环境因素作用, 如飞机白天长时间暴晒于停机坪^[30], 在飞行时候长时间受到太阳光的直射及在地中海气候和热带沙漠气候的过渡地区服役的时候, 都容易因高温和太阳辐射而引起微观结构的破坏, 失去原有的性能。本文对 PTFE/PPS 复合涂层进行高温热老化、太阳辐射光老化实验, 探究老化对 PTFE/PPS 复合涂层疏水、防结冰性能的影响。

1 试验方法

1.1 PTFE/PPS 复合涂层的制备

基体选择飞机发动机风扇叶片材料钛合金 Ti-6Al-4V (TC4) 原材料, 通过电火花线切割将 TC4 基体加工成为 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的块状样品。将 TC4 基体材料置于真空退火炉 (800°C) 中 2 h, 当炉内绝对压强 $\leq 9 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 时, 等待炉内冷却至 200°C 以下出炉空冷。在 940°C 时进行固溶处理, 水淬 2 h, 进而在 550°C 下进行时效处理, 空冷 4 h。最后在真空退火炉中完全去应力退火 4 h, 在空气中冷却后, 完成 TC4 的热处理过程。

在喷涂前, 利用丙酮进行超声波清洗。选取粒径尺寸为 $250\sim 800\text{ }\mu\text{m}$ 的石英砂进行喷砂处理。按照 PTFE: PPS 为 45: 55 的比例在 PTFE 乳液中添加 PPS 粉末颗粒, 得到 45% 的 PTFE/PPS 涂料。

将制得的混合涂料用磁力搅拌机搅拌 30 min, 使得混合涂料充分混合, 然后将混合涂料装入 ANEST IWATA W-71 喷枪中, 调节喷枪的总气压调节阀, 将喷枪压力调至 0.3 MPa, 固定枪口与工件的位置, 保持枪口与工件距离为 20 cm, 调节扇形气压调节阀, 使喷雾角度维持在 45° , 调节流量调节阀, 尽可能使喷雾更加细腻。随后在 100°C 下烘干 10 min, 将喷涂后的复合涂层放入箱式固化炉中进行固化处理, 45 min 内逐渐升温至 370°C 然后恒温烧结 20 min, 在空气中冷却后得到 45% 的 PTFE/PPS 复合涂层。

1.2 表面形貌测试以及物相分析

利用扫描电子显微镜 (SEM) (MERLIN Compact, ZEISS, Germany) 表征形貌, 实验前进行喷金处理, 增加涂层表面导电性后再观察和分析涂层的微观形

貌。采用激光共聚焦显微镜 (奥林巴斯-OLS4100, 日本) 测量原始涂层的三维形貌并计算表面粗糙度。利用傅里叶红外光谱 (FT-IR) (PerkinElmer, 美国) 分析不同服役条件下的 PTFE/PPS 复合涂层的化学组成和官能团。利用 X 射线光电子能谱技术 (XPS) (Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi, 美国) 分析元素组成和元素化学形态。

1.3 高温热老化实验

根据 GJB150.3A-2009 来评判涂层在高温条件下的安全性、完整性, 以及温度对其性能的影响。世界范围内的气候分为基本热和热两种类型, 本次实验模拟较为苛刻的热气候条件, 在 ESL-04KA 高低温湿热试验箱中, 在最高 70°C 的环境下进行保温, 实验每进行 24 h 为 1 个循环, 将样品分别在试验箱中保温 1 个、2 个、3 个循环, 模拟工作暴露 1~3 个循环, 得到高温热老化 24 h、48 h 和 72 h 的 PTFE/PPS 复合涂层, 再通过其他实验对涂层性能进行探究。注意实验前需保持试验箱内条件至少 2 h, 其中按照国标要求的循环热效应日循环参数如图 1 所示。

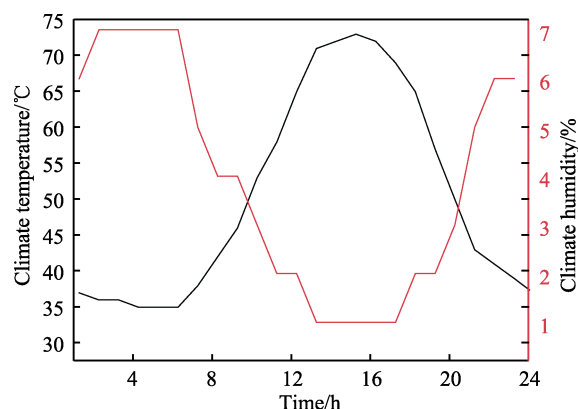


图 1 循环热效应日循环
Fig.1 Daily cycle of cyclic thermal effect

1.4 太阳辐射光老化实验

根据 GJB150.7A-2009 来评价 PTFE/PPS 复合涂层的寿命期内, 利用 SEWTH-A-150UHS 氙灯老化试验箱, 使用 $(1\ 120 \pm 47)\text{ W/m}^2$ 的最大辐照度, 模拟炎热的太阳辐射环境下进行实验, 实验每进行 24 h 为 1 个循环, 将样品分别在试验箱中辐射 1 个、2 个、3 个循环, 其中循环光热效应日循环如图 2 所示。

1.5 疏水性能和防结冰性能测试

1.5.1 疏水性能测试

在室温条件下, 利用 FTA 科研型悬滴法表面张力仪及接触角仪测量 PTFE/PPS 复合涂层的静态水接触角 (WCA), 使用针管将 1 滴去离子水 (约 $5\text{ }\mu\text{L}$) 滴落在涂层表面, 待液滴稳定后操作界面测量接触

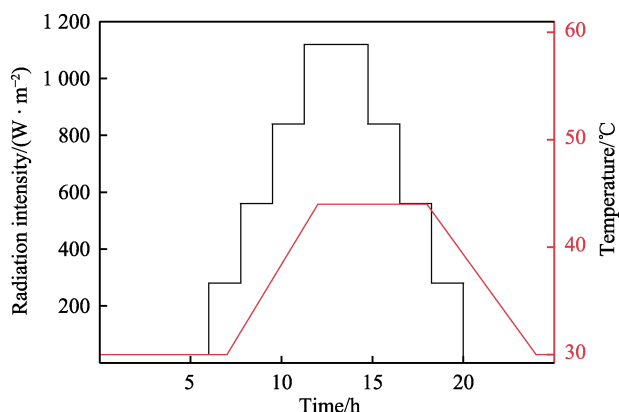


图 2 循环光热效应日循环

Fig.2 Daily cycle of cyclic photothermal effect

角, 取 3 次实验结果的平均值。更换针管, 采用同样的方式测量不同极性液滴 (二碘甲烷) 的接触角, 利用 Owens 二液法求解不同涂层表面的自由能。

固体或液体的表面张力可以分解为色散力 γ^d 和极性力 γ^p 项, 相关计算见式 (1) ~ (2)。

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (2)$$

黏附功的计算见式 (3)。

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (3)$$

同时, 黏附功 W_a , 又可以用两相中各自的极性分量和色散分量来表示, 见式 (4)。

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

此方法的依据为 Young 方程, 其计算见式 (5)。

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (5)$$

根据式 (3) ~ (5), 以及两种液体的 γ_L 、 γ_L^d 、 γ_L^p 可算出 γ_s^d 和 γ_s^p , 具体计算见式 (6)。

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

式中: γ_s 和 γ_L 分别表示固体表面自由能和液体表面自由能; γ_s^d 和 γ_s^p 分别为固体色散力和极性力项; γ_L^d 和 γ_L^p 分别为液体色散力和极性力项; γ_{SL} 为固-液界面能。实验所用参数如表 1 所示。

表 1 20 °C 时测试液体的表面自由能及其 γ_L^p 、 γ_L^d 分量Tab.1 Surface free energy and its γ_L^p 、 γ_L^d components of liquid tested at 20 °C $\times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$

Test fluid	γ_L^p	γ_L^d	γ_L	γ_L^p / γ_L^d	Polarity
Deionized water	51.00	21.80	72.80	2.36	Polarity
Diiodomethane	2.30	48.50	50.80	0.05	Non polar

1.5.2 防结冰性能测试

测试 PTFE/PPS 涂层表面的防结冰性能时, 首先利用 DW-40 低温实验箱测量过冷水在不同温度下,

在涂层表面的结冰时间。先将 DW-40 低温实验箱调至所需温度, 将待测试涂层置于实验箱中稳定 30 min, 同时将去离子水置于实验箱中制得过冷水。利用移液枪取约 5 μL 的过冷水, 滴在待测涂层表面后开始计时, 观察液滴结冰时的变化并且用高清摄像机记录下过冷液滴结冰的过程, 当液滴从透明圆顶状变为浑浊尖顶圆锥状的冰晶时, 即视为液滴结冰完成, 便停止计时。笔者使用了 1 个自制仪器^[31]测量冰黏附力, 其示意图见图 3。自制实验台与涂层之间采用双面胶固定, 使用移液枪取约 5 μL 的过冷水, 冷却 15 min 后, 利用 WDF-500 韦度数字式推拉力计测量冰晶在不同表面推动冰晶, 使用测力计利用 V 凸形接头缓慢推动冰晶直至冰晶在表面脱落, 采用高速摄像机记录整个过程, 以获得测力计的最大示数。在同一条件下进行 3 次实验, 取 3 次测量结果的平均值, 剔除人为误差的影响。

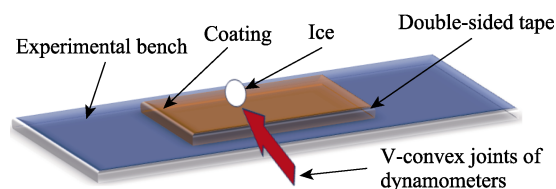


图 3 自制测量冰黏附力的实验台示意图

Fig.3 Schematic diagram of self-made test bench for measuring ice adhesion

2 结果与分析

2.1 高温热老化前后涂层的表征

图 4 为高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的表面形貌, 由于空气中水分的存在, 使得含有聚合物的 PTFE/PPS 复合涂层发生溶胀现象, 材料大分子间的距离增加, 从而产生拉应力。由于涂层内部存在应力的作用, 持续累积的拉应力会加速涂层吸收水分。当吸收的水分达到一定程度时, 会向涂层内部进行吸湿性扩散, 所以出现了涂层表面产生微小裂纹的现象 (如图 3b~d 中所示)。而且随着热老化时间的增加, 涂层的裂纹也增多, 从而导致了涂层的粗糙度逐渐降低。热老化时间变长甚至还会导致涂层材料的失效。图 5 为高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的三维形貌, 4 种涂层的表面粗糙度分别为 8.075 μm 、5.383 μm 、4.583 μm 、5.466 μm 。经过高温热老化后的涂层表面的粗糙度最开始由于裂纹的产生而增加, 一定时间后由于裂纹增多, 反而增加了涂层的表面粗糙度。

图 6 为高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的傅里叶红外光谱, 光谱中 2 923 cm^{-1} 和 2 859 cm^{-1} 为 PPS 结构中苯环 C-H 伸缩振动特征峰; 1 574 cm^{-1} 和 1 470 cm^{-1} 为 PPS 结构中苯环骨架 C=C 振动特征吸收峰; 1 207 cm^{-1} 为 PTFE 结构中 C—F 反对称伸缩

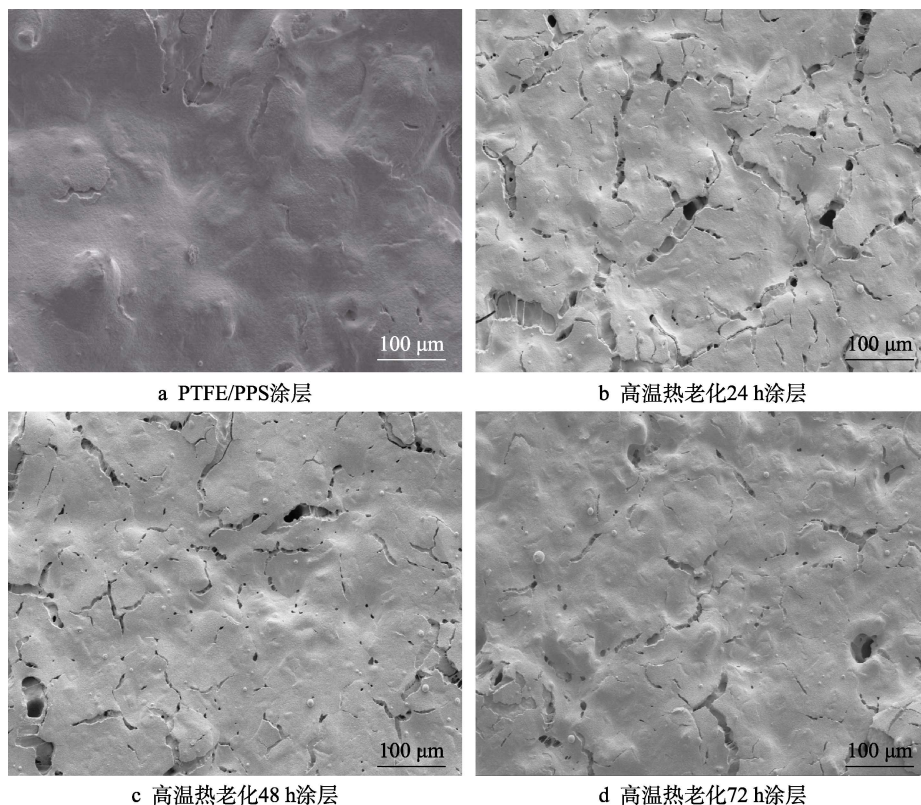


图 4 高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的 SEM

Fig.4 SEM of PTFE/PPS composite coatings before and after high temperature thermal aging: a) PTFE/PPS composite coating; b) coating after high temperature thermal aging for 24 h; c) coating after high temperature thermal aging for 48 h; d) coating after high temperature thermal aging for 72 h

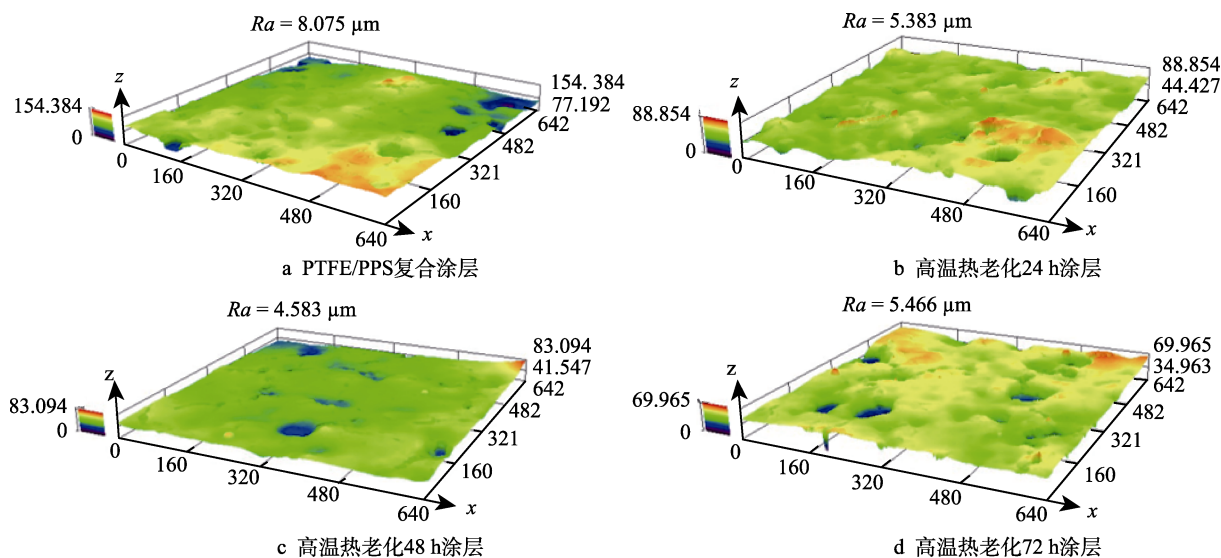


图 5 高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的三维形貌

Fig.5 Three-dimensional morphology of PTFE/PPS composite coatings before and after high temperature thermal aging: a) PTFE/PPS composite coating; b) coating after high temperature thermal aging for 24 h; c) coating after high temperature thermal aging for 48 h; d) coating after high temperature thermal aging for 72 h

振动峰; $1\,145\text{ cm}^{-1}$ 为 PTFE 结构中 C—F 伸缩振动特征吸收峰; $1\,010\text{ cm}^{-1}$ 为 PPS 结构中苯环 C—S 伸缩特征吸收峰; 817 cm^{-1} 为 PPS 结构中苯环 C—H 面外

弯曲振动吸收峰; 645 cm^{-1} 为 PTFE 结构中 C—F 弯曲振动特征吸收峰。经过高温热老化后, 相对于原始 PTFE/PPS 复合涂层未发现新特征峰, 也未发现样品

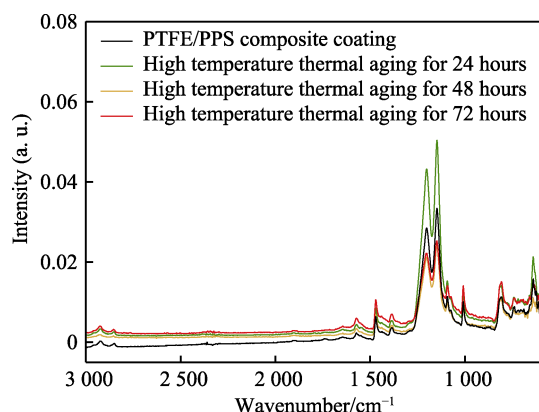


图 6 高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的傅里叶红外光谱

Fig.6 Fourier infrared spectra of PTFE/PPS composite coatings before and after high temperature thermal aging

出现新官能团的特征峰,没有明显的样品间的红外吸收差异。因此,需要进一步分析经过老化后涂层的物相组成。图 7 为高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的 XPS,分析发现样品中 284.74 eV 为 C—C 键的特征吸收峰,且在经过高温热老化后其强度明显降低。而 291.81 eV 处 C—F₂ 键的特征吸收峰强度则明显增

加,这主要是因为 C—C 键能量较低,高温时易发生断裂,使得 C—C 键数量下降,从而使能量较高的—CF 基团的相对含量不断升高。此外,氧气在高温下会发生分解产生自由基,外加空气中的氧气在高温下更易使自由基氧化,不断生成 C—O 键,C—O 键又会进一步与 O₂ 反应生成 C=O 键,从而进一步加速涂层的老化。

2.2 高温热老化对涂层疏水性能的影响

图 8 为基体和高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的表面能和接触角。由图 8 可知,随着老化时间的增加,涂层的静态水接触角由 $139.70^\circ \pm 3.5^\circ$ 降至 $132.36^\circ \pm 3.5^\circ$ 、 $131.13^\circ \pm 3.5^\circ$ 、 $130.36^\circ \pm 3.5^\circ$,虽然接触角有所降低,但整体仍然保持着优异的疏水性能。通过测试 2 种不同极性的液滴在表面上静态接触角的大小进行计算,可以得出涂层的表面能由 21.96 mN/m 增加至 23.89 mN/m、25.84 mN/m、23.28 mN/m。结合 XPS 分析可以看出,随着老化时间的增加,C—F 键断裂,氟元素从表面脱除,—CF₃—部分转变为—CF₂—,氟基团—CF₂—的表面能大于—CF₃—的表面能,涂层的表面能随着老化时间的增加先

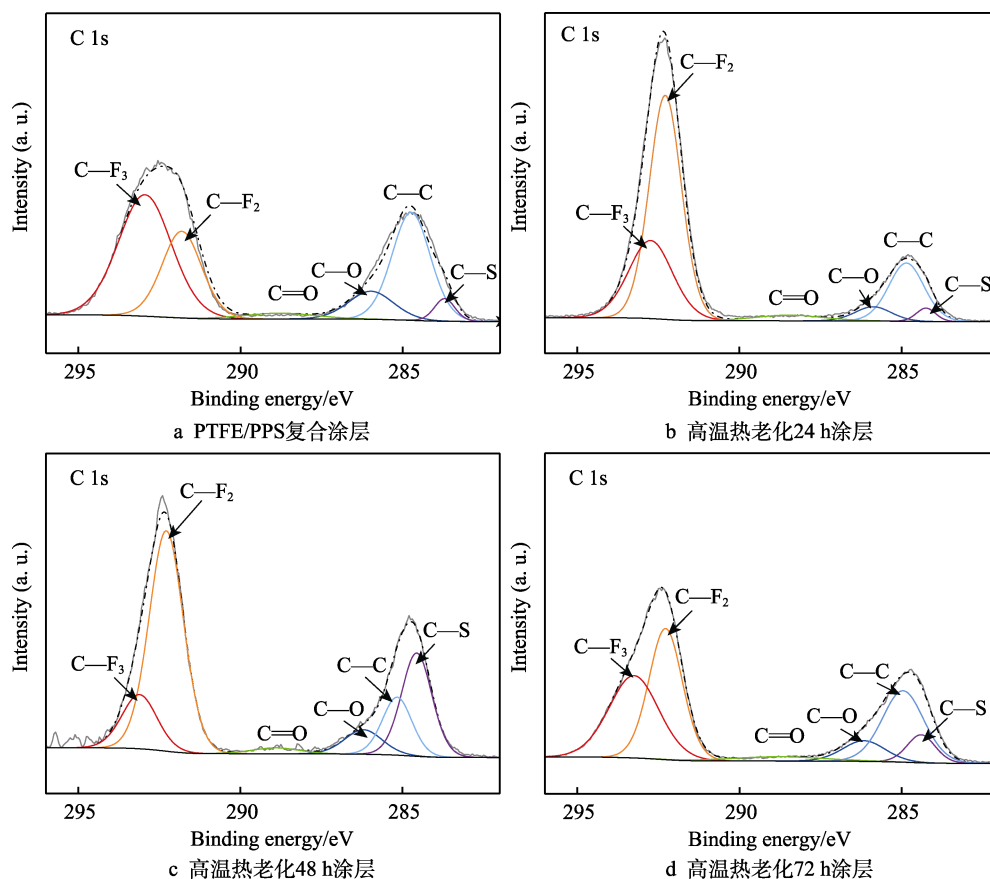


图 7 高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层 XPS 分析

Fig.7 XPS analysis of PTFE/PPS composite coatings before and after high temperature thermal aging: a) PTFE/PPS composite coating; b) coating after high temperature thermal aging for 24 h; c) coating after high temperature thermal aging for 48 h; d) coating after high temperature thermal aging for 72 h

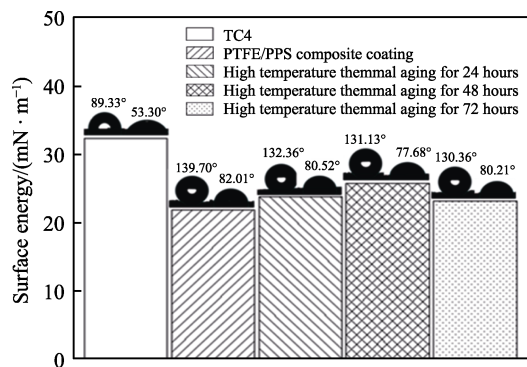


图8 基体和高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的表面能和接触角

Fig.8 Surface energy and contact angle of PTFE/PPS composite coating before and after substrate and high temperature thermal aging

增大后减小。老化过程中,涂层表面出现裂纹,导致部分微纳二级结构脱落,涂层表面粗糙度减小,而在老化时间 72 h 后,达到一定程度的涂层表面裂纹反而增加了涂层的表面粗糙度。由于表面能和粗糙度的综合作用,导致涂层的接触角逐渐降低,这也说明高温热老化对涂层的疏水性能降低。

2.3 高温热老化对涂层防结冰性能的影响

图 9 为基体和高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,表面液滴结冰的时间。当水滴转化为冰晶时,需要 2 个必要条件:温度和结晶核。在高空

中,水的温度虽在水的凝固点以下,但是水滴内没有结晶核,使得液滴在空中以过冷态的形式存在。因此,在飞机服役过程中,当过冷态的水滴撞击到机身表面时,由于剧烈的撞击和机身表面悬浮的微尘吸收,会产生结晶核后形成冰晶^[32-33]。之后,冰晶不断吸附周围水汽而变大,冰晶附近的水汽不断减少。这样,冰晶附近的水汽密度低于远离冰晶的水汽密度,从而导致了相对较高的水汽压力梯度。水汽就在梯度压力的推动下,从冰晶周围逐渐运移至冰晶所在处,形成如图 9 所示的尖顶圆锥状冰晶,以示液滴结冰完成。而在 PTFE/PPS 复合涂层表面,液滴的固液接触面积减少,因此液滴温度降低主要靠其与空气间的冷热传递,液滴结冰时间为 $(356\pm 5)\text{ s}$ 。而经过高温热老化后,涂层的接触角有所降低,导致液滴在涂层表面的结冰时间有所缩短,热老化 24 h 后结冰时间为 $(326\pm 5)\text{ s}$;热老化 48 h 后结冰时间为 $(309\pm 5)\text{ s}$;热老化 72 h 后结冰时间为 $(294\pm 5)\text{ s}$ 。但是与基体的结冰时间 $(42\pm 5)\text{ s}$ 相比,仍然延长了许多。在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,经自制实验台测试得到冰黏附力,其中表面结冰后基体的黏附力为 10.00 N ,冰晶与 PTFE/PPS 复合涂层黏附力为 8.65 N 。经过高温热老化 24 h、48 h、72 h 后冰晶在 PTFE/PPS 复合涂层表面的黏附力大小分别为 8.90 N 、 9.15 N 、 9.65 N 。冰晶与涂层间黏附力的大小反映的是结冰的后期阶段,冰是否能够自主从表面脱落的能力。经过热老化后的涂层在这方面的能力是逐渐下降的。综合其结冰时间的因素考虑,热老化后涂层的防冰性能虽有一定程度的下降,但与基体相比仍具有良好的防结冰性能。

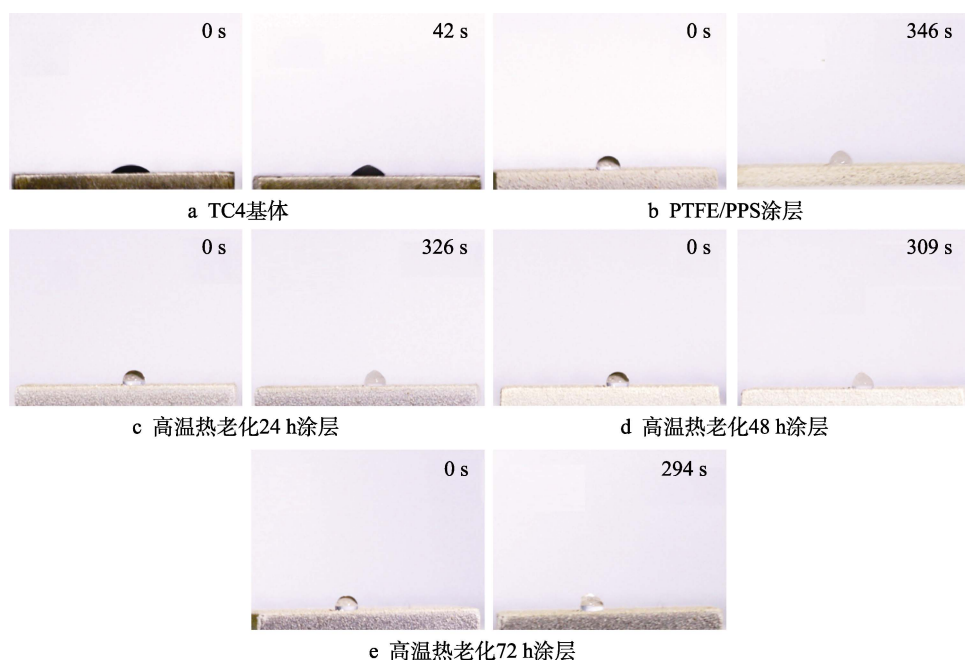


图9 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时基体和高温热老化前后 PTFE/PPS 复合涂层表面液滴结冰时间

Fig.9 Substrate at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and icing time of droplets on the surface of PTFE/PPS composite coating before and after high temperature thermal aging: a) TC4 substrate; b) PTFE/PPS composite coating; c) coating after high temperature thermal aging for 24 h; d) coating after high temperature thermal aging for 48 h; e) coating after high temperature thermal aging for 72 h

2.4 太阳辐射光老化前后涂层的表征

图 10 为太阳辐射光老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的微观形貌。化学和物理老化对涂层的影响是同时存在的。在老化过程的初期是物理老化占据主导作用, 物理的老化作用在涂层表面上, 使得材料的表面发生颜色的变化。在老化过程的后期, 化学老化占主导, 其会导致分子间连接方式的破坏和大分子链自身的断裂, 进而使得涂层性质发生变化。物理和化学同时作用会导致材料分子链主链分裂, 分裂后的化学键

会进行重组, 并且进一步受太阳辐射的破坏, 从而导致涂层老化降解, 形成了如图 10b~d 中涂层内的孔洞。经过太阳辐射光老化后涂层的粗糙度有些许增加是因为涂层老化降解后产生了残渣。图 11 为太阳辐射光老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的三维形貌, 4 种涂层的表面粗糙度分别为 $8.075\ \mu\text{m}$ 、 $10.495\ \mu\text{m}$ 、 $10.974\ \mu\text{m}$ 、 $9.969\ \mu\text{m}$ 。经过太阳辐射光老化后涂层表面产生老化后的残渣, 使得涂层表面的粗糙度增加, 经过一段时间后裂纹增加, 使得粗糙度略微减小。

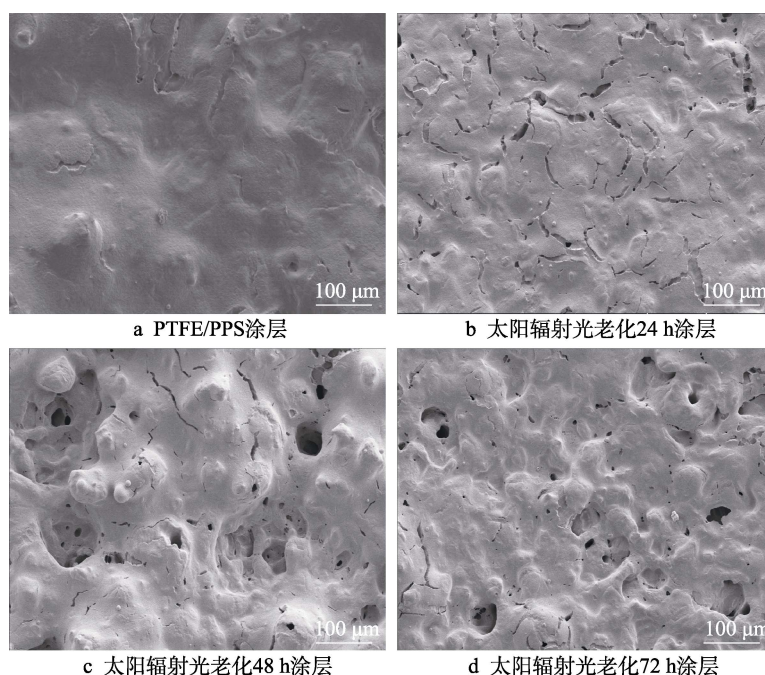


图 10 太阳辐射光老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的 SEM

Fig.10 SEM of PTFE/PPS composite coatings before and after solar irradiation: a) PTFE/PPS composite coating; b) coating after solar radiation light aging for 24 h; c) coating after solar radiation light aging for 48 h; d) coating after solar radiation light aging for 72 h

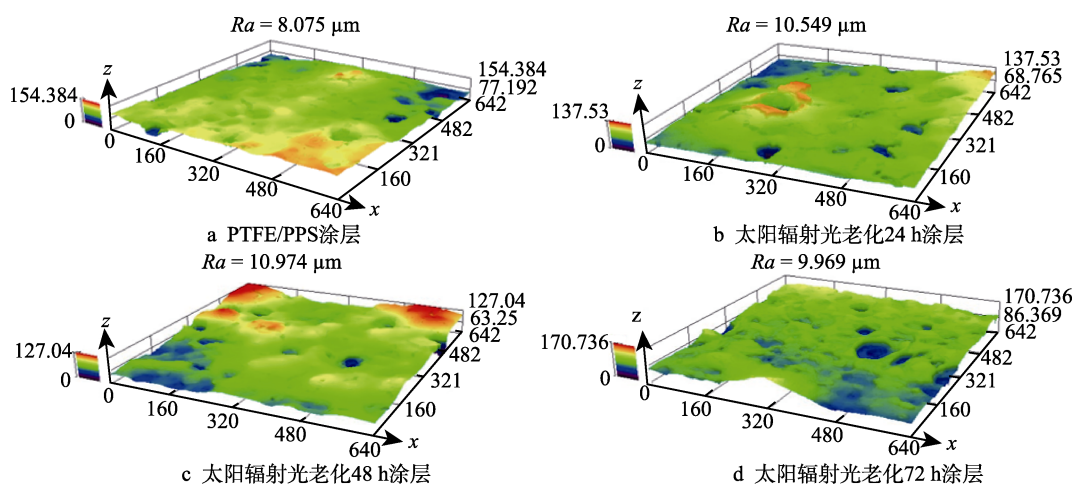


图 11 太阳辐射光老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的三维形貌

Fig.11 Three-dimensional morphology of PTFE/PPS composite coatings before and after solar irradiation: a) PTFE/PPS composite coating; b) coating after solar radiation light aging for 24 h; c) coating after solar radiation light aging for 48 h; d) coating after solar radiation light aging for 72 h

图 12 为太阳辐射光老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的傅里叶红外光谱, 光谱中的特征吸收峰与经过高温热老化的基本一致, 但各个吸收峰变得更加尖锐。由于经过太阳辐射光老化后的复合材料固化程度提高, 但特征峰位置整体并无变化, 说明没有新的官能

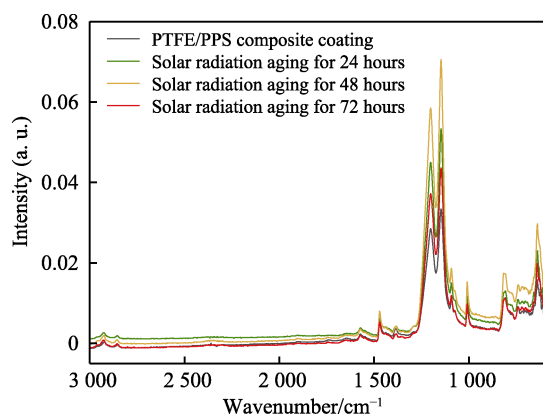


图 12 太阳辐射光老化前后 PTFE/PPS 复合涂层的傅里叶红外光谱
Fig.12 Fourier infrared spectra of PTFE/PPS composite coatings before and after solar radiation light aging

团出现。进行如图 13 的 XPS 分析可以看出, 随着光老化时间的增加, C—F 键断裂, 氟元素从表面脱除, 三氟甲基转变为二氟亚甲基。

2.5 太阳辐射光老化对涂层疏水性能的影响

图 14 为基体和太阳辐射光老化前后涂层的表面能和接触角。从图 14 中可以看出, 随着光老化时间的增加, 涂层的静态水接触角由 $139.70^\circ \pm 3.5^\circ$ 降至 $135.83^\circ \pm 3.5^\circ$ 、 $133.85^\circ \pm 3.5^\circ$ 、 $129.97^\circ \pm 3.5^\circ$ 。通过测试 2 种不同极性的液滴在表面上的静态接触角的大小并进行计算, 可以得出涂层的表面能由 21.96 mN/m 增加至 23.62 mN/m、26.99 mN/m、29.34 mN/m。在光老化的进行过程中, 化学键离解的能量小于高分子链吸收的能量, 从而造成 C—F 键的断裂, 氟元素从表面脱除, 涂层的表面能随着老化时间逐渐变大。由于涂层老化降解后形成老化残渣, 从而导致涂层的粗糙度增加。由于表面能和粗糙度的综合作用, 导致经过太阳辐射光老化后涂层的接触角有了明显的下降, 涂层的疏水性能也有所降低。

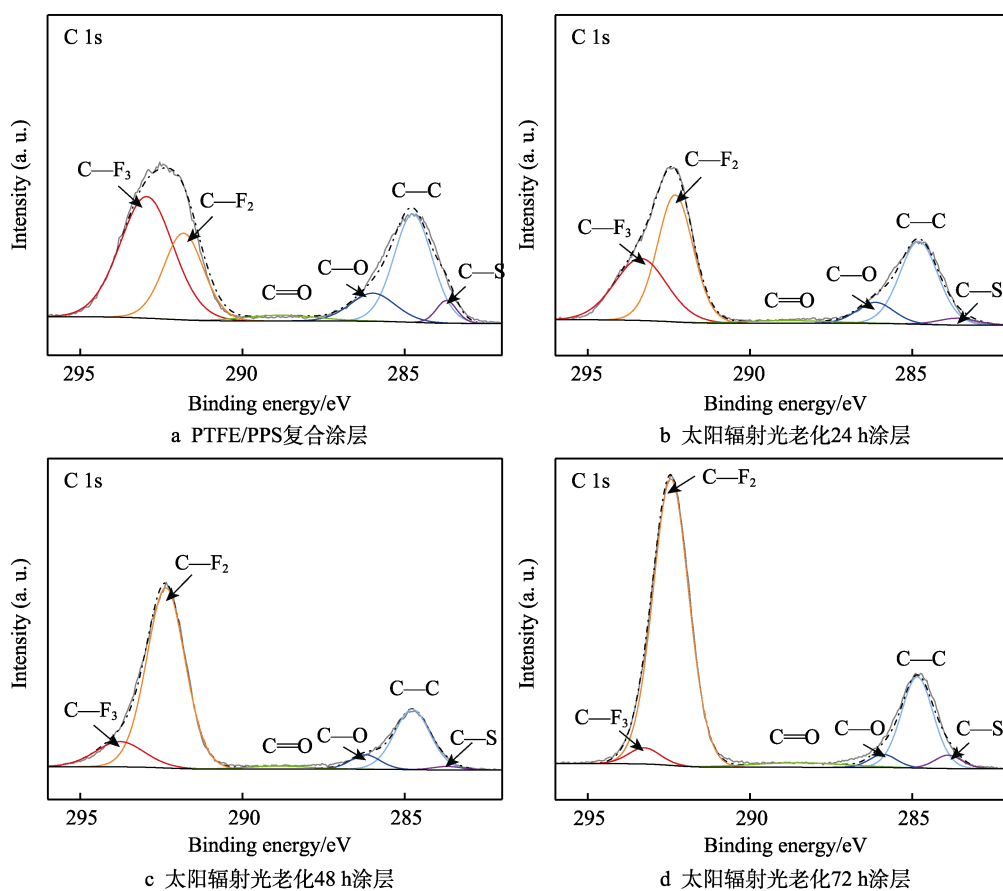


图 13 太阳辐射光老化前后 PTFE/PPS 复合涂层 XPS 分析
Fig.13 XPS analysis of PTFE/PPS composite coating before and after solar irradiation: a) PTFE/PPS composite coating; b) coating after solar radiation light aging for 24 h; c) coating after solar radiation light aging for 48 h; d) coating after solar radiation light aging for 72 h

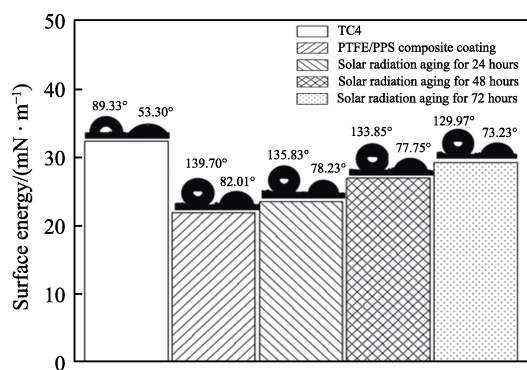


图 14 基体和太阳辐射光老化前后涂层的表面能和接触角
Fig.14 Surface energy and contact angle of matrix and the coating before and after solar irradiation

2.6 太阳辐射光老化对涂层防结冰性能的影响

图 15 为基体和太阳辐射光老化前后 PTFE/PPS 复合涂层在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 表面液滴结冰的时间。与热老化对涂层防结冰性能的影响相比, 光老化会对涂层的防结冰性能造成更严重的影响, 在光老化 24h 后涂层表面

的结冰时间降为 $(317\pm 5)\text{ s}$; 在光老化 48 h 后涂层表面的结冰时间降为 $(269\pm 5)\text{ s}$; 在光老化 72 h 后涂层表面的结冰时间降为 $(242\pm 5)\text{ s}$ 。实验表明, 太阳辐射光老化会对涂层的表面形貌和结构造成较大影响, 光老化后涂层表面的接触角大大降低, 使得液滴与表面的固液接触面积增大, 导致在结冰实验中光老化会增加样品表面的液滴结冰速度, 减少结冰时间。与热老化涂层相比, 随着老化时间的增加, 光老化的涂层结冰速率有更陡峭的变化梯度, 说明太阳辐射光老化对涂层的防冰性能有着不可忽视的影响。在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 通过自制仪器测试在经过太阳辐射老化 24、48、72 h 后, 冰晶在 PTFE/PPS 复合涂层表面的黏附力大小。经过太阳辐射光老化 24、48、72 h 后, 冰晶在 PTFE/PPS 复合涂层表面的黏附力大小分别为 9.05 N、9.15 N、9.40 N。与热老化涂层相比, 随着老化时间的增加, 光老化的涂层结冰速率有更陡峭的变化梯度, 说明太阳辐射光老化对涂层的防冰性能有着不可忽视的影响。虽然光老化后涂层的防冰性能有一定程度的下降, 但与基体相比仍具有良好的防冰性能。

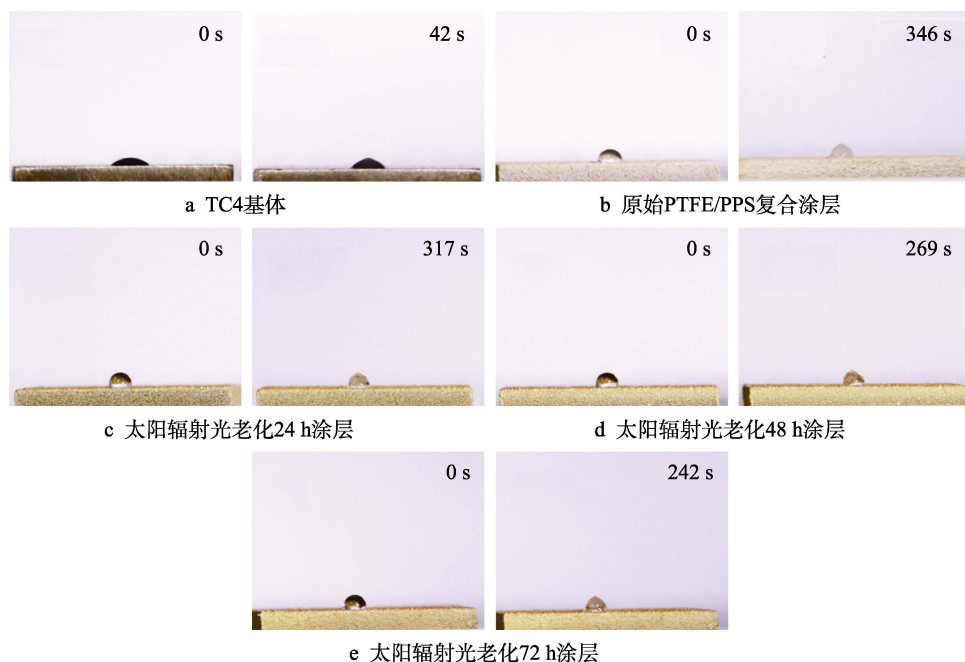


图 15 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时涂层表面液滴结冰时间

Fig.15 Icing time of droplets on the coating surface at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) TC4 matrix; b) PTFE/PPS composite coating, c) coating after solar radiation light aging for 24 h; d) after solar radiation light aging for 48 h; e) coating after solar radiation light aging for 72 h

3 结论

在 TC4 基体上制备出 PTFE/PPS 复合涂层, 对制备的 PTFE/PPS 复合涂层进行高温热老化以及太阳光老化 (24、48、96 h) 实验, 结果如下。

1) 随着热老化时间的增加, PTFE/PPS 复合涂层

表面粗糙度降低, 原始 PTFE/PPS 复合涂层和在经过 24、48、72 h 的高温热老化后, 它们的表面粗糙度分别为 $8.075\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.383\text{ }\mu\text{m}$ 、 $4.583\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.466\text{ }\mu\text{m}$ 。

2) 随着热老化时间的增加, 涂层的静态水接触角由 $139.70^{\circ}\pm 3.5^{\circ}$ 降至 $132.36^{\circ}\pm 3.5^{\circ}$ 、 $131.13^{\circ}\pm 3.5^{\circ}$ 、 $130.36^{\circ}\pm 3.5^{\circ}$, 对应的时间分别为 24、48、96 h。涂层的表面能

由 21.96 mN/m 增加至 23.89 mN/m、25.84 mN/m、23.28 mN/m, 表明高温热老化会使涂层的疏水性能有所下降。随着热老化时间的增加, 涂层表面的结冰时间有所变化, 由最初的 (346±5) s 缩短为 (326±5) s、(309±5) s、(294±5) s, 对应的时间分别为 24 h、48 h、96 h。涂层的冰晶黏附力从最初的 8.65 N 增加至 8.90 N、9.15 N、9.65 N。这表明热老化会使涂层的防结冰性能有所下降。

3) 随着光老化时间的增加, PTFE/PPS 复合涂层表面粗糙度有所增加, 原始 PTFE/PPS 复合涂层和在经过 24、48、72 h 的太阳辐射光老化后, 它们的表面粗糙度分别为 8.075 μm、10.495 μm、10.974 μm、9.969 μm。

4) 随着光老化时间的增加, 涂层的静态水接触角由 139.70°±3.5° 降至 135.83°±3.5°、133.85°±3.5°、129.97°±3.5°, 对应的时间分别为 24、48、96 h。涂层的表面能由 21.96 mN/m 增加至 23.62 mN/m、26.99 mN/m、29.34 mN/m, 表明太阳辐射光老化会使涂层的疏水性能有所下降。随着光老化时间的增加, 涂层表面的结冰时间有所变化, 由最初的 (346±5) s 缩短为 (317±5) s、(269±5) s、(242±5) s, 对应的时间分别为 24、48、96 h。涂层的冰晶黏附力由最初的 8.65 N 增加至 9.05 N、9.15 N、9.40 N。这表明光老化也会使涂层的防结冰性能有所下降。

5) PTFE/PPS 复合涂层制备方法简单, 可用于如飞机发动机叶片之类的飞机表面零件的防护, 其经过高温热与太阳光辐射老化后虽然性能略有下降, 但仍能保持优于基体的疏水、防结冰性能, 可以对基体起到保护作用。

参考文献:

- [1] 邱超, 寇祎, 杨京龙. 氟基自组装超疏水涂层的防冰性能研究[J]. 材料保护, 2023, 56(6): 33-38.
QIU Chao, KOU Yi, YANG Jing-long. Research on Anti-ice Performance of Fluorine Self-Assembled Superhydrophobic Coating[J]. Materials Protection, 2023, 56(6): 33-38.
- [2] MEMON H, WANG Jie, HOU Xiang-hui. Interdependence of Surface Roughness on Icephobic Performance: A Review[J]. Materials, 2023, 16(13): 4607.
- [3] DU Y Z, HU L N, DONG L T, et al. Experimental Study on Anti-Icing of Robust TiO₂/Polyurea Superhydrophobic Coating[J]. Coatings, 2023, 13(7): 1162.
- [4] 伍大恒, 刘文静, 吴斌 等. 极端低温环境下防覆冰材料研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 1-13.
WU Da-heng, LIU Wen-jing, WU Bin, et al. Research Progress of Anti-icing Materials in Extreme Low Temperature Environment[J]. Surface Technology, 2012, 51(6): 1-13.
- [5] CONG Q, QIN X Z, CHEN T K, et al. Research Progress of Superhydrophobic Materials in the Field of Anti-/De-Icing and Their Preparation: A Review[J]. Materials, 2023, 16(14): 5151.
- [6] SHEN Y Z, WU X H, TAO J, et al. Icephobic Materials: Fundamentals, Performance Evaluation, and Applications[J]. Progress in Materials Science, 2019, 103(6): 509-557.
- [7] ALIZADEH A, YAMADA M, LI R, et al. Dynamics of Ice Nucleation on Water Repellent Surfaces[J]. Langmuir, 2012, 28(6): 3180-3186.
- [8] LIU Z Y, HU J H, JIANG G. Superhydrophobic and Photothermal Deicing Composite Coating With Self-Healing and Anti-corrosion for Anti-icing Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 444: 128668.
- [9] 刘明明, 侯媛媛, 陈唐建, 等. 超疏水防/除冰材料的基础理论和制备技术研究进展[J]. 材料保护, 2023, 56(5): 40-62.
LIU Ming-ming, HOU Yuan-yuan, CHEN Tang-jian, et al. Research Progress on Basic Theory and Preparation Technology of Superhydrophobic Anti-icing Materials[J]. Materials Protection, 2023, 56(5): 40-62.
- [10] 赵美云, 康萌, 何钱, 等. 硅橡胶粉末/环氧树脂超疏水涂层的制备及其在架空导线抗结冰中的应用[J]. 中国表面工程, 2022, 35(2): 235-242.
ZHAO Mei-yun, KANG Meng, HE Qian, et al. Preparation of Silicone Rubber Powder/epoxy Resin Superhydrophobic Coating and its Application in Icing Resistance of Overhead Wire[J]. China Surface Engineering, 2019, 35(2): 235-242.
- [11] 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 Icing Resistance of Durable Aluminum-based Superhydrophobic Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 385-394.
- [12] SOLTANI-KORDSHULI F, OKYERE D, CHEN J Y, et al. Tribological Behavior of the PDA/PTFE + Cu-SiO₂ Nanoparticle Thin Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 409: 126852.
- [13] GHOSH S K, PEREZ G, GOSS J A, et al. Tribological Properties of PDA+PTFE Coating in Oil-lubricated Condition[J]. Applied Surface Science, 2020, 534: 147627.
- [14] CHENG Y H, REN L, MENG X L, et al. The Effect of PTFE Addition on Mechanical and Anti-corrosion Properties of Coating of Heat Exchangers[J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 085207.
- [15] LIU W T, MO Z L, SHUAI C, et al. Fabrication of TiO₂/CeO₂/PPS Corrosion Protective Hydrophobic Coating by Air Spraying[J]. Colloids and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 647: 129056.
- [16] BAI M Q, WANG J, ZHOU R, et al. Polyphenylene Sulfide Fabric with Enhanced Oxidation Resistance and Hydrophobicity through Polybenzoxazine Surface Coating

- for Emission Control in Harsh Environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 432: 128735.
- [17] 曹汉杰, 张曼玉, 田小永, 等. 连续纤维自增强复合材料 3D 打印及其回收性能研究[J]. 机械工程学报, 2022, 58(23): 188-195.
- CAO Han-jie, ZHANG Man-yu, TIAN Xiao-yong, et al. Research on 3D Printing and Recovery Properties of Continuous Fiber Self-reinforced Composites[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2012, 58(23): 188-195.
- [18] 秦珊, 孙娜, 吴俊涛, 等. 聚苯硫醚/聚四氟乙烯复合涂层研究进展[J]. 高分子通报, 2012(6): 18-25.
- QIN Shan, SUN Na, WU Jun-tao, et al. Research Progress of Polyphenylene Sulfide/Polytetrafluoroethylene Composite Coating [J]. Polymer Bulletin, 2012(6): 18-25.
- [19] 崔开慧, 冯厦厦, 周明, 等. 高温气相环境对 PTFE/PPS 复合膜性能影响[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(2): 49-58.
- CUI Kai-hui, FENG Xia-xia, ZHOU Ming, et al. Effect of High Temperature Gas Phase Environment on the Properties of PTFE/PPS Composite Membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2023, 43(2): 49-58.
- [20] 楚诗妤, 郑志皓, 何承珂, 等. 二氧化硅/聚四氟乙烯疏水海绵的制备[J]. 武汉工程大学学报, 2022, 44(2): 170-173.
- CHU Shi-yu, ZHENG Zhi-hao, HE Cheng-ke, et al. Preparation of Silica/Teflon Hydrophobic Sponge[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012, 44(2): 170-173.
- [21] QIU C, LI M, CHEN S X. Anti-icing Characteristics of PTFE Superhydrophobic Coating on Titanium Alloy Surface[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 860: 157907.
- [22] 吉婷婷. PTFE 涂层及表面粗糙度对船用金属结冰性能影响[D]. 大连: 大连海事大学, 2021.
- JI Ting-ting. Effect of PTFE Coating and Surface Roughness on Icing Performance of Marine Metals[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2021.
- [23] 郝负洪, 宣姣羽, 李洁, 等. 紫外老化作用下钢结构涂层受风沙冲蚀性能研究[J]. 工程科学与技术, 2022, 54(4): 141-146.
- HAO Yun-hong, XUAN Jiao-Yu, LI Jie, et al. Study on the Performance of Steel Structure Coating under Wind Sand Erosion under Ultraviolet Aging[J]. Engineering Science and Technology, 2012, 54(4): 141-146.
- [24] 张月, 孙鹏飞, 吕平, 等. 自然曝晒条件下聚脲涂层的耐老化性能研究[J]. 材料导报, 2022, 36(2): 220-227.
- ZHANG Yue, SUN Peng-fei, LYU Ping, et al. Study on the Aging Resistance of Polyurea Coating under Natural Exposure Conditions[J]. Materials Review, 2012, 36(2): 220-227.
- [25] 李海兵, 徐勇军, 蔡其文, 等. 太阳能高反射薄膜制备技术对薄膜性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(3): 34-40.
- LI Hai-bing, XU Yong-jun, CAI Qi-wen, et al. Effect of Preparation Technology on Properties of Solar High Reflective Film[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(3): 34-40.
- [26] 赵明明, 王继辉, 倪爱清, 等. 阻燃改性环氧树脂的抗紫外老化研究[J]. 材料导报, 2024(1): 1-12.
- ZHAO Ming-ming, WANG Ji-hui, NI Ai-qing, et al. Study on Anti-ultraviolet Aging of Flame Retardant Modified Epoxy Resin[J]. Materials Review, 2024(1): 1-12.
- [27] 张城皓, 王硕珏, 田琳, 等. 环氧树脂/碳化硼复合材料耐辐射和热老化性能研究[J]. 材料导报, 2023(23): 1-14.
- ZHANG Cheng-hao, WANG Shuo-jue, TIAN Lin, et al. Study on Radiation and Thermal Aging Resistance of Epoxy Resin/Boron Carbide Composites[J]. Materials Review, 2023(23): 1-14.
- [28] 李翔, 杨冬霞, 陈瑞青, 等. CeO_2 对 $\text{Pt/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂氧化及抗老化性能的影响[J]. 稀有金属, 2016, 40(7): 673-678.
- LI Xiang, YANG Dong-xia, CHEN Rui qing, et al. Effect of CeO_2 on Oxidation and Aging Resistance of $\text{Pt/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst[J]. Rare Metals, 2016, 40(7): 673-678.
- [29] 马琳梦, 邹忠利, 许满足, 等. 老化时间对 AZ31B 镁合金铁氰化钾转化膜耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 113-120.
- MA Lin-meng, ZOU Zhong li, XU Man-zu, et al. Effect of Aging Time on Corrosion Resistance of Potassium Ferricyanide Conversion Film of AZ31B Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2019, 51(1): 113-120.
- [30] 王艳艳, 王辉, 王玲. 蒙皮涂层在地中海气候和热带沙漠气候过渡地区的腐蚀行为模拟[J]. 装备环境工程, 2019, 16(4): 103-108.
- WANG Yan-yan, WANG Hui, WANG Ling. Simulation of Corrosion Behavior of Skin Coatings in Mediterranean and Tropical Desert Climates[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(4): 103-108.
- [31] BEEMER D L, WANG W, KOTA A K. Durable Gels with Ultra-low Adhesion to Ice[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(47): 18253-18258.
- [32] 邱超, 杨京龙, 寇祎. 飞机防冰除冰技术的研究进展[J]. 西安航空学院学报, 2023, 41(3): 1-8.
- QIU Chao, YANG Jing-long, KOU Yi. Research Progress of Anti-icing and Deicing Technology for Aircraft[J]. Journal of Xi'an Aeronautical University, 2023, 41(3): 1-8.
- [33] 陆林杰. 飞机结冰影响与除防冰技术综述[J]. 科技创新与应用, 2020(16): 136-138.
- LU Lin-jie. Overview of Aircraft Icing Effect and De-icing and Anti-icing Technology[J]. Science and Technology Innovation and Application, 2020(16): 136-138.