

· 研究论文 ·

基于不同杨氏模量的聚氨酯基防结冰涂层的制备及研究

宋伟^{1,2} 李凤英^{2,3} 张定军^{1*} 陈磊^{2,3} 周惠娣^{2,3} 陈建敏^{2,3}

(¹兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 兰州 730050)

(²中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室 兰州 730000)

(³中国科学院大学材料与光电研究中心 北京 100049)

摘要 以4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG)为原料,通过改变 R 值,获得了不同杨氏模量(0.72~5.95 MPa)的单组份湿固化型聚氨酯弹性体(PUE)涂层,用不同分子量聚醚二元醇进行对比,探究涂层杨氏模量对冰黏附强度的影响.结果发现,较高分子量聚醚二元醇系列具有较低冰黏附强度(平均57.71 kPa),随涂层杨氏模量增大,对应冰黏附强度呈先增大后减小趋势.分析表明,低杨氏模量涂层(如PTMEG-1000作软段时,1.05~2.96 MPa)在水结冰膨胀过程中,涂层表面易产生变形,形成凹凸不平结构,提供更多黏附点供冰结构黏附,使得冰黏附强度与表面能密切相关,造成冰黏附强度增大的可能性.而较高杨氏模量涂层(如PTMEG-1000作软段时,2.96~5.95 MPa)存在冰黏附强度的降低区间不符合杨氏模量与冰黏附强度的正相关关系,这是因为受低温回弹力作用,冰与涂层产生弹性失配,诱发产生微裂纹使得冰-涂层界面空化,造成冰黏附强度减小的可能性.因此,合理利用涂层杨氏模量对冰黏附强度的影响机制可以有效降低冰黏附强度.

关键词 聚氨酯弹性体, 杨氏模量, 冰黏附强度, 机械性能

引用: 宋伟, 李凤英, 张定军, 陈磊, 周惠娣, 陈建敏. 基于不同杨氏模量的聚氨酯基防结冰涂层的制备及研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23297

Citation: Song, W.; Li, F. Y.; Zhang, D. J.; Chen, L.; Zhou, H. D.; Chen, J. M. Preparation and research of polyurethane based anti-icing coating based on different Young's modulus. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23297

结冰是一种常见自然现象,材料表面结冰广泛存在于航空、风力发电,输电线等工程领域^[1].其中飞行器侧翼,进气口等部位的结冰现象严重威胁飞行安全;风力发电装置的积冰现象会造成发电量损失,甚至影响机组寿命^[2];据统计各国每年因结冰而对航空航海以及陆地运输等领域造成的经济损失高达数百亿美元^[3],随着科技的发展,结冰所带来的危害愈演愈烈,因此迫切需要更为先进的除冰材料和技术.

材料表面结冰最常见的方式是液滴在低温下

通过以微观异相固体为晶核相变形成冰晶体的异相成核过程^[4-8].图1为液滴结冰过程,按温度变化分为液滴成核阶段(液滴过冷、成核,再辉)与晶体生长阶段(晶体生长,固体冷却)^[9].通过抑制或减缓界面处冰异质成核过程或者降低冰黏附强度能够有效减缓表面结冰现象.

科研工作者对降低基材表面冰黏附力与延迟结冰时间等^[10]开展了大量研究,主流方法是通过构筑超疏水表面(SHSs)以及采用有机液体润滑涂层(SLIPS)的涂层防结冰法^[11,12],其原理是通过

2024-02-14收稿, 2024-03-17录用,

网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52363010)资助项目.

* 通信联系人, E-mail: zhangdingjun@lut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23297

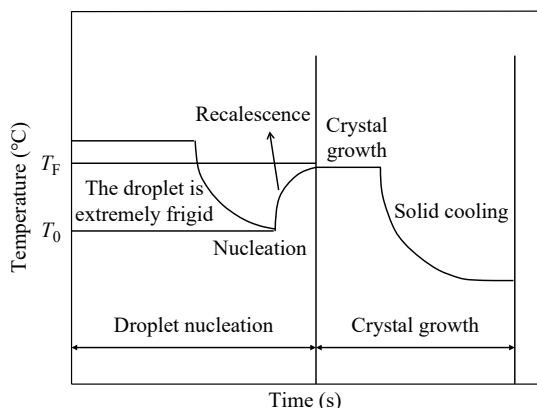


Fig. 1 The droplet icing process (The terms T_F and T_0 refer to the growth temperature and nucleation temperature, respectively).

减少冰与涂层间接触面积来减少热传递与抑制冰成核,从而达到防结冰的目的.此类方法在自然力作用下能进一步降低涂层冰黏附强度^[13-15].然而这些方法在形成完全、连续的冰层后,冰与涂层间的静电、氢键,分子间相互作用^[16-18]以及“锚固”连接^[19]可能会导致涂层冰黏附强度的激增现象.但低模量弹性体通过本身弹性回复能力以及在应力作用下捕获气腔促进冰层分离的特性能有效减弱甚至避免上述现象.

Beemer等^[20]发现弹性聚合物表面与冰层局部分离产生的空气腔会以Schallamach波的形式传播,致使弹性聚合物表面所需的除冰力远小于硬质表面,图2为该过程示意图.Jin等^[21]通过对金属基底(铝合金)与非金属基底(聚甲基丙烯酸甲酯)分别涂覆硫化硅橡胶(杨氏模量为564.7 MPa)

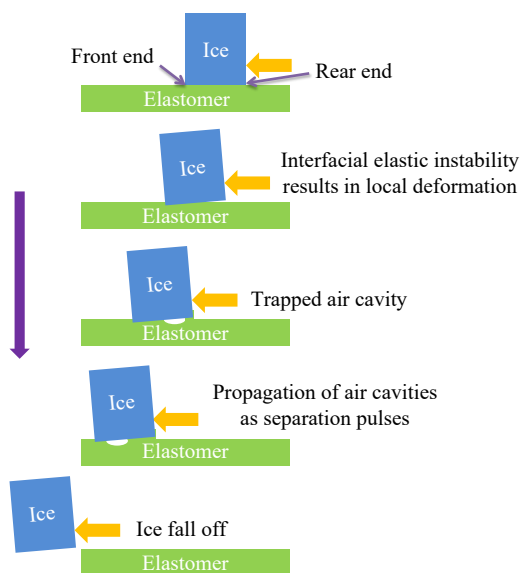


Fig. 2 Elastomer surface deicing process.

或BOPP(杨氏模量为2000 MPa)作为涂层(厚度为0.2 mm),对比发现涂覆硫化硅橡胶后,相较未涂覆,金属基底表面的冰黏附强度降低73.27%,非金属基底表面降低14.85%,而涂覆BOPP后基底表面的冰黏附强度均增加.Gu等^[22]通过将硅酮橡胶与六甲基二硅氧烷制备成易于涂刷在风机叶片表面的弹性涂层用于防结冰测试,结果表明相较于玻璃钢表面,弹性涂层表面的冰黏附强度仅为其3%,同时改变弹性涂层厚度甚至可以将冰黏附强度降低至9.6 kPa.

上述研究中发现,低杨氏模量涂层的冰黏附强度总是偏低,但对应用范围的界定并不明确,对杨氏模量与冰黏附强度间的规律性研究并不充分,甚至没有对弹性涂层的杨氏模量进行表述,未能体现弹性涂层对于改善防结冰性能的优越性.基于此,本研究将具体探究杨氏模量与冰黏附强度间的规律性关系.

聚氨酯弹性体(PUE)是具有独特氨基甲酸酯基与软硬段微区结构的一类聚合物,通过设计结构可以实现性能从橡胶弹性到金属刚性的跨度,满足本文所需.聚氨酯中软段结构决定低温性能,聚醚型PUE中醚基耐水性优越,柔顺性好,在低温下也易内旋转,具有优异的耐低温性.因此本文工作采用常见二异氰酸酯中拥有双苯环结构且结构高度对称的MDI(4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯)作为硬段与不同分子量的PTMEG(聚四氢呋喃醚二醇)作为软段合成目前在PUE制品中应用广泛的单组分湿固化型PUE涂层,探究具有不同杨氏模量的PUE涂层与冰黏附强度间的具体关系,为此研究领域提供一定的参考.

1 实验部分

1.1 原料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 98%, 聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG), $M_n=1000、2000$, 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF), AR, 甲苯, AR, 异丙醇, AR, 无水乙醇, AR, 购于天津利安隆博华有限公司; 二正丁胺, AR, 溴甲酚绿, 购于天津市丰越化学品有限公司; 分子筛, 4Å, 购于上海麦克林生化科技股份有限公司; 六亚甲基二异氰酸酯(HDI), 99%, 乙酸丁酯, AR, 购于上海迈瑞尔生化科技有限公司(实验所用溶剂均加入分

子筛静置1天以上, 过滤待用).

1.2 样品制备

将称量好的聚醚二元醇置于三口烧瓶中, 110 °C真空除水2 h, 降温至70 °C, 加入计量的MDI, 在N₂环境下, 80 °C回流1.5 h左右(反应具体时间通过滴定NCO%确定, 反应过程中加入DMF调节黏度, 滴定前样品所含溶剂通过旋蒸法除去). 反应结束后多次摇晃抽真空除气泡, 出料铺膜, 80 °C固化24 h挥发溶剂, 室温放置一周, 得到最终涂层(有研究表明涂层冰黏附强度与涂层厚度有关^[20], 本研究控制涂层厚度在0.9 mm左右. HDI系列实验步骤同上, 但反应时间为3 h左右, 所用溶剂为乙酸丁酯, 作为参照探究涂层杨氏模量与冰黏附强度间的关系).

具体配方见表1、2、3, 反应过程见图3.

1.3 仪器与表征

采用Nexus 870型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱(FTIR)测试, 测定样品结构, 检测范围400~4000 cm⁻¹, ATR模式.

依据GB/T 528-2009标准, 将样品制为哑铃型样条, 采用LE3504-H500型万能试验机测试样品的机械性能, 拉伸速率为50 mm/min. 与机械性能测试相同, 在循环拉伸模式下固定应变150%, 进行80次循环, 测试样品的弹性回复能力.

采用DSA100型测量仪进行静态水接触角测试(CA), 测定样品表面润湿性, 测量水滴为5 μL, 在涂层不同位置测量3次, 取平均值.

采用DMA242E型分析仪测定样品热机械性

Table 1 System 1 formula.

Sample	<i>n</i> (MDI) (mol)	<i>n</i> (PTMEG-1000) (mol)	—NCO/—OH ^a
A1	1.05	1	1.05
A2	1.2	1	1.2
A3	1.4	1	1.4
A4	1.6	1	1.6
A5	1.8	1	1.8

^a The ratio of amount of substance, the *R*-value.

Table 2 System 2 formula.

Sample	<i>n</i> (MDI) (mol)	<i>n</i> (PTMEG-2000) (mol)	—NCO/—OH ^a
B1	1.05	1	1.05
B2	1.2	1	1.2
B3	1.4	1	1.4
B4	1.6	1	1.6
B5	1.8	1	1.8

^a The ratio of amount of substance, the *R*-value.

Table 3 System 3 formula.

Sample	<i>n</i> (HDI) (mol)	<i>n</i> (PTMEG-1000) (mol)	—NCO/—OH ^a
C1	1.7	1	1.7
C2	1.8	1	1.8
C3	1.9	1	1.9
C4	2.1	1	2.1

^a The ratio of amount of substance, the *R*-value.

能, 进行动态热机械分析(DMA), 在升温速率5 K/min、振幅60 μm, 频率1 Hz的标准拉伸模

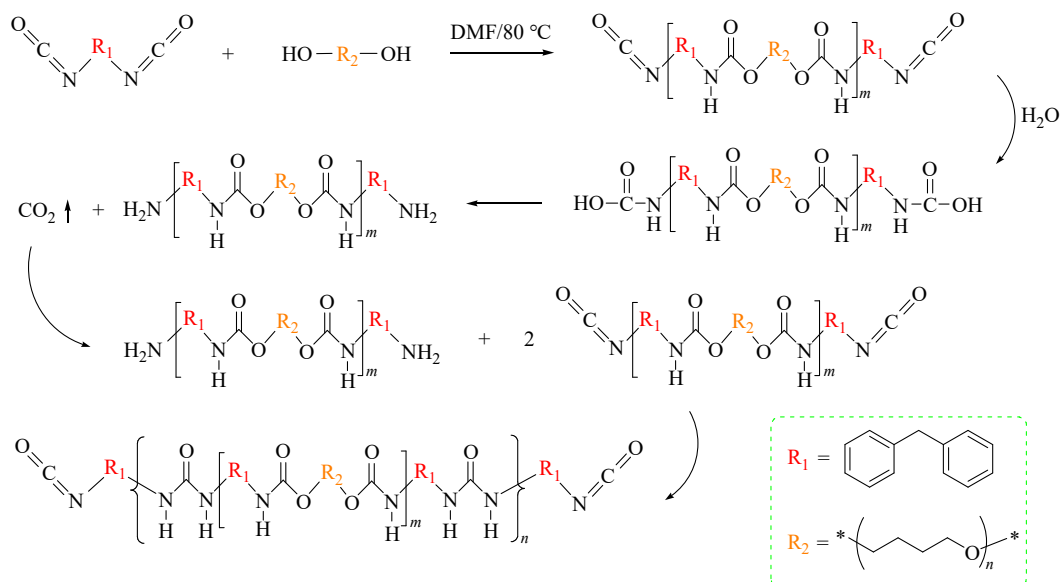


Fig. 3 Synthesis route of PUE.

式对样品进行测试, 温区为 $-80\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 每个样品测量2次.

三维表面轮廓测试采用MicroXAM-800非接触式光学轮廓仪, 测定样品表面粗糙度, 取3次测量的平均值.

采用D8Discover25高分辨X射线衍射仪(XRD), 对样品的晶体结构进行检测. 采用D8ADVANCE布鲁克原子力显微镜(AFM)对样品的微相分离程度进行检测.

1.4 冰黏附强度测试

实验方式为“推开试验”^[23], 图4为测试装置(样品用双夹具固定, 避免松动引起误差, 冷冻时间均为7 h, 确保完全结冰).

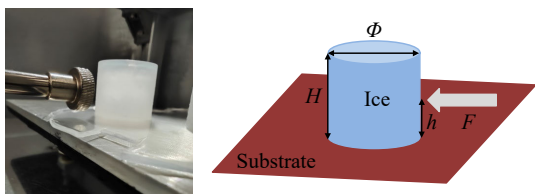


Fig. 4 Ice adhesion strength test device.

实验环境仓内部温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 制冷板恒温 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (使测量时体系温度变化较小). 冰柱模具材质为硅橡胶, 冰柱尺寸为 $\phi 20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$.

数显推拉力计量程分辨率 0.01 N ; 感应测头最低点与试样表面间的距离为 2 mm ; 感应测头以 1 mm/s 的速度推向冰柱.

数据每秒采集10次, 确保采集数据是冰柱脱落的最大力, 导出数据单位为Lbf ($1\text{ Lbf}=4.45\text{ N}$), 通过推力测试得到冰块从样品上脱离过程中所需的最大力 F , 通过最大力除以冰块横截面积 S 得到样品的冰黏附强度 τ_{ice} .

$$\tau_{\text{ice}} = \frac{F}{S} = \frac{F}{100\pi}$$

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

从FTIR谱图(图5)可以看出, 3299 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯基中N-H的伸缩振动吸收, 2857 、 2940 cm^{-1} 处为二元醇中C-H ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$)的伸缩振动吸收, 1730 cm^{-1} 处为酯羰基C=O的伸缩振动吸收, 1533 cm^{-1} 处为N-H的变形振动吸收, 1220 cm^{-1} 处为酯基中C-O的伸缩振动吸收, 1104 cm^{-1} 处为脂肪族醚键C-O-C的不规则振动吸收. $2260\sim 2280\text{ cm}^{-1}$ 处没有出现-NCO

的特征吸收, $3600\sim 3650\text{ cm}^{-1}$ 没有出现O-H的伸缩振动吸收, 可以证明反应完全, 以上结果表明成功制备了目标结构的聚氨酯弹性体^[24,25].

2.2 机械性能分析

图6和图7为2种体系的应力-应变曲线, 从表4、5可以看出, 两体系的拉伸强度与杨氏模量均呈增大趋势, 这是因为随-NCO%增大, 分

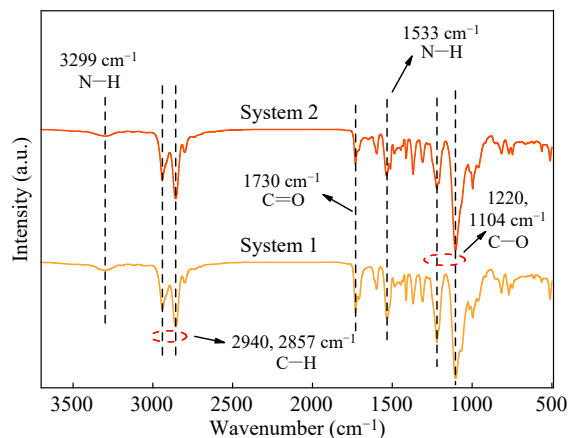


Fig. 5 FTIR spectra analysis of two kinds of PUE.

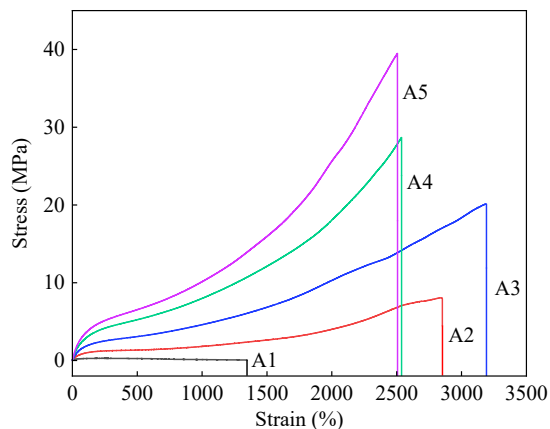


Fig. 6 Stress-strain curves of system 1.

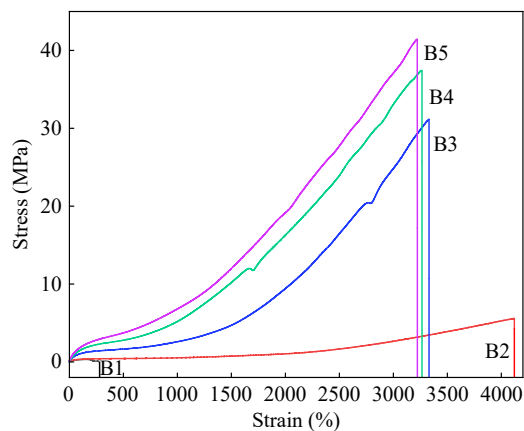


Fig. 7 Stress-strain curves of system 2.

Table 4 Mechanical properties of system 1.

Sample	Stress (MPa)	Strain (%)	Young's modulus (MPa)
A1	0.27	1363.48	1.05
A2	7.77	2969.94	1.54
A3	20.15	3176.01	2.96
A4	28.45	2540.03	4.95
A5	39.32	2500.97	5.95

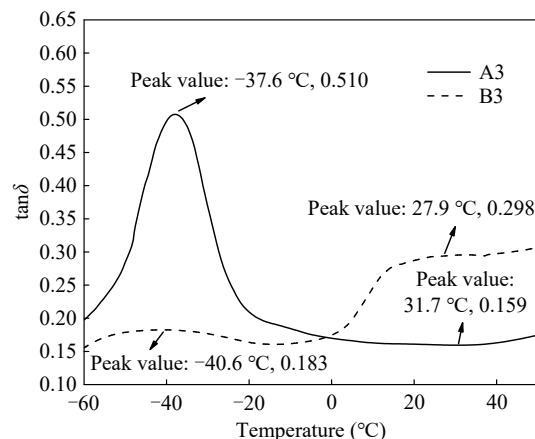
Table 5 Mechanical properties of system 2.

Sample	Stress (MPa)	Strain (%)	Young's modulus (MPa)
B1	0.31	270.79	0.72
B2	4.74	3823.73	0.96
B3	31.73	3438.82	1.90
B4	36.37	3235.64	2.45
B5	39.12	3099.91	3.38

子链中氨基甲酸酯基等极性基团含量增加, 相分离程度增大, 刚性增强, 造成强度与模量逐渐增大. 体系2的拉伸强度普遍较高可能是因为较高分子量软段的结晶现象引起的自增强效应所致, 另一方面, 合成PUE所用原料结构均高度规整, 这使PUE具有高度结晶能力, 在拉伸过程中, 拉伸应力使分子链取向造成规整性进一步提高, 使得体系2的拉伸强度相较于体系1不降反增^[26].

两体系的断裂伸长率均呈先增大后减小趋势, 以体系1为例, 当-NCO%较小时(A1、A2), 随-NCO%增加, 醚键极性对微相分离造成的影响逐渐减小, 体系微相分离程度增大, 表现为相较于A1, A2的综合力学性能均提升; 当-NCO%较大时(A4、A5), 软硬段微区的微相分离趋于完全, 硬段极性对微相分离造成的影响远大于软段极性, 随-NCO%增加, 硬段微区的物理交联作用使软段分子运动阻力增大, 造成断裂伸长率减小, 表现为A5的断裂伸长率小于A4. 随软段分子量增大, 分子链柔性越好, 杨氏模量越小, 弹性越好. 综上所述, 体系2拥有更高的拉伸强度, 断裂伸长率以及更小的杨氏模量.

以样品A3、B3为代表探究两体系的热机械性能, 结果如图8所示, B3的损耗因子峰对应的软硬段玻璃化转变温度(T_g) (-40.6、27.9 °C)均低于A3 (-37.6、31.7 °C), 这是因为随软段分子量增大, 分子链变长, 构象数增加, 链段柔顺性提

**Fig. 8** $\tan\delta$ - T curves of samples A3 and B3.

高, 耐低温性增强, 造成 T_g 向低温方向移动. B3的低温损耗因子峰(峰值 $\tan\delta=0.183$)明显小于A3(峰值 $\tan\delta=0.510$), 并且在整个温区具有较清楚的2个 T_g , 这表明制品中存在明显的相分离软段结晶^[27]. 结晶现象会限制链段运动, 降低了低温下本该由于软段分子量提高造成链段运动性增强带来的损耗因子增加, 降低了分子运动单元相互摩擦产生的摩擦热, 导致低温损耗因子变小. 损耗因子峰较小表示在外力作用下以热的形式消耗的能量远小于通过弹性形变储存的能量, 由图8可以得出, B3在较宽的温区内拥有更低的损耗因子和更稳定的模量值, 这使其具有更好的耐老化性与较低的能量损耗, 表现出优异的动力学性能.

图9为样品A3、B3的储能模量、损耗模量与温度的变化关系曲线, 从图9(a)中可以看出, B3的储能模量(E')在整个温区内明显<A3, 分别从 ≈ 500 、1150 MPa降低到 ≈ 20 MPa, 这是因为 E' 与结构有序性密切相关, 随温度上升, 链段开始运动, 分子规整性变差, 所以 E' 呈下降趋势, 而分子链越柔顺, 当温度升高时较先解冻, 结构有序性优先打破, 所以B3初始 E' 较小, 表明B3阻尼性能较差, 但弹性较好. 整个温区内, B3的损耗模量远小于A3, 说明热消耗能量更少, 即B3更接近理想弹性材料(图9(b)).

以样品A3、B3为代表探究两体系的弹性回复能力, 图10(a)可以观察到明显的弹性体滞回现象^[26], B3的滞回环面积明显小于A3, 以及滞回环间面积差异较小, 拉伸应力也普遍更小. 这种现象表明B3的损耗百分比较小, 损耗能较小, 在外力作用时拥有更好的变形适应性, 使弹性体在后续循环中形态变化较小, 滞后更恒定.

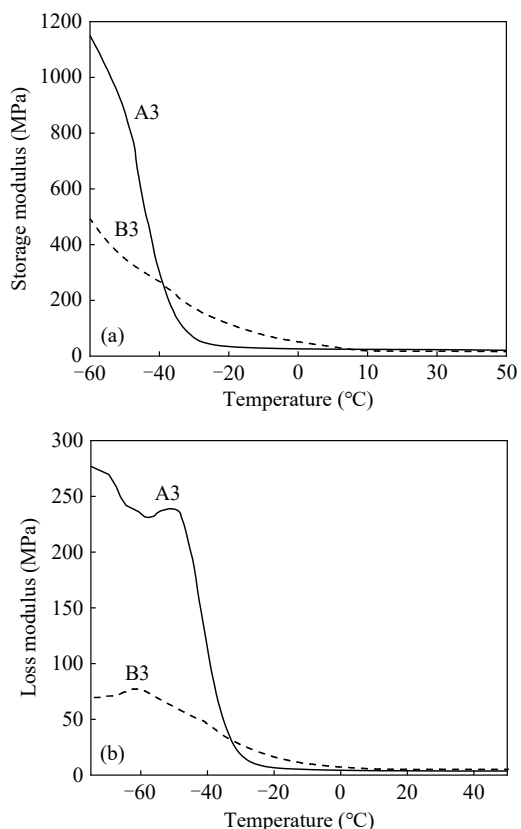


Fig. 9 (a) Storage modulus- T curves and (b) loss modulus- T curves.

所以B3具有更好的回弹性,在使用过程中热损耗较少,耐疲劳性更好^[28].

图10(b)中,最大拉伸应力呈减小趋势,这是因为除弹性形变外,结晶与取向现象会使部分变形不可恢复,即发生塑性形变^[27].经80次循环拉伸后,最大拉伸应力分别为首次的87.79%、88.65%,表明B3拥有更好的弹性回复能力.

为进一步探究杨氏模量变化情况,通过计算得到弹性回复率^[29,30]与循环次数的变化关系,图10(c)中,弹性回复率呈降低趋势,经80次循环后,分别降低至87.90%、88.56%,表明B3耐久性较好.

2.3 表面粗糙度分析

通常,影响涂层冰黏附强度的因素除了化学组成,润湿性等,表面形貌与粗糙度也是重要影响因素^[31].通过三维表面轮廓仪测定涂层表面形貌如图11所示,表面轮廓算术平均偏差(R_a)的平均值为 $0.39\ \mu\text{m}$,其中 $R_{a,\min}(\text{A3})=0.33\ \mu\text{m}$,A3为体系1中 $R=1.4$ 的PUE涂层, $R_{a,\max}(\text{B1})=0.50\ \mu\text{m}$,B1为体系2中 $R=1.05$ 的PUE涂层,较小的 R_a 尽可能减少了涂层表面粗糙度对冰黏附强度的影响.

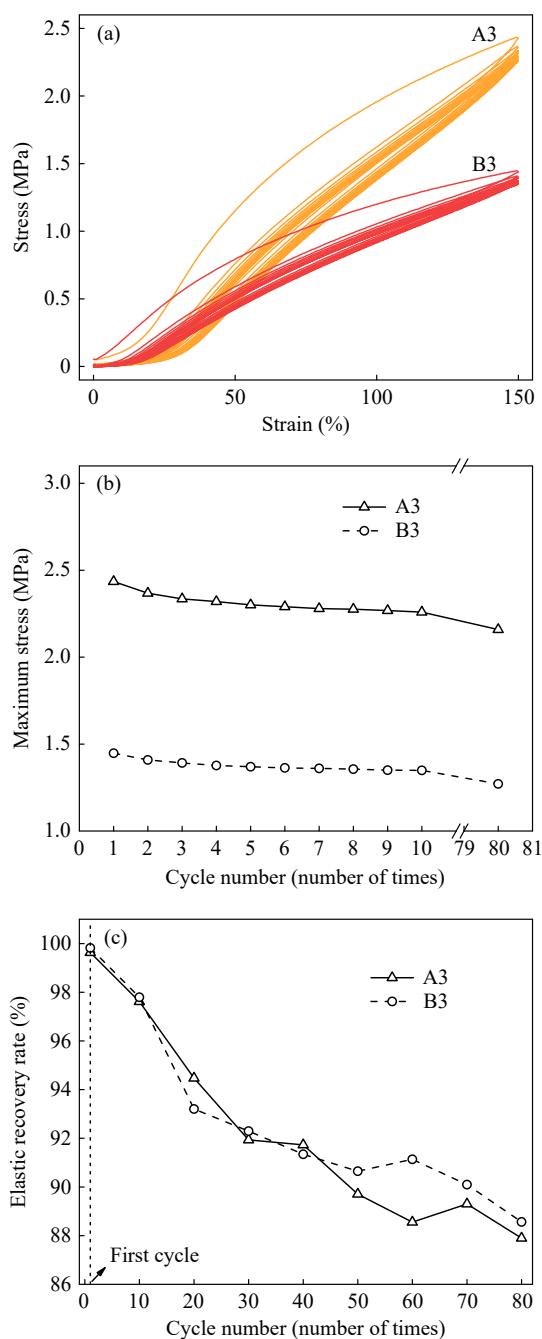


Fig. 10 (a) Stress-strain curves, (b) maximum stress-cycle number curves and (c) elastic recovery rate-cycle number curves.

2.4 AFM分析

通过AFM观察样品的微相分离程度.图12为样品A3、B1、B3, B5在 $4\ \mu\text{m}$ 范围内的相图以及A3, B3的三维立体图.相图通过材料软硬度和摩擦力的差异成像,因此可以排除表面粗糙度的影响,真实反映材料微观特性^[32].软硬段的热力学不相容使其自发产生微相分离,硬段由于极性大,在相图中总表现为“明”部,与之相

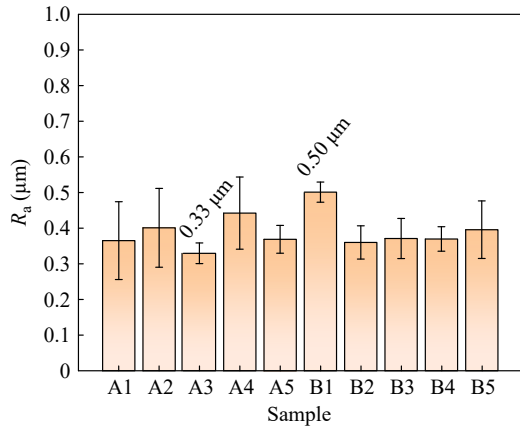


Fig. 11 Surface roughness analysis.

对，软段总表现为“暗”部^[33]，图12中可以明显观察到PUE的微相分离特性，随硬段含量提高，

B1、B3、B5的微相分离程度逐渐增大并完善，其中B5可以观察到均匀分布的软硬段微区。在A3与B3的三维立体图中，可以观察到B3具有更清晰完善的相分离结构，其中“暗”部为颜色较暗区域，其余为“明”部。图12准确反映了样品的相分离程度，与前述力学性能结论相符合。

2.5 XRD分析

通过XRD谱图对样品A3、B3的晶体结构进行分析，如图13所示，显而易见，B3在 20.4° 和 25.9° 有2个主要的结晶区域，这说明B3存在软段的结晶结构，而A3只在 21.3° 处有1个“馒头峰”，这可能是因为软硬段结构的共同作用所造成。这与前面所述的B3所代表的分子量为2000的PTMEG系列由于结构规整易产生结晶现象相符合^[34]。

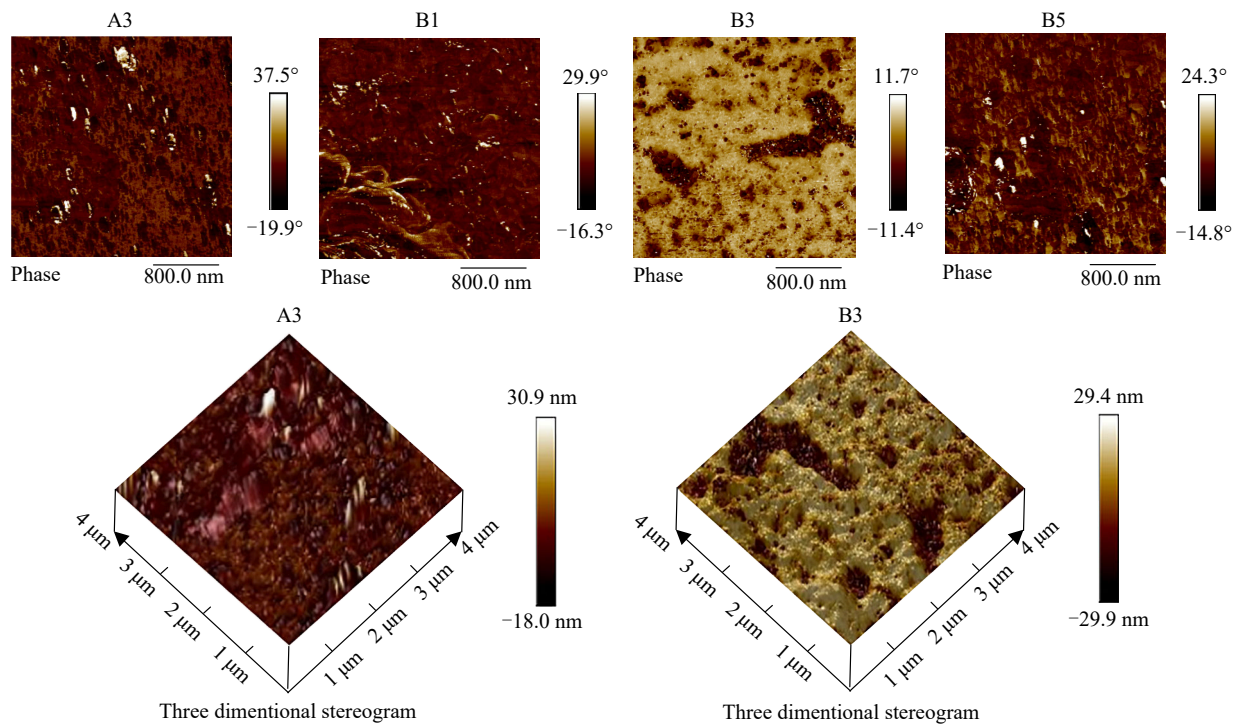


Fig. 12 AFM analysis of some samples.

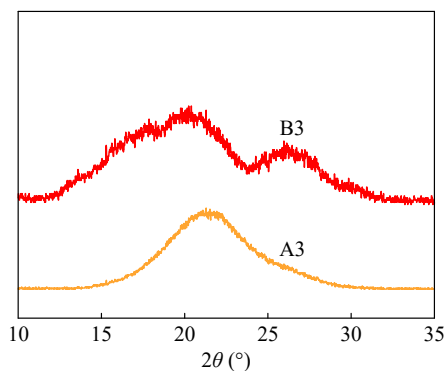


Fig. 13 XRD patterns of the sample.

2.6 冰黏附力测试结果分析

图14为体系1、2、3样品的杨氏模量、冰黏附强度与水接触角间的变化关系图，可以看出两体系冰黏附强度随R值增大均呈先增大后减小的趋势，图14(a)中体系1的冰黏附强度从77.62 kPa先增大至84.35 kPa后减小至61.55 kPa，平均75.02 kPa；图14(b)中体系2的冰黏附强度从46.04 kPa先增大至61.05 kPa后减小至51.70 kPa，平均57.71 kPa，其中B3冰黏附强度较小可能是因为微相分离程度较大，单位面积内软段微区占

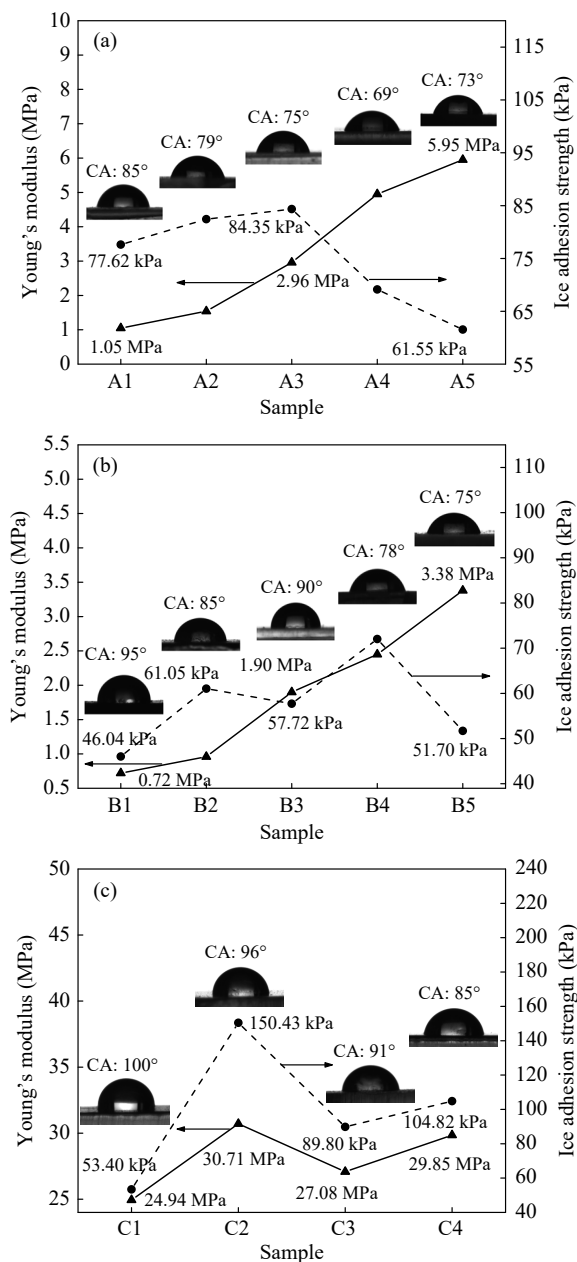


Fig. 14 The relationship diagram of elastic modulus (a), ice adhesion strength (b) and water contact angle (c) of the samples.

比较大,表现出较低的表面能,造成冰黏附强度较小。

产生这种现象是因为水在结冰过程中由于分子间氢键作用造成结构高度取向,是体积增大过程,同时PUE涂层与冰接触部分发生弹性扩张,以分散能量抵抗机械损伤。另一方面,随温度降低,储能模量增加,涂层趋向恢复稳态,在冰体逐渐成形时,涂层弹性扩张部分趋于峰值,在弹性回复能力作用下,涂层趋向于弹性收缩,以B3为例,此时储能模量 ≈ 100 MPa (DMA分析),造成冰与涂层的弹性失配,引发变形不相容,进而诱

发产生微裂纹,减小了冰-涂层接触面积,即界面空化^[35],导致冰黏附强度降低,图15为示意图。

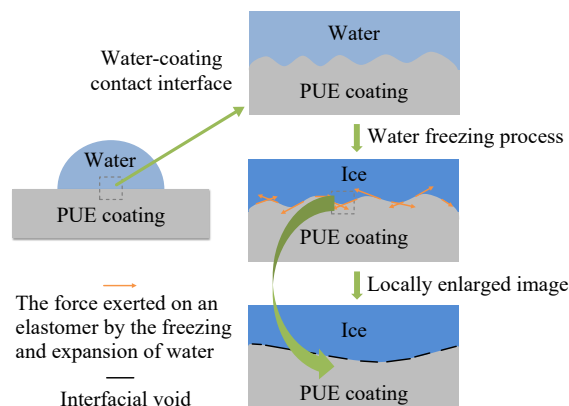


Fig. 15 Icing process diagram.

而对于两体系冰黏附强度初始上升阶段(对应杨氏模量为0.72~2.96 MPa),我们认为不同于Jin等^[21]发现的常规意义上杨氏模量较小的材料(564.7 MPa)拥有较低冰黏附强度.图14(c)所示的变化关系也印证了此观点,体系3中不同涂层的杨氏模量变化关系与对应冰黏附强度变化趋势相同,即较高的杨氏模量与涂层冰黏附强度数值呈正相关关系.我们认为此时极低的杨氏模量使涂层具有较强的弹性变形能力,在冰体完全成型后,涂层弹性回复能力不足以使冰-涂层接触界面产生微裂纹,反而伴随结冰过程涂层表面会形成凹凸不平的结构,提供更多的黏附点供冰结构黏附,造成冰黏附强度较大的可能性.则此阶段影响冰黏附强度的主要因素是涂层表面能.而对于两体系,随-NCO%增大,极性基团增多,极性增大,水是极性物质,故根据相似相溶准则,涂层呈亲水性增强趋势,表面能逐渐提高,所以水接触角呈整体减小趋势,造成初始阶段两体系冰黏附强度逐渐增大^[36-38].

3 结论

本研究中2种体系以较小的杨氏模量(0.72~5.95 MPa)满足结冰膨胀过程所需弹性匹配,同时发现当涂层杨氏模量在2.96~5.95 MPa范围时,在低温回弹力作用下,体系1的冰黏附强度存在明显的降低区间(81.35~61.55 kPa),以及体系2中B5在具有极低冰黏附强度(51.70 kPa)的同时具有极高的表面能,这些现象对利用杨氏模量改善冰黏附强度机制有重要意义(所有弹性涂层的

冰黏附强度 τ_{ice} 均 < 85 kPa)。

以分子量为 2000 的 PTMEG 作软段合成的 PUE 涂层在较宽的温区内拥有较低的损耗因子和稳定的模量, 这使其具有更好的耐老化性与较低的

能量损耗, 表现出优异的耐低温性与动态力学性能。同时, 在经过 80 次循环拉伸后, 涂层弹性回复率仍接近 90%, 具有优异的弹性回复能力、耐久性, 此涂层制备简单, 有望应用于工业防结冰。

REFERENCES

- 1 Chen, D. Y.; Gelenter, M. D.; Hong, M.; Cohen, R. E.; McKinley, G. H. Icephobic surfaces induced by interfacial nonfrozen water. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(4), 4202–4214.
- 2 Liu, B.; Zhang, K. Q.; Tao, C.; Zhao, Y. H.; Li, X. H.; Zhu, K. Y.; Yuan, X. Y. Strategies for anti-icing: low surface energy or liquid-infused? *RSC Adv.*, **2016**, 6(74), 70251–70260.
- 3 Dou, R. M.; Chen, J.; Zhang, Y. F.; Wang, X. P.; Cui, D. P.; Song, Y. L.; Jiang, L.; Wang, J. J. Anti-icing coating with an aqueous lubricating layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(10), 6998–7003.
- 4 Jung, S.; Tiwari, M. K.; Doan, N. V.; Poulikakos, D. Mechanism of supercooled droplet freezing on surfaces. *Nat. Commun.*, **2012**, 3, 615.
- 5 Zhang, Z. S.; Liu, X. Y. Control of ice nucleation: freezing and antifreeze strategies. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47(18), 7116–7139.
- 6 Knight, C. A. Adding to the antifreeze agenda. *Nature*, **2000**, 406, 249–251.
- 7 Liu, X. Y. Interfacial effect of molecules on nucleation kinetics. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105(47), 11550–11558.
- 8 Liu, X. Y.; Maiwa, K.; Tsukamoto, K. Heterogeneous two-dimensional nucleation and growth kinetics. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106(5), 1870–1879.
- 9 Cavalieri, D. J.; Markus, T.; Hall, D. K.; Gasiewski, A. J.; Klein, M.; Ivanoff, A. Assessment of EOS aqua AMSR-E Arctic Sea ice concentrations using landsat-7 and airborne microwave imagery. *IEEE Trans. Geosci. Remote. Sens.*, **2006**, 44(11), 3057–3069.
- 10 Subramanyam, S. B.; Rykaczewski, K.; Varanasi, K. K. Ice adhesion on lubricant-impregnated textured surfaces. *Langmuir*, **2013**, 29(44), 13414–13418.
- 11 Liu, Y. B.; Wu, Y.; Liu, S. J.; Zhou, F. Material strategies for ice accretion prevention and easy removal. *ACS Materials Lett.*, **2022**, 4(2), 246–262.
- 12 Meuler, A. J.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E. Exploiting topographical texture to impart icephobicity. *ACS Nano*, **2010**, 4(12), 7048–7052.
- 13 Rao, Q. Q.; Lu, Y. L.; Song, L. N.; Hou, Y.; Zhan, X. L.; Zhang, Q. H. Highly efficient self-repairing slippery liquid-infused surface with promising anti-icing and anti-fouling performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(33), 40032–40041.
- 14 Rykaczewski, K.; Anand, S.; Subramanyam, S. B.; Varanasi, K. K. Mechanism of frost formation on lubricant-impregnated surfaces. *Langmuir*, **2013**, 29(17), 5230–5238.
- 15 Ma, J.; Pan, W. H.; Li, Y. H.; Song, J. L. Slippery coating without loss of lubricant. *Chem. Engin. J.*, **2022**, 444, 136606.
- 16 Soltis, J.; Palacios, J.; Eden, T.; Wolfe, D. Ice adhesion mechanisms of erosion-resistant coatings. *AIAA J.*, **2014**, 53(3), 654–662.
- 17 Ryzhkin, I. A.; Petrenko, V. F. Physical mechanisms responsible for ice adhesion. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101(32), 6267–6270.
- 18 Wilen, L. A.; Wettlaufer, J. S.; Elbaum, M.; Schick, M. Dispersion-force effects in interfacial premelting of ice. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **1995**, 52(16), 12426–12433.
- 19 Chubarenko, I. Physical processes behind interactions of microplastic particles with natural ice. *Environ. Res. Commun.*, **2022**, 4(1), 012001.
- 20 Beemer, D. L.; Wang, W.; Kota, A. K. Durable gels with ultra-low adhesion to ice. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(47), 18253–18258.
- 21 金敬福, 李杨, 陈廷坤, 丛茜, 齐迎春. 涂层弹性模量对结冰附着强度的影响. *吉林大学学报(工学版)*, **2017**, 47(5): 1548–1553.
- 22 顾光成, 应宇翔, 李珂, 刘俊豪, 金崇会, 钟雲濠, 薛志亮, 周永刚. 风机叶片弹性除冰涂层的性能试验研究. *工程热物理学报*, **2022**, 43(11), 2937–2943.
- 23 Dhyani, A.; Choi, W.; Golovin, K.; Tuteja, A. Surface design strategies for mitigating ice and snow accretion. *Matter*, **2022**, 5(5), 1423–1454.

- 24 杨靖, 李彦辉, 陈守兵, 张新瑞, 王廷梅, 王齐华, 张耀明. 盾构机主驱动密封用聚氨酯弹性体密封材料的研究. 高分子学报, **2023**, 54(12), 1857–1869.
- 25 秦凤鸣, 李香玉, 王锦艳, 蹇锡高. 有机硅改性聚氨酯/纳米 SiO₂ 复合超疏水涂层的制备. 高分子学报, **2021**, 52(9), 1165–1173.
- 26 Piril Ertem, S.; Yilgor, E.; Kosak, C.; Wilkes, G. L.; Zhang, M. Q.; Yilgor, I. Effect of soft segment molecular weight on tensile properties of poly(propylene oxide) based polyurethaneureas. *Polymer*, **2012**, 53(21), 4614–4622.
- 27 陈晓东, 周南桥, 张海. 基于聚己内酯多元醇的浇注型聚氨酯弹性体结构与性能的研究. 陕西科技大学学报(自然科学版), **2009**, 27(4), 1–9.
- 28 张欢欢, 王杰, 黄刚, 占宏君, 石彤非, 许东华, 姚卫国. 汽车用聚氨酯减振材料的结构与性能. 高分子学报, **2016**, (10), 1447–1454.
- 29 付浩, 肖长发, 孙乐乐, 潘健, 权全. 偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物纤维结构与性能表征. 高分子学报, **2018**, (5), 624–631.
- 30 王莉莉, 董侠, 朱平, 张秀芹, 王笃金. 长碳链聚醚酰胺弹性纤维开发及其弹性机理. 高分子学报, **2017**, (5), 752–760.
- 31 Meuler, A. J.; Smith, J. D.; Varanasi, K. K.; Mabry, J. M.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E. Relationships between water wettability and ice adhesion. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2(11), 3100–3110.
- 32 陈晓东, 周南桥, 许佳润, 张海. 显微镜像分析法在聚氨酯微相分离结构研究中的应用. 橡胶工业, **2010**, 57(9), 564–570.
- 33 杨序平, 李忠明, 卢忠远, 李尚斌. 热塑性聚氨酯弹性体粘合剂的制备及力学性能的研究. 国外塑料, **2009**, 27(3), 41–44.
- 34 雷婉青. 废纸基纳米微晶纤维素/聚氨酯弹性体复合材料的制备及其性能研究. 西安理工大学博士学位论文, **2019**.
- 35 Wang, C. Y.; Fuller, T.; Zhang, W.; Wynne, K. J. Thickness dependence of ice removal stress for a polydimethylsiloxane nanocomposite: sylgard 184. *Langmuir*, **2014**, 30(43), 12819–12826.
- 36 Dotan, A.; Dodiuk, H.; Laforte, C.; Kenig, S. The relationship between water wetting and ice adhesion. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2009**, 23(15), 1907–1915.
- 37 Good, R. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1992**, 6, 1269–1302.
- 38 Zou, M.; Beckford, S.; Wei, R.; Ellis, C.; Hatton, G.; Miller, M. A. Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, 257(8), 3786–3792.

Research Article

Preparation and Research of Polyurethane Based Anti-icing Coating Based on Different Young's Modulus

Wei Song^{1,2}, Feng-ying Li^{2,3}, Ding-jun Zhang^{1*}, Lei Chen^{2,3}, Hui-di Zhou^{2,3}, Jian-min Chen^{2,3}

<sup>(1)State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Non-Ferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)</sup>

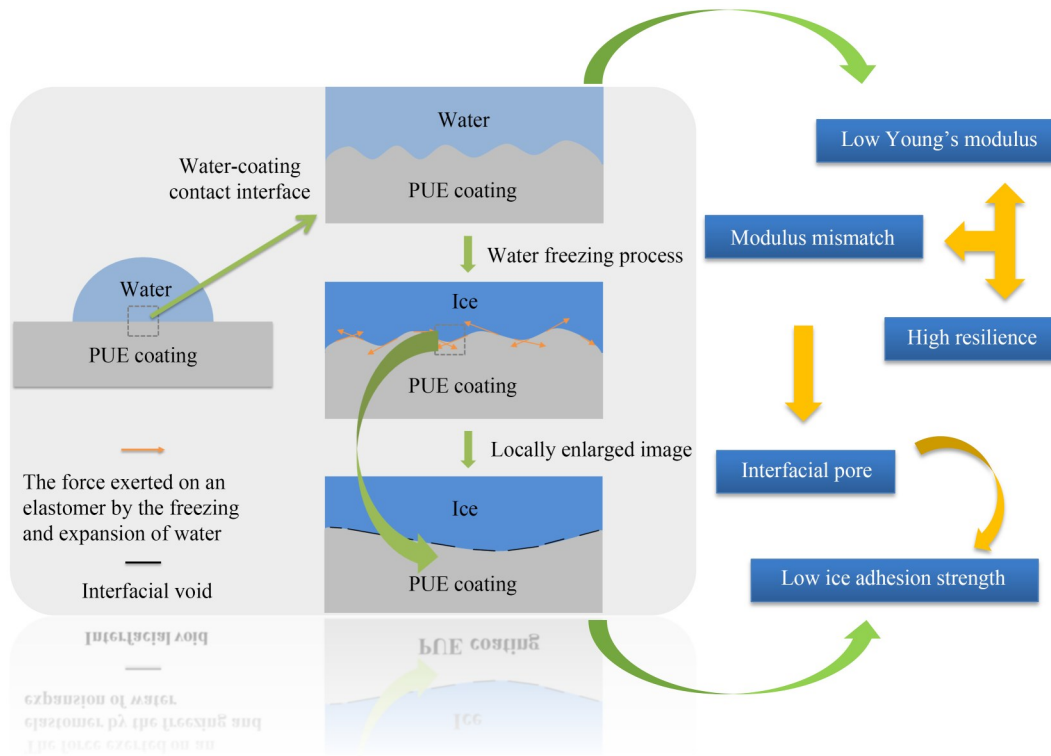
<sup>(2)State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)</sup>

^(3)Research Center of Materials and Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Using 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and polytetrahydrofuran ether diol (PTMEG) as precursors, a one-component wet-cured polyurethane elastomer (PUE) coating with tunable Young's modulus (0.72–5.95 MPa) was synthesized by manipulating the *R* value. The effect of Young's modulus of coating on ice adhesion strength was studied by comparing polyether diols with different molecular weights. The results show that higher molecular weight series of polyether diols exhibit lower ice adhesion strength (average 57.71 kPa). As the Young's modulus of the coating increases, the corresponding ice adhesion strength initially rises and then declines. The analysis reveals that the surface of the coating with low Young's modulus (for example, PTMEG-1000 as the soft segment, 1.05–2.96 MPa) is easily deformed during water icing expansion, forming uneven structures and providing more adhesion points for the ice structure to adhere, which makes the ice adhesion strength closely related to the surface energy, resulting in the possibility of increasing the ice adhesion strength. However, the

* Corresponding author: Ding-jun Zhang, E-mail: zhangdingjun@lut.edu.cn

decrease interval of ice adhesion strength in coatings with higher Young's modulus (for example, PTMEG-1000 as the soft segment, 2.96–5.95 MPa) is not consistent with the positive correlation between Young's modulus and ice adhesion strength. This is due to the effect of low temperature resilience, the elastic mismatch between the ice and the coating induces micro-cracks and cavitation of the ice-coating interface, resulting in the possibility of reducing the ice adhesion strength. Therefore, understanding how coating's Young's modulus affects ice adhesion can be effectively utilized to reduce such adhesive properties.



Keywords Polyurethane elastomer, Young's modulus, Ice adhesion strength, Mechanical property