

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.04.005

PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 超疏水铜网的制备

罗钟琳^{1,2}, 李 炎¹, 段 聪¹, 王艳宾^{1,2}, 王标兵^{1,2}

(1.常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;2. 江苏省环境友好高分子材料重点实验室,江苏 常州 213164)

摘要:采用一步溶液浸渍法制备 PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 超疏水铜网,并考察成膜条件与浸涂液组分含量对涂层疏水性能及表面形貌的影响。结果表明,超疏水铜网的最佳成膜条件为:将铜网在浸涂液中浸泡 5 min,以 0.05 mm/s 的速度提拉成膜,80 ℃ 下固化 2 h。浸涂液的最佳组成为 2.5 g PDMS(*m*(PDMS-A) : *m*(PDMS-B)=10 : 1),3.125 g SiO₂,1.73 g PVDF 与 0.433 g KH-550,加入 50 mL 甲苯。制备的超疏水铜网的接触角可达 160.1°,滚动角达到 2.5°,并具有优异的力学稳定性。

关键词:聚二甲基硅氧烷;二氧化硅;聚偏氟乙烯;γ-氨丙基三乙氧基硅烷;超疏水铜网

中图分类号:O 467.5

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)04-0031-08

Preparation of PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 Superhydrophobic Copper Mesh

LUO Zhonglin^{1,2}, LI Yan¹, DUAN Cong¹, WANG Yanbin^{1,2}, WANG Biaobing^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, Changzhou 213164, China)

Abstract: A one-step dip-coating method was used to prepare the PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 superhydrophobic copper mesh, and the formation conditions and component contents which affected the superhydrophobic properties and surface morphologies were explored. The results show that the best coating preparation condition is as following: the copper mesh is dipped into the dipping solution for 5 min, lifted up at a velocity of 0.05 mm/s, and then cured at 80 ℃ for 2 h. The optimal dipping solution is prepared by resolving 2.5 g PDMS, 3.125 g SiO₂, 1.73 g PVDF and 0.433 g KH-550 into 50 mL toluene. The formed superhydrophobic mesh has a contact angle of 160.1° and a sliding angle of 2.5°, and exhibits a good mechanical stability.

收稿日期:2018-05-16。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21304012);江苏省自然科学基金资助项目(BK20130249)。

作者简介:罗钟琳(1980—),女,湖南新化人,博士,副教授。E-mail:zhonglinluo@cczu.edu.cn

引用本文:罗钟琳,李炎,段聪,等. PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 超疏水铜网的制备[J].常州大学学报(自然科学版),2019,31(4):31-38.

Key words: PDMS; SiO₂; PVDF; KH-550; superhydrophobic copper mesh

超疏水材料是指其表面与水的接触角(θ_{CA})大于 150°、且水滴在其表面的滚动角(θ_{SA})小于 10°的材料。超疏水材料因为其特殊的表面润湿性,体现出许多优异的性能,如防水^[1-3]、防冻^[4]、防腐蚀^[5]、自清洁^[6]、减阻^[7]等等。超疏水材料的制备方法主要有两种:一种是在低表面能材料上构建粗糙结构;另一种是采用低表面能材料修饰粗糙表面。可见,材料的超疏水性质是材料的低表面能与多级微/纳结构相结合的产物。近年来人们采用各种技术制备构建粗糙表面,如气相沉积法^[8]、溶胶凝胶法^[9]、激光等离子刻蚀技术^[10]、化学刻蚀^[11]、模板法^[12]、自组装^[13]等。这些技术往往操作复杂,对设备的要求很高。此外,大多数超疏水材料与基底的结合差,不耐刮擦,有的甚至用手指就能抹去。因此,采用简单经济的方法制备具有较高力学性能并能长时间使用的超疏水涂层,成为其工业应用的关键。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有低表面能、化学性能稳定、原料简单易得等优点。PDMS/二氧化硅(SiO₂)纳米粒子复合物常用于构建超疏水表面^[14],为解决 SiO₂在 PDMS 基体中的分散问题,通常需要对 SiO₂进行疏水改性^[15]。SiO₂颗粒与 PDMS 之间的相互作用较弱,得到的超疏水涂层往往力学性能较差^[16]。聚偏氟乙烯(PVDF)是另一种具有低表面能的聚合物材料,PVDF 化学性能稳定,耐热性强,常用于构建超疏水分隔膜或超疏水表面。但 PVDF 与绝大多数基底材料的结合力较差。

本文以 PDMS、SiO₂纳米粒子、PVDF 粉末和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)为原料,分散于甲苯中制备浸涂液,并采用提拉成膜的方式在铜网表面构建超疏水涂层。其中, SiO₂纳米粒子与 PVDF 粉末用于构建微纳双尺度粗糙结构,PDMS 作为黏合层,偶联剂 KH-550 增强 SiO₂,PVDF,PDMS 之间的相互作用。考察了成膜条件,如 PDMS 组分配比、浸泡时间、提拉速度、固化温度及溶剂选择等,对涂层表面疏水性的影响;并讨论了浸涂液中 SiO₂,PVDF,KH-550 浓度对膜疏水性的影响,找出其最佳制备条件,并对其形成机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 实验仪器

DF-2 数显集热式磁力搅拌器,金坛市杰瑞尔电器有限公司;ZD-267 电动搅拌器,北京京伟电器有限公司;FA-2004 电子天平,上海越平科学仪器有限公司;DZF-6050 真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;JC2000D1 接触角测量仪,上海中晨数字技术设备有限公司;SSJWA65-1 手动角位台,武汉红星杨科技有限公司;SUPRA55 场发射扫描电镜,德国蔡司。

1.2 实验试剂

聚二甲基硅氧烷(PDMS, Sylgard[®] 184),Dow Corning 公司;气相二氧化硅(SiO₂, Aerosil[®] R974),Evonik Degussa 公司;聚偏氟乙烯(PVDF, Solef[®] 1015),Solvay 公司;乙醇、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、正己烷、甲苯,国药集团化学试剂有限公司。

1.3 实验步骤

1.3.1 超疏水铜网的制备

将一定质量的 PDMS、SiO₂纳米粒子、PVDF 粉末与 KH-550 加入 50 mL 甲苯中,在 80 °C 下以 600 r/min 的转速机械搅拌 4 h,关闭加热,在常温下继续搅拌 1 h,得到浸涂液。将长×宽为 4.5 cm×4 cm 的筛孔尺寸约 149 μ m 铜网用乙醇清洗并干燥,浸入浸涂液中一段时间后以特定速度提拉成膜。

样品放入空气中风干一段时间,再置于烘箱中固化2 h,得到超疏水铜网。

1.3.2 涂层的表面形貌及润湿性表征

使用 SUPRA55 型场发射扫描电镜对样品表面形貌及结构进行表征。采用 JC2000D1 型接触角测量仪在室温条件下测定 5 mL 水滴在铜网表面的接触角。样品固定于角位台上,将样品台慢慢旋转倾斜,拍摄水滴开始滚落瞬间照片,读出其倾斜角。

1.3.3 涂层的附着力/表面牢度测试

将黏性胶带黏附在涂层表面并用手指按压后再延反方向将胶带剥离,随后用新的黏性胶带重复多次上述步骤,分别测试胶带黏附多次后涂层表面接触角和滚动角的变化。

2 结果与讨论

2.1 成膜条件的探究

Sylgard 184 包含两个组分,其中 PDMS-A 溶液为乙烯基封端的 PDMS,PDMS-B 为甲基氢基硅氧烷共聚物、含铂催化剂、抑制剂所组成的固化剂。不同的 PDMS-A 与 PDMS-B 配比影响 PDMS 的固化速率与固化程度,进而影响粒子的运动能力,因而影响成膜情况及涂层表面接触角。另一方面,在成膜过程中,溶剂的挥发速率也能影响粒子的运动,从而对膜的表面形貌及粗糙度造成影响。因此我们首先固定浸涂液组分为 2.5 g PDMS 与 3.125 g SiO₂,将两者溶解在 50 mL 正己烷或甲苯溶液中,铜网在浸涂液中的浸泡时间为 5 min,铜网的提拉速度为 0.05 mm/s,涂层的固化温度为 80 ℃。改变 PDMS-A 与 PDMS-B 的质量比,考察其对铜网涂层水接触角(θ_{CA})的影响,同时比较溶剂正己烷与甲苯对成膜后水接触角的影响。其结果见表 1。

表 1 PDMS-A 与 PDMS-B 质量比值对铜网涂层水接触角的影响

$m(\text{PDMS-A}):$ $m(\text{PDMS-B})$	$\theta_{CA}(\text{正己烷})/(^{\circ})$	$\theta_{CA}(\text{甲苯})/(^{\circ})$
8:1	149.8±3.3	153.3±2.3
10:1	151.6±2.4	153.6±3.6
12:1	147.1±1.9	156.1±2.4

当 $m(\text{PDMS-A}):m(\text{PDMS-B})=8:1$ 时,固化剂含量高、固化速度快,抑制纳米粒子的聚集;当 $m(\text{PDMS-A}):m(\text{PDMS-B})=12:1$ 时,PDMS-A 的高黏度也将影响粒子的运动,因而当 $m(\text{PDMS-A}):m(\text{PDMS-B})=10:1$ 且采用正己烷作溶剂时,所得到的涂层 θ_{CA} 达到最大,为 151.6°。甲苯的分子质量、分子极性与沸点等均高于正己烷,挥发速率比正己烷慢。采用甲苯作溶剂,其较慢的挥发速率有利于纳米粒子的聚集。随着固化剂的减少,固化程度与固化速率下降,有利于粒子的聚集。因此 θ_{CA} 随着 PDMS-A 组分的增加而增加,当 $m(\text{PDMS-A}):m(\text{PDMS-B})=12:1$ 时涂层 θ_{CA} 可达 156.1°。涂层表面出现明显的裂纹,这说明较低的固化程度与较慢的甲苯挥发速率造成纳米粒子的严重团聚。尽管其 θ_{CA} 最大,但其裂纹程度严重,涂层力学强度低,因此 $m(\text{PDMS-A}):m(\text{PDMS-B})=10:1$ 为最佳配方。此外,显然甲苯作为溶剂,效果优于正己烷作为溶剂。

提拉前铜网在浸涂液中的浸泡时间同样会影响疏水涂层的性能。因为铜网孔隙较小,需要足够的时间才能使铜网完全浸润。而若铜网浸泡时间过长,PDMS 固化反应在溶液中大量发生,形成交联 PDMS 网络的过程可能会影响 SiO₂ 粒子的吸附和分布,从而影响铜网的疏水性。因此实验研究了浸泡时间对涂层水接触角的影响,分别将铜网浸泡 2,5,8 min 后,以 0.05 mm/s 的速度提拉成膜,涂层的固化温度为 80 ℃。测得水在铜网涂层表面的接触角见表 2。可见,无论采用正己烷还是甲苯,浸泡 5 min 得到的疏水铜网的水接触角最高。因此选择

表 2 浸泡时间对涂层水接触角的影响

浸泡时间/min	$\theta_{CA}(\text{正己烷})/(^{\circ})$	$\theta_{CA}(\text{甲苯})/(^{\circ})$
2	147.5±1.5	151.5±2.5
5	151.6±2.4	153.6±3.6
8	150.7±2.3	152.8±2.2

5 min 为最佳浸泡时间。

提拉速度也是一个不容忽视的影响因素,不同提拉速度将会影响到铜网上所粘附浸涂液的厚薄及均匀程度。因此实验继续研究了提拉速度对涂层表面疏水性的影响。实验将铜网在浸涂液中浸泡 5 min 后分别采用 0.05,0.10,0.25 mm/s 的速度对铜网进行提拉,并在 80 ℃ 固化 2 h。测得各样品的水接触角数值见表 3,当提拉速度为 0.10 mm/s 时得到的涂层表面水接触角数值最高。然而,根据 Landau-Levich 理论,提拉速度增加,膜的厚度增加^[17]。当提拉速度为 0.10,0.25 mm/s 时,快速提拉下铜网表面涂覆液相对较厚,涂层固化后龟裂现象严重,影响涂层的表面形貌,因此选定 0.05 mm/s 为涂层提拉的最佳速度。

表 3 提拉速度对涂层水接触角的影响

提拉速度/(mm · s ⁻¹)	θ_{CA} (正己烷)/(°)	θ_{CA} (甲苯)/(°)
0.05	151.6±2.4	153.6±3.6
0.10	152.8±1.8	154.8±2.3
0.25	143.8±2.8	151.3±1.7

此外,固化温度也影响着 PDMS 的固化效果和超疏水涂层的成膜效果。因此实验分别研究了固化温度为 20,40,60,80,100 ℃ 下,采用正己烷作溶剂所得的超疏水 PDMS/SiO₂ 铜网的接触角,数据见表 4。铜网浸泡时间为 5 min,提拉速度为 0.05 mm/s。当固化温度 ≤ 80 ℃ 时, θ_{CA} 呈增长趋势,这是由于低温下 PDMS 固化程度较低,水易进入交联 PDMS 网络。当固化温度增长至 100 ℃ 时, θ_{CA} 值无明显变化,因此,选择 80 ℃ 为浸渍成膜的最佳固化温度,认为此时 PDMS 已固化完全。

表 4 不同固化温度对涂层水接触角的影响

固化温度/℃	θ_{CA} (正己烷)/(°)
20	145.7±3.3
40	145.2±3.0
60	149.2±2.8
80	151.6±2.4
100	152.0±2.5

综上所述,通过研究各种因素对 PDMS/SiO₂ 超疏水铜网表面水接触角的影响,得出最佳成膜条件为:采用 $m(\text{PDMS-A}):m(\text{PDMS-B}) = 10:1$ 的 PDMS 作为黏合剂,总用量为 2.5 g;SiO₂ 用量为 3.125 g;分散在 50 mL 甲苯中,得到浸涂液。铜网在浸涂液中浸泡 5 min,以 0.05 mm/s 的速度提拉成膜,在 80 ℃ 下固化 2 h,即可得到超疏水铜网。

由于 SiO₂ 与 PDMS 之间缺乏较强的相互作用,得到的 PDMS/SiO₂ 超疏水涂层力学性能差,较易从铜网表面脱落。为构建具有双粗糙度的超疏水表面,同时增强超疏水表面的力学强度,在浸涂液中加入 PVDF 微米颗粒,并加入偶联剂 KH-550。在相同的成膜条件下考察浸涂液中各组分含量对涂层性质的影响。

2.2 PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 浸涂液中各组分含量对疏水性能的影响

文献报道,纳米粒子含量越高,涂层的水接触角越大,超疏水性能越好^[16,18]。文章首先考察 SiO₂ 含量对涂层超疏水性能的影响。在保持 PDMS (2.5 g)、PVDF (1.73 g,质量分数为 4%)、KH-550 (0.433 g,质量分数为 1%) 含量不变的情况下,随着浸涂液中 SiO₂ 含量的增加,涂层表面 θ_{CA} 值呈明显增加趋势, θ_{SA} 值呈明显的下降趋势,表明涂层的疏水性逐渐提高(图 1)。当 SiO₂ 添加量为 3.125 g 时,疏水铜网的 θ_{CA} 达到最大值 160.1°, θ_{SA} 达到最小值 2.5°。当 SiO₂ 含量进一步增加,纳米粒子聚集成团,表面皴裂现象明显。因此,选择 SiO₂ 的最佳含量为

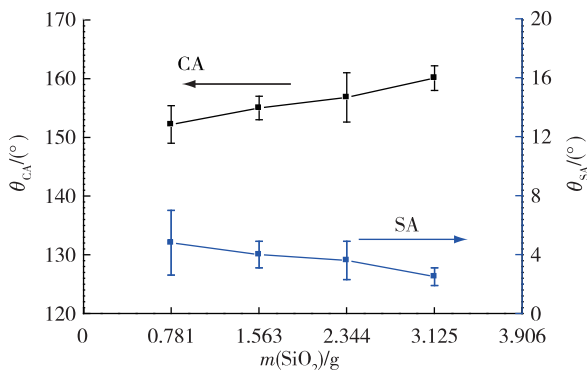


图 1 浸涂液中 SiO₂ 含量对疏水涂层表面水接触角及滚动角的影响

3.125 g。

单独的 PVDF 粉末不溶于甲苯,它在瓶底沉淀。而当加入疏水二氧化硅纳米颗粒并充分搅拌后,得到了一种均匀且稳定的类似于油漆的悬浮溶液。这是由于纳米 SiO₂ 粒子拥有较高的比表面积,使得其在溶液中很容易聚集并形成悬浮网络结构,而 PVDF 粒子则会在搅拌下悬浮于网络中而不沉淀。实验保持其他组分含量不变,研究 PVDF 含量对疏水膜表面润湿性的影响。涂层 θ_{CA} , θ_{SA} 与浸涂液中 PVDF 质量分数($w(\text{PVDF})$)关系如图 2 所示,随着 PVDF 的加入,涂层的 θ_{CA} 由 156.9° 逐渐上升, θ_{SA} 略微下降,且当 PVDF 质量分数达到 4%,即 1.73 g 时, θ_{CA} 为 160.1°, θ_{SA} 为 2.5°。当 PVDF 含量继续增加时,涂层的 θ_{CA} 下降。这是由于过高的 $w(\text{PVDF})$ 将影响 SiO₂ 在涂层表面的分布,从而影响表面双尺寸粗糙结构,降低 θ_{CA} 值。

考虑到 KH-550 在浸涂液体系中起到的关键作用,实验继续研究了 KH-550 质量分数($w(\text{KH-550})$)对疏水膜表面润湿性影响。对此,实验中分别选用了 KH-550 质量分数为 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 的 5 种浸涂液,并测试了其制得的疏水涂层的 θ_{CA} 及 θ_{SA} 值。如图 3 所示,当浸涂液中 $w(\text{KH-550})$ 为 1%,即 0.433 g 时,制得的疏水涂层表面 θ_{CA} 达到最大 160.1°, θ_{SA} 达到最小 2.5°,这是因为当 $w(\text{KH-550})$ 较小时,颗粒与 PDMS 基底间的结合强度较低,导致其与铜网的黏附强度小,易脱落,表面形貌欠佳。当 $w(\text{KH-550})$ 较大时,过多的 KH-550 会导致涂层表面具有更多的一NH₂基团,亲水性增加,严重影响了涂层的超疏水性能。

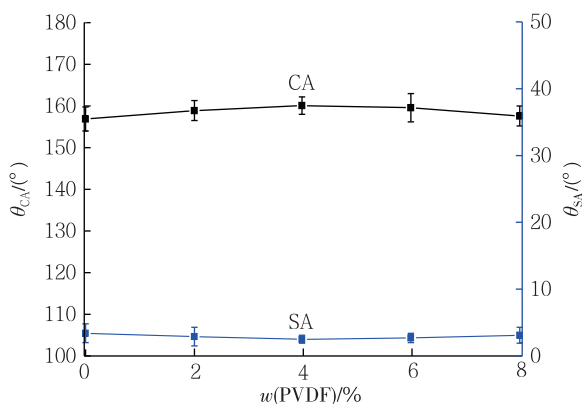


图 2 浸涂液中 PVDF 含量对疏水涂层表面水接触角及滚动角的影响

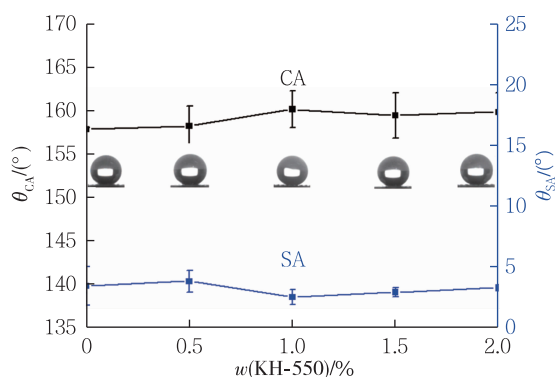


图 3 浸涂液中 KH-550 含量对疏水涂层表面水接触角及滚动角的影响

综上所述,最终确定浸涂液的制备步骤为:将 2.5 g PDMS($m(\text{PDMS-A}) : m(\text{PDMS-B}) = 10 : 1$), 3.125 g SiO₂, 1.73 g PVDF 与 0.433 g KH-550 加入 50 mL 甲苯,在 600 r/min 转速下 80 °C 时搅拌 4 h 并常温再搅拌 1 h,静置后得到浸涂液。超疏水铜网的制备步骤为:将铜网在浸涂液中浸泡 5 min,以 0.5 mm/s 的速度提拉成膜,80 °C 下固化 2 h,得到超疏水铜网。

2.3 PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 超疏水铜网的表征

为了比较 PVDF 及 KH-550 的加入对样品表面形貌及润湿性的影响,实验制备了 3 组超疏水铜网,分别为 A 样品 PDMS/SiO₂, B 样品 PDMS/SiO₂/PVDF 和 C 样品 PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550。其中 PDMS 为 2.5 g, SiO₂ 为 3.125 g, PVDF 为 1.73 g, KH-550 为 0.433 g。所制备的疏水铜网样品的光学图像如图 4 所示,对比可以看出,样品 A 的 PDMS/SiO₂ 涂层表面上具有许多细小的裂缝(图 4(a)),这是因为在溶剂蒸发过程中,纳米 SiO₂ 粒子易发生团聚并附着在铜网基底上,这种现象在高 SiO₂ 含量时

变得尤为明显。在溶液中加入 PVDF 后,由于 PVDF 与 PDMS 的不相容性,涂层表面裂纹变得更加明显(图 4(b))。当浸涂液中进一步加入 KH-550 后,形成的 PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 超疏水涂层表面整齐平滑,无肉眼可见裂缝(图 4(c))。显然,KH-550 在改善 SiO₂ 和 PVDF 颗粒在 PDMS 中的分散性方面起着重要的作用。

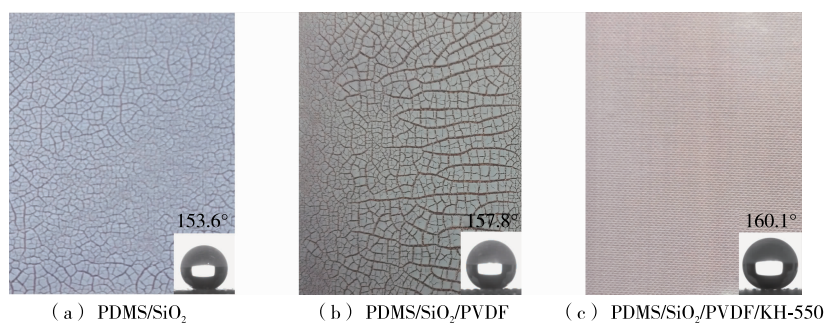


图 4 超疏水铜网样品光学照片及对应的水接触角

文献报道,氨基可以与 PVDF 形成氢键^[19],同时氨也通过 3 种强相互作用与纳米二氧化硅表面进行作用^[20]:氨基能与硅烷醇基形成氢键(氢键相互作用),氨基可接受来自硅烷醇基团的质子(Brönsted 相互作用),且氨基能与纳米粒子表面上缺电子的硅原子间形成配位键(Lewis 相互作用)。由于纳米 SiO₂ 的表面缺陷,氨基与硅之间形成的配位键起到了重要的作用。因此,KH-550 的氨基可以与 SiO₂ 及 PVDF 粒子相互作用。而且,KH-550 另一端的乙氧基可以通过吸收空气中的水蒸气进行水解,生成的硅醇基可以与 PDMS 上的羟基反应^[21]或与 PVDF 形成氢键。因此 KH-550 可以作为结合 SiO₂ 纳米粒子、PVDF 微米粒子和 PDMS 的桥接剂。这种相互作用的存在导致铜网表面涂层的整齐平滑。

样品的红外图谱如图 5 所示,样品 A 与样品 B 在 1 261.2,1 091.1,802.2 cm⁻¹ 处出现的吸收峰分别代表 PDMS 中 Si—CH₃ 上碳氢键变形振动吸收峰,SiO₂ 中 Si—O—Si 上硅氧键的反对称伸缩振动吸收峰及 PDMS 中硅碳键的伸缩振动吸收峰,表明 PDMS 和 SiO₂ 的存在。样品 B 与样品 A 相比,在 761.2,615.6,535.6,409.8 cm⁻¹ 处都出现了明显的吸收峰,分别与 PVDF 的 α -晶体的吸收峰相对应,表明了样品 B 中 PVDF 的存在。

样品 C 的光学照片与场发射扫描电镜观察如图 6 所示。制备的 PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 涂层表面均匀平滑(图 6(a)),铜丝被涂层完全覆

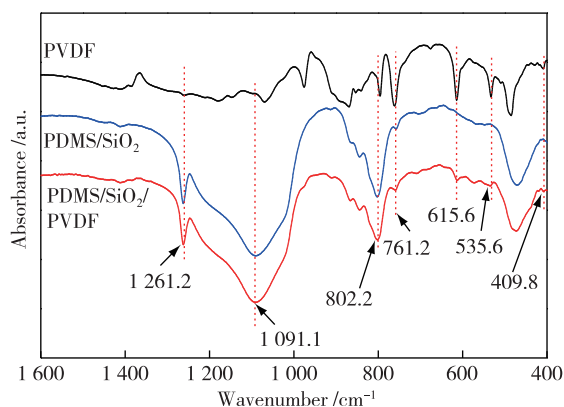


图 5 PVDF 粉末、PDMS/SiO₂ 及 PDMS/SiO₂/PVDF 的红外图谱

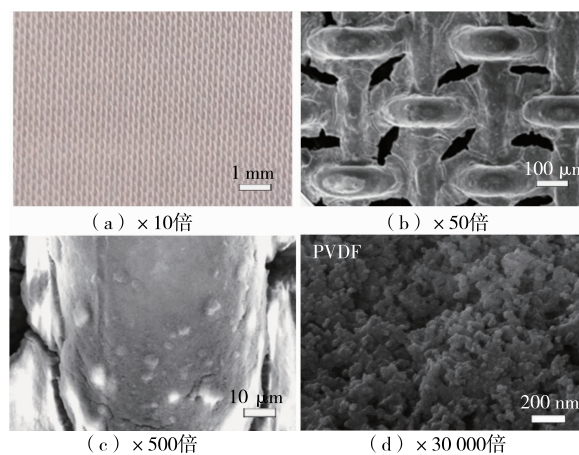


图 6 PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 样品的光学照片与不同放大倍数下的 SEM 照片

盖(图 6(b)),单根铜丝上可以清晰地看到粒径为 1~15 μm 的突起颗粒(图 6(c)),证明 PVDF 颗粒成功涂覆在了铜网上。此时 SiO₂ 纳米粒子与 PVDF 微粒紧密结合,且无明显团聚现象(图 6(d))。因此, SiO₂ 纳米粒子与 PVDF 微米粒子成功构筑的双尺度粗糙结构进一步提高了材料的疏水性。

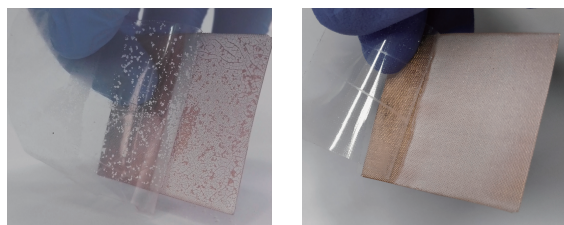
PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 涂层的稳定性采用透明胶带反复黏合-撕拉实验。如图 7 所示, PDMS/SiO₂ 涂层很容易从铜网表面黏附下来(图 7(a)),而 PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 涂层经 35 次反复黏合-撕拉实验后,涂层表面仍然完整,透明胶带上无明显的粉末图 7(b)。图 7(c)为接触角与滚动角随黏合-撕拉次数的变化。当经历 35 次重复实验后,5 mL 水滴仍然能从倾斜的铜网上滑落,表明其仍然保持超疏水状态。因此, PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 涂层与铜网紧密结合,力学性能得到显著提高。

3 结 论

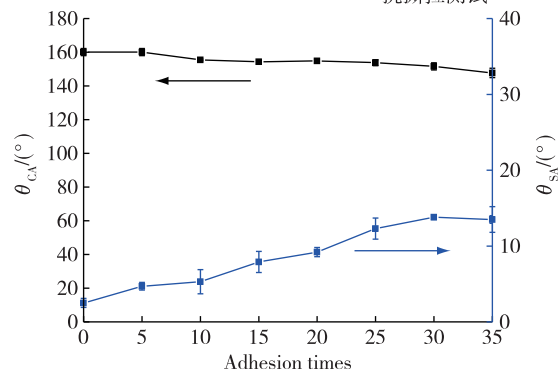
实验研究了 PDMS/SiO₂ 超疏水涂层的制备条件,其最佳成膜条件为:PDMS 的 A 组分与 B 组分分配比为 $m(\text{PDMS-A}):m(\text{PDMS-B})=10:1$,铜网在浸涂液中浸泡 5 min,以 0.05 mm/s 的速度提拉成膜, 80 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 2 h,得到的超疏水铜网具有最高的水接触角。通过引入 PVDF 微粒和 KH-550,进一步制备 PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 超疏水涂层,改善了 PDMS/SiO₂ 铜网的力学性能。PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 超疏水铜网浸涂液的最佳组成为 2.5 g PDMS,3.125 g SiO₂,1.73 g PVDF 与 0.433 g KH-550 溶于 50 mL 甲苯。得到的超疏水铜网的 θ_{CA} 为 160.1 $^{\circ}$, θ_{SA} 为 2.5 $^{\circ}$;并对超疏水涂层的化学组成、表面形貌与形成机理进行了考察。与 PDMS/SiO₂ 超疏水铜网比较,PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 超疏水涂层的力学性能显著提高。

参考文献:

- [1] MARCHALOT J, RAMOS S M M, PIRAT C, et al. Enhanced water repellency of surfaces coated with multiscale carbon structures[J]. Applied Surface Science, 2018, 428: 364-369.
- [2] 朱伟, 赵会军, 齐玉成, 等. 超疏水材料在水力旋流器上的应用实验研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(4): 59-63.
- [3] 方永勤, 薛博颂. 疏水改性硅溶胶防雾涂层的合成研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(5): 16-20.
- [4] WANG L, GONG Q H, ZHAN S H, et al. Robust anti-icing performance of a flexible superhydrophobic surface[J]. Advanced Materials, 2016, 28(35): 7729-7735.
- [5] LATTHE S S, SUDHAGAR P, DEVADOSS A, et al. A mechanically bendable superhydrophobic steel surface with self-cleaning and corrosion-resistant properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(27): 14263-14271.
- [6] KUMAR A, GOGOI B. Development of durable self-cleaning superhydrophobic coatings for aluminium surfaces via



(a) PDMS/SiO₂抗撕拉测试 (b) PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 抗撕拉测试



(c) 水接触角与滚动角随黏合-撕拉次数的变化

图 7 PDMS/SiO₂ 与 PDMS/SiO₂/PVDF/KH-550 铜网的胶带黏合-撕拉测试

- chemical etching method[J]. *Tribology International*, 2018, 122: 114-118.
- [7] WANG G, ZENG Z X, WANG H, et al. Low drag porous ship with superhydrophobic and superoleophilic surface for oil spills cleanup[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(47): 26184-26194.
- [8] LIU X, XU Y, CHEN Z, et al. Robust and antireflective superhydrophobic surfaces prepared by CVD of cured polydimethylsiloxane with candle soot as a template[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(2): 1315-1318.
- [9] RAO A V, BHAGAT S D, HIRASHIMA H, et al. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2006, 300(1): 279-285.
- [10] WU D, WU S Z, CHEN Q D, et al. Curvature-driven reversible in situ switching between pinned and roll-down superhydrophobic states for water droplet transportation[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(4): 545-549.
- [11] QU M N, ZHANG B W, SONG S, et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering materials by a solution-immersion process[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 17(4): 593-596.
- [12] TONG L, CHENG Z J, ZHANG E S, et al. Self-restoration of superhydrophobicity on shape memory polymer arrays with both crushed microstructure and damaged surface chemistry[J]. *Small*, 2017, 13(4): 1503402.
- [13] CHEN T C, LIU H T, YANG H F, et al. Biomimetic fabrication of robust self-assembly superhydrophobic surfaces with corrosion resistance properties on stainless steel substrate[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(50): 43937-43949.
- [14] 阮晓光, 蔡东宝, 叶向东, 等. PDMS/SiO₂ 纳米复合材料的制备及其应用[J]. *应用化工*, 2018, 47(3): 429-433.
- [15] 葛思洁, 王法军, 温姜霞, 等. SiO₂/PDMS 复合透明超疏水涂层的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(6): 227-229.
- [16] LI K Q, ZENG X R, LI H Q, et al. Study on the wetting behavior and theoretical models of polydimethylsiloxane/silica coating[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279(32): 458-463.
- [17] LANDAU L, LEVICH B. Dragging of a liquid by a moving plate[J]. *Dynamics of Curved Fronts*, 1988, 17(2): 141-153.
- [18] CAI C J, SANG N N, TENG S C, et al. Superhydrophobic surface fabricated by spraying hydrophobic R974 nanoparticles and the drag reduction in water[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 307: 366-373.
- [19] DANG Z M, WANG H Y, XU H P. Influence of silane coupling agent on morphology and dielectric property in BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(11): 112902.
- [20] BODE R, FERCH H, FRATZSCHER H. Basic characteristics of AEROSIL[®] fumed silica[Z]// *Technical Bulletin Fine Particles*. Frankfurt: Degussa AG, 2006: 1-72.
- [21] KUO C M, CLARSON S J. The effects of end-groups on the critical miscibility temperatures and thermodynamic interactions in poly(dimethylsiloxane) and poly(methylphenylsiloxane) blends[J]. *European Polymer Journal*, 1993, 29(5): 661-664.

(责任编辑:李艳)