

表面润湿性调控的超疏水导电硅橡胶制备方法

叶小兵,熊昭翔,黄光,陆财平,陈春

(国网江西省电力有限公司鹰潭供电分公司,江西鹰潭 335001)

摘要:电力系统的稳定运行对各行各业以及社会的可持续发展,具有举足轻重的作用。接地系统作为变电站最基础的防雷设施,是保障人身与设备安全的重要装置,其腐蚀问题直接影响接地性能与系统安全。文中针对接地系统地上部分的三界面腐蚀问题,提出一种具备优良防腐性能的超疏水导电硅橡胶复合材料。通过在硅橡胶基体中填充碳纳米管,并采用筛网和喷涂技术,使得导电硅橡胶具有超疏水的功能,提高导电硅橡胶的液滴弹跳、防冰和自清洁能力。仿真结果表明,该材料在接地引下线连接处的氧还原电流与铁腐蚀电流密度极低,表现出良好的抗腐蚀性能。该研究为接地系统地上部分的防腐提供了一种新型功能材料解决方案。

关键词:导电硅橡胶;防腐;超疏水;自清洁

中图分类号:TM 24 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-348X(2026)01-0022-07

0 引言

随着科学技术的持续发展,超疏水材料作为一类极具潜力的新材料,受到了研究者的青睐。通常情况下,超疏水材料的静态接触角(static contact angle, SCA)大于 150° ,滚动角(rolling angle, RA)不超过 10° ^[1]。目前,制备超疏水材料的方法主要包括蚀刻法、溶胶-凝胶法、静电纺丝法、化学气相沉积法、物理沉积法、相分离法、电化学沉积法、自组装法、模板法、等离子体法等^[2-7]。超疏水材料主要应用于航空航天、军工、农业、无损检测、管道运输、建筑等领域^[8]。

文中首先介绍了表面润湿性的基本理论,基于此,制造超疏水导电硅橡胶材料需要低表面能。根据制造过程的特点和可行性,采用在硅橡胶基体中填充碳纳米管,并采用筛网模板复制法和喷涂技术,制造超疏水导电硅橡胶,使得导电硅橡胶的防腐效果得到提升。

1 表面湿润性理论

表面润湿性是描述液体在固体表面自发铺展或收缩趋势的物理现象,具体可从核心概念、关键理论模型及影响因素三方面简要梳理。表面润湿性的本

质是液体、固体及气体三相界面处分子间作用力的竞争结果——当液体分子与固体分子间的附着力大于液体分子间的内聚力时,液体易在固体表面铺展,表现为亲水性;反之,则液体收缩成液滴,表现为疏水性。通常用接触角量化润湿性: $\theta < 90^\circ$ 为亲水表面, $\theta > 90^\circ$ 为疏水表面, $\theta > 150^\circ$ 则为超疏水表面。

1.1 杨氏方程

基于热力学平衡原理,托马斯·杨阐明了气固界面、气液界面和固液界面各自的界面张力对接触角的影响^[9]。据此,他提出了光滑均质材料表面接触角的数值方程,即杨氏方程^[10]:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1)$$

式中: γ_{sg} 为固气界面张力; γ_{sl} 为固液界面张力; γ_{lg} 为液气界面张力; θ 为接触角。

为便于比较,在大多数情况下选择去离子水作为液滴的来源。根据式(1)计算出的SCA被称为固有SCA。材料的疏水性等级依此划分,如图1所示。

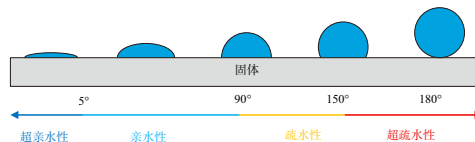


图1 根据SCA的润湿性类别

1.2 温泽尔粗糙表面模型

杨氏方程是一种基于绝对光滑、均匀、坚硬、不溶

收稿日期:2025-11-04

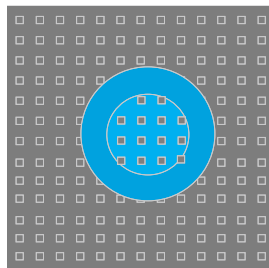
作者简介:叶小兵(1987),男,本科,高级工程师,从事电气工程及其自动化专业,设备运行维护。

且不会与液滴发生反应的固体表面的理想化理论。因此,实际测量到的接触角总是与根据杨氏方程计算出的固有接触角不同,这是由于固体表面不可避免的粗糙度改变了固体与液体之间的接触模式,从而影响了接触。因此,基于杨氏方程,提出了温泽尔方程:

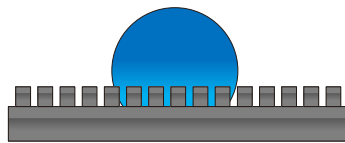
$$\cos \theta_v = r \cdot \cos \theta_y \quad (2)$$

式中: θ_v 为表观静态接触角; r 被称为表面粗糙度系数,表示实际接触面积与投影面积之比,如图2(a)和图2(b)所示。

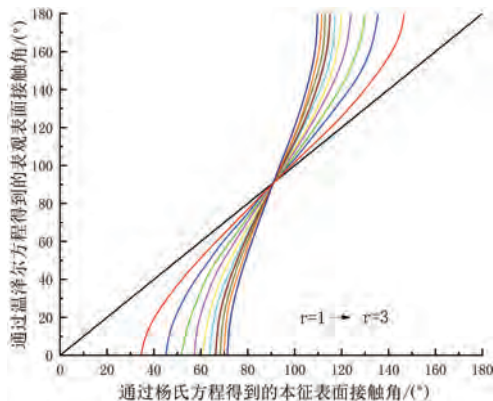
以上反映了表面粗糙度导致接触面积增加对表观接触角的影响。根据温泽尔方程,当 $\theta_y < 90^\circ$ 时, $\theta_v < \theta_y$;当 $\theta_y > 90^\circ$ 时, $\theta_v > \theta_y$,如图2(c)所示,这表明表面粗糙度会增强表面的疏水性和亲水性,液滴应会深深陷入粗糙表面的凹陷处,形成紧密接触,液体分子与固体之间的吸引力被放大,导致液滴与固体之间的附着力增强。因此,液滴与固体之间的滑动或滚动阻力大大增加,使得液滴在温泽尔状态下难以脱落。



(a) 投影面积定义示意图



(b) 表面粗糙度实际接触面积大于投影面积的示意图



(c) 不同粗糙度表面上由温泽尔方程计算出的表观接触角与由杨氏方程计算得出接触角

图2 粗糙表面实际接触面积与表观接触角的理论分析图

1.3 卡西-巴克斯特模型

卡西和巴克斯特发现,液滴与粗糙表面上固体的接触并非完全接触;相反,在凹陷处会有空气存在,如图3(a)所示。因此,实际的接触角不仅取决于表面能和粗糙度,还取决于液固界面处空气的比例。此外,卡西-巴克斯特模型还考虑了固体表面的化学不均匀性,该模型将固体表面视为由单一成分的多种材料构成的复合界面。具体而言,假设每个微观接触特性处于完全接触状态,由杨氏方程确定,据此推导出宏观的表观接触:

$$\cos \theta_v = f_1 \cdot \cos \theta_0 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (3)$$

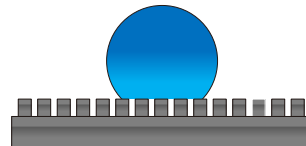
式中: f_1 和 f_2 分别表示液固接触面积比例和气液接触面积比例; θ_0 是由式(1)确定的固有SCA。

考虑到真空条件下液滴的接触角 $\theta_2 = 180^\circ$,则

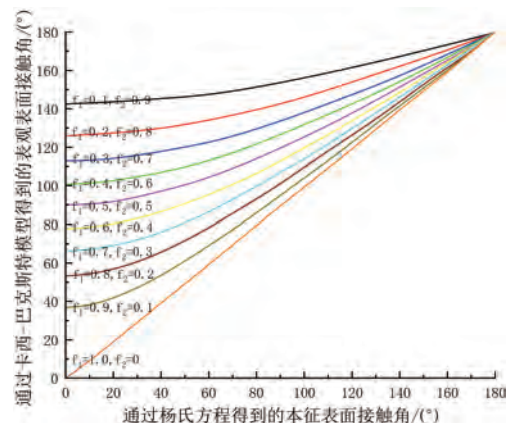
$$\cos \theta_v = f_1 \cdot \cos \theta_0 - f_2 \quad (4)$$

固有SCA与卡西-巴克斯特模型下的表观SCA之间的关系如图3(b)所示。

气体在润湿性中的作用在卡西-巴克斯特模型中得到了突出体现,相应地也说明了一些不同寻常的现象。例如,由于复合界面的影响,亲水性材料表面的接触角(其本质接触角小于 90°)实质上可能相当大。最典型的例子就是荷叶的超疏水性,这无法用温泽尔模型来解释。此外,鉴于液固界面存在大量气体,阻碍了液滴与表面的直接接触,因此附着力会降低。



(a) 卡西-巴克斯特模型的液固不完全接触示意图



(b) 不同接触状态下,卡西-巴克斯特模型计算的表观接触角与杨氏方程计算的本征表面接触角之间的关系

图3 基于卡西-巴克斯特模型的液固不完全接触行为及表观接触角分析

1.4 双尺度湿润模型

随着微观观测技术的发展,大多数天然的超疏水表面在多个尺度上都是粗糙的,而无论是温泽尔模型还是卡西-巴克斯特模型都只涉及一个尺度。随后,受荷叶结构的启发,帕坦卡提出了双尺度微柱状结构模型。温泽尔方程和卡西-巴克斯特方程的修正形式也随之提出:

$$\cos \theta_w = \left(1 + \frac{4Sh}{d}\right) \cos \theta_0 \quad (5)$$

$$\cos \theta_{CB} = \frac{d^2 \cos \theta_0 - 2da - a^2}{(d + a)^2} \quad (6)$$

式中: θ_w 为温泽尔状态下的表观接触角; S 为与表面微结构相关的面积参数; h 为微结构的高度; d 为微结构的特征直径; θ_{CB} 为卡西-巴克斯特状态下的表观接触角; a 为微结构之间的间距。

因此,温泽尔模型和卡西-巴克斯特模型适用于双尺度粗糙表面。

2 超疏水的制备方法

根据润湿性模型,超疏水性的关键在于低表面能,包括低表面张力以及微纳米尺度的粗糙结构。因此,制备超疏水表面有三种方法:1)在表面张力低的材料上构建粗糙结构;2)降低粗糙表面的张力;3)同时优化表面张力和粗糙结构。

针对超疏水性,技术人员相应地开发出了多种技术。对于导电硅橡胶而言,由于其表面张力低,第一种方法最为可取。具体而言,蚀刻、模塑和沉积或涂覆这三种构建粗糙结构的方法最为流行。

2.1 通过蚀刻制备超疏水导电硅橡胶

鉴于激光能量高,通过激光蚀刻,制备超疏水表面的工艺已应用于多种材料,且表面结构可以精确设计。激光蚀刻最初用于医学研究,目的是为了研究聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)在生物环境中的长期稳定性。通过该技术PDMS表面实现了高达 170° 的最大接触角,这能够有效减少血液中血小板在PDMS上的黏附。然而,对于导电硅橡胶而言,一些功能性填料是必不可少的,例如二氧化硅和氢氧化铝,前者用于增强复合材料的结构强度,后者用于防止电蚀和电痕。因此,用于户外电气绝缘的硅

橡胶实际上指的是硅橡胶复合材料。

激光蚀刻虽能精确设计微结构,但设备昂贵、加工面积受限,且高能束易使硅橡胶中的碳纳米管等导电填料过热氧化,导致表面导电性能下降。文中方案无需高能束,导电网络完整保留。

2.2 通过模具制造超疏水导电硅橡胶材料

采用化学腐蚀法制备的铝模具也已成功制造出超疏水导电硅橡胶。首先,将纯度为99.9%的原始铝模具浸入贝克溶液(由盐酸、氢氟酸和去离子水混合而成)中,溶液的腐蚀作用使模具表面被蚀刻,仅需约30 s即可实现超疏水性,如图4所示;然后,用去离子水彻底冲洗模具,并用氮气吹干;接下来,将PDMS和交联剂的混合物倒入模具中;在 80°C 固化4 h后,制备出具有超疏水表面的导电硅橡胶样品。

化学蚀刻模具虽可批量复制微结构,但模具成本高、脱模易损伤表面。文中方案喷涂法无需脱模,直接在成品表面构建微纳结构,不受尺寸与形状限制。

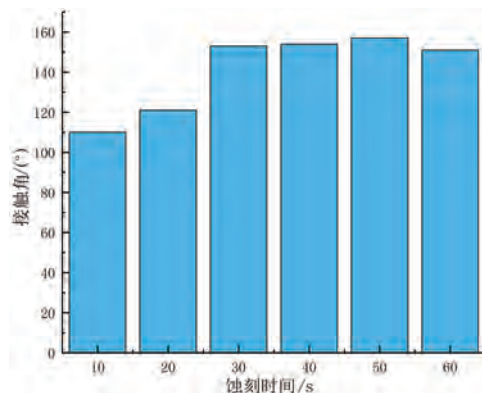


图4 化学蚀刻模具制造的超疏水SR样品的CA随蚀刻时间增加的变化情况

2.3 通过沉积或涂覆制备超疏水导电硅橡胶

尽管模具的应用显著提高了样品制作的效率,但在实际制造超疏水导电硅橡胶时,通过模具仍存在两个主要的局限性,即:考虑到导电硅橡胶的尺寸和形状,实际导电硅橡胶的模具会极其昂贵;此外,导电硅橡胶的形状相当不规则,增加了模具的制造难度,而且,模具表面的微观结构会使脱模过程更加困难,极有可能损坏导电硅橡胶的表面。由于表面微观结构的改变发生在硫化阶段,因此这种成型方法仅适用于新生产的导电硅橡胶。对于成品而言,其表面形态无法再通过模具进行修改,这意味着大量正在运行的导电硅橡胶无法得到增强;此外,考虑到导电硅橡胶在

运输和安装过程中,其表面经常受损,其超疏水性会大大降低。因此,通过沉积或涂层来制备实际的绝缘体的方法最有可能被采用,这类绝缘体通常可以通过简便的方法制备出来。此外,大多数涂层方法不会影响基体,即便涂层脱落,基体的表面性能也不会逊色于未涂覆状态,该特性被称为“失效安全”设计。

传统沉积或涂覆多为绝缘树脂,导电填料难以形成连续网络,导致表面电阻升高。文中方案以硅橡胶自身为基体,在碳纳米管原位构建导电网络,避免多层异质界面,使其长期户外耐久性显著提升。

基于上述分析,文中将以导电硅橡胶为基体,通过引入碳纳米管实现导电性能,并结合模板法与喷涂技术在材料表面构建微纳结构,从而赋予其超疏水性能。

3 超疏水导电硅橡胶制备过程

文中将模塑和涂敷技术结合,通过向硅橡胶基体中添加碳纳米管,并采用简单的模板法和喷涂技术,在硅橡胶表面构建了导电且超疏水的硅橡胶复合材料。通过接触角、滚动角、防冰测试、自清洁测试分析了表面结构对疏水性能的影响,为未来制备导电且超疏水的导电硅橡胶提供一定的理论依据。

3.1 样品制备

称取 100 g 混合的甲基乙烯基硅橡胶,在进行混合之后,依次加入 4 g 的碳纳米管和 1.6 g 的过氧化二苯甲酰硫化剂;在筛网进行超声处理之后,放入硫化机进行 175 °C 预热;把混炼好的硅橡胶放入模具中,将筛网喷上脱模剂并紧紧贴合甲基乙烯基硅橡胶的表面,再放入硫化机中进行硫化,便能得到导电且疏水的硅橡胶复合材料;最后,在硅橡胶表面再喷涂一层碳纳米管溶液,则制备出导电且超疏水的硅橡胶复合材料。

3.2 样品的疏水性能测试

3.2.1 接触角和滚动角测试

从图 5 可以看出,原始样品的 SCA 为 113.2°,填充 4 g 碳纳米管的硅橡胶表面的 SCA 为 153.9°,但 RA 大于 90°,表明其具有很强的液滴附着力;填充 4 g 碳纳米管的硅橡胶喷涂表面的 SCA 为 161.7°,RA 为 1°。所制备的硅橡胶复合材料表面具有良好的疏水性。

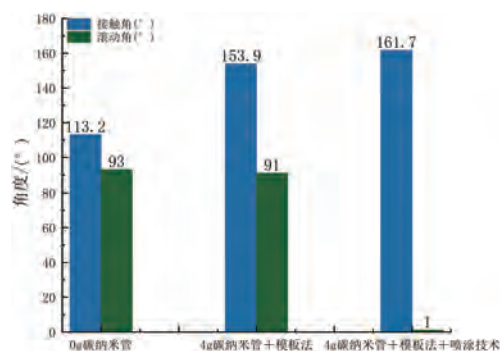
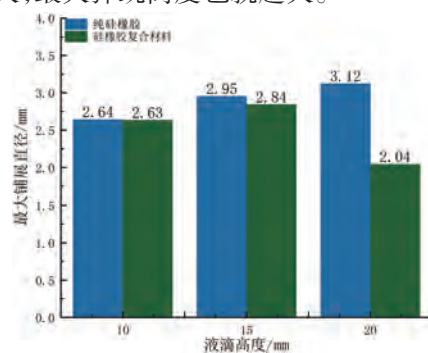


图 5 不同橡胶表面接触角与滚动角的对比

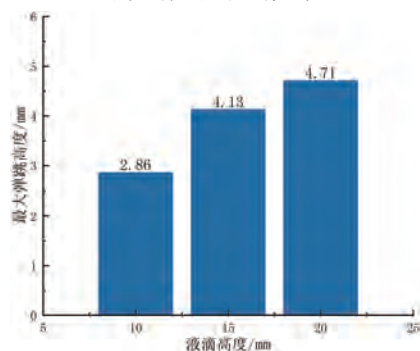
3.2.2 液滴弹跳性能测试

从图 6(a)可以看出,随着液滴高度的增加,液滴从接触面达到最大铺展直径的时间逐渐缩短,而最大铺展直径则逐渐增大,其原因在于液滴下落的高度越高,其具有的重力势能就越大。因此,在下落的同时,重力势能转化为动能的量越大,液滴最大铺展直径也不断增大。

从图 6(b)可以看出,随着液滴下落高度的增加,最大弹跳高度也逐渐增大。其原因在于液滴的高度越高,其具有的重力势能就越大,因此,下落时重力势能转化为动能的量就越大,动能转化为重力势能的量也就越大,最大弹跳高度也就越大。



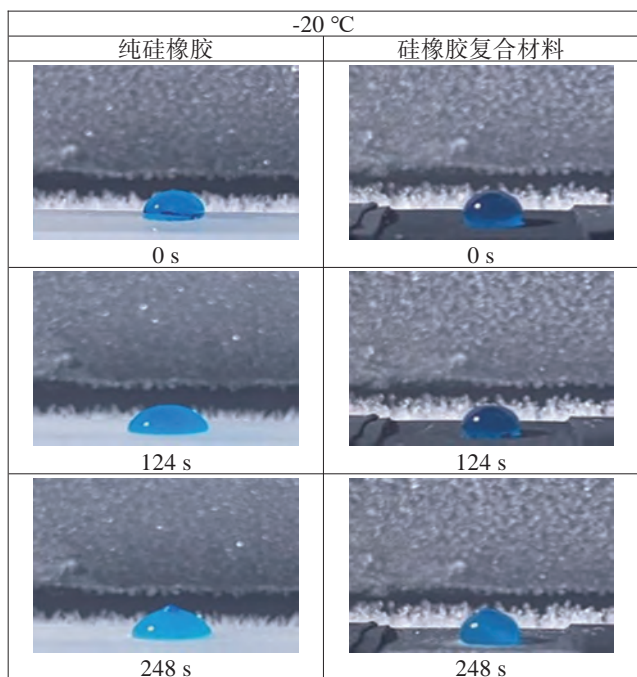
(a) 纯硅橡胶和硅橡胶复合材料表面液滴高度与最大铺展直径的关系



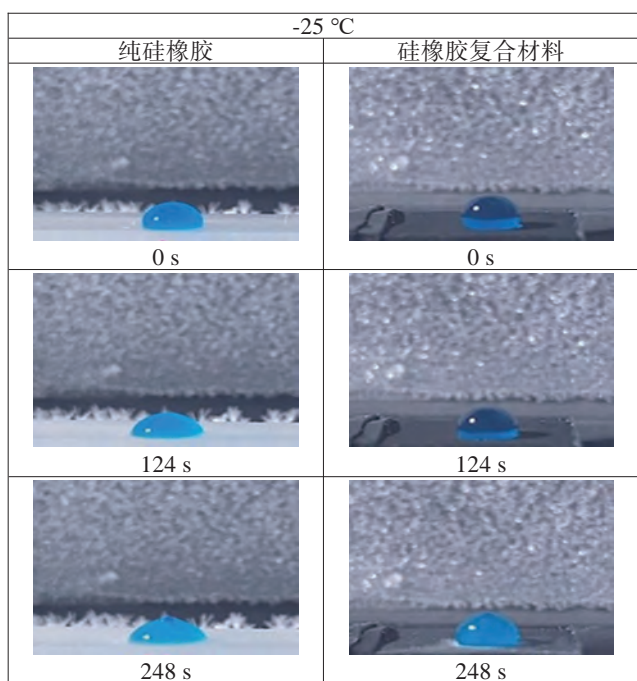
(b) 硅橡胶复合材料表面液滴高度与最大弹跳高度的关系
图 6 不同硅橡胶材料表面液滴铺展与弹跳特性实验研究

3.2.3 防冰测试

从图7(a)和图7(b)可知,硅橡胶复合材料具有良好的低温延迟结冰性能,其原因在于硅橡胶复合材料的表面具有一定的微观结构。当液滴与橡胶表面接触时,在接触部位的凹凸结构中存在一定的气穴来支撑液滴,从而减少了液滴与橡胶表面的接触面积,因此,温度传递缓慢,结冰时间延迟。



(a) 纯硅橡胶和硅橡胶复合材料在-20°C时防冰测试图



(b) 纯硅橡胶和硅橡胶复合材料在-25°C时防冰测试图

图7 纯硅橡胶和硅橡胶复合材料在不同温度下防冰测试图

3.2.4 自清洁性能测试

从图8(a)可以看出,当液滴滴落到超疏水硅橡胶复合材料的表面,液滴会吸附灰尘并沿斜坡滚落,沿斜面会有一个分力促进液滴沿斜面移动;从图8(b)可以看出,硅橡胶复合材料具有均匀的凹凸结构,这种结构增加了橡胶表面的粗糙度,使凸起部分更容易在间隙中形成气穴,气穴受到液相和固相的挤压,密度增大,空间内的极限力增加,从而更有效地支撑液滴。倾斜时,气穴提供的排斥力和液滴沿斜面的重力促使液滴形成滚动趋势;当周围环境保持不变时,接触位置会前移或后移,这促进了液滴后退角和前进角的形成;当达到极限状态即滚动角大于后退角时,就会发生滚动现象;同时,随着液滴数量的逐渐增加,在液滴经过的导电硅橡胶表面上被液滴带走的灰尘越来越多,形成了更干净的通道,表明超疏水导电硅橡胶表面具有良好的自清洁效果,使得导电硅橡胶的防腐效果大大提升。

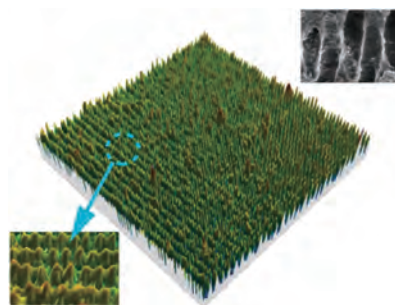
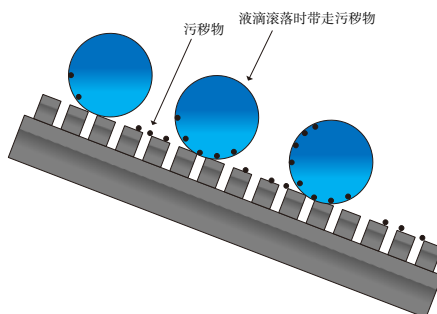


图8 硅橡胶复合材料自清洁原理图

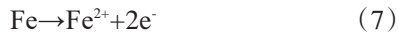
4 仿真验证

4.1 仿真实验

为定量评估超疏水导电硅橡胶涂层在接地引下线地上区段的防腐效果,文中在COMSOL软件中建立“空气-土壤-金属”三界界面电化学腐蚀有限元模型,

分别在地下高度0.01 m、0.1 m、0.2 m、0.3 m、0.4 m、0.5 m处截面对纯硅橡胶和硅橡胶复合材料进行稳态仿真实验,仿真计算中,土壤孔隙饱和度范围为0~1。

4.1.1 腐蚀化学反应



4.1.2 仿真模型

为精准模拟接地引下线地上区段的腐蚀行为,文中构建了一个轴对称圆柱计算域:整体直径20 mm、总高500 mm。芯材贯穿全域,地上0~500 mm范围分别采用纯硅橡胶和硅橡胶复合材料两种体系,如图9所示。

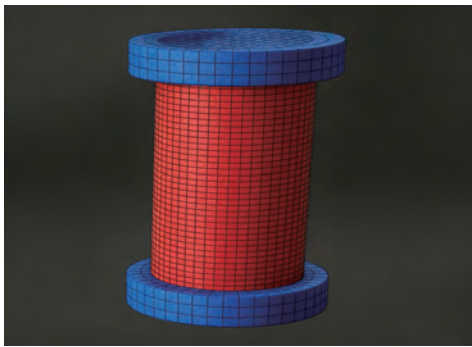


图9 仿真示意图

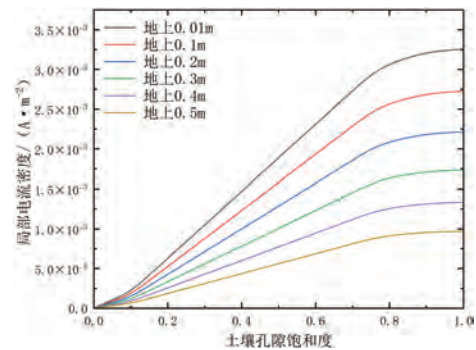
4.1.3 电化学数学模型方程

$$\begin{cases} i_{\text{Fe}} = i_{0,\text{Fe}} e^{\frac{\alpha_a F \eta_{\text{Fe}}}{RT}} \\ i_{\text{O}_2} = i_{0,\text{O}_2} \left(1 - \frac{i_{\text{O}_2}}{i_{\text{lim},\text{O}_2}} \right) e^{-\frac{\alpha_c F \eta_{\text{O}_2}}{RT}} \\ i_{\text{lim},\text{O}_2} = \frac{4FD_{\text{O}_2}C_{\text{O}_2}}{\delta} \end{cases} \quad (9)$$

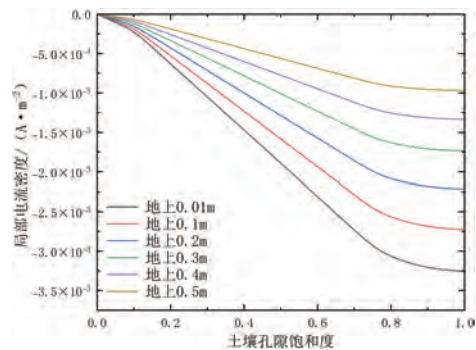
式中: i_{Fe} 为铁阳极的电流密度; $i_{0,\text{Fe}}$ 为铁阳极的交换电流密度; α_a 为铁阳极反应的阳极传递系数; F 为法拉第常数; η_{Fe} 为铁阳极的过电位; R 为气体常数; T 为热力学温度; i_{O_2} 为氧阴极的电流密度; i_{0,O_2} 为氧阴极的交换电流密度; α_c 为氧阴极反应的阴极传递系数; η_{O_2} 为氧阴极的过电位; $i_{\text{lim},\text{O}_2}$ 为氧阴极的极限电流密度; D_{O_2} 为氧气在电解质中的扩散系数; C_{O_2} 为氧气的本体浓度; δ 为氧气从本体扩散到电极表面所经过的扩散层厚度。

4.2 仿真过程

由图10可知,铁腐蚀电流密度和氧还原电流密度都呈现“先快速上升,后趋于平稳”的趋势,且在同一土壤孔隙饱和度下,越靠近地面,局部电流密度越高。



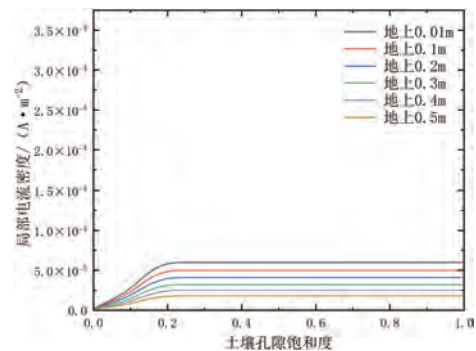
(a) 纯硅橡胶铁腐蚀电流密度



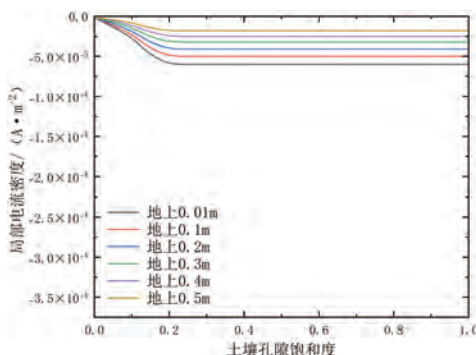
(b) 纯硅橡胶氧还原电流密度

图10 纯硅橡胶的铁腐蚀电流密度和氧还原电流密度

由图11可知,硅橡胶复合材料的铁腐蚀电流密度和氧还原电流密度均远远低于纯硅橡胶,这表明,此时腐蚀速率很低,基本未发生腐蚀。



(a) 硅橡胶复合材料铁腐蚀电流密度



(b) 硅橡胶复合材料氧还原电流密度

图11 硅橡胶复合材料的铁腐蚀电流密度和氧还原电流密度

5 结语

通过将碳纳米管颗粒填充到硅橡胶基体中,利用模板法将筛网结构转移到橡胶表面以生成微结构。采用喷涂技术将碳纳米管分散液喷涂到微结构表面以降低其表面能,制备出超疏水且导电的硅橡胶复合材料,并且超疏水硅橡胶复合材料具有良好的液滴弹跳性、良好的低温延迟结冰性能和出色的自清洁能力。这种材料表面的疏水机制以及自清洁机制归因于橡胶表面的低表面能物质和微结构。随着粗糙度的增加,液滴与橡胶表面之间的气穴增多,减少了橡胶与液滴的接触面积,从而实现疏水性;液滴能够从倾斜表面滚落,使得导电硅橡胶的防腐效果得到提升;通过仿真得出,硅橡胶复合材料在接地引下线连接处的氧还原电流和铁腐蚀电流密度极低,证明未发生腐蚀现象。

参考文献:

- [1] WANG G, LI A, LI K, et al. A fluorine-free super-hydrophobic silicone rubber surface has excellent self-cleaning and bouncing properties[J]. *Journal Of colloid and Interface Science*, 2021, 588: 175-183.
- [2] WANG G, LI A, ZHAO W, et al. A review on fabrication methods and research progress of superhydrophobic silicone rubber materials[J]. *Advanced Materials Inter-faces*, 2021, 8(01): 2001460.
- [3] LI A, WANG G, MA Y, et al. Study on preparation and properties of superhydrophobic surface of RTV silicone rubber[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 11: 135-143.
- [4] WANG G, ZHOU W, ZHOU J, et al. Superhydrophobic silicone rubber surface prepared by direct replication[J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(03): 278-287.
- [5] 王华云, 邓志祥, 陈雪芬, 等. 仿生超疏水表面防凝露研究与应用进展[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2020, 42(06): 649-655.
- [6] 张友法, 安力佳, 郝建霞, 等. 透明超疏水纳米阵列的构建及露滴自弹跳特性[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(10): 1882-1890.
- [7] 赵志建, 蒲源, 王丹. 液体弹珠微型反应器的设计构建及应用基础[J]. *化工进展*, 2021, 40(11): 6145-6154.
- [8] 王永红, 杨倩倩, 刘辰, 等. 非金属超疏水纳米涂层技术的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(增刊1): 66-71.
- [9] P. Pujado, L. Scriven, C. Huh, Attribution of an equation of capillarity to young and laplace[J]. *Colloid Interface Sci*, 1972, 38(03): 662-663.
- [10] Joseph R.L. Cousins, Brian R. Duffy, Stephen K. Wilson, et al. Young and Young-Laplace equations for a static ridge of nematic liquid crystal, and transitions between equilibrium states[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2022, 478(2259): 20210849.