

相分离丙烯酸树脂/SiO₂复合超疏水薄膜的制备及其性能

余晨晨, 朱佳雯, 李 想, 杨 芮, 卢 杨, 危大福, 许 祥, 管 涌¹

(华东理工大学材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 基于溶剂诱导相分离法, 将丙烯酸树脂薄膜在含有二氧化硅和异氰酸酯三聚体交联剂的乙酸乙酯(良溶剂)和乙醇(不良溶剂)的混合液中浸渍提拉, 获得具有多孔结构的超疏水薄膜。分别用红外光谱、扫描电镜表征了超疏水薄膜的结构和形貌, 并测试其疏水性、自清洁性及耐磨性。结果表明, 当混合溶剂中乙酸乙酯-乙醇体积比为6:4, SiO₂质量浓度为0.025 g/mL时, 超疏水薄膜的水接触角可达158°±3°, 且经历35个周期的砂纸磨损(100 g载重)后仍保持超疏水性, 具备良好的自清洁性与耐磨性。

关键词: 相分离; 超疏水薄膜; 丙烯酸树脂; 二氧化硅; 耐磨性

中图分类号: TQ322.4

文献标志码: A

Preparation and Performance of Acrylic Resin/SiO₂ Composite Superhydrophobic Film Based on Phase Separation

YU Chen-chen, ZHU Jia-wen, LI Xiang, YANG Rui, LU Yang, WEI Da-fu, XU Xiang, GUAN Yong¹

(Key Laboratory for Preparation and Application of Ultra fine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this work, a simple and effective approach was reported to fabricate a low-cost, environment-friendly, self-cleaning and mechanically durable superhydrophobic film. The film was prepared by dip-coating acrylic resin film in an ethanol/ethyl acetate suspension of SiO₂ and hexamethylene diisocyanate trimer (HDI trimer). Since the solubility of acrylic resin in ethyl acetate (solvent) differs from in ethanol (non-solvent), a porous structure was formed on the film surface based on phase separation. SEM images showed that as the volume ratio of ethyl acetate in mixture increased, the coated surfaces became fluffier and internal pores were larger. By contrast, the porous structures were more uniform and complete when the volume ratio of ethanol to ethyl acetate reached 6:4 in solvent mixture. With a further addition of SiO₂, the hydrophobicity of the film was greatly enhanced. Porous structures were also observed after SiO₂ was added, and more nanoparticles were deposited on the inner

收稿日期: 2018-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(51573043)

作者简介: 余晨晨(1993-), 女, 浙江丽水人, 硕士, 主要研究方向为超疏水表面。E-mail: apilycc@163.com

通信联系人: 管 涌, E-mail: yguan@ecust.edu.cn

wall of the holes as the content of SiO₂ increased, which helped to form a dense nanoscale layer during phase separation process. The synergistic effect of nanoscale SiO₂ and microscopic holes endowed the film with a remarkable superhydrophobicity ($158^{\circ} \pm 3^{\circ}$) and self-cleaning property when 2.5 g of SiO₂ was added. Moreover, acrylic resin and SiO₂ were further cured by HDI trimer through the reaction between isocyanate groups and hydroxyl groups, which improved the mechanical properties of the superhydrophobic film. The performance test showed that the film still kept its superhydrophobicity after 35 cycles of sandpaper abrasion under 100 g of loading, indicating a pretty admirable mechanical durability. The facile preparation and high-performance of the superhydrophobic film make it quite suitable for the manufacture in a large scale, which would have extensive application prospects in the future.

Key words: phase separation; superhydrophobic film; acrylic resin; SiO₂; mechanical durability

自然界中存在许多超疏水现象, 如荷叶出淤泥而不染^[1-2], 水黾在水面行走^[3], 蝴蝶翅膀不被沾湿^[4]等。材料的超疏水特性在诸多领域均具有巨大的潜在应用价值, 如: 设备表面的防污自清洁^[5], 天线外壳的防雨雪^[6], 水处理时的油水分离^[7]以及液体运输中的流体减阻^[8]等。超疏水表面的获得主要通过两种途径: 一是在粗糙表面上修饰低表面能物质; 二是用低表面能物质构建粗糙表面^[9]。

最典型的低表面能物质为含氟类化合物^[10], 使用这类物质修饰基底材料能够获得超疏水表面。Ogawa 等^[11]通过逐层自组合法用氟硅烷对纳米纤维膜最外层进行修饰, 赋予了纤维膜超疏水性。Lau 等^[12]利用热丝化学气相沉积法在垂直排布的碳纳米管表面涂布聚四氟乙烯薄膜, 成功获得了超疏水表面。但这类化合物通常价格昂贵且不环保, 不适合大规模生产。因此, 使用无氟材料构建超疏水表面, 具有非常大的发展前景。

近年来, 人们尝试使用多种方法来构建粗糙表面, 如模板法^[13-16]、气相沉积法^[17]、溶胶凝胶法^[18]、化学刻蚀法^[19]以及相分离法^[20-21]等。其中, 相分离法由于操作简单而受到广泛关注。Ebril 等^[22]以对二甲苯为溶剂, 与不同种类不良溶剂协同作用构造出具有多孔结构的聚丙烯膜, 并通过浓度和温度的控制赋予其超疏水性。Lu 等^[23]通过热致相分离法制备出具有多孔和花型结构的聚乙烯超疏水膜。这些相分离法涉及的溶剂如四氢呋喃、对二甲苯等均有化学毒性, 而使用无毒溶剂诱导相分离的研究较少。

构建粗糙表面形貌往往涉及构造纳米-微米复合多尺度表面结构^[24]。无机纳米粒子如 SiO₂、TiO₂ 和具有某些特性的聚合物通常被用来构建这种结构。然而, 无机粒子和聚合物之间的相容性较差, 导致构造的结构稳定性差, 在受到外界摩擦时易被破坏。因此, 在无机粒子与聚合物间引入化学键合, 可增加粗糙表面的耐磨性。Ye 等^[25]使用聚异氰酸酯类交联剂将疏水 SiO₂ 与羟基丙烯酸树脂化学交联, 制备出耐磨性能优异的超疏水涂膜。

本文以乙酸乙酯为良溶剂, 乙醇为不良溶剂, 将丙烯酸树脂薄膜在乙酸乙酯-乙醇混合溶剂中浸渍提拉, 干燥冷却后形成均匀的分层孔洞结构。进一步将 SiO₂ 均匀分散在混合溶剂中, 在相分离的过程中 SiO₂ 附着在孔洞的内壁上, 构造了纳米-微米复合多尺度表面结构。更进一步引入异氰酸酯三聚体, 使 SiO₂ 与丙烯酸树脂化学键合, 改善了超疏水薄膜的力学强度。在混合溶剂、SiO₂ 和异氰酸酯的协同作用下, 成功制备了超疏水的、自清洁的、耐磨的表面。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

纳米二氧化硅 (SiO₂): 工业级, 牌号 R812, $\omega=99\%$, 德国赢创工业集团; 丙烯酸树脂薄膜: 嘉兴金石包装有限公司; 异氰酸酯三聚体: 工业级, 牌号 N3390, $\omega=20\% \sim 30\%$, 德国拜耳公司; 乙酸乙酯及乙醇: 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 多孔丙烯酸树脂薄膜的制备

配制不同配比的乙酸乙酯-乙醇混合溶剂 100 mL 待用。将丙烯酸树脂薄膜（25 mm * 75 mm）在混合溶剂中浸渍提拉。涂覆后迅速将样品放置在 50 °C 的烘箱干燥 5 min 后，即得多孔丙烯酸树脂薄膜。

1.3 超疏水薄膜的制备

将 0.4 g 异氰酸酯三聚体交联剂加至 40 mL 乙酸乙酯中，磁力搅拌 15 min 后再缓慢滴加 60 mL 乙醇并充分搅拌，制得白色乳浊液。然后，加入 1.0 ~ 2.5 g 粒径为 10 ~ 30 nm 的 SiO₂，超声分散制得均匀的 SiO₂ 悬浮液。随后将丙烯酸树脂薄膜在悬浮液中浸渍提拉，烘干冷却后常温（25 °C）固化 24 h 制得超疏水薄膜。样品（25 mm * 75 mm）用 3M 双面胶粘贴在载玻片上，用于自清洁和耐磨性测试。

1.4 测试与表征

采用日本日立公司的 S-3400N 型扫描电子显微镜（SEM）对样品进行形貌分析，制样喷金时间为 1 min，测试加速电压为 15 kV；采用美国 Thermo Electron 公司的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）进行了红外表征，测试波数范围为 4 000 ~ 500 cm⁻¹，SiO₂ 与异氰酸酯三聚体交联剂分别以压片法和涂膜法测试，未处理的丙烯酸树脂薄膜和超疏水薄膜以全反射法表征；采用上海中晨数字技术设备有限公司的 JC2000D3 型接触角测量仪，测量样品的静态接触角和滚动角，测试环境：室温（25 °C），水滴大小 5 μL；以尘土微粒作为污染物，将其覆盖在 15° 倾斜的超疏水薄膜表面，使水滴从该表面滚落，测试薄膜的自清洁性能；将样品平放在 6.5 μm 的砂纸上，并负载 100 g 质量的砝码。超疏水薄膜面朝砂纸，来回平行移动，以移动 10 cm 为一个位移周期，每间隔 5 个周期测试一次接触角。

2 结果与讨论

2.1 溶剂比对丙烯酸树脂薄膜表面形貌及疏水性的影响

表 1 为不同样品对应的溶剂配比及接触角。当溶剂为乙醇时，样品的接触角仅为 84 °±2 °。随着溶剂中乙酸乙酯的添加量逐渐增加，样品的接触角逐渐增大。当 V_{ethanol}:V_{ethyl acetate} = 5:5 时，样品的接触角达 107 °±2 °；表面变为疏水表面。图 1(a ~ f₁) 分别为样品 NO.1~NO.6 的表面形貌，图 1(d₂ ~ f₂) 分别为样品 NO.4~NO.6 的低倍 SEM 照片。可以看到，随着乙酸乙酯用量的增加，薄膜表面从光滑平整逐渐转变为多层多孔，且孔洞尺寸从纳米级扩大至微米级。

表 1 样品的溶剂体积比及接触角

Table 1 Volume ratios of solvents and contact angles of samples

Samples	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4	NO. 5	NO. 6
V _{ethanol} :V _{ethyl acetate}	10:0	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5
Contact angles/(°)	84 ±2	88 ±2	92 ±3	102 ±1	105 ±3	107 ±2

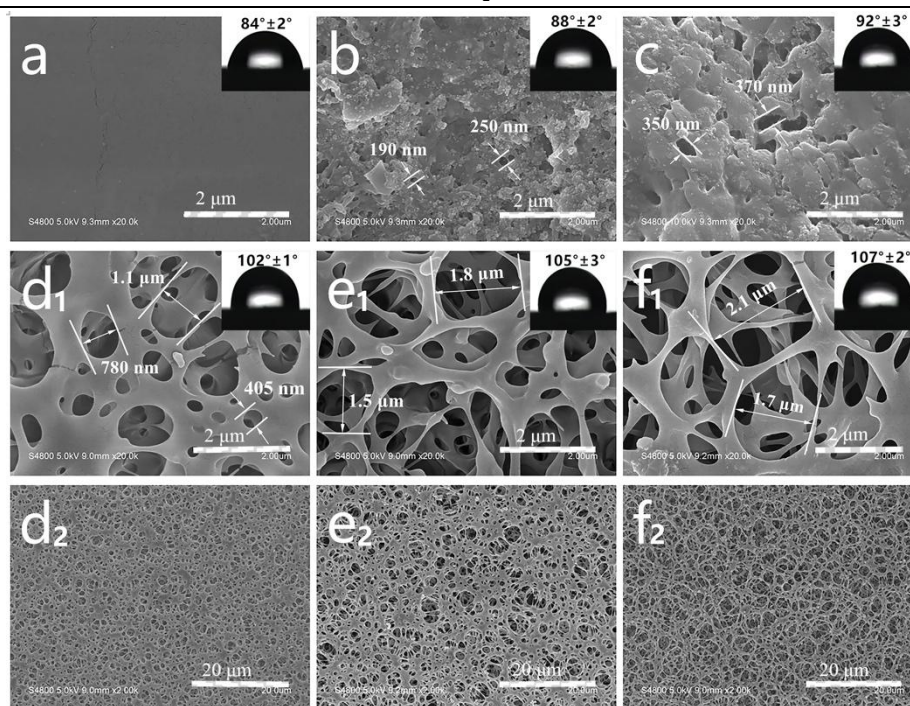


图 1 样品: a-NO.1; b-NO.2; c- NO.3; d- NO.4; e- NO.5; f- NO.6 SEM 及接触角照片

Fig.1 Sample: a-NO.1; b-NO.2; c- NO.3; d- NO.4; e- NO.5; f- NO.6 SEM and contact angles images

图 2 为丙烯酸树脂薄膜多层孔洞结构的形成原理示意图。由于乙酸乙酯为丙烯酸树脂的良溶剂, 丙烯酸树脂薄膜浸涂后, 其表面逐渐被乙酸乙酯溶蚀, 混合溶剂逐渐渗透到薄膜内部。此时乙醇作为薄膜的不良溶剂使薄膜内部产生相分离, 由部分溶解在乙酸乙酯中的丙烯酸树脂组成聚合物富相, 而其余的乙酸乙酯和乙醇组成聚合物贫相。在 50 °C 下烘干 5 min 后, 混合溶剂完全挥发, 聚合物贫相转变为分层交错的孔洞, 而聚合物富相则转变为连接孔洞的丙烯酸树脂“桥梁”。

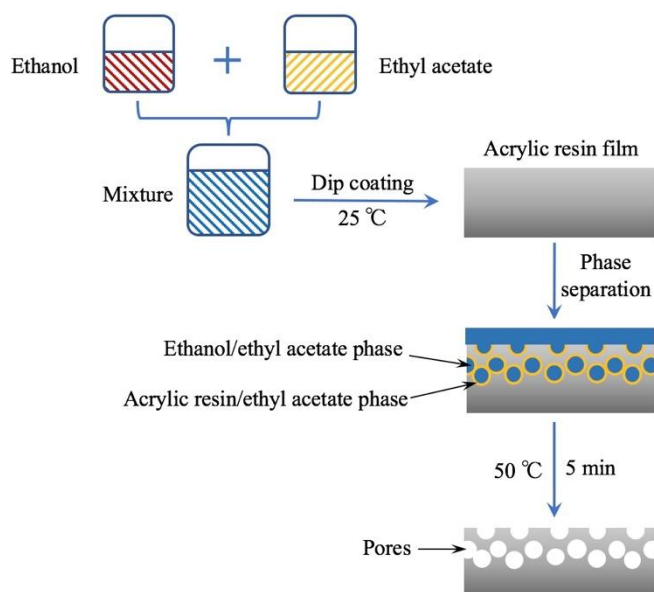


图 2 多孔薄膜形成示意图

Fig. 2 Illustration for the formation of porous film

2.2 二氧化硅含量对薄膜表面形貌及疏水性的影响

图 1 ($d_2 \sim f_2$) 显示, 乙醇与乙酸乙酯体积比为 6:4 时, 薄膜表面的孔洞结构蓬松, 孔结构较为完整, 因此选择在该配比的混合溶剂中添加纳米 SiO_2 来制备超疏水薄膜。表 2 为各样品的 SiO_2 的质量含量及接触角。相比于样品 NO.1~NO.6, 添加了 SiO_2 后薄膜表现出更强的疏水性。当 $\rho(\text{SiO}_2)$ 仅为 0.01 g/mL 时, 薄膜的接触角即大幅提升为 $138^\circ \pm 3^\circ$ 。 $\rho(\text{SiO}_2)$ 增加至 0.02 g/mL 时, 接触角上升为 $152^\circ \pm 2^\circ$, 薄膜呈现出超疏水特性。

表 2 样品的二氧化硅用量及接触角

Table 2 SiO_2 dosages and contact angles of samples

Sample	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10
$\rho(\text{SiO}_2)/(\text{g mL}^{-1})$	0.010	0.015	0.020	0.025
Contact angles/($^\circ$)	138 ± 3	145 ± 3	152 ± 2	158 ± 3

图 3 ($a_1 \sim d_1$) 为样品 NO.7~NO.10 的 SEM 及接触角照片, 图 3 ($a_2 \sim d_2$) 为对应的高倍 SEM 照片。可以看到, 溶剂中添加 SiO_2 后, 薄膜的表面形貌有了较大的变化。在图 3 (a_1) 中, 薄膜表面出现许多微米级的浅坑或凹槽。这是由于在相分离的过程中, SiO_2 附着在薄膜表面削弱了孔洞之间的连接, 一些起“桥梁”作用的丙烯酸树脂产生断裂, 从而导致一些孔洞连通尺寸变得更大。当 $\rho(\text{SiO}_2)$ 为 0.025 g/mL 时, 薄膜表面基本被 SiO_2 覆盖 (图 3 ($d_1 \sim d_2$)), 水接触角为 $158^\circ \pm 3^\circ$ 。

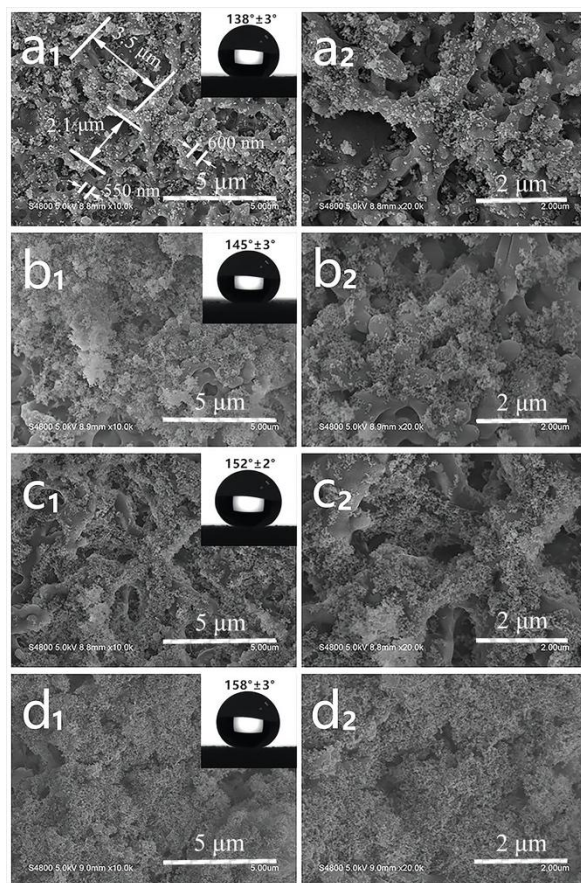


图 3 样品: a-NO.7; b-NO.8; c-NO.9; d-NO.10 SEM 及接触角照片

Fig. 3 Sample: a-NO.7; b-NO.8; c- NO.9; d- NO.10 SEM and contact angles images

图 4 为样品 NO.7~NO.10 表面形貌的形成原理示意图。当薄膜在混合液中浸涂后, 薄膜的表面被乙酸乙酯、乙醇、SiO₂ 和异氰酸酯三聚体交联剂的混合物覆盖。在溶剂挥发形成内孔的过程中, SiO₂ 和交联剂逐渐沉积在孔洞内壁上, 形成致密的纳米结构, 从而赋予薄膜超疏水性。

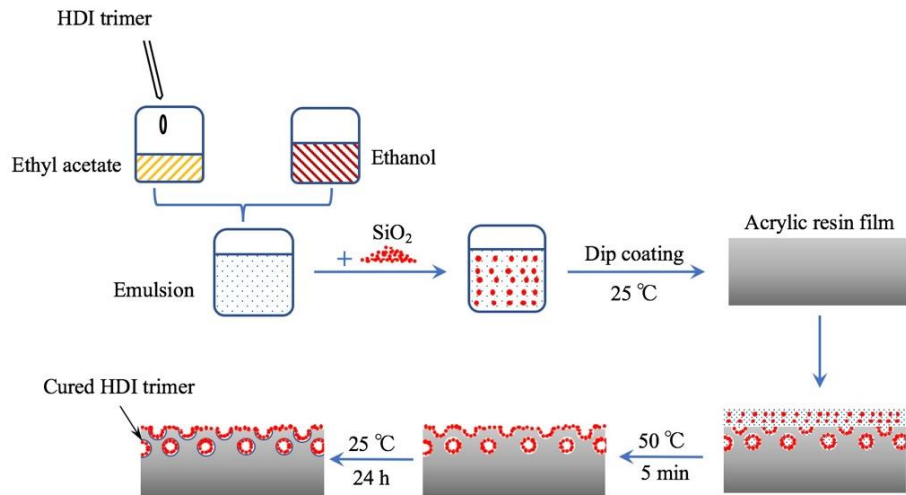


图 4 多孔超疏水薄膜形成原理示意图

Fig. 4 Illustration for the formation of porous superhydrophobic film

2.3 红外光谱分析

异氰酸酯三聚体交联剂(HDI trimer)可提高超疏水薄膜的牢固性。图 5 为未处理丙烯酸树脂薄膜、SiO₂、交联剂及超疏水薄膜(样品 NO.10)的红外光谱。可以观察到, 3 414 cm⁻¹ (SiO₂) 及 3 390 cm⁻¹ (丙烯酸树脂)处的羟基伸缩振动峰在超疏水薄膜的红外谱图中几乎消失, 而 2 935 cm⁻¹ 的 C-H 反对称伸缩振动峰, 1 724 cm⁻¹ 的 -C=O 伸缩振动峰 (丙烯酸树脂) 以及 1 086 cm⁻¹ 的 -Si-O- 的伸缩振动峰 (SiO₂) 仍能够在超疏水薄膜中观察到, 表明硅羟基和树脂的羟基都参与了反应。交联剂的红外谱图中, 2 277 cm⁻¹ 与 1 688 cm⁻¹ 处分别为 -NCO 与 -C=O 的特征吸收峰, 而在超疏水薄膜的红外谱图中, 只观察到 -C=O 并未出现 -NCO 的特征吸收峰, 证明 -NCO 已完全参与了反应。

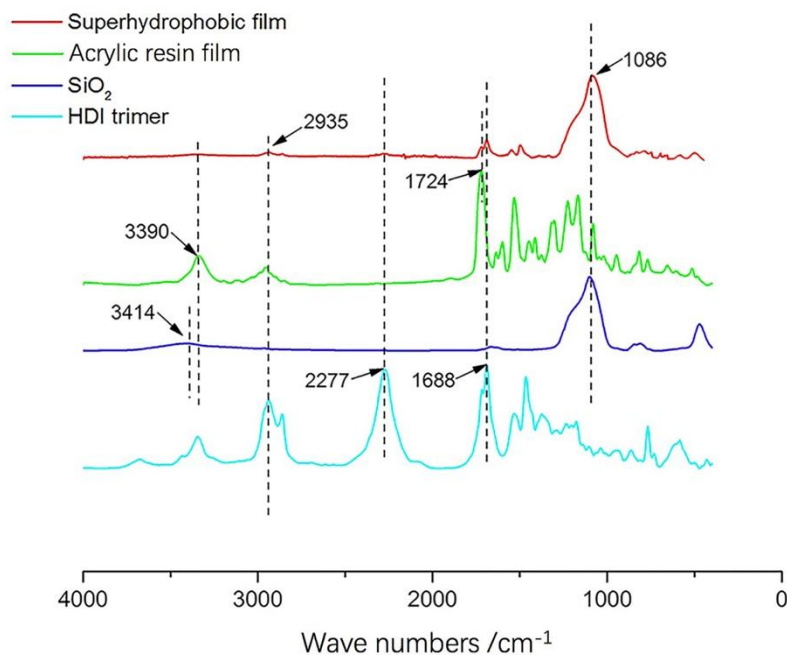


图 5 丙烯酸树脂薄膜、 SiO_2 、交联剂及超疏水薄膜的红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of acrylic resin film, SiO_2 , HDI trimer and superhydrophobic film

可以推测： SiO_2 、丙烯酸树脂与交联剂之间发生了化学反应，通过 $-\text{OH}$ 与 $-\text{NCO}$ 的消耗，超疏水薄膜表面成功形成 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 键将 SiO_2 与丙烯酸树脂化学键合，该键合反应如图 6。

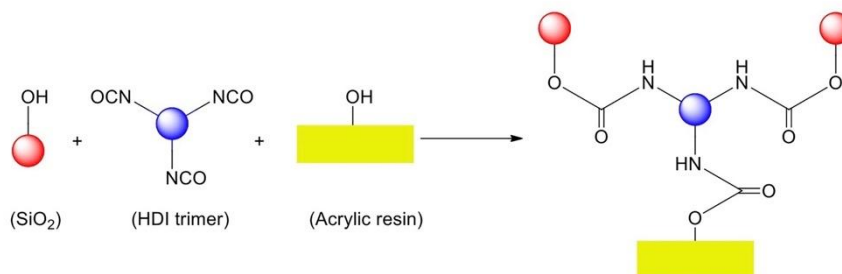


图 6 交联剂与 SiO_2 、丙烯酸树脂的键合反应

Fig. 6 Chemical bonding reaction among SiO_2 , acrylic resin and HDI trimer

2.4 自清洁性

图 7 为丙烯酸树脂薄膜和超疏水薄膜的自清洁效果图。由图 7 ($a_1 \sim a_3$) 可以看出，当水滴从未处理的薄膜流下时，无法带走其表面的尘土。在图 7 ($b_1 \sim b_3$) 中的超疏水薄膜上，水滴仍然保持球形，并且在滚落过程中能够轻易带走尘土，保持其滚动路径上的清洁，显示出超疏水薄膜优良的自清洁性。

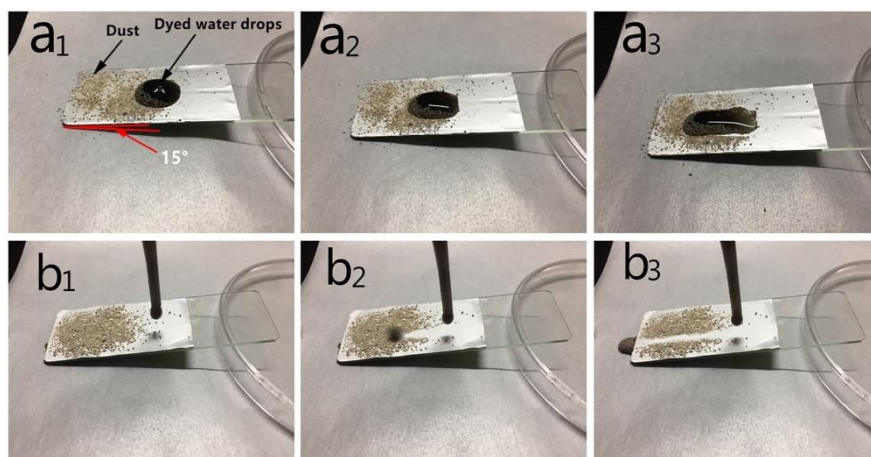


图 7 丙烯酸树脂薄膜 (a₁~a₃) 和超疏水薄膜 (b₁~b₃) 的自清洁测试

Fig. 7 Self-cleaning test of acrylic resin film (a₁~a₃) and superhydrophobic film (b₁~b₃)

2.5 耐磨性测试

图 8 (a₁~a₂) 为耐磨性测试的一个磨损周期, 图 8b₁~b₃ 为磨损 35 个周期后薄膜的疏水性。可以看到, 薄膜经历多次的砂纸磨损后, 水滴仍能顺利从表面滚落, 显示出优良的耐磨性。

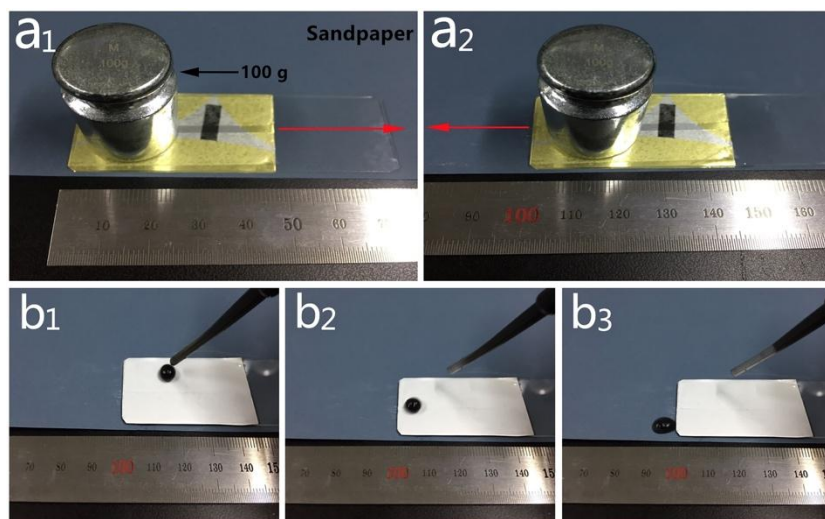


图 8 耐磨性测试, a₁-a₂: 一个磨损周期示意图; b₁-b₃: 35 个周期后的疏水性

Fig.8 Abrasion test. a₁-a₂: procedure of abrasion test for 1 cycle; b₁-b₃: hydrophobic characteristic of sample after 35 cycles.

水滴在薄膜上的静态接触角与滚动角随磨损次数的变化见图 9, 其原理可通过其上方的示意图进行阐述。当薄膜开始受到砂纸磨损时, 覆盖在孔洞上的 SiO₂ 纳米层首先被破坏, 导致部分丙烯酸树脂孔洞裸露在外, 所以 10 个磨损周期后接触角从 $158^\circ \pm 3^\circ$ 降至 $152^\circ \pm 3^\circ$; 滚动角也略微有所提高。而在接下来的磨损中, 由于交联剂使得 SiO₂ 与耐磨性较强的丙烯酸树脂有效地结合, 使薄膜的力学强度增加, 从而能抵抗更长周期的砂纸磨损。另外, 交错的孔洞结构以及内壁附着的 SiO₂ 也为保持薄膜的超疏水性提供了条件, 所以在 35 个磨损周期内, 接触角并无明显减小且滚动角基本维持在 10° 以内, 薄膜仍能维持其超疏水性。然而, 在经

历 40 个磨损周期后, 薄膜疏水性衰减明显且失去了超疏水性。可能是在反复的摩擦后, 丙烯酸树脂孔洞结构受到了一定程度的破坏, 附着于内壁上的 SiO_2 也随磨损次数的增加而逐渐减少, 薄膜也就无法继续保持其超疏水性。

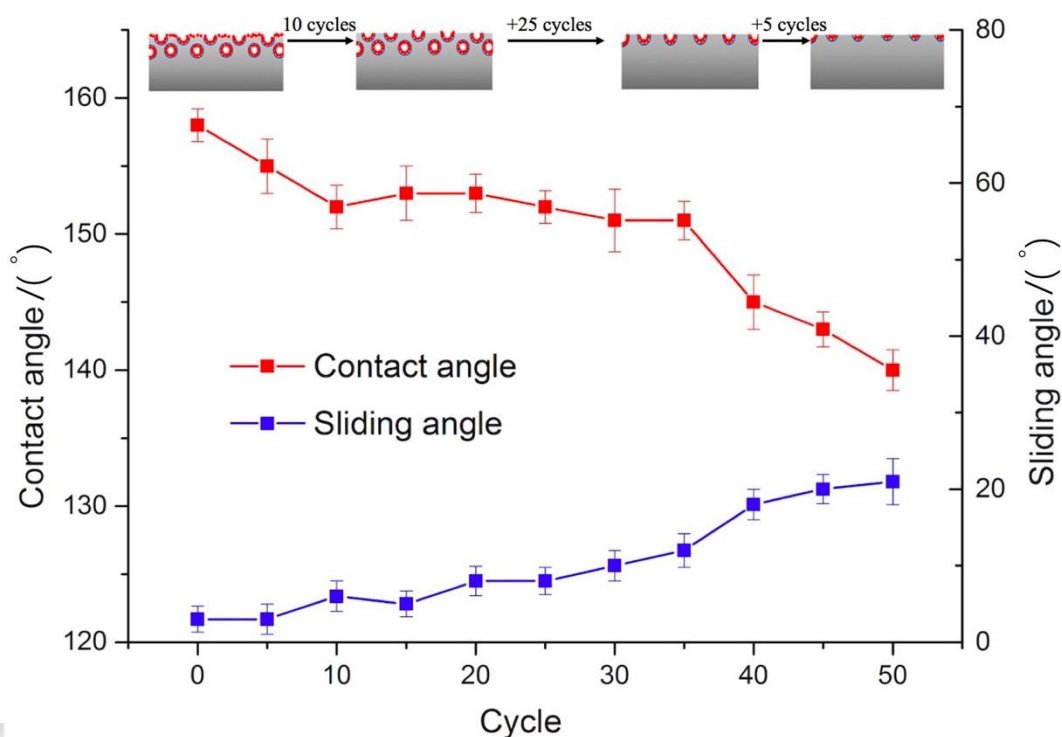


图 9 超疏水薄膜的静态接触角与滚动角随磨损周期的变化曲线

Fig. 9 Water contact angles and sliding angles of superhydrophobic film depending on cycle numbers of abrasion.

3 结论

(1) 以溶剂诱导相分离的方法制备了具有多层孔洞结构的丙烯酸树脂薄膜。进一步添加 SiO_2 后获得了具有微纳复合结构的超疏水薄膜, 其水接触角可达 $158^\circ \pm 3^\circ$ 。

(2) 异氰酸酯三聚体交联剂的引入使得 SiO_2 与丙烯酸树脂化学键合, 赋予了超疏水薄膜良好的耐磨性。

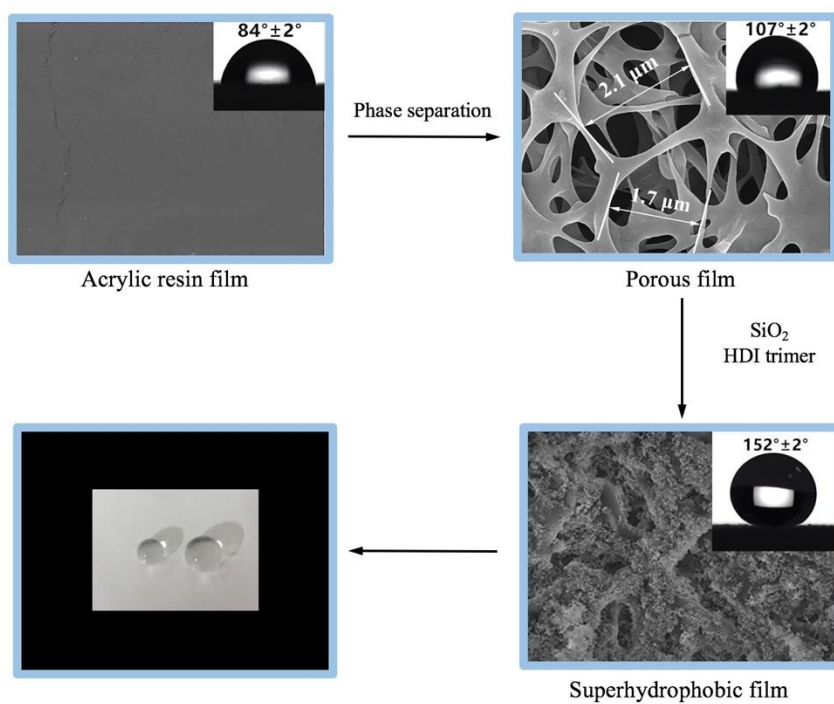
(3) 通过调节良溶剂与不良溶剂的配比控制孔径的方法, 为高孔隙聚合物表面制备提供了一种新思路。

参考文献:

- [1] MARMUR, A. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2004, 20(9): 3517-3519.
- [2] LEE H J, MICHELSEN S. Lotus effect: Superhydrophobicity[J]. *Journal of the Textile Institute Proceedings & Abstracts*, 2006, 97(5): 455-462.
- [3] GAO X, JIANG L. Biophysics: Water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 36.
- [4] 叶霞, 周明, 李健, 等. 从自然到仿生的超疏水表面的微观结构[J]. *纳米技术与精密工程*, 2009, 7(5): 381-386.
- [5] FURSTNER R, BARTHOLOTT W, NEINHUIS C, *et al.* Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2005, 21(3): 956-961.
- [6] CAO L, JONES A K, SIKKA V K, *et al.* Anti-icing superhydrophobic coatings[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2009, 25(21): 12444-12448.
- [7] FAN Y, HE Y, LUO P, *et al.* Facile way in building superhydrophobic zirconium surface for controllable water-oil separation[J]. *Materials Letters*, 2017, 188(20): 115-118.
- [8] MING Z, JIAN L, WU C, *et al.* Fluid drag reduction on superhydrophobic surfaces coated with carbon nanotube forests (CNTs)[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(9):4391-4396.
- [9] LEE Y, PARK S, KIM K, *et al.* Fabrication of hierarchical structures on a polymer surface to mimic natural superhydrophobic surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(17): 2330-2335.
- [10] BRASSARD J D, SARKAR D K, PERRON J. Fluorine Based Superhydrophobic Coatings[J]. *Applied Sciences*, 2012, 2(2):453-464.
- [11] OGAWA T, DING B, SONE Y, *et al.* Super-hydrophobic surfaces of layer-by-layer structured film-coated electrospun nanofibrous membranes[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(16):695-700.
- [12] KENNETH K S L, JOSE B, KENNETH B K TE, *et al.* Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests[J]. *Nano Letters*, 2011, 3(12):1701-1705.
- [13] 黄明达, 钱欣, 冯杰. 拉伸微模塑制备低密度聚乙烯超疏水表面[J]. *功能高分子学报*, 2009, 22(2): 188-192.
- [14] 林飞云, 冯杰, 黄明达, 等. 基于不锈钢模板热压微模塑构建聚乙烯超疏水表面[J]. *功能高分子学报*, 2010, 23(2): 211-214.
- [15] 张守村, 孙武, 皮茂. 高内相乳液模板法制定淀粉基大孔材料及表征[J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(3): 273-278.
- [16] 隋晶, 黎玮, 潘庆燕. 囊泡模板法制备 PEDOT 空心微球及其对抗坏血酸的电催化氧化性能[J]. *功能高分子学报*, 2015, 28(4): 380-385.
- [17] 郑振荣, 吴涛林. 超疏水棉织物的简易制备技术[J]. *纺织学报*, 2013, 34 (9): 94-98.

- [18] TADANAGA K, KITAMURO K, MATSUDA A, *et al.* Formation of superhydrophobic alumina coating films with high transparency on polymer substrates by the sol-gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, 26(2): 705-708.
- [19] QIAN B, SHEN Z. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2005, 21(20): 9007-9009.
- [20] ZHAO N, XIE Q, WENG L, *et al.* Superhydrophobic surface from vapor-induced phase separation of copolymer micellar solution[J]. Macromolecules, 2005, 38(22): 8996-8999.
- [21] LIU J, XIAO X, SHI Y, *et al.* Fabrication of a superhydrophobic surface from porous polymer using phase separation[J]. Applied Surface Science, 2014, 297(4): 33-39.
- [22] ERBIL H Y, DEMIREL A L, AVCI Y, *et al.* Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface[J]. Science, 2003, 299(5611):1377-1380.
- [23] LU X, ZHANG C, HAN Y. Low-density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25(18):1606-1610.
- [24] WANG M F, RAGHYNATHAN N, ZIAIE B. A nonlithographic top-down electrochemical approach for creating hierarchical (micro-nano) superhydrophobic silicon surfaces[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2007, 23(5): 2300-2303.
- [25] YE H, ZHU L, LI W, *et al.* Constructing fluorine-free and cost-effective superhydrophobic surface with normal-alcohol-modified hydrophobic SiO₂ nanoparticles[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 9(1):858-867.

图文摘要



Though the proper control on volume ratio (solvent to non-solvent), SiO₂ dosages as well as the preparation process, a superhydrophobic film with excellent self-cleaning property and mechanical durability was fabricated.