

一种无稀释剂宏观结构超疏水防冰复合涂层的制备与性能研究

孙建文¹, 聂永杰¹, 彭 晶¹, 马御棠¹, 王一帆¹, 曹占国¹, 王梓楠², 王 鹏²

(1. 云南电网有限责任公司电力科学研究院, 云南 昆明 650217;

2. 华北电力大学 电力机械装备健康维护与失效预防河北省重点实验室, 河北 保定 071066)

摘 要:针对传统超疏水防冰涂层中有机稀释剂易引发环境污染与安全隐患的问题,本文采用 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS-17)对微/纳二氧化硅(SiO_2)颗粒进行表面改性,以室温硫化硅橡胶(RTV)为基体制备一种无稀释剂宏观结构超疏水防冰复合涂层($\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$),通过滚花压印技术构建宏观-微纳多尺度粗糙结构,并对其润湿性、防冰性能及环境耐受性进行系统测试。结果表明:所制备涂层的水接触角达到 $(162.4\pm 1.8)^\circ$,滚动角仅为 $(2.1\pm 0.2)^\circ$,表现出优异的疏水性能;在动态与静态结冰测试中,涂层均表现出良好的防冰性能,其中静态结冰时间延长至 1 292 s,为裸铝基底的 14 倍,且覆冰粘附强度显著降低。经酸碱腐蚀、紫外老化、胶带剥离及砂纸磨损等耐受性测试后,涂层仍保持稳定的超疏水性能。该无稀释剂宏观结构超疏水防冰复合涂层兼具优异的防冰性能与环境稳定性,在电力输送系统绝缘设备防护领域具有潜在应用价值。

关键词:超疏水涂层;无稀释剂;防冰;宏观结构;硅橡胶

Preparation and performance of a diluent free superhydrophobic anti-icing composite coating with macroscopic structure

Sun Jianwen¹, Nie Yongjie¹, Peng Jing¹, Ma Yutang¹, Wang Yifan¹,

Cao Zhangguo¹, Wang Zinan², Wang Peng²

(1. Electric Power Research Institute of Yunnan Power Grid Co., Ltd., Kunming 650217, China;

2. Hebei Key Laboratory of Electric Machinery Health Maintenance & Failure Prevention,

North China Electric Power University, Baoding 071066, China)

Abstract: Aiming at the problem that organic diluents in conventional superhydrophobic coatings are prone to cause environmental pollution and safety hazards, 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltriethoxysilane (FAS-17) was used to modify the surface of micro/nano silica (SiO_2) particles in this paper. A diluent free superhydrophobic anti-icing composite coating ($\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$) with macroscopic structure was prepared using room temperature vulcanized silicone rubber (RTV) as the substrate, and a macro-micro-nano multi-scale rough structure was constructed by knurling embossing technology, and its wettability, anti-icing performance, and environmental tolerance were systematically tested. The results show that the water contact angle of the prepared coating reaches $(162.4\pm 1.8)^\circ$, and the sliding angle is only $(2.1\pm 0.2)^\circ$, showing excellent superhydrophobic performance. In both dynamic and static icing tests, the coating demonstrates excellent anti-icing performance. The static ice formation time is extended to 1 292 s, which is 14 times that of the bare aluminum substrate, and the icing adhesion strength reduces significantly. After acid and alkali corrosion, ultraviolet ageing, tape stripping, and sandpaper wear resistance tests, the coating still maintains stable superhydrophobic performance. The diluent free superhydrophobic anti-icing composite coating with macrostructure has excellent anti-icing performance and environmental stability, which has potential application value for the protection of insulating equipment in power transmission systems.

Key words: superhydrophobic coating; diluent free; anti-icing; macroscopic structure; silicone rubber

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51977079);云南电网公司电力科学研究院项目(YNKJXM20222382)。

0 引言

近年来,极端气候频发导致的低温覆冰现象对

电力系统的安全运行构成严峻挑战。电力设备表面的覆冰会引发导电路径缩短、结构荷载增大、绝缘性能下降等问题,极端情况下甚至可能造成大范围的电网瘫痪^[1-6]。因此,开发具有高效防冰性能与环境适应性的功能性表面材料,已成为电力工程与材料科学领域的研究热点。

仿生超疏水表面因其对水滴具有极强的排斥作用,在防冰除冰领域展现出广阔的应用前景。根据 Cassie-Baxter 模型,通过构建微纳复合粗糙结构并引入低表面能组分,可显著减小固-液接触面积,从而实现水滴的快速滚落与冻结延迟^[7-8]。然而,当前多数超疏水涂层的制备仍依赖于有机溶剂(如无水乙醇、正己烷、乙酸丁酯等)作为稀释剂,以调控氟化功能组分的分散性以及高分子连续相的成膜性,尤其是在喷涂、滴涂等工艺中更为常见^[9-12]。这些有机溶剂在使用和固化过程中会大量挥发,高挥发性有机溶剂不仅会造成经济浪费与环境污染,还可能在涂层施工及固化过程中引发火灾、爆炸等安全事故。

相比之下,无稀释剂型超疏水涂层在成型过程中可以完全免除有机溶剂的参与,不仅能够显著降低挥发性有机化合物的排放,减少施工过程中对操作者的职业健康风险,还具备绿色环保与低碳等优势^[13-14]。近年来,研究者通过构建硅烷反应体系、溶胶-凝胶复合成膜、水性氟碳乳液涂覆成膜、超疏水颗粒表面嵌入、粉末摩擦改性等多种策略成功实现了无有机挥发稀释剂参与的超疏水涂层制备^[15-18]。

尽管无稀释剂型超疏水涂层的研究已取得一定的成果,但目前大多数研究仍主要聚焦于纳米尺度结构的构建,尚缺乏对宏观结构与微纳复合结构协同调控防冰性能的深入探讨。

基于上述背景,本文以 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS-17)改性的微米二氧化硅颗粒(Fm-SiO₂)和纳米二氧化硅颗粒(Fn-SiO₂)为功能填料,室温硫化硅橡胶(RTV)为高分子基体,通过一步刮涂法制备纳米复合型涂层(RTV@Fn-SiO₂(11)),并进一步采用斜纹滚花轮压印构建周期性交错的“压辙-菱形”宏观结构,同时将 Fm-SiO₂颗粒嵌埋于表面,获得宏观结构复合型涂层(RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂)。系统研究不同粒径二氧化硅颗粒配比、基体类型及宏观结构对涂层润湿性、力学附着性、防冰能力与环境耐受性的影响,旨在探索一种

绿色、高性能、可规模化推广的超疏水防冰材料解决方案。

1 实验

1.1 主要原材料

亲水纳米二氧化硅(SiO₂,粒径为 15 nm),购自德国杜瓦化工有限公司;无水乙醇,购自广州化学试剂厂;1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS-17)、正己烷,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;正硅酸乙酯,购自天津市吉昌瑞升化工有限公司;NaOH 水溶液(浓度为 1.8 mol/L)、H₂SO₄ 水溶液(浓度为 3 mol/L),购自天津市科密欧化学试剂有限公司,以上试剂均为分析纯;室温硫化硅橡胶(RTV,型号为 SD-9150),购自深圳市顺鼎科技有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 纳米超疏水颗粒(Fn-SiO₂)的制备

室温下将 5.2 g 的亲水纳米 SiO₂加入到装有 300 mL 乙醇的反应容器中,随后超声振荡 30 min 使纳米 SiO₂在乙醇中充分分散。与此同时,将 18 mL 的 FAS-17 加入到 300 mL 乙醇中,获得体积分数为 5.6% 的 FAS-17 氟碳化合物改性液。随后将 5 mL FAS-17 氟碳化合物改性液加入上述纳米 SiO₂分散液中,并将反应容器置于 60℃ 恒温加热搅拌台上连续搅拌 20 h,实现 FAS-17 长链氟碳分子对纳米 SiO₂颗粒的表面化学修饰,获得 Fn-SiO₂的乙醇分散液。对乙醇分散液进行抽滤并用乙醇进行反复清洗,重复 5 次,避免有机物杂质的残留。将抽滤后的试样置于冷冻干燥机中,在 -40℃、100 Pa 条件下干燥 12 h,最终获得 Fn-SiO₂纳米颗粒。

1.2.2 微米超疏水颗粒(Fm-SiO₂)的制备

在室温下,将 100 mL 无水乙醇、4 mL NaOH 溶液、20 mL 正硅酸乙酯进行混合反应,反应 12 h 后静置老化 120 h,以使水解缩聚反应更加充分,获得结构更为稳定的 SiO₂三维网络骨架,获得 SiO₂分散液。加入 1.5 mL H₂SO₄将 SiO₂分散液调至弱酸性,加入 7.5 mL FAS-17 氟碳化合物改性液,搅拌 30 min,实现 FAS-17 长链氟碳分子对纳米 SiO₂颗粒的表面化学修饰。在 60℃ 下蒸发溶剂至完全干燥,得到块状固体产物,将其破碎研磨后进行 800 目筛分,最终得到粒径 <15 μm 的 Fm-SiO₂颗粒。

1.2.3 无稀释剂宏观结构超疏水防冰涂层的制备

将质量分数为 11% 的 Fn-SiO₂加入到 RTV 中,

在转速为 500 r/min 条件下搅拌 4 min, 制得 RTV@Fn-SiO₂(11) 涂料, 将其滚涂于铝合金基底上, 形成厚度约为 3 mm 的复合底层涂层。待底层涂层表干后, 在其表面均匀铺覆单位面积质量为 0.2 g/cm² 的 Fm-SiO₂ 颗粒, 静置 1~3 min。用斜纹滚花钢轮 (外径为 30 mm、斜纹高为 0.23 mm、间距为 1 mm) 辊压深度为 0.23 mm 的表面压痕结构, 吹扫冗余颗粒, 之后在 40~50℃ 条件下进行热固化, 最终制得 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层。

1.3 测试与表征

1.3.1 表面形貌与化学结构表征

使用扫描电子显微镜 (SEM) 拍摄样品的表面形貌。使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对涂层样品进行化学结构分析, 扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹, 以验证氟硅烷改性组分在涂层中的有效引入。

1.3.2 力学性能测试

将 Fn-SiO₂ 或 Fm-SiO₂ 颗粒按一定比例均匀分散到 RTV 中制备粘接剂, 用粘接剂将两个铝合金薄片的一端进行交叠粘合。待粘接剂完全固化后, 从薄片的另一端施加拉伸载荷, 记录粘合处承受剪切应力直至试样完全被拉开时的最大力值, 计算得到涂层与铝合金基底之间的剪切强度。每组配比测试 5 个平行试样, 取平均值作为最终结果。

1.3.3 水滴冲击测试

为研究 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层对动态水滴的响应行为, 对其开展水滴冲击测试。采用微量注射器在不同高度 (5、10、15、20 cm) 释放水滴, 使其自由下落并冲击涂层表面。利用高速摄像设备记录水滴冲击、铺展、回缩、弹跳及破碎过程, 并分析冲击高度变化对水滴动态行为的影响。实验过程中环境温度保持为室温, 每组实验重复 3 次, 以保证测试结果的重复性与可靠性。

1.3.4 耐受性测试

为了评价所制备涂层的环境耐受性, 对涂层进行了一系列试验, 包括酸碱耐腐蚀测试、紫外老化测试、胶带剥离测试、砂纸磨损测试。

酸碱耐腐蚀测试^[9]: 设置不同 pH 值的腐蚀液并将 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层试样浸没其中, 浸渍 24 h 后分别用去离子水和无水乙醇充分清洗表面并晾干, 测量表面润湿性。

紫外老化测试: 将 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层置于紫外老化试验箱中进行不同时间的紫外

辐照处理, 并在各老化阶段结束后测试涂层表面的润湿性能变化, 以评价其抗紫外老化性能。

胶带剥离测试: 将 3M 胶带贴附于涂层表面, 并采用 200 g 砝码往复滚压 3 次, 使胶带与涂层充分贴合, 随后快速剥离胶带。上述过程定义为 1 次胶带剥离循环。累计进行 250 次剥离循环, 并定期测量和记录涂层表面的接触角与滚动角变化, 以评估其表面结构粘附稳定性。

在砂纸磨损测试中: 将制备好的 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层试样固定于 200 g 砝码底部, 推动砝码在 400 目的砂纸表面移动进行磨损循环测试, 1 次磨损循环线程为 20 cm, 共进行 100 次砂纸磨损循环测试, 测量并记录砂纸磨损循环过程中涂层表面润湿性的变化。

1.3.5 防冰性能测试

为了评价 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层的防/除冰性能, 对其开展了水滴动态结冰测试、水滴静态结冰测试及覆冰粘附强度测试。

水滴动态结冰测试在温度为 -5℃、空气湿度为 80% 的低温箱内进行, 将 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂覆铝合金基底和未经处理的铝合金基底分别作为实验组与对照组并排放置在与水平面呈 2° 倾角的实验台上。间隔 5 min 向两组表面持续滴加一个约为 10 μL 的水滴, 然后观察基底表面结冰现象。

在水滴静态结冰测试中, 实验组采用 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层; 对照组 1 采用仅含 Fn-SiO₂ 纳米颗粒的 RTV@Fn-SiO₂(11) 涂层; 对照组 2 为未经处理的裸铝合金基底。测试时, 将 3 组试样水平放置于低温箱内, 并分别滴加一个体积约为 10 μL 的水滴, 记录水滴从滴落至完全冻结所需的时间, 以评价不同表面的延迟结冰性能。在完成静态结冰测试后, 对 3 组试样进行覆冰粘附强度测试。通过推力测试仪将冰柱推离表面, 记录最大推力值 F 。根据公式 $\tau = F/S$ 计算覆冰粘附强度, 其中 S 为冰柱与涂层表面的接触横截面积。

2 结果与讨论

2.1 纳/微超疏水颗粒的表征测试及润湿性

制备的纳米超疏水 Fn-SiO₂ 颗粒 SEM 图如图 1 所示。从图 1 可以看出, 经冷冻干燥处理后, 纳米 Fn-SiO₂ 颗粒整体分散较为均匀, 颗粒间未出现明显的大尺度团聚现象, 且能够较好地保留其微纳粗糙结构特征。表明冷冻干燥能够有效减少干燥过程

中纳米颗粒的板结和微米级团聚,有利于保持颗粒的分散性及微纳结构特征。

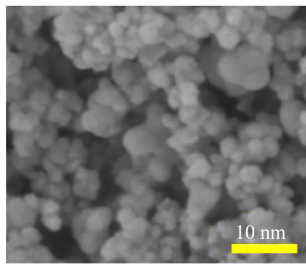


图1 纳米超疏水Fn-SiO₂颗粒SEM图
Fig.1 SEM image of nano superhydrophobic Fn-SiO₂ particles

为验证FAS-17中的甲基与SiO₂表面羟基之间的脱醇反应机制,对反应前后的SiO₂试样进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析,结果如图2所示。从图2可以看出,反应后的纳米Fn-SiO₂颗粒在波数为1 350~1 100 cm⁻¹处出现了明显的C-F伸缩振动特征吸收峰,同时在波数为2 950 cm⁻¹和2 860 cm⁻¹处出现的-CH₂-不对称与对称伸缩振动峰进一步证实了有机链的成功引入。相比之下,原始SiO₂在这些区域均未见明显吸收峰。上述结果充分证明了FAS-17通过脱醇反应成功接枝于SiO₂表面,形成了纳米Fn-SiO₂颗粒。

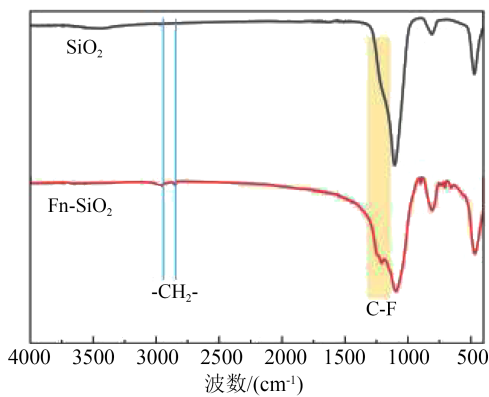


图2 FAS-17修饰前后SiO₂的FTIR谱图对比
Fig.2 Comparison of FTIR spectra of SiO₂ before and after modification with FAS-17

正硅酸乙酯(TEOS)在碱性环境中水解缩合制备微米级SiO₂的方法最初由W Stöber^[20]提出,因此又称为Stöber法。图3为Fm-SiO₂颗粒的SEM分布图。从图3可以清晰地看出,沿链状凝集生成的SiO₂表面含有丰富的微纳结构。

针对微/纳超疏水SiO₂颗粒,本文选用表面富含羟基的亲水玻璃片作为基底,制备仅含颗粒组分的

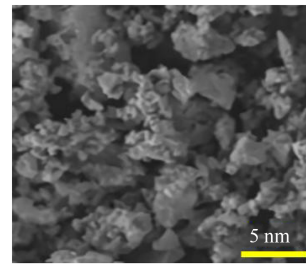


图3 微米超疏水Fm-SiO₂颗粒SEM分布图
Fig.3 SEM distribution image of micro superhydrophobic Fm-SiO₂ particles

超疏水表面测试试样,如图4所示。从图4可以看出,相较于未处理的玻璃片对照组,负载Fn-SiO₂颗粒后的测试试样透光性明显降低,而染色水滴在测试试样表面呈珠状、大接触角分布,该现象证明了经FAS-17修饰后的纳米SiO₂颗粒具备超疏水特性,进一步验证了纳米SiO₂颗粒与FAS-17的有效结合。

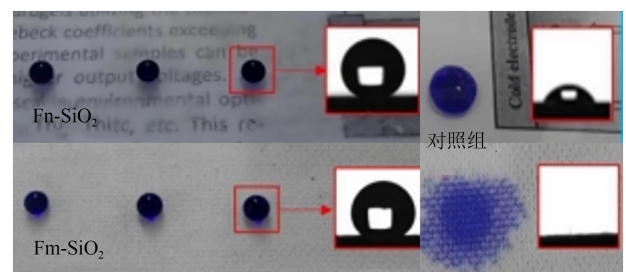


图4 微/纳超疏水SiO₂颗粒润湿性测试
Fig.4 Wettability testing of micro/nano superhydrophobic SiO₂ particles

与纳米Fn-SiO₂颗粒不同,微米Fm-SiO₂颗粒由于粒径较大,其在光滑玻璃片表面的附着稳定性较差,难以直接形成稳定均匀的颗粒层。因此,本文采用无纺布作为辅助载体,将其贴附于玻璃片表面以构建具有纤维网络结构的粗糙基底,再将微米Fm-SiO₂颗粒均匀铺覆于无纺布表面,使微米Fm-SiO₂颗粒能够嵌入纤维间隙并形成相对稳定的粗糙结构层。

从图4可知,Fm-SiO₂嵌入无纺布织纹结构中形成超疏水表面,由此测得Fm-SiO₂接触角达到了(165.4±3.2)°,而不经处理的无纺布表面迅速被水浸润,接触角为0°。因此,通过溶液法改性和低温冷冻干燥技术以及TEOS水解缩合反应成功制备了纳米超疏水Fn-SiO₂颗粒和微米超疏水Fm-SiO₂颗粒。

2.2 无稀释剂涂层成型方案的实验分析

在超疏水功能表面设计中,通常将高分子聚合物作为连续相以实现结构化交联成型。选择和加

工工艺及成型要求最适配的高分子聚合物是制备超疏水复合材料的首要问题。本节采用对比实验方法,对4种不同高分子聚合物在无稀释剂成型条件下的适用性进行分析。

选择啞喱胶(JG)、氯丁橡胶(CR)、环氧树脂(EP)、室温硫化硅橡胶(RTV)为聚合物实验对象。向4种聚合物中添加不同含量的Fn-SiO₂组分,通过机械搅拌的方式将其均匀分散在聚合物中,得到4种不同的涂料,将涂料涂覆在铝合金基板上并固化,固化后测量涂层表面接触角。图5为纳米Fn-SiO₂颗粒的含量对涂层表面接触角的影响。从图5可以看出,当Fn-SiO₂质量分数分别为8%、13%、11%、9%时,JG、CR、EP和RTV基涂层的接触角均超过150°,达到超疏水状态。然而,JG基涂层固化后易脆断,CR基涂层固化速度较快且表面质量难以控制,EP基涂层硬度较高、柔韧性不足,不利于后续滚花压印成型。相比之下,RTV基涂层兼具较好的柔韧性、成型稳定性和加工适应性,更适合作为宏观结构超疏水复合涂层的连续相基体。

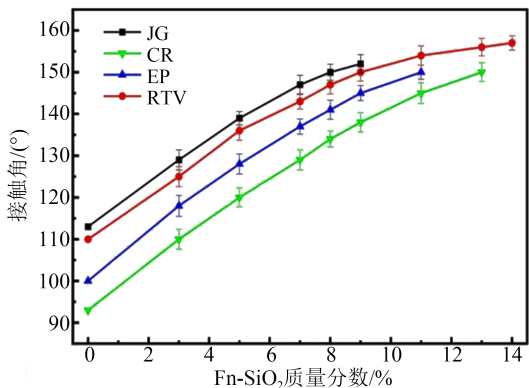


图5 纳米Fn-SiO₂颗粒的含量对接触角的影响

Fig.5 The effect of nano Fn-SiO₂ particle content on the contact angle

为了进一步探究超疏水微/纳 SiO₂颗粒对涂层力学性能的影响,分别以Fn-SiO₂和Fm-SiO₂作为填料测试不同配比的RTV高分子微/纳复合涂料对铝合金表面的剪切强度。

图6和图7分别为RTV@Fn-SiO₂和RTV@Fm-SiO₂复合涂料与铝合金基底之间的剪切强度测试结果。从图6和图7可以看出,当Fn-SiO₂质量分数低于9.5%、Fm-SiO₂质量分数低于20%时,微/纳颗粒与RTV聚合物分子链发生物理吸附及化学键合,复合涂料的内聚性能得到改善,剪切强度随颗粒含量增加而逐渐升高。其中,当Fn-SiO₂质量分数为

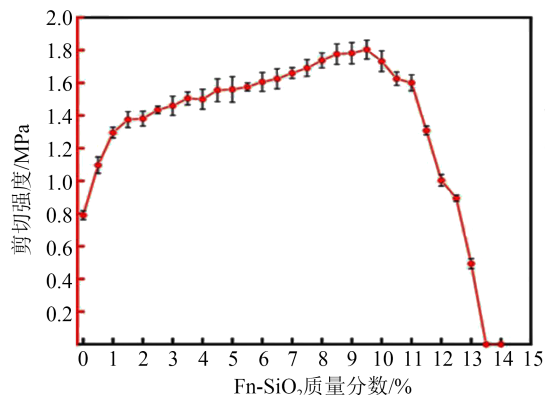


图6 RTV@Fn-SiO₂复合涂料对铝合金基底的剪切强度

Fig.6 Shear strength of RTV@Fn-SiO₂ composite coating on aluminum alloy substrate

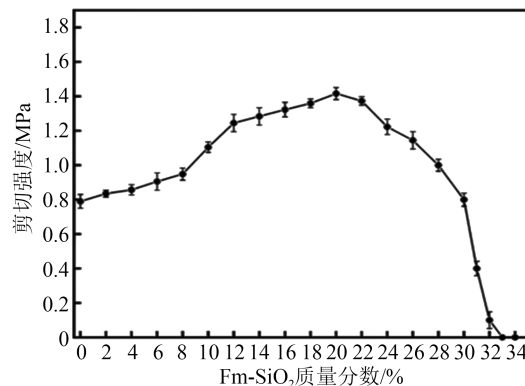


图7 RTV@Fm-SiO₂复合涂料对铝合金基底的剪切强度

Fig.7 Shear strength of RTV@Fm-SiO₂ composite coating on aluminum alloy substrate

9.5%时,RTV@Fn-SiO₂复合涂料与铝合金基底之间的剪切强度达到最大值,较纯RTV提升了125%;当Fm-SiO₂质量分数为20%时,RTV@Fm-SiO₂复合涂料与铝合金基底之间的剪切强度达到最大值,较纯RTV提升了77%。但过多的微/纳颗粒会占据大量空间使复合涂料的流动性变差,并且削弱涂层的柔韧性,导致涂层通过自身变形适应外力的能力减弱,因此铝合金基底的剪切强度逐渐降低。当Fn-SiO₂和Fm-SiO₂质量分数分别高于13%、33%时,复合涂料无法将铝合金基板有效粘合,形成无粘附的高分子聚合物微/纳组分二元结构混合物,基底的剪切强度为0 MPa。在无稀释剂宏观结构超疏水防冰涂层的制备中,选择Fn-SiO₂作为RTV聚合物的分散相制备基层,以增强涂层和被防护铝合金表面之间的覆冰粘附强度。同时,选择Fm-SiO₂用来增强涂层表面的宏观结构。RTV@Fn-SiO₂复合体系对铝合金基底的剪切强度在Fn-SiO₂质量分数为9.5%时达到峰值,质量分数超过13%后剪切强度急剧下

降。RTV 基涂层达到超疏水状态所需的最低 Fn-SiO_2 质量分数为 9%(即超疏水临界值)。为兼顾超疏水性能与覆冰粘附强度,本文选择 Fn-SiO_2 质量分数为 11% 进行后续实验。该含量略高于超疏水临界值,且处于剪切强度下降前的可接受区间内,有利于后续宏观结构的稳定成型。将 Fn-SiO_2 与 RTV 按质量比为 11:89 均匀分散,制备成基层涂料 ($\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)$),通过刮涂法涂覆于铝合金基底,形成厚度约为 3 mm 的基层。待基层表干后,将 Fm-SiO_2 颗粒按 0.2 g/cm^2 的单位面积质量均匀铺覆于表面(以 3 mm 厚基层计, Fm-SiO_2 用量约为 RTV 基体质量的 83%),并采用斜纹滚花轮压印,构建宏观交错的“压痕-菱形”结构,从而实现微/纳颗粒与宏观结构的多尺度复合。

2.3 无稀释剂宏观结构超疏水防冰涂层的表面形貌及润湿性

图 8 为 $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$ 的宏观结构图。从图 8 可以看出,斜纹交错滚花轮按既定深度在 $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)$ 超疏水涂层表面辊压的过程中,微米超疏水 Fm-SiO_2 颗粒一部分被滚花轮表面斜纹压入涂层形成有效 embed 的宏观连续压辙结构,另一部分 embed 或固粘在宏观菱形区域的表面。宏观结构及微米超疏水 Fm-SiO_2 颗粒增强了基层表面粗糙度及超疏水性。该结构为后续构筑多级粗糙表面提供了形貌基础,其对表面润湿性能的影响将在后续超疏水测试中进一步验证。

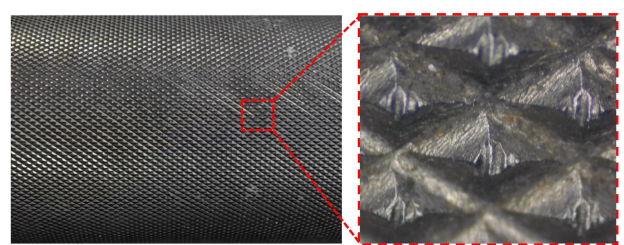


图 8 $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$ 的宏观结构图

Fig.8 Macroscopic structure diagram of $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$

通过免稀释剂参与的实验方案,成功制备了具有宏观结构的超疏水复合涂层。静态水滴在 $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$ 涂层表面近似呈球状形态(如图 9 所示),表观接触角高达 162.4° ,表明该涂层具备极为优异的超疏水特性。这一优异性能主要归因于涂层的多级粗糙结构设计:一方面,滚花压印形成的连续压痕-菱形宏观结构提供了额外的

物理粗糙度,显著降低了水滴与涂层表面的实际接触面积;另一方面, embed 于宏观结构中的 Fm-SiO_2 微米超疏水颗粒进一步丰富了表面的微纳粗糙层次。两者协同作用下,涂层表面截留了大量空气层,使水滴处于稳定的 Cassie-Baxter 润湿状态,从而表现出优异的超疏水性能。



图 9 $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$ 涂层的疏水性测试结果

Fig.9 Hydrophobicity test result of $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$ coating

结合图 4 分析,与单纯 $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)$ 涂层相比,引入宏观结构及微米 Fm-SiO_2 颗粒后,复合层的表面疏水性能得到进一步改善,表明宏观结构设计对超疏水表面的构筑具有积极作用。

连续压痕-菱形宏观结构对表面水冲击有阻碍和切割作用。图 10 为 $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$ 涂层表面水滴冲击测试结果。

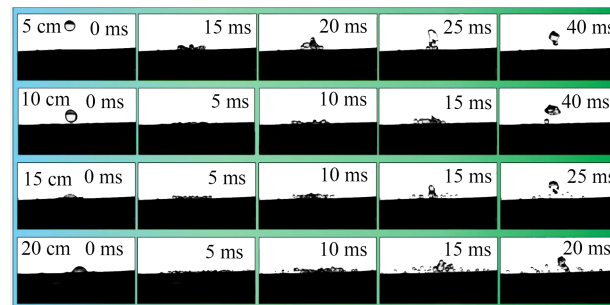


图 10 $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$ 涂层表面水滴冲击测试结果

Fig.10 Droplet impact test result of $\text{RTV@Fn-SiO}_2(11)\#\text{Fm-SiO}_2$ coating surfaces

从图 10 可以看出,水滴从 5 cm 冲击高度滴落时,接触涂层表面后迅速变形铺展,收缩后弹跳,并可完全脱离表面。当冲击高度升高至 10 cm 时,水滴铺展面积增大,收缩过程中部分液体脱离表面张力束缚,形成具有更大表观接触角的卫星液滴。该卫星液滴处于 Cassie 润湿状态^[7],即液滴下方截留大量空气气囊,固-液接触面积显著降低,使其更易

滚动或弹跳。当冲击高度升高到 15 cm 时,水滴在和表面接触的 10 ms 内碎裂成众多 Cassie 卫星液滴,并向四周扩散,同时大液滴在表面弹跳。当冲击高度升高到 20 cm 时,水滴在表面冲击接触的瞬间完全破碎形成小液滴,同时这些小液滴向四周散射,部分微小液滴在运动中相互融合形成较大液滴,反复弹跳直至动能耗尽或脱离表面,其余微小液滴则因动能不足而直接粘附或挥发消失。

2.4 无稀释剂宏观结构超疏水防冰涂层的环境耐受性

2.4.1 酸碱耐腐蚀测试

图 11 为涂层试样经 24 h 酸碱腐蚀后其表面接触角和滚动角测试结果。

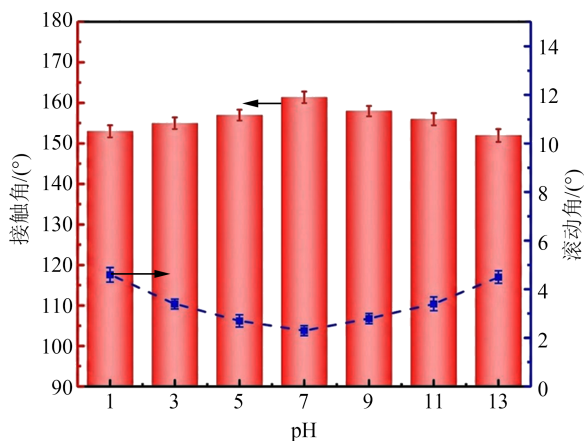


图 11 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂涂层的耐酸碱测试 results

Fig.11 The acid and alkali resistance test results of RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ coating

从图 11 可以看出,随着溶液的酸/碱性增强,涂层试样表面的接触角逐渐减小、滚动角逐渐增大,涂层试样的超疏水性整体呈降低趋势,然而即使经过 pH=1 和 pH=13 的强酸强碱溶液的浸泡处理后,涂层试样的接触角/滚动角分别为 $(153.2 \pm 1.5)^\circ / (4.6 \pm 0.3)^\circ$ 以及 $(152.1 \pm 1.6)^\circ / (4.8 \pm 0.2)^\circ$,表明 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 试样具有良好的耐酸性。分析认为,RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层耐酸碱腐蚀的原因有以下两个方面:一方面,表面的宏观-微纳复合结构能够在固-液界面间稳定截留空气层,从而在一定程度上降低腐蚀液与涂层表面的直接接触面积;另一方面,即使部分区域在液体压力作用下由 Cassie 润湿状态逐渐向 Wenzel 润湿状态转变,由于 RTV 基体及氟化 SiO₂ 颗粒本身具有

较好的化学稳定性,其表面微观结构与化学组成在酸碱环境中仍能够保持相对稳定,从而维持较好的超疏水性能。

2.4.2 紫外老化测试

采用配备 UV-340 荧光灯管(中心波长为 340 nm)的紫外老化试验箱,对 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层试样进行不同时间的紫外辐照处理,之后对涂层进行接触角和滚动角测试,结果如图 12 所示。

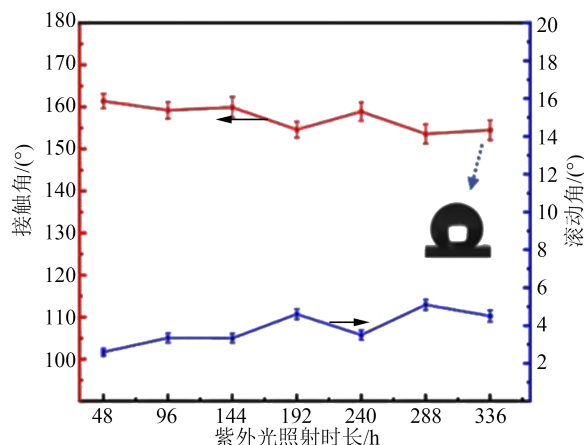


图 12 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂涂层的耐紫外老化测试结果

Fig.12 The UV ageing resistance test results of RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ coating

从图 12 可以看出,随着紫外辐照时间的延长,涂层接触角略有减小,滚动角略有增大,表明其超疏水性能出现一定程度衰减。当紫外灯管连续辐照 336 h 时,涂层表面接触角/滚动角为 $(156.5 \pm 2.4)^\circ / (4.1 \pm 0.2)^\circ$,表明涂层具有优异的抗紫外老化特性,使得 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层具有室外露天应用的潜能,这主要归因于 RTV 和氟化微纳颗粒具有优异的紫外线稳定性,使涂层在紫外线照射下不易降解。

2.4.3 胶带剥离测试

机械磨损是表面材料在安装、使用、维护等真实工况中不可避免的干扰因素,因此本文设置了胶带剥离测试和砂纸打磨测试进一步探究 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层超疏水表面的机械稳定性。

RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 经 250 次胶带剥离后,对其进行接触角和滚动角测试,结果如图 13 所示。

从图 13 可以看出,随着剥离次数增加,涂层的

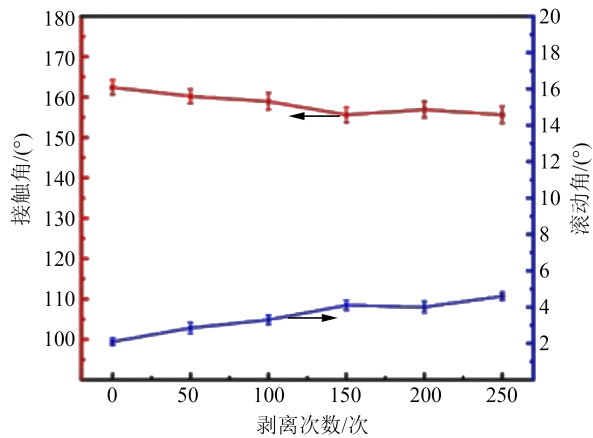


图 13 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂的耐胶带剥离测试结果
Fig.13 The tape peeling resistance test results of RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂

接触角整体呈减小趋势,滚动角整体呈增大趋势。前150次剥离过程中,接触角由初始的(162.4±1.8)°下降至(155.6±1.9)°,滚动角由(2.1±0.2)°增大至(4.2±0.4)°,表明胶带剥离对涂层表面超疏水结构产生了一定破坏。150次剥离后,接触角和滚动角变化幅度较小,在250次剥离后涂层仍保持较高接触角和较低滚动角,说明其仍具有较好的超疏水性能。

造成这一现象的原因在于经表面辊压引入的Fm-SiO₂微米超疏水颗粒结合强度较弱,在胶带剥离作用力的影响下逐渐耗散,涂层逐步向带宏观结构的RTV@Fn-SiO₂(11)超疏水涂层转变,疏水性能有所减弱,但直到250次胶带剥离时涂层仍保持较高的超疏水效果。

2.4.4 砂纸磨损测试

RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂涂层经砂纸磨损100次后,对其进行接触角和滚动角测试,结果如图14所示。从图14可以看出,在长达60次的砂纸磨损循环中,随着表面辊压宏观结构以及Fm-SiO₂微米超疏水颗粒的磨损消耗,涂层的接触角由初始的(162.4±1.8)°下降至(154.6±1.9)°,滚动角由(2.1±0.2)°增大至(4.4±0.3)°,并在随后连续的测试中稳定在这一水平。分析认为,砂纸磨损对涂层表面宏观结构及微米颗粒产生了一定破坏。RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂表面的连续压辙及菱形宏观结构抵抗了60次的砂纸磨损循环,累计线程达12 m,展现出极高的耐机械磨损能力。而基于RTV@Fn-SiO₂(11)基层材料的机械稳定性,即使涂层表面宏观结构被破坏失效后,仍保持一定程度的超疏

水性。

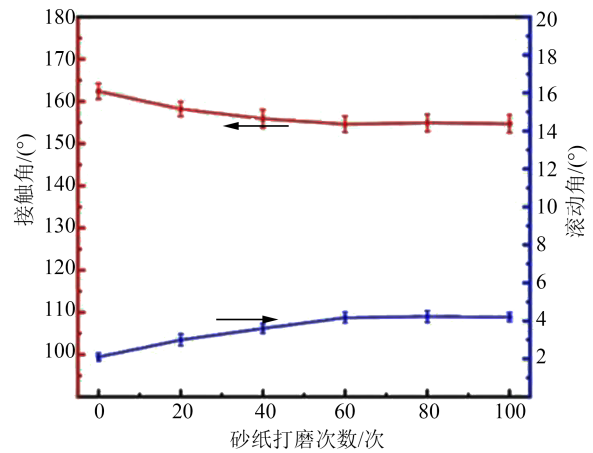


图 14 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂的耐砂纸磨损测试结果
Fig.14 The sandpaper abrasion resistance test results of RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂

2.5 无稀释剂宏观结构超疏水防冰涂层的防/除冰性能

2.5.1 水滴动态结冰测试对比分析

图15为水滴在不同表面上的动态结冰对比结果。

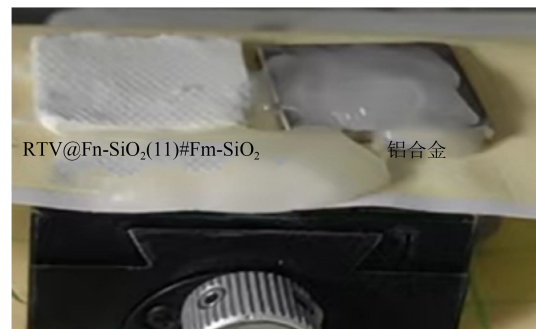


图 15 水滴在不同表面的动态结冰对比

Fig.15 The dynamic freezing comparison of water droplets on different surfaces

从图15可以看出,在倾角为2°的测试平台上,铝合金对照组表面的液态水滴迅速附着并冻结,形成致密的冰层;而在RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂表面,水滴由于其低滚动角特性迅速滚落,并在平台上而非涂层表面结冰,表明该涂层具有优异的超疏水防冰性能。在-5℃环境下,铝合金表面水滴迅速发生换热过冷并结冰,后续滴加的水滴不断粘附、积聚并冻结,使表面冰层快速增厚。相比之下,RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂涂层凭借其连续压痕及菱形宏观结构与低滚动角特性,使水滴迅速脱离表面,有效阻止了雨淞覆冰的持续形成。因此,该宏

观结构超疏水复合涂层在防覆冰方面表现出显著优势。

2.5.2 水滴静态结冰测试对比分析

为了进一步探究不同表面的水滴结冰过程,在水平测试平台上对实验组和对照组 1 及对照组 2 进行了水滴静态结冰测试,结果如图 16 所示。从图 16 可以看出,水滴在对照组 1 中 RTV@Fn-SiO₂(11) 表面结冰时间为 475 s,水滴在对照组 2 中铝合金表面的结冰时间为 92 s,水滴在实验组 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 表面结冰时间为 1 292 s,分别是水滴在对照组 1 和对照组 2 结冰时间的 2.72 倍和 14 倍。

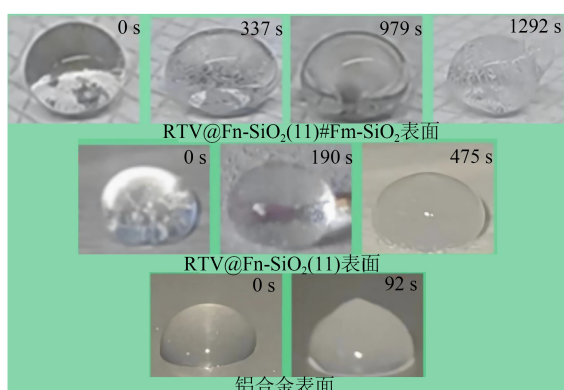


图 16 水滴静态结冰测试对比图

Fig.16 Comparative static icing tests of water droplets

水滴静态结冰测试表明,RTV@Fn-SiO₂(11)超疏水防护涂层可以有效推延表面结冰时间;经过表面斜纹交错滚花轮加装宏观结构和微米颗粒的 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层进一步增强了超疏水延迟结冰效果。这是由于构成的毫米级连续压痕-菱形宏观结构以及表面嵌入的 Fm-SiO₂ 微米颗粒,共同构筑了涂层的多级粗糙结构。该结构能够降低水滴与涂层之间的有效接触面积,从而减弱固-液界面的热交换,并在一定程度上抑制异质冰核的形成,从而有效延长水滴的结冰时间。此外,该宏观-微纳复合结构还有助于维持低温条件下涂层表面的超疏水稳定性。

2.5.3 覆冰粘附强度对比分析

图 17 为实验组和两个对照组的覆冰粘附强度对比图。从图 17 可以看出,纯铝表面覆冰粘附强度在 140 kPa 以上,而对照组 1 的 RTV@Fn-SiO₂(11) 涂层及实验组的 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层覆冰强度远低于这一水平。在连续 20 次的覆冰-除冰测试中,RTV@Fn-SiO₂(11) 涂层表面的覆冰粘附强度从 14 kPa 上升到 36 kPa,超疏水防冰性能逐渐丧失。

而实验组 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层表面的覆冰粘附强度从 9 kPa 上升到 25 kPa,且始终保持较低水平,说明引入连续压痕-菱形宏观结构及 Fm-SiO₂ 微米颗粒后,涂层在覆冰-除冰循环过程中具有更好的结构稳定性和抗覆冰损伤能力,从而能够维持较稳定的低覆冰粘附特性。

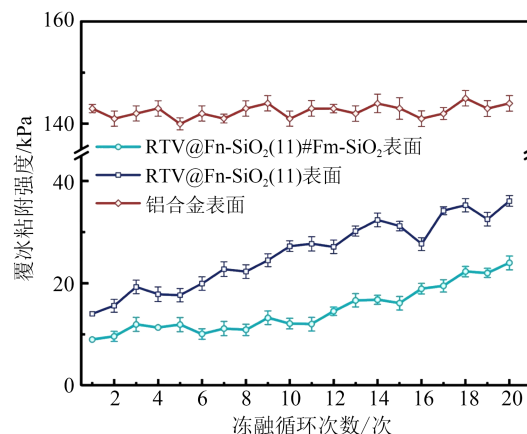


图 17 覆冰粘附强度测试

Fig.17 Ice adhesion strength test

3 结论

本文采用无稀释剂成型工艺,制备具有宏观-微纳复合结构的超疏水防冰涂层并对其性能进行分析得到主要结论如下:

(1) 本文采用无稀释剂成型工艺,以 RTV 为连续相基体,结合 FAS-17 改性的 Fn-SiO₂ 纳米颗粒与 Fm-SiO₂ 微米颗粒,成功制备了具有宏观-微纳复合结构的超疏水防冰涂层。

(2) 滚花压印形成的连续压痕-菱形宏观结构与表面嵌入的 Fm-SiO₂ 颗粒共同构筑了多级粗糙表面,使涂层表现出优异的超疏水性能。

(3) 所制备的 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层在酸碱腐蚀、紫外老化、胶带剥离及砂纸磨损等测试后,仍能保持较高接触角和较低滚动角,表明 RTV 基体与氟化 SiO₂ 颗粒构建的复合结构具有良好的化学稳定性、光稳定性及结构稳定性。

(4) 宏观-微纳复合结构可有效降低水滴与涂层之间的实际接触面积,减弱界面热交换,并在一定程度上抑制异质冰核形成,从而提升涂层的防冰性能。

(5) 所制备的 RTV@Fn-SiO₂(11)#Fm-SiO₂ 涂层能够有效抑制表面持续覆冰,延长水滴结冰时间。在覆冰-除冰循环过程中,涂层始终保持较低的覆

冰粘附强度,表现出良好的防冰稳定性。

参考文献 References

- [1] 陆佳政,蒋正龙,雷红才,等. 湖南电网2008年冰灾事故分析[J]. 电力系统自动化,2008,32(11):16-19.
Lu Jiazheng, Jiang Zhenglong, Lei Hongcai, et al. Analysis of Hunan power grid ice disaster accident in 2008[J]. Automation of Electric Power Systems,2008,32(11):16-19.
- [2] 王少华,李泽宇,张永,等. 输电线路复合绝缘子污秽发热影响因素分析[J]. 电瓷避雷器,2025(4):100-108,118.
Wang Shaohua, Li Zeyu, Zhang Yong, et al. Factors affecting heating caused by pollution on composite insulators in transmission lines[J]. Insulators and Surge Arresters,2025(4):100-108,118.
- [3] 黄斌,徐姗姗,苏文宇. 输电线路覆冰研究综述[J]. 电瓷避雷器,2012(1):27-32.
Huang Bin, Xu Shanshan, Su Wenyu. Summary of research on icing of transmission lines[J]. Insulators and surge arresters,2012(1):27-32.
- [4] Zhao S J, Zhao J, Wen M, et al. Sequentially reinforced additive coating for transparent and durable superhydrophobic glass[J]. Langmuir,2018,34(38):11316-11324.
- [5] 苏凡云,黄正勇,张樱凡等. 树脂超疏水涂层的制备及湿闪特性研究[J]. 绝缘材料,2023,56(5):49-54.
Su Fanyun, Huang Zhengyong, Zhang Yingfan, et al. Preparation and wet flashover characteristics of silicone superhydrophobic coating[J]. Insulating Materials,2023,56(5):49-54.
- [6] 盛道伟. 覆冰绝缘子闪络机理的研究与发展[J]. 电瓷避雷器,2014(6):50-54.
Sheng Daowei. Present study and progress on flashover mechanism of iced insulators[J]. Insulators and surge arresters,2014(6):50-54.
- [7] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society,1944,40:546-551.
- [8] Chandra S, Avedisian C T. On the collision of a droplet with a solid surface[J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences,1991,12:105-112.
- [9] 陈廷鑫,乔汪洋,吴媚,等. 兼具高直流沿面闪络电压与超疏水性能的SiO₂/MWCNT/PDMS复合绝缘涂层的制备与性能研究[J]. 绝缘材料,2024,57(12):51-57.
Chen Tingxin, Qiao Wangyang, Wu Mei, et al. Research on preparation and performance of SiO₂/MWCNT/PDMS composite insulation coating with high DC surface flashover voltage and superhydrophobic performance[J]. Insulating Materials, 2024, 57(12):51-57.
- [10] Qu M N, Ma X R, Hou L G, et al. Fabrication of durable superamphiphobic materials on various substrates with wear-resistance and self-cleaning performance from kaolin[J]. Applied Surface Science,2018,456:737-750.
- [11] 邓皓通. 超疏水相变储能及光热的防冰除冰材料的研制及性能测试[D]. 保定:华北电力大学,2024:17-35.
Deng Haotong. Development and performance test of anti-icing and de-icing materials for superhydrophobic phase change energy storage and photothermal[D]. North China Electric Power University, 2024:17-35.
- [12] Li Z B, Hui S M, Yang J, et al. A facile strategy for the fabrication of superamphiphobic MoS₂ film on steel substrates with excellent anti-corrosion property[J]. Materials Letters, 2018, 229:336-339.
- [13] Si W, Guo Z G. Enhancing the lifespan and durability of superamphiphobic surfaces for potential industrial applications: a review[J]. Advances in Colloid and Interface Science,2022,310:102797.
- [14] Shome A, Das A, Borbora A, et al. Role of chemistry in bio-inspired liquid wettability[J]. Chemical Society Reviews,2022,51:5452-5497.
- [15] Liu P, Liu S Q, Yu X Q, et al. Silane-triggered fabrication of stable waterborne superamphiphobic coatings[J]. Chemical Engineering Journal,2021,406:127153.
- [16] Hu Q, Yang H, Jiang X L, et al. Investigation on one-step preparation and anti-icing experiments of robust super-hydrophobic surface on wind turbine blades[J]. Cold Regions Science and Technology,2022,195:103484.
- [17] Chen W Y, Wang W, Luong D X, et al. Robust superhydrophobic surfaces via the sand-in method[J]. ACS Applied Materials Interfaces,2022,14(30):35053-35063.
- [18] Pathak P, Grewal H S. Solvent-free synthesis of self-regenerative superhydrophobic film from silicone waste with drag-reduction and selective oil absorption behaviour[J]. Chemical Engineering Journal,2024,487:150479.
- [19] 李侣,李宇捷,李黎,等. 碱性腐蚀对超疏水涂层绝缘强度的影响[J]. 绝缘材料,2023,56(9):83-88.
Li Lü, Li Yujie, Li Li, et al. Effect of alkaline corrosion on insulating strength of superhydrophobic coatings[J]. Insulating Materials,2023,56(9):83-88.
- [20] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. Journal of Colloid and Interface Science,1968,26(1):62-69.

收稿日期:2025-08-26;修回日期:2025-11-08。

作者简介:

孙建文(1998-),男(汉族),云南禄丰人,工程师,主要从事电力防灾减灾的研究工作;

王鹏(1986-),男(汉族),河北定州人,教授,博士生导师,主要从事电力防灾减灾的研究工作。