doi：10.11933/j.issn.1007-9289.2014.06.015

硅橡胶在积污过程中的润湿行为 *

王建辉，赵悦菊，王国刚，滕济林，张 淼
（北京国电富通科技发展有限责任公司 技术研发中心，北京 100070）

摘 要： 利用静态接触角法、接触角滞后和 HC 喷水分级法对自然积污过程中的硅橡胶进行了表面润湿性研究，用粗糙度仪和扫描电镜对样片进行表征分析，研究发现：随着硅橡胶不断的积污，表面粗糙度越大，静态接触角随之也增大，接触角滞后变小，滞后由小到大的顺序是：S3（中污）＜S4（板结）＜S1（清洁）＜S2（轻污）。另外，积污后的硅橡胶表面的润湿特点跟润湿方式有关，如当静态水珠润湿其表面时，表现很好的憎水性，接触角可高达 130°以上，当以强烈水流冲击其表面润湿时，表现憎水性较差，憎水分级多数为HC5-HC6。

关键词： 硅橡胶；积污；接触角；润湿性；粗造度
中图分类号： TQ333.93；O485 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-9289(2014)06-0122-06

Wetting Behavior of Silicone Rubber During the Contamination

WANG Jian-hui，ZHAO Yue-ju，WANG Guo-gang，TENG Ji-lin，ZHANG Miao
(Research and Development Center，Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co.，Ltd.，Beijing 100070)

Abstract： The surface wettability of the silicone rubber in the course of natural contamination was studied by testing the static contact angle，hysteresis of contact angle and water spray classification，and the samples were characterized with the roughness tester and SEM at the same time. The results show that with the contamination of silicone rubber，and surface roughness increasing，the static contact angle increases，and the contact angle greater hysteresis decreases. The ascending order is：S3-moderate polluted sample＜S4-compacted sample＜S1-clean sample＜S2-mild polluted sample. In addition，the wetting characteristics of the polluted surface are related to the wetting method，and when water droplets wet the surface in a static way，it shows good hydrophobicity，the contact angle can reach up to 130° or more，and when the surface is impacted with strong water flow，it shows poor hydrophobicity，and the hydrophobic classifications are mostly HC5-HC6.

Key words： silicone rubber；contamination；contact angle；wettability；roughness

0 引 言

硅橡胶材料特有的润湿性能（憎水性和憎水迁移性）赋予其优良的耐污闪性能[1-2]。然而实际发现，架在室外涂有防污闪涂料的绝缘子极易沾污，其表面的润湿性受到环境和污秽影响而发生变化。尤其在重度污染的环境中（如海雾和雾霾等）表面污层增厚，憎水小分子的迁移速度减慢，憎水效果越来越差，最终丧失了防污闪的效果[3-4]。

近年来，国内对硅橡胶积污的研究较多，如刘洋等[5]研究发现，硅橡胶并非对于所有类型的污秽及污秽度均具有良好迁移性，染污硅橡胶材料表面的润湿性与污秽的物理化学性质密切相关[6]，H. Nishioka 等人[7]对处于烟雾环境下的硅橡胶样片表面的化学变化进行了 XPS 光电子能谱分析和 ESDD 检测，发现老化后的样片表面 Si-C 键减少，而 Si-O 键增多，并且这种变化和盐密的变化都影响了表面润湿性。这些研究都

收稿日期： 2014-06-06；**修回日期：** 2014-11-17；**基金项目：** * 国家电网重大科技项目(521700140004)
作者简介： 王建辉(1982—)，女(汉)，河北邢台人，工程师，硕士；**研究方向：** 电力外绝缘材料

网络出版日期： 2014-11-25 15：33；**网络出版地址：** http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20141205.1508.035.html
引文格式： 王建辉，赵悦菊，王国刚，等. 硅橡胶在积污过程中的润湿行为 [J]. 中国表面工程，2014，27(6)：122-127.

对单个外界因素对润湿性的影响进行了研究，而长期服役过程中的不同积污阶段受到综合环境因素后的表面润湿行为特征的变化规律却甚少关注。所以只有深入研究硅橡胶材料在自然积污影响下表面润湿性特征的变化规律，才能更好的采取措施提高硅橡胶涂料的防污闪性能。

1　试　验

1.1　样片制备

取室温硫化硅橡胶涂料，在室温下铺膜，厚约 3 mm，待干燥后，裁成样片。将样片分批次放置室外进行自然环境下的积污实验，并定期检测试样表面的接触角和润湿性。取出处于不同积污阶段的硅橡胶样片并分别标为 S1（清洁样片）、S2（室外积污一个月的轻度积污样片）、S3（室外积污约六个月的中度积污样片）、S4（室外积污两年的严重板结样片），如图 1 所示。

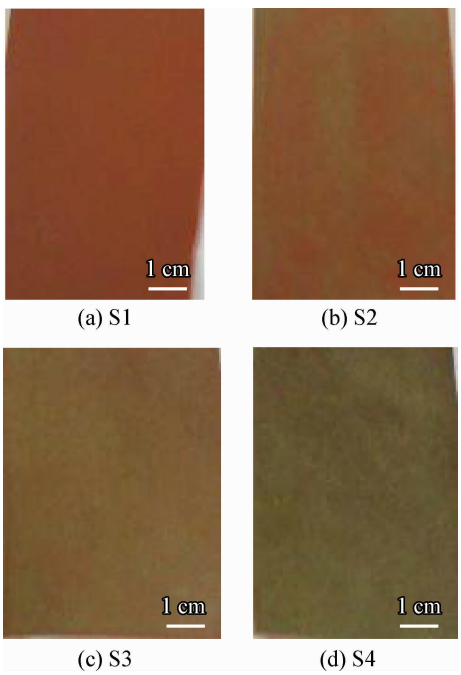


图 1　不同积污阶段的硅橡胶样片

Fig. 1　Silicone rubber samples at different stages of contamination

1.2　试验方法

采用的仪器为 OCA20 视频光学接触角测量仪，通过设定不同的测量模式记录静态接触角、前进角（θ_a）和后退角（θ_r），并最后计算出接触角滞后 $\Delta\theta=\theta_a-\theta_r$。水为纯净水，水滴大小为 3 μL，静态接触角记录时间是取滴水后 5 s 后的数值；利用加液/减液法测量动态接触角[8-11]。

整个过程选择记录的参数有：左右接触角、水珠与样片的接触基线、接触面积、水珠体积等，注/抽水速度为 0.5 μL/s，每秒记录 5 个数据点，具体测量过程如图 2 所示。

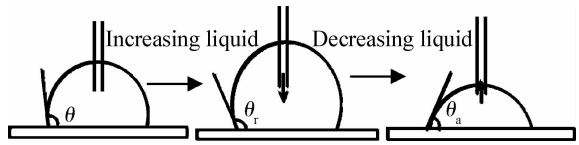


图 2　加/减液法测量前进角和后退角示意图

Fig. 2　Schematic diagrams of measuring the advancing or receding contact angle by increasing and decreasing liquid

喷水法测样片的憎水性级别是参考瑞典输电研究所提出的喷水分级法和标准 DL/T864-2004 进行的[12]。憎水性分为 7 个等级（即 HC1～HC7）。其中，HC1 等级对应憎水性最好，HC2～HC7 等级对应的憎水性依次减弱，HC7 等级对应的憎水性最差。表面粗糙度是用德国马尔 mahr PS1 粗糙仪测量每个样本的 5 个样片，最后计算其平均值得到的，取样长度为 0.8 mm。

2　结果与讨论

2.1　静态接触角和憎水性分级

从表 1 中可知，积污后样片的静态接触角普遍明显增加，原来洁净硅橡胶样片的 θ_{CA} 约为 108°，而不同积污程度的样片 θ_{CA} 约高达 130°～140°。

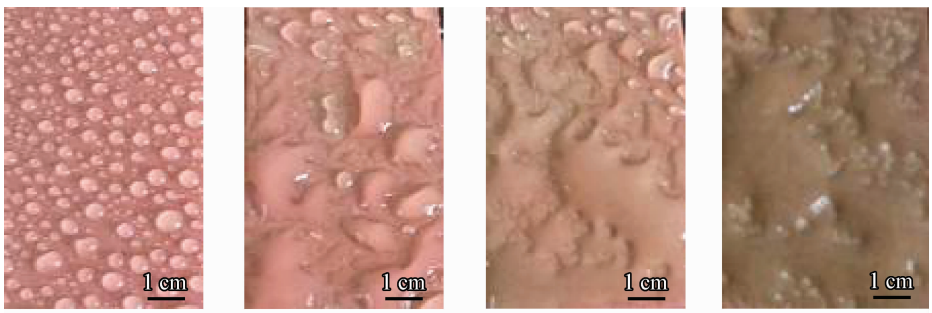
但 HC 憎水性分级法测出的结果却与静态接触角的结果正好相反（如图 3），清洁样片的表面憎水性等级较好为 HC1 级，而积污后的样片明显憎水性下降，并随着积污程度的加深，憎水性等级越来越差，即憎水性由大到小为：S1＞S2＞S3＞S4。

检测方法不同，而检测润湿性状态的结果却有如此大的差别，考虑上述的这些变化跟表面物质成分的不均匀程度和表面微结构有关。图 4 为积污不同程度的硅橡胶样片的表面扫描电镜分析图谱，原来的清洁样片表面平整，在轻度积污的样片表面被直径约为 10～20 μm 的污秽颗粒布满后，具有一定的粗糙度，而随着积污时间的延长，积污程度的加重，污秽之间形成的间隙随轻度积污到严重板结的程度也逐渐减小。中度积污样片但还仍然可以看到有一些区域未被污秽颗粒布满（如圈线标示处），但是在板结样片上基本已经看不到原硅橡胶基体。

表 1 积污样片的静态接触角和 HC 分级

Table 1 Static contact angles and HC classification of contaminated samples

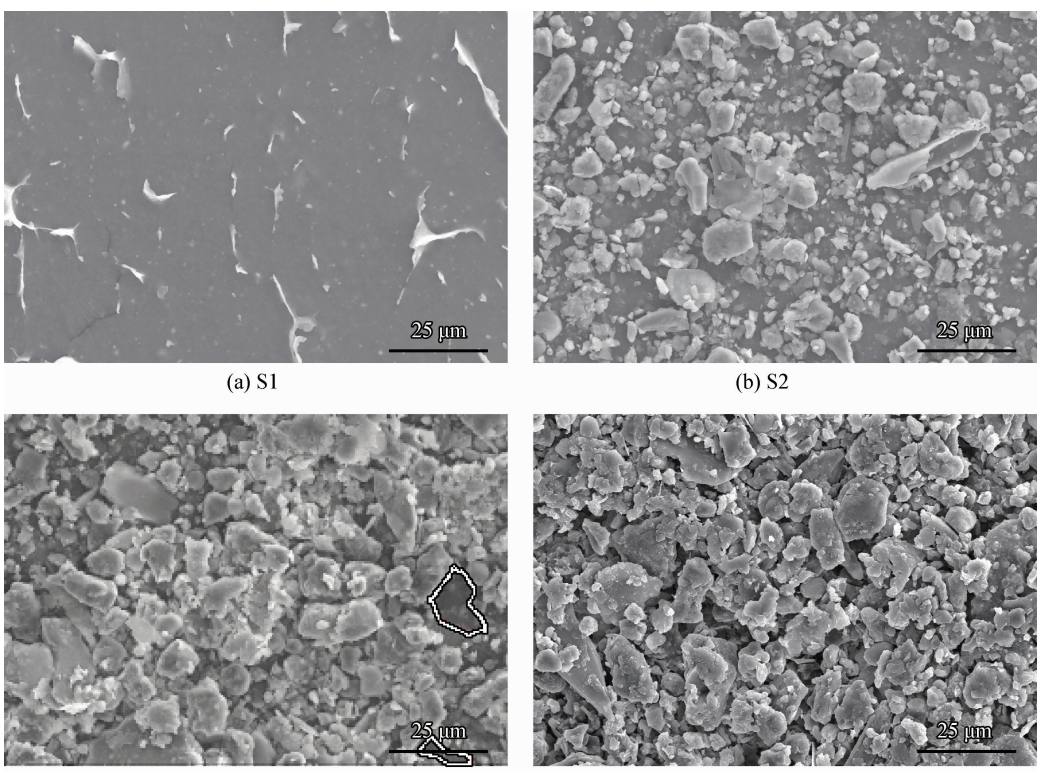
	Static contact angle/(°)				HC classification			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Sample 1	108.5	132.6	135.7	130.9	HC1	HC3-HC4	HC4-HC5	HC6
Sample 2	110.0	134.5	137.2	128.6	HC1	HC3-HC4	HC4-HC5	HC5-HC6
Sample 3	109.1	131.7	136.5	133.1	HC2	HC4	HC4-HC5	HC6
Sample 4	108.1	129.8	138.1	132.8	HC1	HC3-HC4	HC5	HC5-HC6
Sample 5	107.6	133.5	134.3	132.2	HC1	HC3	HC4	HC5-HC6
Average	108.7	132.4	136.4	131.5	HC1	HC3-HC4	HC4-HC5	HC5-HC6



(a) S1 (b) S2 (c) S3 (d) S4

图 3 HC 分级法检验各样片的表面润湿性

Fig. 3 HC characterization to test the wettability of samples



(a) S1 (b) S2

(c) S3 (d) S4

图 4 不同积污阶段的硅橡胶样片的形貌

Fig. 4 Morphologies of the silicone rubber samples at different stages of contamination

表 2 是对样片粗燥度测量数据。随着积污程度的加大和程度加深，表面的粗糙度幅度参数 R_a 也逐渐的加大。由此可见，积污后的硅橡胶样片表面物质的复杂程度增加，表面微观粗糙程度加大，污秽的累积形成了有利于接触角增大的复合微观结构，加上硅橡胶憎水小分子的迁移作用，可以降低污秽的表面能[13-14]，所以测得的表面静态接触角增大。对于 HC 憎水分级法所测的结果跟静态接触角的测试结果正好相反，考虑是由于其高粗糙度表面被喷水分级法所使用的水量和喷水的力度打破，被破坏的表面已不具有复合微观结构，所以出现与静态接触角相反的结论[9]。但是考虑 HC 喷水分级法与实际工况运行条件相近，所以对于现场运行中的硅橡胶涂层建议可采用 HC 分级法检测。

此外，通过 1 min 连续检测水珠润湿硅橡胶样片的过程中的静态接触角变化来考察（如图 5）各样片表面的润湿特点。其他积污样片的表面在水珠浸润过程中没有特别明显的变化，而只有清洁样片接触角有一个明显的下降阶段，考虑前几秒是水珠从吸附于针管到吸附于材料表面的过渡过程，在此过程中水珠属于亚稳定状态，容易发生较大的接触角变化[15]。

表 2　不同积污阶段硅橡胶样片的表面粗糙度

Table 2　Different roughness of the silicone rubber samples at different stages of the contamination　　(μm)

No.	Roughness			
	S1	S2	S3	S4
Sample 1	0.632	1.556	1.598	6.492
Sample 2	0.705	1.498	2.029	6.016
Sample 3	1.021	1.772	2.203	5.993
Sample 4	0.665	1.465	1.907	7.033
Sample 5	0.812	2.011	2.687	6.838
Average	0.767	1.660	2.085	6.474

2.2　接触角滞后

接触角滞后的大小可看出表面粘附性的强弱，滞后越大，表面的粘附性越强，滞后越小，表面的粘附性越弱，水珠或表面浮灰越易从表面滚落。从表 3 可以看出中等积污和板结样片的滞后明显小于清洁和轻度积污样片的滞后，滞后程度其由小到大的顺序是：S3（中污）＜S4（板结）＜S1（清洁）＜S2（轻污）。

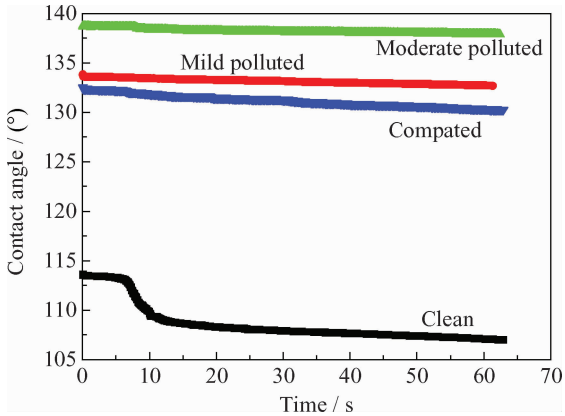


图 5　不同积污阶段硅橡胶样片的静态接触角随时间变化

Fig. 5　Influences of time on measured static contact angle of silicon rubber samples at different stages of contamination

从微观上来理解这种变化类似于粗糙表面典型的 Cassie 模型状态缓慢向 Wenzel 模型状态转化现象（如图 6），Wenzel 模型是假设液滴能够进入到粗糙表面的微结构中，Cassie 模型是假设液滴不能进入到微结构中，液滴与固体表面相接触的底部储存有空气。实际上根据液滴和固体表面粗糙程度的具体情况和变化，Wenzel 状态和 Cassie 状态是可以并存的，也可以互相转化。可假设当硅橡胶表面是未积污或轻度积污时，液滴处于 Wenzel 状态，这时液滴的接触角滞后比较大，表面对水滴表现很强的粘附性，液滴在表面不容易移动，而随着硅橡胶表面不断积污，其表面物质的复杂程度的增加，表面状态有不断的从 Wenzel 模式转变为 Cassie 模型，这种转变降低了表面三相线的连续性并且有很大程度的扭曲，这时液滴比较容易移动，接触角滞后变小，表面对液滴的粘附性小，这时液滴比较容易移动[16]。

2.3　积污过程中硅橡胶表面润湿性的变化

从上面一系列的表面润湿性的检测发现，硅橡胶在积污过程中的润湿性变化特点是：硅橡胶积污越重，表面粗糙度越大，静态接触角增大，接触角滞后变小，表面粘附性下降。积污后的硅橡胶的表面润湿特点跟润湿方式有关，当静态水珠润湿其表面时，接触角很大，表现很好的憎水性，而当以强烈水流冲击其表面润湿时，表面微结构被破坏，表现憎水性较差。

表 3 不同积污阶段的硅橡胶样片的接触角滞后

Table 3 Contact angle hysteresis of the silicone rubber samples at different stages of contamination (°)

Stage of contamination		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	$\Delta\theta_{av}$
	θ_a	117.28	120.93	115.46	112.46	111.62	
S1	θ_r	108.29	110.11	105.36	102.42	102.05	9.90
	$\Delta\theta$	8.99	10.82	10.10	10.04	9.57	
	θ_a	148.80	148.35	149.31	148.19	149.33	
S2	θ_r	139.86	130.59	132.37	137.82	141.54	12.36
	$\Delta\theta$	8.94	17.76	16.94	10.37	7.79	
	θ_a	148.38	141.63	151.83	148.85	137.59	
S3	θ_r	144.66	138.94	145.33	145.29	137.18	3.38
	$\Delta\theta$	3.72	2.69	6.50	3.56	0.41	
	θ_a	131.36	129.29	140.84	133.13	137.50	
S4	θ_r	126.02	123.11	136.04	129.23	135.15	4.51
	$\Delta\theta$	5.34	6.18	4.80	3.90	2.35	

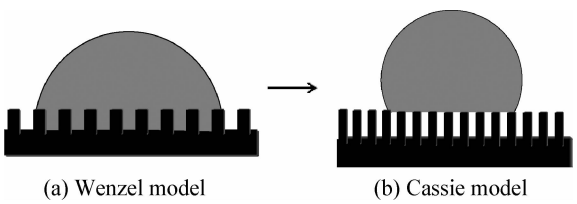


图 6 表面润湿模型示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of the surface wetting models

3 结 论

通过接触角法和喷水法等多种方式考察不同积污阶段的硅橡胶样片的表面润湿性及其润湿过程特征，通过研究得出积污过程中的硅橡胶的表面润湿性特征的变化规律有如下几点：

(1) 硅橡胶积污越重，表面粗糙度越大，随之静态接触角增大。

(2) 积污后硅橡胶接触角滞后变小，滞后程度的由小到大的顺序是：S3(中污)＜S4(板结)＜S1(清洁)＜S2(轻污)。

(3) 积污后的硅橡胶表面润湿特点与润湿方式有关，当静态水珠润湿其表面时，表现很好的憎水性，可高达 130°以上，而当以强烈水流冲击其表面润湿时，表现憎水性较差，喷水分级多为 HC5-HC6。

参考文献

[1] 邵俊，赵耀明，杨崇岭. 硅橡胶绝缘子的性能及其在高电压中的应用 [J]. 高压电器，2009，45(5)：155-158.
Shao J，Zhao Y M，Yang C L. Properties of silicone rubber of insulator and its application in high voltage transmission line [J]. High Voltage Apparatus，2009，45(5)：155-158 (in Chinese).

[2] 鲁志伟，杨秀媛. 硅橡胶憎水迁移机理的研究 [J]. 中国电机工程学报，2001，21(5)：51-55.
Lu Z W，Yang X Y. A study on hydrophobicity transfer of silicone rubber [J]. Proceedings of the CSEE，2001，21(5)：51-55 (in Chinese).

[3] 蒋鑫. 污秽环境下硅橡胶绝缘子闪络机理的研究 [D]. 天津：天津大学，2007.
Jiang X. Flashover characteristic of silicone rubber insulator in contaminated environment [J]. Tianjin：Tianjin University，2007 (in Chinese).

[4] Henrik H，Andrej K，Lars E. et al. Investigation of hydrophilic pollution layers on silicone rubber outdoor insulation [C]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena，2010 Annual Report Conference，2010：1-4.

[5] 刘洋，周志成，魏旭，等. 不同环境因素对硅橡胶憎水性及憎水迁移性的影响 [J]. 高电压技术，2010，36(10)：2454-9.
Liu Y，Zhou Z C，Wei X，et al. Effect of environment factor on hydrophobicity and transfer of hydrophobicity of silicone rubber [J]. High Voltage Engineering，2010，36(10)：2454-9 (in Chinese).

[6] 高海峰，王永福，朱可能，等. 憎水性对线路绝缘子耐污闪特性影响的试验分析 [J]. 高电压技术，2011，37(2)：284-289.
Gao H F，Wang Y F，Zhu K N，et al. Analysis on effect of hydrophobicity on anti-pollution flashover performance of

line insulators [J]. High Voltage Engineering, 2011, 37 (2): 284-289 (in Chinese).

[7] Nishioka H, Arise N, Okraku-Yirenkyi Y, et al. Chemical analysis of the surface of silicone rubber using X-ray photoelectron spectroscope [J]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1999 Annual Report Conference, 1999: 699-702.

[8] 王晓东，彭晓峰，陆建峰，等. 接触角测试技术及粗糙表面上接触角的滞后性(Ⅰ)：接触角测试技术 [J]. 应用基础与工程科学学报，2003，11(2)：174-184.
Wang X D, Peng X F, Lu J F, et al. Technique of contact angle measurement and contact angle hysteresis of the rough surface Ⅰ: technique of contact angle measurement [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2003, 11 (2): 174-184 (in Chinese).

[9] 袁田，张锐，吴光亚，等. 运行复合绝缘子表面粗糙度对憎水性特性的影响 [J]. 高电压技术，2012，38(11)：2993-9.
Yuan T, Zhang R, Wu G Y, et al. Effect of surface roughness of operating composite insulators on the hydrophobicity characteristic [J]. High Voltage Engineering, 2012, 38 (11): 2993-9 (in Chinese).

[10] Richard D, Clanet C, Quéré D. Contact time of a bouncing drop [J]. Nature, 2002, 417(6891): 811.

[11] 白欢，胡建林，李剑，等. 应用动态接触角评判复合绝缘子憎水性等级的研究 [J]. 高电压技术，2010，36(12)：3021-6.
Bai H, Hu J L, Li J, et al. Hydrophobicity evaluation of composite insulators using the dynamic contact angle [J]. High Voltage Engineering, 2010, 36(12): 3021-6 (in Chinese).

[12] DL/T864-2004. 标称电压高于 1000V 交流架空线路用复合绝缘子使用导则 [S].
DL/T864-2004. Guidelines for the use of composite insulators greater than 1000V ac overhead lines [S].

[13] 周蕊，金海云，高乃奎，等. 表面粗糙度对硅橡胶材料表面超疏水性的影响 [J]. 中国表面工程，2009，22(6)：30-35.
Zhou R, Jin H Y, Gao N K, et al. Influence of surface roughness on super hydrophobicity of silicone rubber surface [J]. China Surface Engineering, 2009, 22(6): 30-35 (in Chinese).

[14] 赵悦菊，王国刚，夏兵，等. 高疏水性硅橡胶防污闪涂料的制备及其性能研究 [J]. 有机硅材料，2012，26(4)：237-241.
Zhao Y J, Wang G G, Xia B, et al. Preparation and properties of highly hydrophobic anti-flashover silicone rubber coating [J]. Silicone Material, 2012, 26(4): 237-241 (in Chinese).

[15] 徐志钮，律方成，张翰韬，等. 影响硅橡胶静态接触角测量结果的相关因素分析 [J]. 高电压技术，2012，38(1)：147-156.
Xu Z N, Lv F C, Zhang H T, et al. Influencing actors of silicone rubber static contact angle measuremen [J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(1): 147-156 (in Chinese).

[16] 秦亮. 亲/疏水表面上液滴接触角滞后的研究 [D]. 大连：大连理工大学，2012.
Qin L. Study on the contact angle hysteresis of the droplet on the pro/hydrophobic surface [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012 (in Chinese).

作者地址：北京丰台区南四环西路 188 号　100070
总部基地六区 14 楼
Tel：(010) 5838 7580
E-mail：wangjianhui@sgepri.sgcc.com.cn

（责任编辑：陈茜）