

具有超疏水迁移特性的超疏水防污闪材料的构筑及其性能

罗 康¹, 李 黎¹, 谢雨龙¹, 谢 毅², 熊 伟², 武文华³

(1. 华中科技大学电气与电子工程学院, 武汉 430074; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 3. 中国电力科学研究院有限公司, 武汉 430074)

摘 要: 仿生超疏水材料因其优良拒水性和自清洁性被认为是防污闪应用中的创新解决方案。受室温硫化(RTV)硅橡胶涂料憎水迁移性启发, 通过在树脂基底漆中嵌入含有低表面能分子的迁移剂, 成功赋予超疏水涂层独特的超疏水迁移特性, 并兼具良好的耐久性。当超疏水涂层表面被硅藻土和 NaCl 的混合物等染污时, 硅油分子可以从涂层迁移至污秽层并进行表面化学修饰, 污秽层的表面浸润性从亲水性逐渐向疏水性转变, 最终实现超疏水性。分析表明, 迁移剂及其含量对超疏水迁移特性起关键作用, 同时迁移能力取决于迁移时间、污秽等级、环境温度以及底漆的组分与结构等因素。人工污闪试验结果表明, 超疏水迁移特性能够有效提高涂覆超疏水涂层绝缘子的防污闪性能。

关键词: 超疏水涂层; 超疏水迁移特性; 小分子迁移; 耐久性; 防污闪

Construction and Performance of Superhydrophobic Anti-pollution Flashover Materials with Superhydrophobic Migration Properties

LUO Kang¹, LI Li¹, XIE Yulong¹, XIE Yi², XIONG Wei², WU Wenhua³

(1. School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. China Electric Power Research Institute, Wuhan 430074, China)

Abstract: Bionic superhydrophobic materials have been identified as innovative solutions for anti-pollution flashover applications due to their exemplary water repellency and self-cleaning properties. Inspired by the hydrophobic transfer properties of room temperature vulcanized (RTV) silicone rubber coatings, superhydrophobic coatings are successfully endowed with unique superhydrophobicity transfer property and excellent durability by embedding migrating agents containing low surface energy molecules in resin-based primers. When the surface of the superhydrophobic coating is stained by a mixture of diatomite and NaCl, the silicone oil molecules can migrate from the coating to the soiled layer and carry out surface chemical modification, and the surface wettability of the soiled layer gradually changes from hydrophilicity to hydrophobicity, and ultimately to superhydrophobicity. The analysis indicates that the migration agent and its content play a pivotal role in the superhydrophobic migration characteristics, meanwhile, the migration ability is contingent upon the migration time, the pollution level, the ambient temperature, as well as the composition and structure of the primer and other factors. The results of the artificial pollution flashover test demonstrate that the superhydrophobic migration characteristics can enhance the anti-pollution flashover performance of insulators coated with superhydrophobic coatings.

Key words: superhydrophobic coating; superhydrophobic migration property; small molecule migration; durability; anti-pollution flashover

0 引言

仿生超疏水材料在多领域展现出广阔的应用前景, 诸如防覆冰^[1-2], 抗腐蚀^[3], 油水分离^[4-5], 光

伏组件减反射^[6]以及自清洁防污^[7-8]等。近年来超疏水材料在电力系统外绝缘领域日益受到关注^[9-10]。相比于传统 RTV 硅橡胶材料, 超疏水涂层具有更好的防污闪自清洁性能^[11-13]。在本征亲水的绝缘子上涂覆超疏水涂层能够有效防止水滴与污染物在其表面积聚与扩散, 通过配方性能调控, 超疏水涂层也

基金资助项目: 国家自然科学基金联合基金(U24B2094)。

Project supported by Joint Funds of National Natural Science Foundation of China (U24B2094).

能表现出良好的耐久性^[14-15]。研究表明,在轻度污染条件下,涂覆超疏水涂层绝缘子串的平均闪络电压比涂有 RTV 和未处理的玻璃绝缘子串分别提高了 15%和 108%;此外,随着污秽度的加重,超疏水涂层防污闪优势更加突出^[12]。通过控制十八烷基三氯硅烷的水解反应时间,构筑具有纳米级分散孔隙和凹坑结构的超疏水涂层,可有效抑制碰撞电离和三相交界处微放电,进而改善绝缘介质的闪络强度^[16]。不论污染程度和浸润时间^[17],亦或是在严酷环境下^[18],超疏水涂层表面的泄漏电流始终维持在较低水平并低于 RTV。

值得注意的是,即使超疏水涂层拥有优良的拒水性,可长期运行于重度污染的环境中,表面仍有可能沉积亲水的污染物,导致其原始疏水性下降或消失。此外,污秽的分布特性直接关系到超疏水涂层的闪络强度^[19]。因此,有必要使超疏水涂层具有类似于 RTV 材料的疏水转移能力。本课题组曾经采用间接测试法对超疏水材料的疏水转移性进行了初步探索^[20],但疏水转移能力仍显不足,同时转移物质的成分尚未明确。故应针对超疏水涂层的疏水迁移特性开展深入研究并厘清背后的机理。

RTV 的憎水迁移机制归因于其内部含有大量的小分子憎水基团和游离状态的有机硅低聚物,这些游离态物质会扩散到污染物表面,并赋予其憎水性^[21-24]。受此启发,本文采用“底漆+面漆”的策略,其中特别引入硅油作为迁移剂,成功构筑了小分子辅助的拥有超疏水迁移特性的超疏水涂层,兼具良好的耐久性和稳定性。当表面覆盖污染物时,嵌入底漆的低表面能分子可以自发迁移到污秽层,促使其表面从超亲水性逐渐转变为超疏水性,该特殊性质被称为超疏水迁移效应。进一步系统地研究了迁移剂及其含量、迁移时间、污秽等级、温度以及底漆的组分与结构对超疏水迁移性能的影响;凭借对污秽层化学成分的表征揭示了超疏水迁移机理;并通过人工污闪试验证实超疏水迁移特性在提升绝缘子防污闪性能方面的积极作用。

1 超疏水涂层的制备

1.1 原料及仪器

试验所用原料及仪器分别列于表 1 与表 2 中,其中所有原料在使用前未经任何提纯处理。

1.2 树脂基分散体(底漆)的制备

采用乙酸丁酯作为溶剂,混合多种树脂以制备

表 1 试验原料

Table 1 Test raw materials	
名称	规格
六甲基二硅氮烷(HMDS)	分析纯
乙酸丁酯	分析纯
氢氧化钠(NaOH)	96%
乙醇(EtOH)	分析纯
原硅酸四乙酯(TEOS)	分析纯
乙烯基硅油	90 mPa·s, 分析纯
醇酸树脂	分析纯
聚丙烯	分析纯
氟碳树脂(HLR-6)	分析纯
尼龙粉(PA11)	500 目

表 2 试验仪器

Table 2 Test instruments	
名称	型号
分析天平	FA1004
马弗炉	KSL-1200X
磁力搅拌器	MS-H-Pro ⁺
超声波清洗器	KQ2200B
气动喷枪	W-71C
场发射扫描电镜(FSEM)	Zeiss Ultra Plus
傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)	Nicolet 6700

包埋硅油的树脂基分散液。具体而言,借助磁力搅拌将 3 g 醇酸树脂完全溶于 15 mL 乙酸丁酯和 2 mL 乙醇的混合溶液中;随后依次加入 0.9 g 聚丙烯树脂、0.5 g HLR-6、KH550 溶液(预先将 0.12 mL KH550 溶解于 0.18 mL 水中)、1 g 尼龙颗粒以及 1 mL 硅油,再继续磁力搅拌 12 h 获得树脂基分散液,可用于制备底漆。其中添加 HLR-6 和聚丙烯用以提高涂层的耐磨性和耐久性,而尼龙颗粒能够提供乳突状微结构作为骨架。

1.3 纳米二氧化硅颗粒的合成及表面改性(面漆)

图 1 左侧所示为纳米二氧化硅颗粒(nano-silica particles, NSPs)的合成及表面改性方法。向 100 mL EtOH 溶液中加入 6 mL NaOH(浓度为 1.8 mol/L,蒸馏水用作溶剂),磁力搅拌 5 min 使两者充分混合,然后缓慢添加 20 mL TEOS,反应持续 12 h,再陈化 120 h 以获得硅溶胶。接着加入 20 mL HMDS,连续磁力搅拌 4 h,最终得到超疏水 NSPs 分散体。在室温环境(20~30 ℃,相对湿度 50~60 %)下,向基材(洁净玻璃片或 XP-70 玻璃绝缘子)依次喷涂树脂基底漆以及经 HMDS 表面改性的 NSPs 基面漆,制备了具有梯度与分级微纳结构的超疏水涂层,如图 1 右侧所示。两者喷涂之间应间隔 5 min,待底漆固化。喷枪压力通常设置在 0.2~0.25 MPa;喷嘴

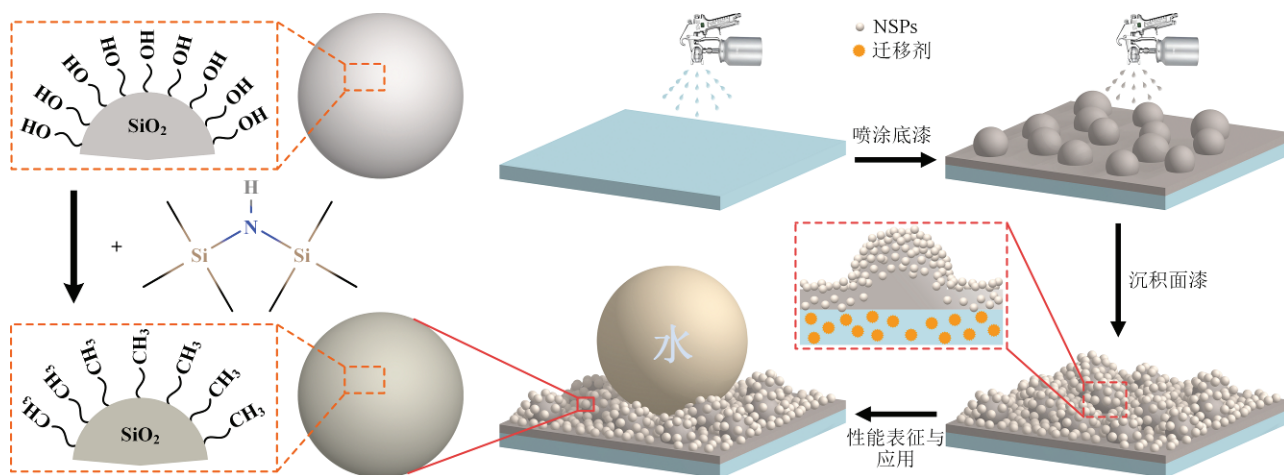


图1 具有梯度与分级微纳结构的超疏水涂层制备示意图

Fig.1 Schematic diagram for the fabrication of superhydrophobic coatings with gradient and hierarchical micro-nanostructures

直径为 1 mm; 喷嘴距基材表面 15~20 cm。喷涂完成后在室温下干燥。

2 性能表征与测试方法

2.1 微观结构与化学组成

利用 FSEM 观察涂层的表面形貌与结构, 在测试前应先对样品进行喷金处理^[25]; 借助 FTIR 分析超疏水转移前后污染物表面的化学组成。

2.2 浸润性

静态水接触角(water contact angle, WCA)在室温下由座滴法测定; 通过倾斜载物台直到液滴开始滑动或滚落来测量水滚动角(water sliding angle, WSA), 对每个样品至少测量 3 处不同位置并取平均值^[26]。

2.3 耐久性

依据标准《DL/T 627—2018 绝缘子用常温固化硅橡胶防污闪涂料》测试超疏水涂层的耐久性^[27]。关于耐磨性测试, 尺寸为 10 mm×10 mm×8 mm 的涂有超疏水涂层的载玻片(承受 100 g 荷载)以 1 cm/s 的速度在 800 目砂纸上缓慢移动 10 cm, 视为一个磨损周期。监测涂层在紫外线汞灯(UVA-340, 40 W)照射下其表面浸润性的变化, 紫外灯与涂层间的距离保持在 20 cm, 光照持续 336 h。将涂覆的玻璃片浸泡于 H₂SO₄ 和 NaOH(调节 PH 从 1 到 14)溶液中 7 d, 在用去离子水清洗试样并干燥后测定涂层接触角与滚动角。温度稳定性试验则是将试样在 -20 ℃ 至 350 ℃ 下分别处理 2 h。用室温自来水浸泡超疏水涂层 60 d, 考察其耐水性。

2.4 超疏水迁移特性的设计与实现

事实上, 由于超疏水涂层具有优异的拒水性和

极小的滚动角, 使用标准中规定的浸污法、喷污法和定量涂刷法等^[28-29]对其进行染污时, 污液无法润湿涂层表面, 同时污液极易滑落, 难以形成均匀完整的污秽层, 故本文采用先前研究^[13, 17]中开发的筛落法来模拟积污情况。分别用硅藻土和 NaCl 模拟污染物中的不溶性物质和可溶性盐类。将质量比为 6:1 的硅藻土和 NaCl 在 10 mL 水中混合分散并干燥、研磨后, 用 200 目筛网在超疏水涂层上均匀筛分, 形成轻、中、重 3 种污秽等级的亲水性污秽层, 其对应的灰密和盐密分别为 0.3、0.6、0.9 mg/cm² 和 0.05、0.10、0.15 mg/cm²。所有试样均放置在同一环境中((25±3) ℃, 相对湿度为(50%±10%))。一段时间后, 小心收集污染物颗粒并在洁净载玻片上平铺压实, 用于测试水接触角, 同时记录污染物表面浸润性随迁移时间的变化趋势。如果 WCA 超过 150°, 则证明发生了超疏水迁移过程。

2.5 电气性能测试

人工污闪试验参照标准《DL/T 810—2012 ±500 kV 及以上电压等级直流棒形悬式复合绝缘子技术条件》进行^[30], 其平台如图 2 所示。试验前用去离子水清洗涂覆树脂基底漆、超疏水与 RTV 涂层的玻璃绝缘子试样; 采用前述筛落法在绝缘子上沉积一层均匀的污染物; 将试样在标准环境条件下放置 168 h, 待疏水迁移过程结束; 接着将绝缘子垂直安装在人工雾室内, 使其充分暴露于蒸汽雾中, 当水滴开始从绝缘子伞缘滑落, 表明污秽层达到饱和湿润状态; 此时以约 2 kV/s 的速度逐渐升高施加在试样上的电压直至闪络, 对每种绝缘子试样重复试验 3~5 次, 取所有试验结果的平均值作为污闪电压。

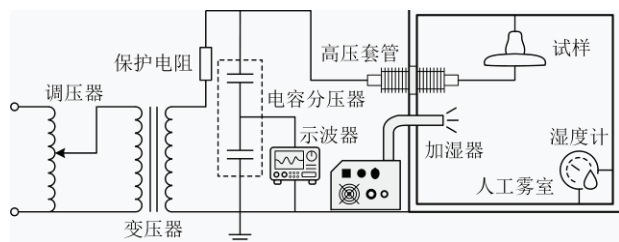


图2 人工污闪试验平台示意图

Fig.2 Schematic diagram of artificial pollution flashover test platform

此外,还依据标准^[27]测量了超疏水涂层其它的电气性能包括介电强度与体积电阻率。

3 结果与讨论

3.1 树脂基底漆的超疏水迁移特性

为充分掌握超疏水涂层超疏水迁移特性的基本机制,本文首先探究了添加不同硅油含量(质量分数)树脂底漆的超疏水迁移性能。选取掺有 0.9%硅油的底漆作为典型样品,其 WCA 约为 105.8°,本征为疏水性(图 3(a))。对树脂基底漆人工染污后,监测污秽层表面浸润性(由 WCA 表征)的转变。如图 4(a)所示,随着迁移时间的延长,污秽层的 WCA 不断增大。当底漆中硅油含量为 0.5%时,经过 72 h 迁移污秽层的 WCA 能够从原始污秽的约 0°增加到 98.3°,并在 108 h 内完成迁移过程(WCA≈150.9°),实现污秽层从超亲水性向疏水性最终到超疏水性的转变。此外,增加底漆中硅油含量可以缩短超疏水迁移时间。例如,对于典型底漆试样,污秽层达到超疏水状态仅需 72 h(图 4(a)中蓝色曲线, WCA≈151.6°);此时水滴以球形立在其表面,但未发生迁移时底漆被污秽覆盖和空白部分的水滴均呈半球状(见图 3(b)—3(c))。图 4(b)进一步证实,在迁移时间一定的情况下,提高底漆中硅油含量同样会造成污秽层的 WCA 变大;而污染物的浸润性一旦达到超疏水状态,过量硅油对其 WCA 基本无影响。相比之下,从无硅油底漆上收集到的污染物的 WCA 始终小于 5°,甚至迁移时间延长到 360 h 水滴在污秽层上依然呈半球形(图 3(d)),这表明硅油在污秽层的表面浸润性转换中发挥了关键。

若树脂底漆中未加入尼龙粉,发现其仍具有超疏水迁移性(见图 5)。再者与图 4 的结果相比,在相同环境条件下,未加尼龙粉的试样可以在更短时间内完成超疏水迁移;底漆中硅油质量分数分别为

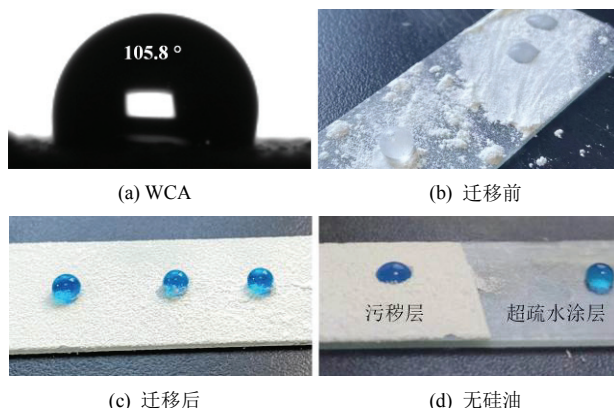


图3 树脂基底漆在超疏水迁移前后的表面润湿性

Fig.3 Surface wettability of the resin-based primers before and after superhydrophobic migration

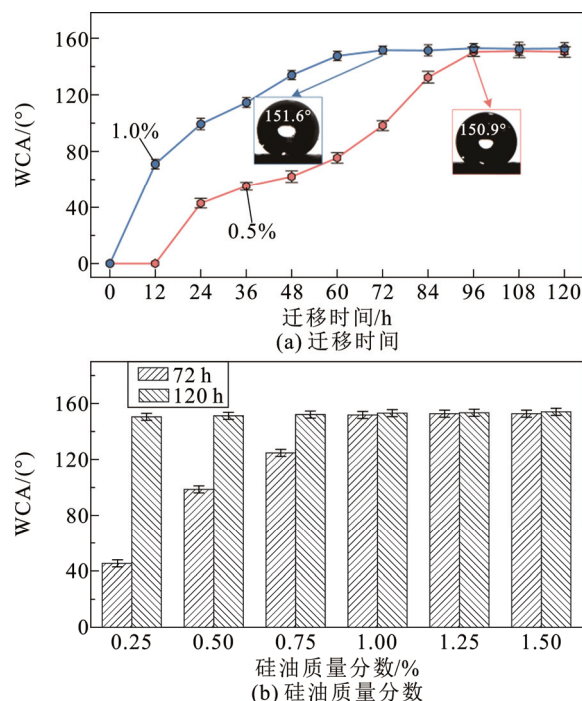


图4 树脂基底漆的超疏水迁移性能

Fig.4 Superhydrophobic migration properties of the resin-based primers

0.5%和 1.0%时所对应的迁移时间只有 36 h 与 60 h。如图 6 所示,未加尼龙粉的底漆展现出显著的多孔结构特征,但添加尼龙粉的试样未直接观察到孔隙的存在,这可能与尼龙粉的粒度密切相关。孔径一般约为 20 μm(见图 6(a)),而 500 目尼龙粉平均粒径在 30 μm 左右,故认为尼龙粉的堆叠阻碍了孔隙的形成,造成迁移过程耗时增加。在未掺杂尼龙颗粒的条件下制备的底漆相对平整;尼龙填料的引入与喷涂过程中雾化作用在底漆表面形成大量微米级乳突状结构,之后与面漆结合共同提供分层微纳结构。

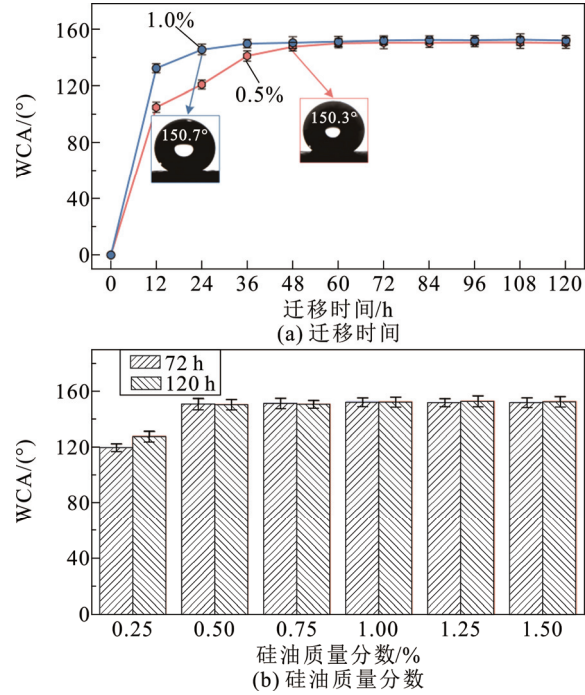


图 5 未添加尼龙粉树脂基底漆的超疏水迁移性能
Fig.5 Superhydrophobic migration properties of the resin-based primers without added nylon powder

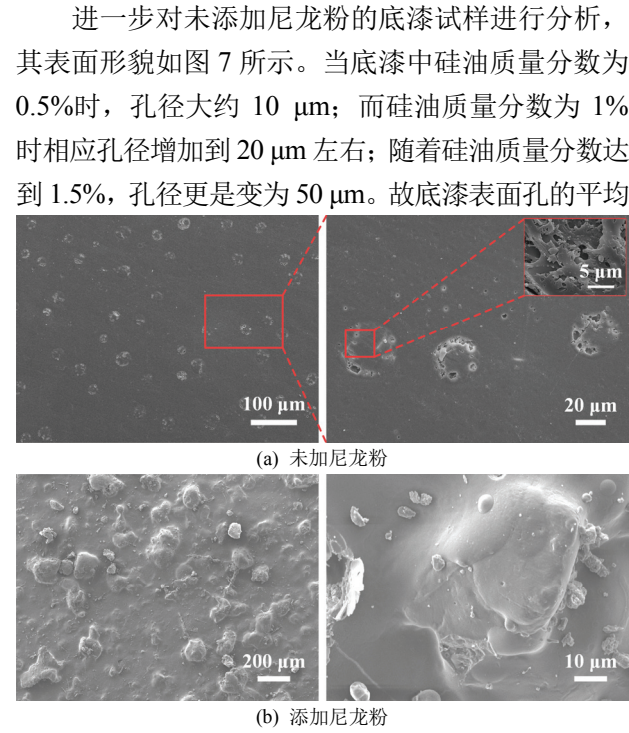


图 6 底漆的 SEM 图像
Fig.6 SEM images of the primers

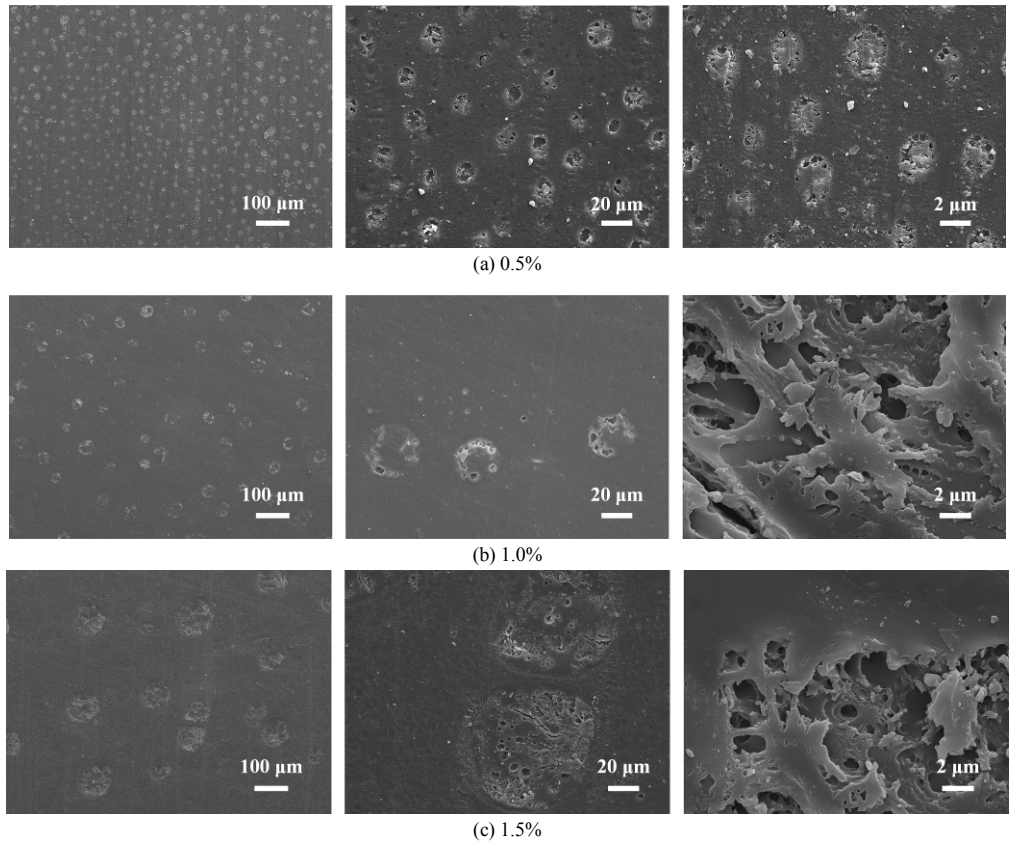


图 7 在未添加尼龙粉的情况下具有不同硅油含量底漆的 SEM 图像
Fig.7 SEM images of the primers with different silicone oil contents without added nylon powder

直径随硅油含量的提高而呈现增大趋势,同时迁移速率恰好也与硅油含量成正比。因此推断超疏水迁移速率取决于孔隙尺寸,一般孔径越大迁移速率越快。

3.2 超疏水涂层的耐久性

涂料在户外应用中常暴露于极端环境,为此希望内嵌硅油的超疏水材料仍保持有一定的耐久性。本文将经硅烷化合物分子预修饰的 NSPs 喷涂到含有硅油的底漆上,涂层表面浸润性由疏水转变为 WCA 超过 150° 并且 WSA 低于 10° 的超疏水性,水滴在其表面维持球状态(图 8(a))。其中喷涂压力促使底漆与 NSPs 相互扩散,在面漆-底漆界面形成包含无机(NSPs)和有机物(树脂)的梯度介质;同时,NSPs 嵌入到微米尺度乳突状外表面,形成微纳米层次结构(图 8(b))。NSPs 的分布浓度从底漆表面向底漆-基材界面降低,表现出独特的梯度结构(见图 1)。

图 9(a)展示了超疏水涂层在磨损试验过程中表面浸润性的变化。即使经过 700 次磨损循环,涂层的 WCA $>150^\circ$, WSA $<10^\circ$ 。这体现出表面部分受损的超疏水涂层仍能保持其超强的拒水性。为探究涂层耐磨性强的原因,进而观察了砂纸循环磨损前后其表面形貌,如图 9(b)—9(c)所示。与原始表面相比,磨损后涂层骨架有明显的划痕。经过 400 次磨损循环,涂层表面的乳突状微结构出现破损(图 9(b)中红色虚线标识)。但底漆中尼龙颗粒的存在使得涂层中的分级微纳米结构得以较好的保存,尤其是包围在乳突结构中的 NSPs 仍完好无损;此外在一些低洼处的凸起结构也免于破坏。当磨损循环次数达到 800 时,大部分乳突结构整体被损坏,涂层表面已变得相对平坦(图 9(c)),从而失去了超疏水性。

紫外线辐照 336 h 或在 PH 值为 1~14 的腐蚀溶液中浸泡 7 d 后,超疏水涂层表面的水接触角和滚动角均保持相对稳定(图 10(a)—10(b))。尤其是在极端腐蚀环境(例如 PH=1 或 PH=14 的溶液)中,水滴仍能球状竖立在涂层上,如图 10(c)—10(d)所示。更长时间的耐酸碱测试证明,超疏水涂层在酸性环境下的稳定性明显高于碱性环境。涂覆超疏水涂层的玻片在 PH=14 的 NaOH 溶液中持续浸泡 192 h 后不再具备超疏水性(见图 10(b)中的插图);然而,即使在 PH=1 的 H_2SO_4 溶液中浸泡一个多月,涂层依然保有超强的拒水性能。超疏水涂层在碱性环境中稳定性较差可能是由于 NSPs 被渐进式腐蚀并不断生成 SiO_3^- 。考虑到环境污染物多为酸性,故该涂层

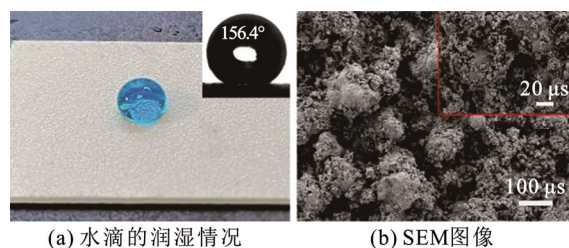
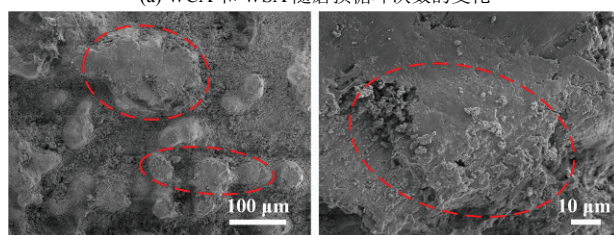
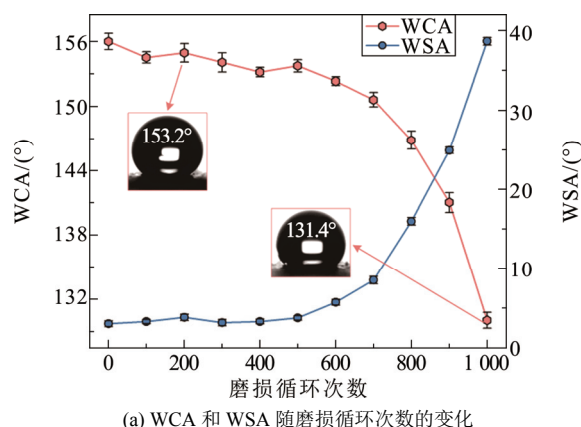
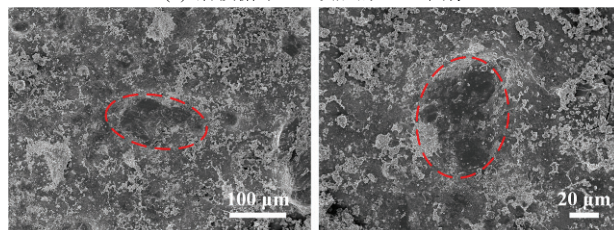


图 8 超疏水涂层的表征

Fig.8 Characterization of the superhydrophobic coatings



(b) 磨损循环 400 次后的 SEM 图像



(c) 磨损循环 800 次后的 SEM 图像

图 9 超疏水涂层的磨损试验结果

Fig.9 Wear test results of the superhydrophobic coatings

能够满足实际应用要求。此外,涂层在室水中浸泡超过 60 d 照样拥有超疏水能力,这显示出其高拒水性(图 10(e))。

图 11 给出了超疏水涂层在不同温度下的稳定性。尽管在 -20°C 至 350°C 的极端温度下分别处理 2 h,但涂层的 WCA $>150^\circ$ 且 WSA $<5^\circ$ (图 11(a))。如图 11(b)所示,涂层在 200°C 时呈现黄绿色,而在 350°C 时变为黑色,这一变化是由于底漆中的树脂发生了碳化。其中醇酸树脂(用于增强涂层粘结性

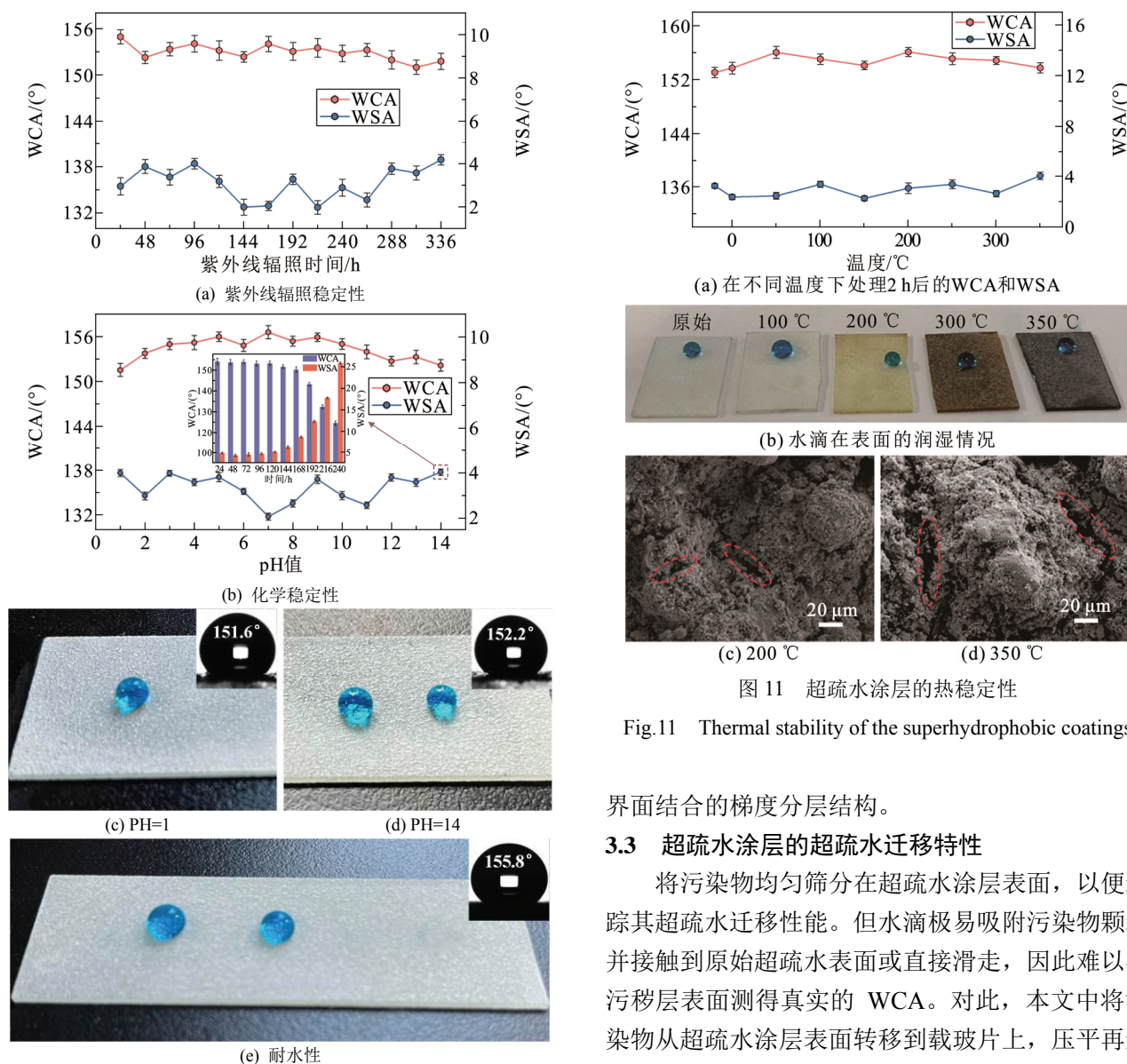


图 10 超疏水涂层的耐久性试验结果

Fig.10 Durability test results of the superhydrophobic coatings

能和耐化学性)的耐热温度仅为 200 °C 左右, 但引入 HLR-6 使涂层的耐热性进一步提高。从图 11(c)—11(d)可以发现在 200 °C 时涂层部分区域产生了微裂纹, 并在 350 °C 时树脂的高温碳化导致裂纹尺寸和数量增大。然而, 耐热性良好的 NSPs 仍可嵌入未完全碳化的尼龙颗粒表面, 构成分层微纳结构, 故涂层的超疏水性得以保持。若温度达到 400 °C 甚至更高, 涂层整体已完全碳化并从基材脱落。

上述耐久性试验结果证实, 与不含硅油的超疏水涂层相比, 内嵌硅油的超疏水涂层在面对摩擦磨损、化学腐蚀、紫外线辐照以及高低温条件等极端环境时同样展现出卓越的耐受性, 这归因于拥有强

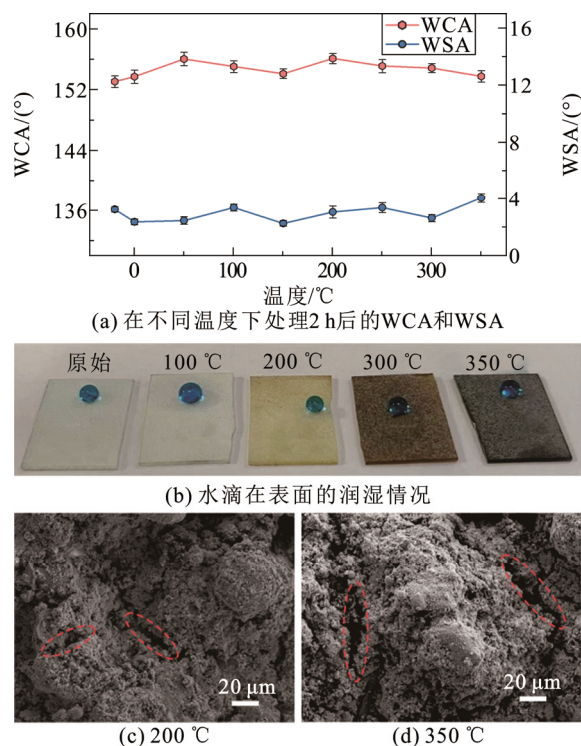


图 11 超疏水涂层的热稳定性

Fig.11 Thermal stability of the superhydrophobic coatings

界面结合的梯度分层结构。

3.3 超疏水涂层的超疏水迁移特性

将污染物均匀筛分在超疏水涂层表面, 以便追踪其超疏水迁移性能。但水滴极易吸附污染物颗粒并接触到原始超疏水表面或直接滑走, 因此难以在污秽层表面测得真实的 WCA。对此, 本文中将污染物从超疏水涂层表面转移到载玻片上, 压平再进行后续湿润性测试。对于新鲜污染物, 水滴可以完全扩散并渗透其中; 而经过足够的迁移时间后, 水滴则在污秽层表面呈球形并能任意滑动(图 12(a)), 这无疑证实了污秽层从超亲水性到超疏水性的成功转变。此外, 移除污染物(模拟自清洁)后, 超疏水涂层能够保持其原始表面形貌和性能, 在迁移过程中 WCA>150°与 WSA<7°且基本不变(见图 12(c)—12(d))。鉴于污染物在转移时难免会混入 NSPs, 进一步将不同重量比的污染物与超疏水粉末混合测量 WCA, 如图 12(b)所示。即便超疏水粉末和污染物的重量比达到 400:1, 混合物仍表现出疏水特性。然而迁移时间为 0 h 的空白对照试样还是亲水状态, 故认为收集到的是未混有超疏水粉末的“纯净”污染物。

图 13(a)描绘了在不同硅油含量下超疏水涂层的超疏水迁移特性。不含硅油的超疏水涂层也展现

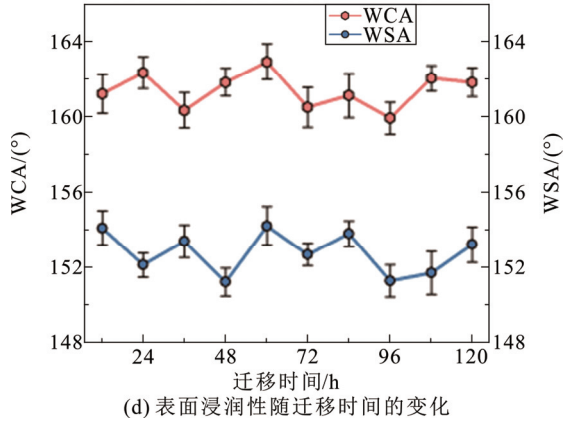
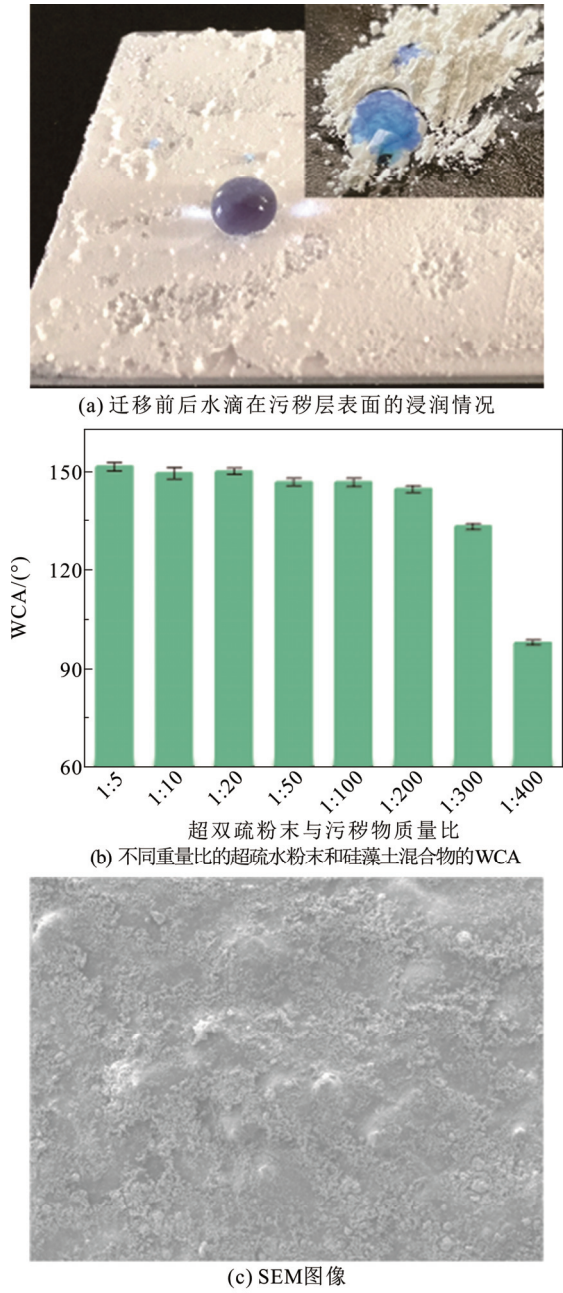


图 12 超疏水涂层的超疏水迁移试验结果

Fig.12 Superhydrophobic migration experimental results of the superhydrophobic coatings

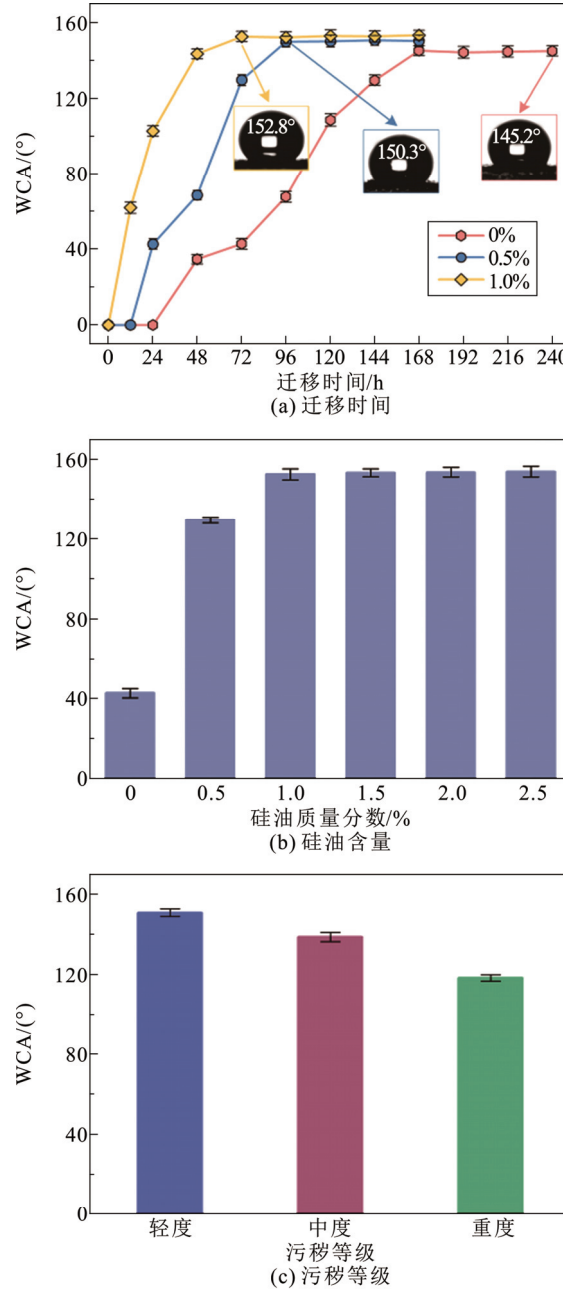


图 13 超疏水涂层的超疏水迁移性能

Fig.13 Superhydrophobic migration properties of the superhydrophobic coatings

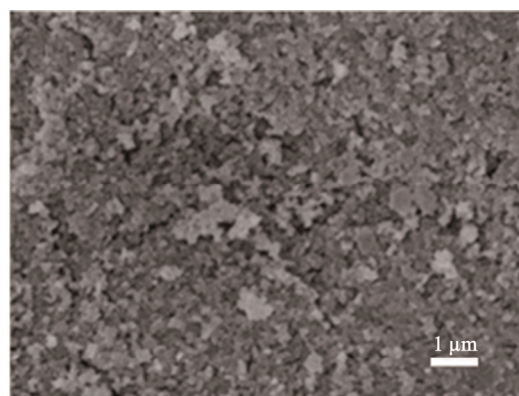
出疏水迁移性, 经 240 h 污秽层上的 WCA 达到 145.2°, 这可能是由于底漆中残留的 HMDS 充当了迁移剂的角色。底漆中硅油的引入赋予超疏水涂层更为强大的超疏水迁移能力, 同时增加硅油含量会加快迁移速率。当底漆中的硅油质量分数为 0.5% 时, 污秽层的 WCA 超过 150° 需要迁移 96 h; 若硅油含量升至 1.0%, 污秽层表面仅用 72 h 即可变为超疏水。此外, 图 13(b) 中的平行试验表明, 迁移速率与硅油含量呈正相关, 并且硅油含量超过某一阈值(如 0.5%)是超疏水迁移发生的必要条件。该迁移结果与前述图 4 中纯底漆的基本一致。超疏水迁移过程通常存在两个阶段: (1) 第 1 阶段是超疏水迁移的主要阶段, 在此期间污秽层的 WCA 迅速增加到 150°; (2) 在第 2 阶段 WCA 趋于稳定值, 超疏水状态达到动态平衡。这些发现证实硅油是促成超疏水迁移的关键。

除前述探讨的迁移时间与硅油含量外, 污秽等级以及环境温度亦会影响超疏水涂层的超疏水迁移性能。不同污秽等级污秽层表面的 WCA 表明, 随着污染物质质量的增加, 其疏水性逐渐降低(见图 13(c))。具体而言, 污秽等级的提高意味着污秽层变厚, 这大大增强了对超疏水迁移的阻碍作用, 导致超疏水迁移过程耗时增加。环境温度对超疏水迁移性的影响如图 13(d) 所示。更高的温度能够促进超疏水迁移过程; 而温度较低时, 迁移速率会大幅下降以至于难以在较短迁移时间内实现超疏水状态(见图 13(d) 中红色曲线)。

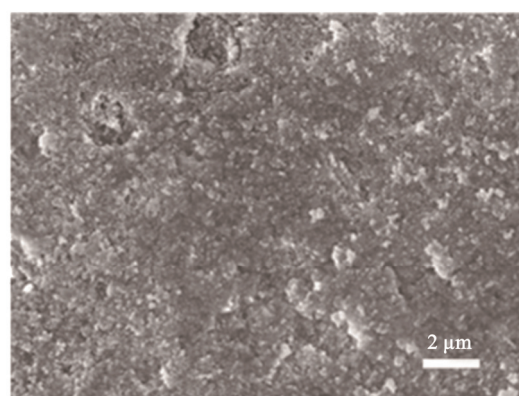
为探究超疏水迁移的普遍机制, 继而考察了未添加尼龙粉的超疏水涂层。其表面显示出纳米多孔结构, 迁移后并未观察到明显变化(见图 14(a)—14(b))。污秽层上的 WCA 随迁移时间(见图 14(c))和硅油含量(见图 14(d))的整体变化趋势类似于底漆中加入尼龙粉的超疏水涂层, 但在硅油含量相同的情况下迁移速率更快。该现象也可归结于先前讨论过的底漆结构特性(见图 6)。所有上述结果均表明, 迁移剂(如硅油)及其含量对超疏水迁移特性起关键作用, 同时迁移能力取决于迁移时间、污秽等级、环境温度以及底漆的组分与结构等, 这些因素都直接影响超疏水迁移速率。

3.4 超疏水迁移特性的机理

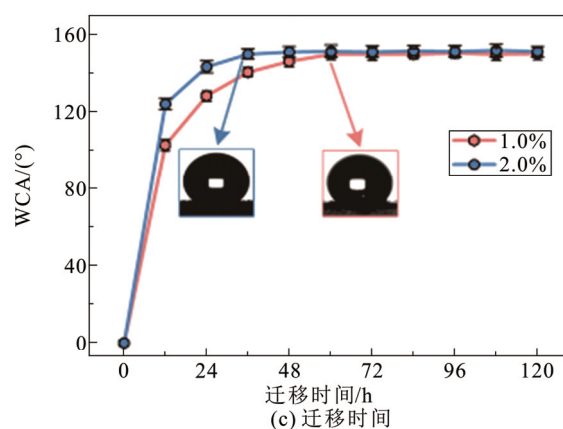
为深入揭示污秽层表面化学成分的变化, 并增进对相关作用机制的理解, 对其在超疏水迁移前后进行 FTIR 分析, 如图 15 所示。与原始污染物(硅油



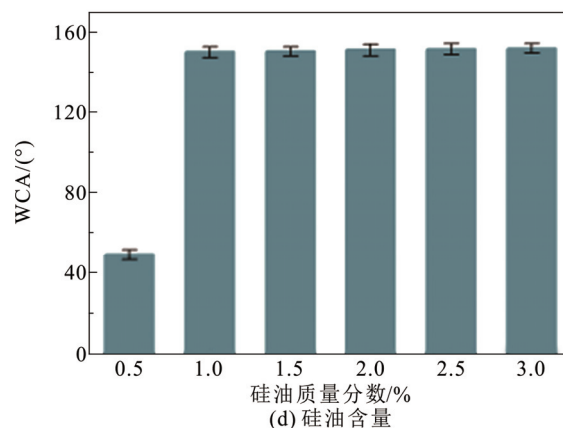
(a) 迁移前的SEM图像



(b) 迁移后的SEM图像



(c) 迁移时间



(d) 硅油含量

图 14 未添加尼龙粉超疏水涂层的超疏水迁移试验结果
Fig.14 Superhydrophobic migration experimental results of the superhydrophobic coating without added nylon powder

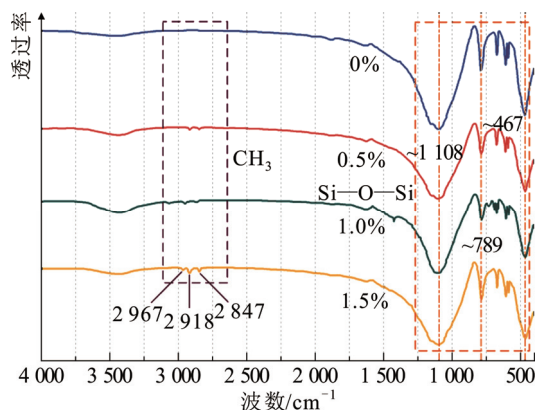


图 15 不同硅油含量的超疏水在超疏水迁移后污染物的 FTIR 图谱

Fig.15 FTIR spectra of the contaminants on superhydrophobic coatings with different silicone oil contents after superhydrophobic migration

质量分数为 0%)的 FTIR 图谱相比, 经过超疏水迁移后的污秽层在 2 967、2 918 与 2 847 cm^{-1} 附近处出现新的吸收峰, 对应于 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动。此外, 1 108、789 和 467 cm^{-1} 附近处的特征峰分别由 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的对称伸缩、反对称伸缩以及弯曲振动所致, 这归于污染物中硅藻土固有的 SiO_2 。

基于前述结果, 本文推断超疏水涂层独特的超疏水迁移能力源于树脂基底漆中的低表面能分子如硅油从涂层迁移至污染层, 随后进行表面化学修饰; 而且随着硅油含量的增加, 甲基对应的特征峰面积越大, 这意味着有更多的超亲水性污染物颗粒被表面改性, 从而转变为超疏水性。至于低表面能基团能够迁移背后的动力主要是因为它们沿涂层厚度方向存在浓度梯度。

3.5 电气性能

如图 16(a)–16(c)所示, 污闪试验结束后, RTV 绝缘子表面仍有残余污秽和大量紧密排列的水滴; 而超疏水绝缘子表面已恢复干燥与洁净, 这有利于延长绝缘路径并提高绝缘强度, 同时粗糙度更高的表面能够阻碍电子雪崩的发展, 亦对防污闪产生正向效果。图 16(d)给出了在中度污秽等级下不同玻璃绝缘子试样的污闪电压, 故超疏水迁移特性能够增加闪络强度。超疏水绝缘子在迁移 120 h 后污闪电压为 75.15 kV, 比未超疏水迁移的试样提高了 11.58%, 这源于污秽层超疏水表面提供的出色自清洁性。相比于涂覆 RTV 的绝缘子, 超疏水试样经过超疏水迁移后的闪络强度显著提高, 即增加了

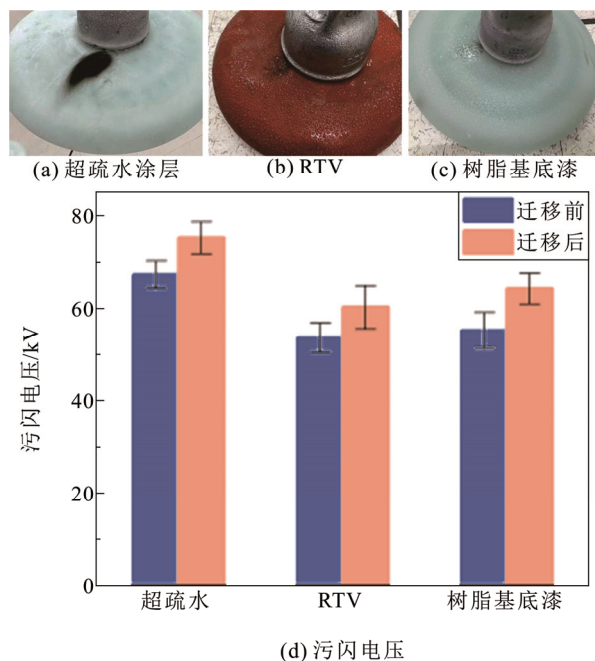


图 16 人工污闪试验结果

Fig.16 Results of artificial pollution flashover test

19.80 %。此外, 内嵌硅油的树脂基疏水绝缘子上的污秽层在足够迁移时间后获得超疏水性, 因而其污闪电压可达 64.31 kV, 高出对照试样 16.36 %。

而具备超疏水迁移特性的超疏水涂层的介电强度为 19.2 kV/mm, 大于 18.0 kV/mm, 体积电阻率为 $4.25 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$, 大于 $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$, 均满足实际应用的要求。

4 结论

1) 内嵌硅油的超疏水涂层同样拥有良好的耐久性, 即使在 100 g 荷载作用下磨损循环 700 次、紫外线辐照 336 h、在不同 PH 值的腐蚀溶液中浸泡 7 d, 亦或是在 -20°C 至 350°C 的极端温度下分别处理 2 h, 其始终保持超强的拒水拒油性。

2) 超疏水涂层的超疏水迁移性能受迁移剂及其含量、迁移时间、污秽等级、环境温度以及底漆的组分与结构等因素的影响, 其中较高的迁移剂含量, 较低的污秽等级, 更高的温度和疏松多孔的结构均可加快迁移速率。

3) 若超疏水涂层表面被硅藻土和 NaCl 混合物等染污时, 低表面能分子如硅油即可从涂层迁移至污秽层, 随之进行表面改性。则污秽层的表面浸润性从超亲水性逐渐转变为超疏水性。

4) 超疏水迁移特性赋予涂覆超疏水涂层绝缘子更为出色的防污闪性能。经过超疏水迁移的超疏

水绝缘子的污闪电压相较于无超疏水迁移特性的试样提高了 11.58%, 并且比相应的 RTV 绝缘子高出 19.80%。而内嵌硅油的树脂基疏水绝缘子在足够的迁移时间后其污闪电压比未添加迁移剂的试样增加了 16.36%。同时, 该涂层的介电强度与体积电阻率均符合行业标准, 为其进一步的推广应用奠定了坚实的基础。

参考文献 References

- [1] LI W, ZHAN Y L, YU S R. Applications of superhydrophobic coatings in anti-icing: theory, mechanisms, impact factors, challenges and perspectives[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 152: 106117.
- [2] 王晟伍, 李 黎, 陈劲宇, 等. 超疏水和超双疏涂层表面覆冰剪切强度及剥离强度对比[J]. *高电压技术*, 2022, 48(12): 4809-4816. WANG Shengwu, LI Li, CHEN Jinyu, et al. Comparison of icing shear strength and peel strength between superhydrophobic and superamphiphobic coatings[J]. *High Voltage Engineering*, 2022, 48(12): 4809-4816.
- [3] 尤 航, 彭 毅, 杨 冲, 等. 金属超疏水涂层制备及其耐腐蚀性能研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34(3): 703-724. YOU Hang, PENG Yi, YANG Chong, et al. Research progress on preparation of metal superhydrophobic surface coatings and their corrosion resistance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2024, 34(3): 703-724.
- [4] 杨福生, 张振宇, 李云清, 等. 层层自组装法制备超疏水/超亲油棉织物及其油水分离性能[J]. *材料导报*, 2021, 35(12): 12190-12195. YANG Fusheng, ZHANG Zhenyu, LI Yunqing, et al. Fabrication of superhydrophobic-superlipophilic cotton fabric by layer self-assembly method and its oil-water separation performance[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(12): 12190-12195.
- [5] RASOULI S, REZAEI N, HAMED H, et al. Superhydrophobic and superoleophilic membranes for oil-water separation application: a comprehensive review[J]. *Materials & Design*, 2021, 204: 109599.
- [6] MEHMOOD U, AL-SULAIMAN F A, YILBAS B S, et al. Superhydrophobic surfaces with antireflection properties for solar applications: a critical review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157: 604-623.
- [7] LATTHE S S, SUTAR R S, KODAG V S, et al. Self-cleaning superhydrophobic coatings: potential industrial applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 128: 52-58.
- [8] PENG J Y, ZHAO X J, WANG W F, et al. Durable self-cleaning surfaces with superhydrophobic and highly oleophobic properties[J]. *Langmuir*, 2019, 35(25): 8404-8412.
- [9] GHUNEM R A, CHERNEY E A, FARZANEH M, et al. Development and application of superhydrophobic outdoor insulation: a review[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2022, 29(4): 1392-1399.
- [10] LI B, BAI J, HE J H, et al. A review on superhydrophobic surface with anti-icing properties in overhead transmission lines[J]. *Coatings*, 2023, 13(2): 301.
- [11] 邹乔戈, 王晟伍, 陈劲宇, 等. 超疏水绝缘表面直流沿面污闪特性研究[J]. *绝缘材料*, 2023, 56(5): 40-48. ZOU Qiaoge, WANG Shengwu, CHEN Jinyu, et al. Study on DC surface pollution flashover characteristics of superhydrophobic insulation surfaces[J]. *Insulating Materials*, 2023, 56(5): 40-48.
- [12] 颜薪鹏, 李立涅, 李 剑, 等. 甲基树脂超疏水涂层的防污闪性能[J]. *高电压技术*, 2018, 44(9): 2835-2843. YAN Xinzhu, LI licheng, LI jian, et al. Anti-pollution flashover performance of methyl silicone resin superhydrophobic coating[J]. *High Voltage Engineering*, 2018, 44(9): 2835-2843.
- [13] WANG S W, ZOU Q G, ZHAO X G, et al. Predicting the DC pollution flashover voltage on the insulation surfaces with superhydrophobicity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 646: 128987.
- [14] WANG D H, SUN Q Q, HOKKANEN M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.
- [15] ZHANG W L, WANG D H, SUN Z N, et al. Robust superhydrophobicity: mechanisms and strategies[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(6): 4031-4061.
- [16] LI M T, CHEN T X, GUO X B, et al. High flashover strength and superhydrophobic coatings by constructing porous surface structure[J]. *High Voltage*, 2023, 8(4): 728-738.
- [17] CHEN J Y, CHEN J W, LI L, et al. Study on the self-cleaning phenomenon and anti-pollution flashover performance of micro-nano-structure superhydrophobic coating surface under a high humidity environment[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 630: 127552.
- [18] PARAND P, MOHAMMADI M, AKMAL A A S, et al. Sequential RTV/(TiO₂/SiO₂) nanocomposite deposition for suppressing the leakage current in silicone rubber insulators[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(5): 333.
- [19] LIU Y J, GUO Y J, WANG B, et al. Pollution morphology characteristics on a superhydrophobic surface and its pollution flashover voltage in DC electric field[J]. *High Voltage*, 2022, 7(3): 564-574.
- [20] 陈冠三, 陈俊武, 谢 毅, 等. 超疏水防污闪绝缘材料的疏水物质转移研究[J]. *绝缘材料*, 2020, 53(6): 25-29. CHEN Guansan, CHEN Junwu, XIE Yi, et al. Study on hydrophobic substances transfer in superhydrophobic anti-pollution flashover insulating material[J]. *Insulating Materials*, 2020, 53(6): 25-29.
- [21] JIA Z D, FANG S, GAO H F, et al. Development of RTV silicone coatings in China: overview and bibliography[Feature article][J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2008, 24(2): 28-41.
- [22] 徐志钮, 律方成, 李 嫒, 等. RTV 涂层染污后憎水性迁移影响因素的研究[J]. *高压电器*, 2011, 47(4): 7-12. XU Zhiniu, LÜ Fangcheng, LI Man, et al. Study of influencing factors on polluted RTV coatings hydrophobicity migration[J]. *High Voltage Apparatus*, 2011, 47(4): 7-12.
- [23] 陈 原, 薛文祥, 刘云鹏, 等. 伞套硅橡胶含量对复合绝缘子运行寿命的影响[J]. *高电压技术*, 2022, 48(2): 736-752. CHEN Yuan, XUE Wenxiang, LIU Yunpeng, et al. Influence of silicone rubber content of shed and sheath on composite insulator lifespan[J]. *High Voltage Engineering*, 2022, 48(2): 736-752.
- [24] 余嘉川, 徐岸非, 黄邦斗, 等. 脉冲滑动弧空气等离子体提升染污硅橡胶憎水性及闪络特性[J]. *高电压技术*, 2023, 49(8): 3324-3334. YU Jiachuan, XU Anfei, HUANG Bangdou, et al. Improvement of hydrophobic migration and flashover characteristics of contaminated silicone rubber by pulsed gliding arc plasma in ambient air[J]. *High Voltage Engineering*, 2023, 49(8): 3324-3334.
- [25] 中华人民共和国教育部. 扫描电子显微镜分析方法通则: JY/T 0584—2020[S]. 北京: 中华人民共和国教育部, 2020. Ministry of Education of the People's Republic of China. General rules of analytical methods for scanning electron microscope: JY/T 0584—2020[S]. Beijing, China: Ministry of Education of the People's Republic of China, 2020.
- [26] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 纺织品 表面抗润湿性能的检测和评价 接触角和滚动角法: GB/T 42694—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023. State Administration for Market Regulation, National Standardization

Administration. Textiles—testing and evaluation for surface wetting resistance—contact angle and rolling angle method: GB/T 42694—2023[S]. Beijing, China: Standards Press of China, 2023.

[27] 国家能源局. 绝缘子用常温固化硅橡胶防污闪涂料: DL/T 627—2018[S]. 北京: 中国电力出版社, 2018.

National Energy Administration. Room temperature vulcanized silicon rubber anti-pollution coating for insulators: DL/T 627—2018[S]. Beijing, China: China Electric Power Press, 2018.

[28] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 交流系统用高压绝缘子的人工污秽试验: GB/T 4585—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, National Standardization Administration. Artificial pollution tests on high-voltage insulators to be used on a. c. systems: GB/T 4585—2004[S]. Beijing, China: Standards Press of China, 2005.

[29] 国家能源局. 高压交流系统用复合绝缘子人工污秽试验: DL/T 859—2015[S]. 北京: 中国电力出版社, 2015.

National Energy Administration. Artificial pollution tests on composite insulators used on high-voltage AC systems: DL/T 859—2015[S]. Beijing, China: China Electric Power Press, 2015.

[30] 国家能源局. ± 500 kV 及以上电压等级直流棒形悬式复合绝缘子技术条件: DL/T 810—2012[S]. 北京: 中国电力出版社, 2012.

National Energy Administration. Technical specification for long rod composite insulators with a nominal voltage of ± 500 kV DC and

above: DL/T 810—2012[S]. Beijing, China: China Electric Power Press, 2012.



LUO Kang
Ph.D. candidate

罗 康
1995—, 男, 博士生
主要从事高电压与绝缘技术, 脉冲功率技术等方
面的研究工作



LI Li
Ph.D., Professor
Corresponding author

李 黎(通信作者)
1976—, 男, 博士, 研究员
主要从事高电压与绝缘技术, 电气工程等方面的
研究工作
E-mail: leeli@hust.edu.cn

收稿日期 2024-07-15 修回日期 2024-11-04 编辑 曹昭君