

# 船舶甲板超疏冰涂层的制备及其性能

熊广友,张少君,王明雨\*,王天舒,史培博

山东交通学院 航运学院,山东 威海 264003

**摘要:**为解决低温环境下船体表面易结冰的问题,研制一种用于船舶甲板除冰的纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂超疏冰涂层。采用正辛基三乙氧基硅烷(*n*-Octyl triethoxysilane, OTS)和全氟葵基三甲氧基硅烷(1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltrimethoxysilane, FAS)三官能度低聚物材料对纳米  $\text{SiO}_2$  粒子进行疏水改性,将改性后的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子溶于乙醇后,喷涂在基材表面的环氧树脂上,利用自组装技术使其表面结构高度有序,室温固化后制备超疏冰涂层。采用红外光谱仪、X射线衍射仪分析改性后的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的性能,结果表明纳米  $\text{SiO}_2$  粒子改性成功。利用扫描电子显微镜、热重分析仪、接触角测试仪对纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层进行结构表征,可证明改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 15% 的纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层防覆冰效果最佳,接触角为 161.012°。在 -30 °C 环境下,将 0.9 mL 水滴在有涂层的钢板和玻璃板上,完全结冰时间分别为 103、173 s,与纯钢板和纯玻璃基材表面结冰时间相比,分别延长 90、110 s,表明涂层疏冰性能较好。

**关键词:**甲板除冰;超疏冰涂层;防覆冰;表面改性;低表面能

中图分类号:U663.6; U663.9<sup>+9</sup>

文献标志码:A

文章编号:1672-0032(2022)02-0118-09

引用格式:熊广友,张少君,王明雨,等.船舶甲板超疏冰涂层的制备及其性能[J].山东交通学院学报,2022,30(2):118-126.

XIONG Guangyou, ZHANG Shaojun, WANG Mingyu, et al. Preparation and properties of super ice-phobic coating on ship decks[J]. Journal of Shandong Jiaotong University, 2022, 30(2): 118-126.

## 0 引言

低温环境下船体表面结冰现象严重,特别是在甲板、驾驶室舷窗、甲板机械等位置,严重时可能引发输电线损毁或船舶沉没等灾难性事件发生,如:日楠塔基特湾的渔船“格蕾丝夫人号”因甲板积冰而沉没;捕蟹船 VESTFJORD 因结冰现象严重导致船体沉没,6 名船员全部遇难<sup>[1]</sup>。如何对结冰船舶进行防冰和除冰是船海工程领域亟需解决的问题。

极地航行船舶和海洋平台的除冰技术主要分为主动除冰和被动除冰。主动除冰是指结冰后借助外力除冰<sup>[2-3]</sup>,如依靠机械、盐、电加热等方式加速冰的融化,费时费力,且可能对船舶钢板造成损伤及腐蚀<sup>[4-6]</sup>。近年来,被动除冰技术如涂覆涂层等因安全高效成为研究热点<sup>[7-8]</sup>,该技术在船舶与海工装备表面涂覆超疏水<sup>[9-10]</sup>、防冰<sup>[11-12]</sup>、减阻<sup>[13-14]</sup>等功能的新型材料,抑制、延迟结冰<sup>[15-16]</sup>,减少冰的积累<sup>[17-18]</sup>,缩短除冰作业时间<sup>[19-20]</sup>,保证船舶的安全航行。Yeong 等<sup>[21]</sup>制备含氟超疏水涂层,铝金属和基材表面涂

收稿日期:2021-06-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51609131);山东省高等学校青创人才引育计划项目(500076);山东省产教融合研究生联合培养示范基地项目(2020);山东省重点研发计划项目(2019GHY112018);山东省高等学校科技计划项目(KJ2018BBA015);山东交通学院“攀登计划”重点科研创新团队项目(SDJTUC1802)

第一作者简介:熊广友(1996—),男,湖南永州人,硕士研究生,主要研究方向为海上交通污染监测与治理,E-mail:1264866971@qq.com。

\*通信作者简介:王明雨(1974—),男,辽宁朝阳人,教授,硕士生导师,工学博士,主要研究方向为交通运输工程,E-mail:vicsee@163.com。

覆含氟超疏水涂层表面的冰附着力分别约为 1000、20 kPa, 涂层可以大大减小冰的附着力。Shen 等<sup>[22]</sup>在 Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V 基材上涂敷含氟超疏水涂层, -10 ℃时冰核形成时间延长, 可延缓结冰时间。但已报道的超疏水涂层制备流程复杂, 冰晶在涂层表面很难自动脱离, 低界面韧性表面、液体润滑表面的冰黏附强度较低, 但不适用于寒冷的海洋气候。

超疏冰技术是指对物体表面涂覆特定材料, 利用特殊的物化性质与微观形貌构筑抗结冰表面, 使其具有延迟结冰、减少结冰量和降低冰黏附能力等性能的技术。为了制备适用于船舶与海工装备且性能优良的防结冰涂层, 以某船厂提供的造船钢材为基材, 采用三官能度低聚物对纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子表面进行低表面能修饰, 用低聚物替代羟基, 制备耐低温(-30 ℃)的超疏冰涂层。通过傅里叶变换红外光谱仪(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、扫描式电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、热重(thermogravimetry, TG)法等表征检验改性效果, 并模拟船舶结冰环境, 探究改性纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对涂层性能的影响, 测试涂层的防冰效果和环境耐久性能。

## 1 试验材料与方法

试验材料包括无水乙醇、正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)、氨水、蒸馏水、二月桂酸二丁基锡、醋酸、全氟葵基三甲氧基硅烷(1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltrimethoxysilane, FAS)、正辛基三乙氧基硅烷(*n*-Octyl triethoxysilane, OTS)、环氧树脂胶及固化剂、去离子水等。

### 1.1 制备改性纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子

采用溶胶-凝胶法, 以无水乙醇为分散剂, 氨水为催化剂, 催化水解 TEOS 制备纳米 SiO<sub>2</sub>, 并在 200 mL 无水二甲苯中加入 5 g 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子, 机械搅拌均匀, 加入 9 mL OTS、FAS、醋酸(pH=3)混合溶液(按体积比为 1:1:1 配备)和 0.5 mL 二月桂酸二丁基锡, 机械搅拌后在 90 ℃水浴加热器中密封搅拌 8 h, 放在 95 ℃的真空干燥箱干燥, 研磨后使用 350 目(孔径为 43 μm)的分样筛过滤, 制备经 OTS 和 FAS 修饰的低表面能纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子, 并将其溶于无水乙醇中配制不同质量浓度的分散液, TEOS 制备纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的反应过程如图 1 所示, TEOS 水解、醇解反应式如图 2、3 所示。将环氧树脂胶和固化剂按质量比 1:1 混合搅拌均匀, 涂抹在经无水乙醇、去离子水依次处理后的基材上, 再进行预固化。

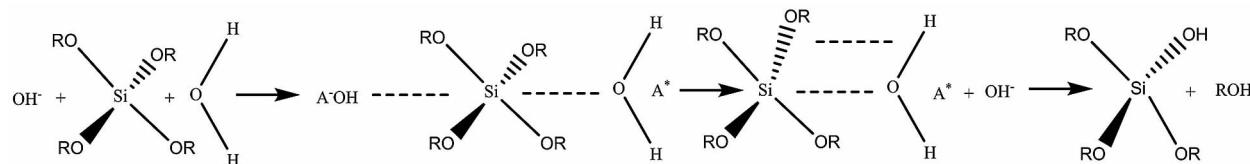


图 1 TEOS 制备纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的反应过程

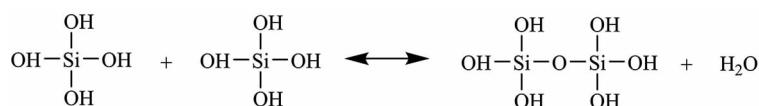


图 2 TEOS 水解反应过程

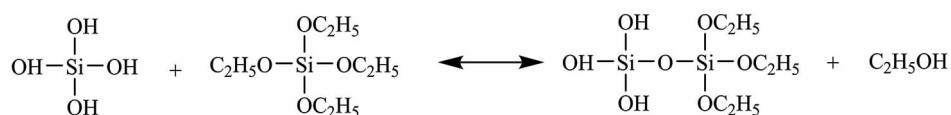


图 3 TEOS 醇解反应过程

### 1.2 试样制备及性能测试

常温下用 600 W 电动喷枪将分散液喷涂或涂抹在预固化的环氧树脂基体表面(造船钢材和载玻片

基体),改性后的纳米  $\text{SiO}_2$  在环氧树脂表面发生协同自组装,室温固化成膜后得到复合涂层,并在模拟的船舶结冰环境下测试改性纳米  $\text{SiO}_2$  的相关性能。

采用 FTIR 分析改性前、后纳米  $\text{SiO}_2$  官能团的变化;X 射线衍射仪(X-ray diffractometer,XRD)分析改性前、后纳米  $\text{SiO}_2$  结构相的变化;采用 SEM 分析涂层的微观形貌; $\text{N}_2$  环境下采用 STA 449C 热重分析仪测试纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层的热分解温度。

对制备材料进行性能测试,包括:

1)改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数不同对涂层疏水性能的影响 将改性后的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子溶于无水乙醇后配置分散液改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数分别为 1%、2%、5%、7%、10%、15%、20%、25%,涂在不同基材表面,观察涂层静态水接触角的变化;

2)涂层表面水滴结冰时间和环境耐久性能测试 将涂覆涂层的造船钢板和玻璃板置于-30 ℃ 环境下,采用五点取样法记录 0.9 mL 水滴结冰时间,并计算平均值;每隔 5 d 测试其恢复室温后接触角随时间的变化,检验其环境耐久性能;

3)黏结强度测试 在涂层表面放置内径为 60 mm、高 20 mm 的柱模,充满水后放在不同温度环境下至完全结冰。采用推力计推柱模底部,记录柱模与涂层相互运动时的推力,计算冰与涂层表面剪切方向的黏附冻结力

$$P=F/S,$$

式中: $F$  为最大推力; $S$  为冰与基材的接触面积, $S=\pi r^2$ ,其中  $r$  为冰柱内半径。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 表征

采用 FTIR 分析改性前、后纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面官能团的变化,验证 FAS 和 OTS 接枝到纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面的效果。改性前、后纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的 FTIR 谱图如图 4 所示。

由图 4 可知:改性前纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的 FTIR 谱图在波数为 3430、955  $\text{cm}^{-1}$  处分别是 Si—OH 伸缩振动峰和弯曲振动吸收峰,在波数为 1640  $\text{cm}^{-1}$  处是水的 H—O—H 剪式振动吸收峰;改性后纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的 FTIR 谱图为经过 FAS 和 OTS 复合改性后的  $\text{SiO}_2$  粒子曲线,在波数为 3430、1640  $\text{cm}^{-1}$  处的 H—O—H 剪式振动吸收峰几乎消失,说明纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面的 Si—OH 键以 Si—O—Si 共价键的成键方式发生缩合反应,—OH 亲水基团在改性过程中被消耗,波数为 736  $\text{cm}^{-1}$  处为 FAS 分子链上的疏水长碳链的伸缩振动峰,在波数为 1440、1395  $\text{cm}^{-1}$  处为 FAS 分子链上 C—F 基团的伸缩振动峰。改性后纳米  $\text{SiO}_2$  在波数为 955  $\text{cm}^{-1}$  处 Si—OH 峰明显减弱,说明 OTS 与 Si—OH 生成键反应;在波数为 2930、2980  $\text{cm}^{-1}$  处为—CH<sub>2</sub>—和—CH<sub>3</sub> 拉伸振动峰,这表明 OTS 和 FAS 分子中—CF<sub>3</sub>、—CF<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>3</sub> 等低表面能憎水基团已大部分取代纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面的亲水基团,涂层的表面能降低,疏水性更好,由图 4 中改性后纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的 FTIR 谱图表明 OTS、FAS 分别与纳米  $\text{SiO}_2$  发生了化学反应,使其接枝于纳米粒子表面。

### 2.2 XRD 表征

改性前、后纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的 XRD 图如图 5 所示。

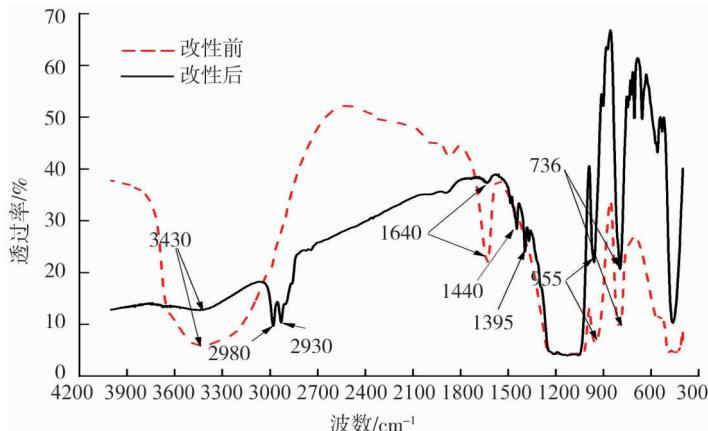


图 4 改性前、后纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的 FTIR 谱图

由图5可知:改性前纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子的XRD曲线具备典型的无定型馒头峰,在 $2\theta=24^\circ$ 仅出现1个非晶衍射峰,且该衍射峰的强度缓慢衰减,最后趋于平滑;改性后纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子的XRD曲线在 $2\theta=23^\circ$ 出现1个强的衍射峰,之后变化趋势和改性前基本相同,这表明经OTS和FAS复合改性后,衍射峰虽向左移但曲线仍为宽峰,说明改性是表面的附着作用,并不影响材料主体的晶体变化,且无杂质生成。

### 2.3 改性后纳米 $\text{SiO}_2$ -环氧树脂复合涂层SEM分析

为了观察改性后纳米 $\text{SiO}_2$ -环氧树脂复合超疏冰涂层的内部结构和微观形貌,对其进行了SEM表征,如图6所示。

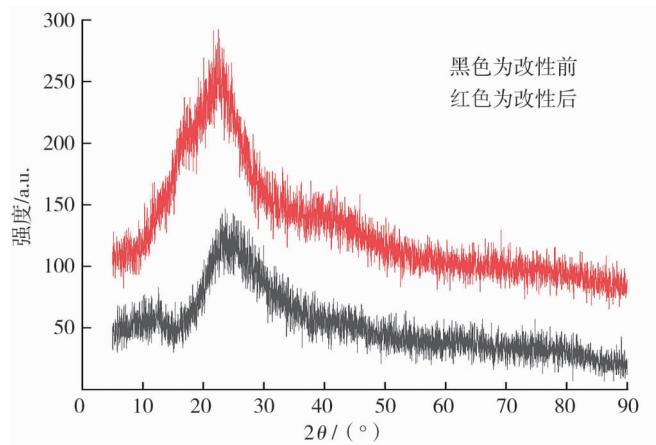


图5 改性前、后纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子的XRD图

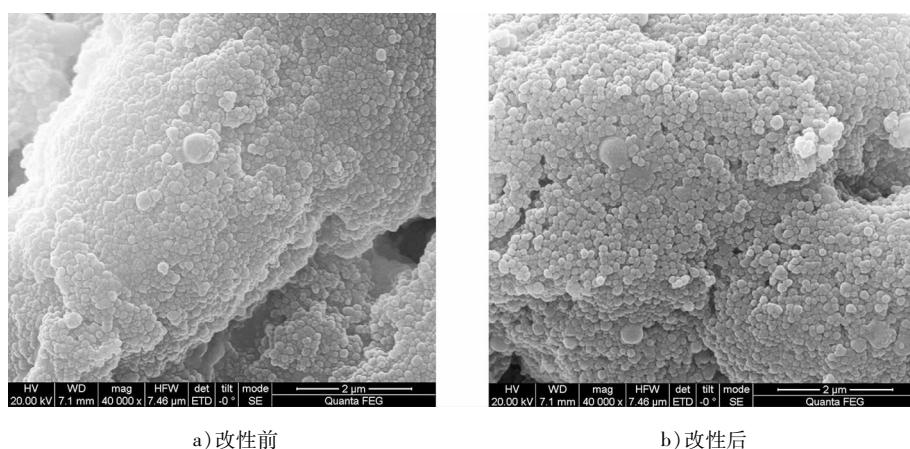


图6 改性前、后纳米 $\text{SiO}_2$ 的SEM表征图

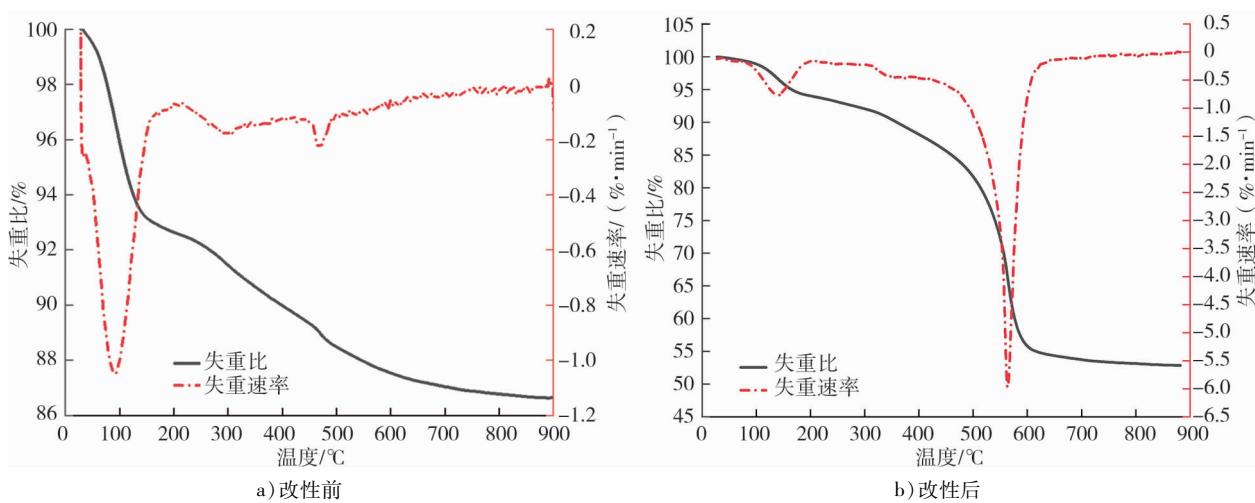
由图6可知:改性后,一些均匀的球形纳米小圆颗粒紧密排列分布在涂层表面,形成了尺寸更小的微观结构,表现出自相似性,这些微、纳米复合粗糙结构可减少水滴与环氧树脂表面的接触面积,凹坑可以截留空气,充当良好的气垫。当水和涂层接触时,微、纳米复合粗糙结构和空气可有效地减少水滴与涂层表面的接触面积,提高了涂层表面的疏水性能。

### 2.4 热稳定性分析

为研究改性前、后纳米 $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层的热稳定性,采用STA 449C热重分析仪在 $\text{N}_2$ 的保护环境下,以 $10.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温,观察涂层热重变化。改性前、后涂层的失重比和微分热重分析(differential thermogravimetric, DTG)失重速率表征结果如图7、8所示。

由图7a)可知:改性前纳米 $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层的失重速率曲线在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有1个明显的吸热峰,失重速率最快。在 $310\text{, }480\text{ }^\circ\text{C}$ 有较小的吸热峰,由失重比曲线可知 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 失重比(此时质量与初始质量的比值)为87.5%,在 $150\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 失重比从92.5%缓慢下降至86.5%。

由图7b)可知:改性后纳米 $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层的失重速率曲线在 $150\text{, }350\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有较小的吸热峰,在 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有明显的吸热峰,失重速率最快。由失重比曲线可知涂层在 $30\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 失重比只有6%,由图4可推测,主要是涂层表面的硅羟基在加热过程中缩聚所导致。在 $150\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 失重比为55%,样品质量损失较多,主要原因是接枝在涂层表面的长链烷基分解,表明 $\text{SiO}_2$ 粒子已被OTS和FAS成功改性,这与图4的FTIR谱图分析结果一致。在 $600\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 材料结构已遭到彻底破坏,质量基本保持不变。温度在 $30\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 变化过程中,改性前、后涂层的热解百分比分别约为13.5%、47.5%,说明改性后的纳米 $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层表面成功接枝了大量OTS和FAS。

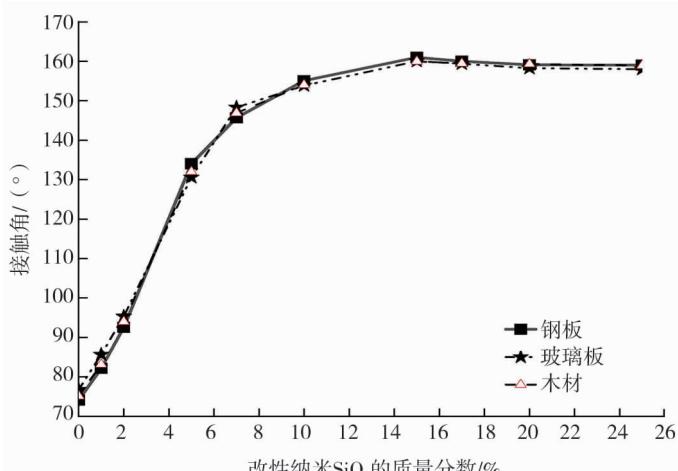
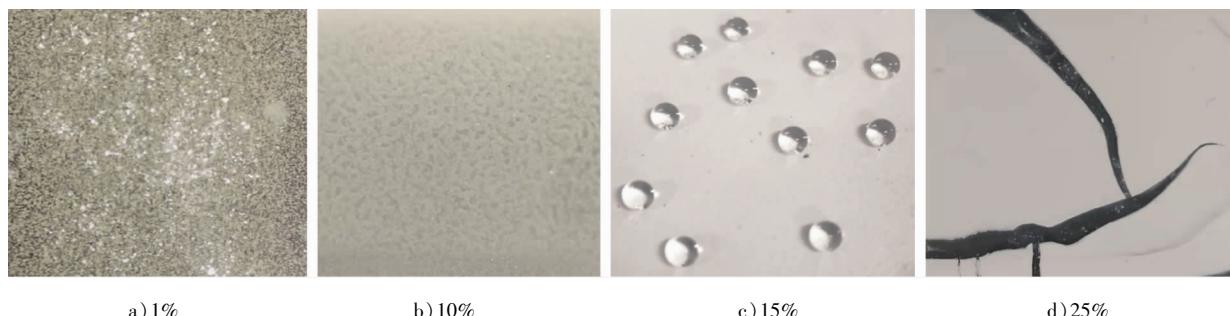
图 7 改性前、后纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层的 TG-DTG 曲线

## 2.5 涂层中改性纳米 $\text{SiO}_2$ 的质量分数与涂层接触角的关系

由 Young's 方程可知,水滴接触角超过  $150^\circ$  即为超疏水涂层<sup>[23]</sup>,由于船舶主要建筑材料由钢材、玻璃、木材组成,将水滴随机滴于 3 种不同基材的涂层表面测量接触角,结果如图 8 所示。

由图 8 可知:水滴接触角与主要造船基材的种类关系不大,随涂层中改性纳米  $\text{SiO}_2$  质量分数的增加,涂层的接触角,即疏水性几乎呈直线增加,改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数超过 10% 后涂层的接触角增长缓慢,改性纳米  $\text{SiO}_2$  质量分数超过 15% 后,接触角有减少的趋势,幅度变动不大。

改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数不同时的超疏冰涂层如图 9 所示。由图 9 可知:当涂层中改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 1% 时,因粒子较少,粒子间隙较大,有的粒子被树脂包裹,导致涂层表面的水滴接触角较小;当涂层中改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数不断增加时,水滴接触角也变大。改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 10% 时,接触角已超过  $150^\circ$ ;当改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数大于 10% 时,接触角在一定范围内增大,随后基本不变。由图 9d) 可知,改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 25% 时,纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层表面出现大量的龟裂现象,且成膜性较差。综合考虑,选择改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 15% 的改性纳米  $\text{SiO}_2$  粒子为最优试验条件。

图 8 3 种不同基材上水滴接触角随改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数变化图 9 改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数不同的超疏冰涂层实物图

改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 15% 的超疏冰涂层接触角如图 10 所示。由图 10 可知:改性纳米  $\text{SiO}_2$  质量分数为 15% 的涂层表面,水滴的接触角为  $161.012^\circ$ ,疏水性较好,水滴极易从涂层表面滚落,可知纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层自清洁能力较好。

## 2.6 甲板钢材涂层的防冰、耐久性能测试

评价涂层防覆冰效应的主要性能是结冰时间和环境耐久性能,取 0.9 mL 水滴,测试环境温度为  $-30^\circ\text{C}$ ,所制备涂层的结冰时间和环境耐久性能测试结果如图 11、12 所示。

由图 11 可知:随着改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数增加,水滴结冰时间延长,表明涂层可延缓结冰时间;在纯钢板、纯玻璃基材表面,水滴结冰时间分别不超 10、60 s,而在涂有改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 15% 的纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层的造船钢板和玻璃板基材上可分别延迟至 103、173 s 才完全结冰。环氧树脂有延缓结冰的作用,因铁金属的温度传导性能较好,环氧树脂的作用不明显。

由图 12 可知,改性纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层在 70 d 内接触角变化范围较小。恢复室温后,改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 15% 纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层水滴接触角均超过  $150^\circ$ ,环境耐久性能较好。

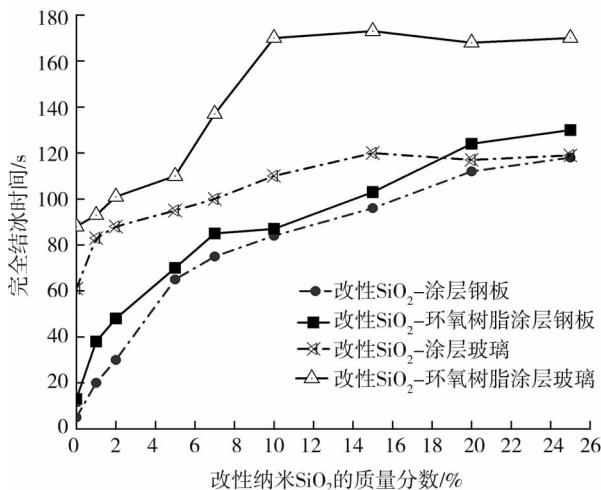


图 11 改性纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层结冰时间测试曲线

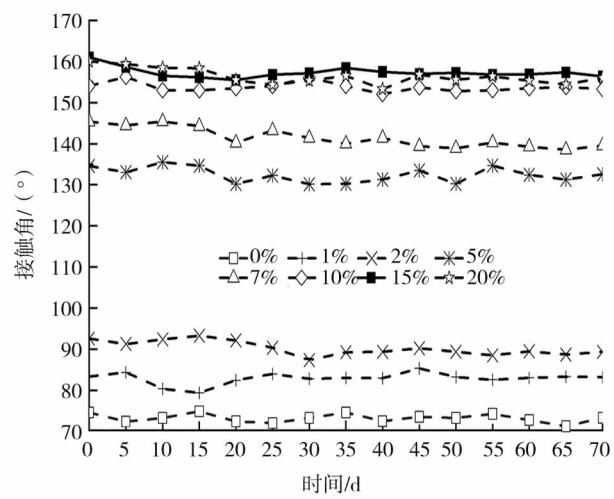


图 12 改性纳米  $\text{SiO}_2$ -环氧树脂涂层环境耐久性能测试曲线

## 2.7 黏结强度测试

涂有含氟涂层、微纳米低聚硅倍半硅氧烷-聚二甲基硅氧烷复合涂层、多面体低聚倍半硅氧烷-八异丁基/聚二甲基硅氧烷复合涂层的基材进行冰黏附强度试验测试,黏附冻结力分别是  $20$ 、 $86$ 、 $50$  kPa<sup>[21]</sup>。对纯钢板和涂覆涂层的钢板进行冰黏附强度试验测试,结果如表 1 所示。

表 1 温度不同时剪切方向黏附冻结力

材质	-10 °C	-15 °C	-20 °C	-25 °C	-30 °C
纯钢板	15.34	26.17	32.46	38.37	40.86
涂覆涂层的钢板	6.07	8.98	9.53	11.12	12.54

由表 1 可知:涂覆涂层的钢板与冰之间的黏附力比纯钢板小,涂层可有效降低冰在基材表面上剪切方向的黏附力,且温度越低,涂层降低黏附力的效果越明显,涂层防冰效果较好。

## 2.8 超疏冰涂层的作用机理

根据 FTIR、XRD、TG 表征和试验结果,可以推测改性纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的反应机理,如图 13 所示。

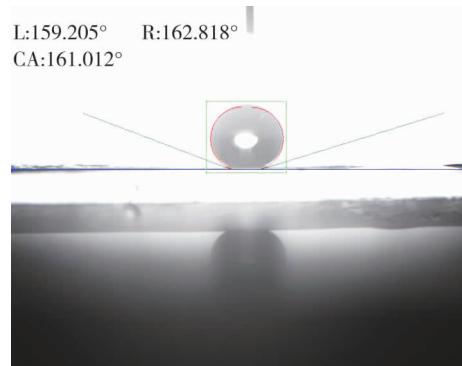
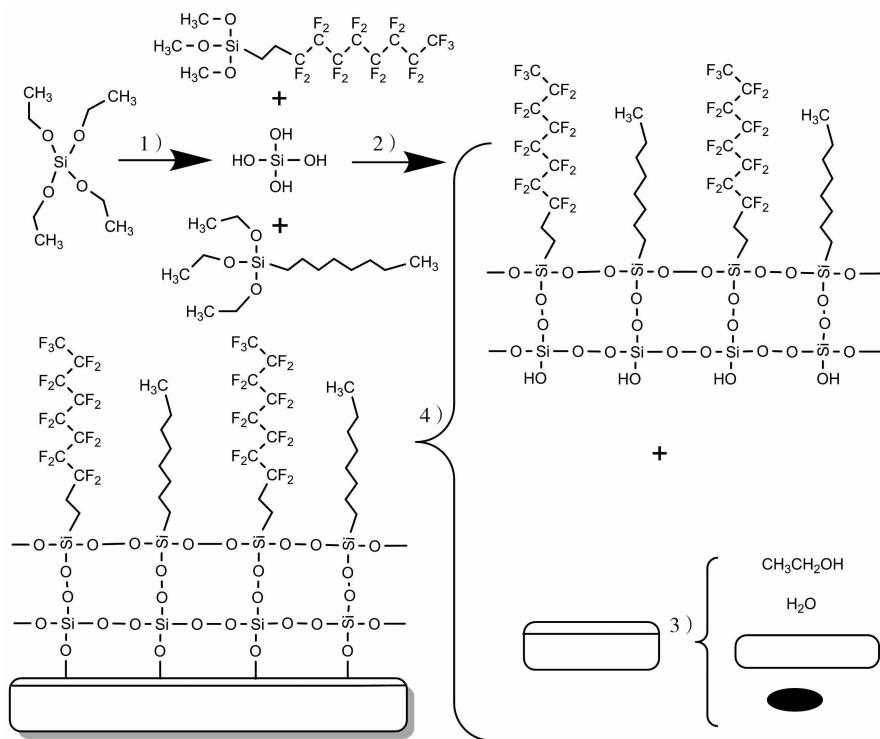


图 10 改性纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 15% 的超疏冰涂层接触角

图 13 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子超疏冰涂层作用机理

改性纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的反应分为 4 个步骤:步聚 1) 的产物根据图 1~3 所示的反应过程得到;采用三官能度低聚物(步聚 2))对纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子表面进行低表面能修饰,使纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的羟基被低聚物取代,对基材进行清洁(步聚 3)),随后将修饰后的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子自组装沉积在表面经环氧树脂修饰过的基材上(步聚 4)),制备表面具有二元微、纳米复合粗糙结构的超疏冰涂层。改性纳米 SiO<sub>2</sub> 表面的粗糙结构捕捉了大量的空气,这种“气垫”结构使得水及腐蚀性介质难以停留在超疏冰涂层表面,冰晶形成概率显著降低。三官能度低聚物中的—CF<sub>3</sub>、—CF<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>3</sub> 等低表面能憎水官能团,通过取代纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子羟基亲水基团和自组装方式生成改性纳米 SiO<sub>2</sub>-环氧树脂涂层,涂层表面能更小,利用涂层表面特殊的物化性质,使液滴在结冰前通过运动液滴的滚落与凝结液滴的合并,诱导自弹跳脱离表面,使涂层疏水性能更佳,可减少涂层表面的结冰量。

### 3 结论

1) 超疏冰涂层的疏水性能与改性纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的填充量有关,疏水性能随改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的质量分数的增加表现为先增加后基本不变。在造船钢板和玻璃板涂覆改性纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 15% 的涂层性能最优,接触角为 161.012°。相比于纯基材,涂层表面的微观形貌可增加空气与水滴的接触面积,减少水滴与基材的接触面积,在 -30 °C 环境下,0.9 mL 水滴完全结冰时间分别为 103、173 s。涂层的接触角增大,可延缓水滴结冰时间,增强基材疏冰性能,且涂层耐热性能较稳定,在 150 °C 以下可保持较好的形态及性质。

2) 纳米 SiO<sub>2</sub>-环氧树脂修饰适用于复杂表面结构,可快速、大面积制备,涂层制备工艺简单、成本低、污染少,安全性及经济性较好。通过防冰、环境耐久性能测试可知:本研究制备的纳米 SiO<sub>2</sub>-环氧树脂涂层在 -30 °C 环境下 70 d 中恢复室温后的接触角均超过 150°,且 -30 °C 下剪切方向的黏附力仅为 12.54 kPa,比纯钢板降低了 69.31%,有利于除冰作业。

疏水表面能否疏冰取决于表面微观结构的类型,试验制备的改性纳米 SiO<sub>2</sub>-环氧树脂复合涂层具备

较低的表面能,通过可截获空气的微观结构,减少液体与涂层的接触面积,提高疏水性,使水滴自弹跳脱离表面,减小冰成核机会。同时降低液滴与基材间的热交换速度,延缓水滴凝结速度,提高基材表面的疏冰性能,冰与涂层黏附力的降低也有利于除冰作业。该涂层还可以拓展应用于电缆、飞机机翼、石油钻井平台、风力发电的桨叶等易结冰处,提高其疏冰性能,减少由结冰引起的安全隐患,具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] RAN Minrui, ZHENG Wenyue, WANG Huimin. Fabrication of superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review [J]. Materials Science and Technology, 2019, 35(3): 313–326.
- [2] 田迎军,刘文江,郑辉,等.基于道路除冰的导电超薄磨耗层性能试验研究[J].山东交通学院学报,2019,27(2):78–84.  
TIAN Yingjun, LIU Wenjiang, ZHENG Hui, et al. Experimental study on the performance of conductive ultra-thin abrasion layer based on road de-Icing[J]. Journal of Shandong Jiaotong University, 2019, 27(2):78–84.
- [3] 平景飞.中法美沥青混合料高温性能评价指标与测试方法研究[D].济南:山东交通学院,2020.  
PING Jingfei. Evaluation index and test method of high temperature performance of asphalt mixture between China, France and America[D]. Jinan: Shandong Jiaotong University, 2020.
- [4] 金承泽,李全昆.CJ50型自升式钻井平台的防腐涂装工艺[J].船海工程,2019,48(2):1–4.  
JIN Chengze, LI Quankun. Anti-corrosion painting technology for CJ50 self-elevating drilling unit [J]. Ship & Ocean Engineering, 2019, 48(2):1–4.
- [5] 陈炳彬,张征,鲁聪达,等.复合材料层合结构在防覆冰/除冰系统中的应用[J].中国机械工程,2019,30(7):771–776.  
CHENG Bingbin, ZHANG Zheng, LU Congda, et al. Applications of composite laminated structures in anti-icing and de-icing systems[J]. China Mechanical Engineering, 2019, 30(7):771–776.
- [6] 陈卓.冰层钻具表面疏水涂层防覆冰性能试验研究[D].长春:吉林大学,2020.  
CHEN Zhuo. Experimental study on anti-icing performance of hydrophobic coating on surface of ice drill[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [7] 张金升,徐静,王彦敏,等.溶胶-凝胶法纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层在钢材上的应用研究[J].山东交通学院学报,2007,15(3):62–67.  
ZHANG Jinsheng, XU Jing, WANG Yanmin, et al. Application of nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating prepared by sol-gel method on steel plate[J]. Journal of Shandong Jiaotong University, 2007, 15(3):62–67.
- [8] 秦文峰,范宇航,王新远,等.铁粉/环氧树脂复材的涡流效应及其除/防冰性能[J].玻璃钢/复合材料,2019(9):69–73.  
QIN Wenfeng, FAN Yuhang, WANG Xinyuan, et al. Eddy current effect of iron powder/epoxy composite and its deicing/anti icing performance[J]. Composites Science and Engineering, 2019(9):69–73.
- [9] 练兆华,张强,霍晟.低表面处理涂料性能测试[J].船海工程,2019,48(2):135–137.  
LIAN Zhaohua, ZHANG Qiang, HUO Sheng. Performance test for coating of low surface treatment [J]. Ship & Ocean Engineering, 2019, 48(2):135–137.
- [10] 蒋炜,杨超,袁绍军,等.仿生超疏水金属材料制备技术及在化工领域应用进展[J].化工进展,2019,38(1):344–364.  
JIANG Wei, YANG Chao, YUAN Shaojun, et al. Bioinspired superhydrophobic metal materials: preparation methods and applications in chemical engineering[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1):344–364.
- [11] 李战胜.基于纳米二氧化硅的防冰疏水涂层的制备及性能研究[J].电镀与涂饰,2020,39(4):201–205.  
LI Zhansheng. Preparation of anti-icing hydrophobic coating based on nano-silica and study on its properties [J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(4):201–205.
- [12] 武壮壮,马国佳,崔向中,等.微纳结构超疏水表面的润湿性及防冰性能[J].复合材料学报,2020,37(11):2769–2775.  
WU Zhuangzhuang, MA Guojia, CUI Xiangzhong, et al. Wettability and anti-icing performance of micro-nano structure superhydrophobic surface[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(11):2769–2775.
- [13] 吴本坤,秦江涛,贺伟.断级与无断级滑行艇阻力性能的数值预报[J].船海工程,2020,49(5):58–62.  
WU Benkun, QIN Jiangtao, HE Wei. Numerical prediction of resistance performance of stepped and non-stepped planning craft[J]. Ship & Ocean Engineering, 2020, 49(5):58–62.
- [14] GHASEMLOU M, DAVER F, IVANOVA E P, et al. Bio-inspired sustainable and durable superhydrophobic materials: from nature to market[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(28): 16643–16670.

- [15] 周翠平, 刘启明, 赵绚, 等. 柔性抗结冰表面的制备及其性能[J]. 化学进展, 2019, 31(7): 1056–1066.  
ZHOU Cuiping, LIU Qiming, ZHAO Xuan, et al. The preparation and anti-Icing properties of flexible surfaces[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(7): 1056–1066.
- [16] 胡齐, 孙剑爽, 温景剑, 等. 抗结冰涂料在轨道交通上的应用研究[J]. 涂料工业, 2020, 50(1): 53–56.  
HU Qi, SUN Jianshuang, WEN Jingjian, et al. Study on the application of anti-Icing coatings on rail transit vehicles[J]. Paint & Coatings Industry, 2020, 50(1): 53–56.
- [17] NANDA D, SAHOO A, KUMAR A, et al. Facile approach to develop durable and reusable superhydrophobic/superoleophilic coatings for steel mesh surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 535: 50–57.
- [18] 魏娜, 范昱楠, 刘勇帅, 等. 金属表面超疏水涂层防覆冰性能的研究进展[J]. 辽宁化工, 2021, 50(10): 1483–1487.  
WEI Na, FAN Yunan, LIU Yongshuai, et al. Research progress in anti-icing performance of super-hydrophobic coatings on metal surfaces[J]. Liaoning Chemical Industry, 2021, 50(10): 1483–1487.
- [19] 潘曦, 弥海晨, 徐鹏, 等. 防覆冰涂层抑冰机理及其在道路领域的应用[J]. 青海交通科技, 2019(2): 76–80.  
PAN Xi, MI Haichen, XU Peng, et al. The mechanism of anti-icing coating and its application in road field[J]. Qinghai Transportation Science and Technology, 2019(2): 76–80.
- [20] PENG Wenyu, GOU Xuelian, QIN Hongling, et al. Creation of a multifunctional superhydrophobic coating for composite insulators[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 774–781.
- [21] YEONG H Y, GUPTA M C. Hot embossed micro-textured thin super-hydrophobic teflon FEP sheets for low ice adhesion[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 313: 17–23.
- [22] SHEN Yizhou, WANG Guanyu, TAO Jie, et al. Anti-icing performance of superhydrophobic texture surfaces depending on reference environments[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(22): 1700836.
- [23] 范竟存. 纳尺度固液界面润湿及物质输运的力学机理[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.  
FAN Jingcun. Mechanical mechanisms of wetting at solid-liquid interfaces and mass transport on the nanoscale[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.

## Preparation and properties of super ice-phobic coating on ship decks

XIONG Guangyou, ZHANG Shaojun, WANG Mingyu\*, WANG Tianshu, SHI Peibo

*School of Shipping, Shandong Jiaotong University, Weihai 264310, China*

**Abstract:** To solve the problem that ship hull surface is easy to be frozen in low temperature environment, a kind of nano-SiO<sub>2</sub>/epoxy super ice-phobic coating for ship deck de-icing is developed. Nano-SiO<sub>2</sub> particles were hydrophobically modified by OTS and FAS trifunctional oligomeric materials, dissolved in ethanol, and then sprayed on the epoxy resin surface on the substrate. The surface structure of nano-SiO<sub>2</sub> particles is highly ordered by self-assemble technology. After cured at room temperature, the super ice-phobic coating is prepared. The SiO<sub>2</sub> particles are analyzed by infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD), the results show that the modification is completed. The structure of nano-SiO<sub>2</sub>/epoxy coating is characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analyzer (TG) and contact angle tester (CA). The results show that the effect of nano-SiO<sub>2</sub>/epoxy coating with 15% modified SiO<sub>2</sub> content is the best, and the contact angle can reach up to 161.012°. At -30 °C, the complete freezing time of the coated steel plate and glass plate with 0.9 mL of water on their surface is 103 and 173 s, respectively. Compared with that on pure steel plate and pure glass substrate, the surface icing time is extended by 90 and 110 s, respectively, which indicates that the coating has an excellent anti-icing performance and provides an effective way to solve the problem of ice formation on ship hull surface.

**Keywords:** deck de-icing; super ice-phobic coating; anti-icing; surface modification; low surface energy

(责任编辑:王惠)