

硅橡胶表面原位生长ZnO纳米花构筑稳固超疏水表面

胡云浩 石晓凯 马小凡 毕红华 李明慧 孙举涛

Mechanically stable superhydrophobic surface fabricated by self-growth of ZnO nanoflowers on vulcanized silicone rubber

HU Yunhao, SHI Xiaokai, MA Xiaofan, BI Honghua, LI Minghui, SUN Jutao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210611.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钛酸铜钙纳米纤维/液体硅橡胶复合介质非线性电导性能

Nonlinear conductivity of copper calcium titanate nanofibers/liquid silicone rubber composite

复合材料学报. 2019, 36(10): 2247–2258 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181119.004>

超顺排碳纳米管/硅橡胶复合材料各向异性的电学性能和力学性能

Anisotropic electrical and mechanical properties of the superaligned carbon nanotubes film/silicone composites

复合材料学报. 2017, 34(7): 1533–1539 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161018.002>

原位气相生长法制备碳纳米管/Al₂O₃陶瓷复合材料

Fabrication of carbon nanotubes/Al₂O₃ ceramic composites by in-situ chemical vapor deposition growth method

复合材料学报. 2018, 35(1): 150–157 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170406.001>

聚对苯二甲酸乙二醇酯滤料超疏水表面的制备及性能

Preparation and properties of polyethylene terephthalate filter material with superhydrophobic surface

复合材料学报. 2020, 37(12): 3017–3025 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200421.003>

硅烷化多壁碳纳米管/硅橡胶复合材料的制备和介电性能

Preparation and dielectric properties of silanized multi-walled carbon nanotubes/silicone rubber composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1675–1683 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.004>

硅藻土/硅橡胶可陶瓷化复合材料的制备及性能

Preparation and properties of ceramifiable diatomite/silicone rubber composites

复合材料学报. 2017, 34(1): 53–59 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160411.003>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210611.001

硅橡胶表面原位生长 ZnO 纳米花 构筑稳固超疏水表面



分享本文

胡云浩, 石晓凯, 马小凡, 毕红华, 李明慧, 孙举涛*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 青岛 266042)

摘要: 制造的复杂性和对机械接触的敏感性严重阻碍了超疏水材料在实际应用的发展。为在柔性基质(硫化的硅橡胶)表面制备机械耐久的柔性超疏水表面, 利用硫化硅橡胶溶胀过程可逆的特性, 改进溶胶-凝胶法, 将硅橡胶片预先用正丁胺水溶液溶胀, 然后浸入硝酸锌/乙醇溶液中。利用正丁胺水溶液和硝酸锌/乙醇溶液在硅橡胶表面的交互扩散、反应, 使 ZnO 纳米花在橡胶表面原位生长。超疏水的粗糙结构的构筑来自于硝酸锌与正丁胺的协同作用, 其静态接触角(CA)可达 $(158 \pm 1.5)^\circ$, 滑动角(RA)可达 $(4.5 \pm 0.5)^\circ$ 。SEM 图像显示, 100~200 nm 的 ZnO 纳米片生长在硅橡胶表面, ZnO 纳米片“嵌入”到橡胶表面, 而不是沉积在橡胶表面, 因此提升了其机械耐久性。而通过向橡胶中添加硅烷偶联剂 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550), 可进一步提升 ZnO 纳米片与橡胶基体界面相互作用, 即使承受 300 次线性磨损, 仍能保持超疏水特性, 表现出优异机械稳定性。而且经过 500 次循环弯曲变形, 其疏水性也几乎没有变化, 解决了超疏水涂层在基体弯曲变形时的脱落问题。这种超疏水橡胶制备技术简单且适合工业生产, 具有极高的实用前景。

关键词: 溶胶-凝胶法; ZnO 纳米花; 原位生长; 机械稳定; 硅橡胶

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2022)04-1638-10

Mechanically stable superhydrophobic surface fabricated by self-growth of ZnO nanoflowers on vulcanized silicone rubber

HU Yunhao, SHI Xiaokai, MA Xiaofan, BI Honghua, LI Minghui, SUN Jutao*

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The development of superhydrophobic materials in practical applications has been severely hindered by the complexity of manufacturing and the sensitivity to mechanical contact. In order to prepare a mechanically durable flexible super-hydrophobic surface on the surface of a flexible substrate (vulcanized silicone rubber), using the reversible characteristics of the swelling process of vulcanized silicone rubber and the improved sol-gel method, the silicone rubber sheet was swelled with a n-butylamine aqueous solution in advance, and then immersed in zinc nitrate/ethanol solution. Due to the cross-diffusion, contact and reaction between zinc nitrate and n-butylamine aqueous solution on the surface of silicone rubber, ZnO nanoflowers were grown in-situ on the rubber surface. The construction of the superhydrophobic rough structure came from the synergistic effect of zinc nitrate and n-butylamine, with static contact angle and rolling angle being $(158 \pm 1.5)^\circ$ and $(4.5 \pm 0.5)^\circ$ respectively. SEM images show that ZnO nanosheets of 100-200 nm in thickness are generated and the ZnO nanosheets are “embedded”, not just “deposited” on the rubber surface, which improves the mechanical durability. By adding a silane coupling agent γ -aminopropyltriethoxysilane (KH550) to the silicone rubber compounds, the interface interaction between the ZnO nanosheets and the rubber matrix is further improved. Even with 300 times of linear wear, it could still maintain superhydrophobic and exhibit excellent mechanical stability. Moreover, after 500 cycles of bending

收稿日期: 2021-04-08; 修回日期: 2021-05-17; 录用日期: 2021-05-31; 网络首发时间: 2021-06-15 09:41:51

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210611.001>

基金项目: 山东省重点研发项目(2018GSF117019)

通信作者: 孙举涛, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为超疏水材料 E-mail: jtsun@qust.edu.cn

引用格式: 胡云浩, 石晓凯, 马小凡, 等. 硅橡胶表面原位生长 ZnO 纳米花构筑稳固超疏水表面 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(4): 1638-1647.

HU Yunhao, SHI Xiaokai, MA Xiaofan, et al. Mechanically stable superhydrophobic surface fabricated by self-growth of ZnO nanoflowers on vulcanized silicone rubber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(4): 1638-1647(in Chinese).

deformation, its hydrophobicity hardly changes, which solves the problem of superhydrophobic coating falling off when the substrate is bent and deformed. High mechanical stability and simple preparation process endow the superhydrophobic rubber a high application prospect.

Keywords: sol-gel method; ZnO nanoflower; self-growth; mechanical stability; silicone rubber

超疏水材料是指水滴与材料表面接触角大于 150°、滚动角小于 10°的材料。这种材料具备生物的防粘、防污染、拒水和自清洁功能。应用于包括药物运输^[1-3]、能量转换^[4]、设备防腐蚀^[5-7]、控制细胞与基质的黏附^[8-9]等。

超疏水特性一般通过两种方法来实现：在疏水表面上形成粗糙结构或使用低表面能材料修饰粗糙表面^[10-13]。在目前报道的各种超疏水的制备方法，包括激光刻蚀^[14-15]、模板化^[16-17]、热压^[18]和相转化法^[19]等，通过在基体材料表面构造分层粗糙结构。这种粗糙结构极容易受到机械破坏，导致超疏水特性稳定性低，产品实用性能差。而通过对硬质基体进行刻蚀，如 Wang 等^[20]创造性地提出了制备出一种铠甲结构，保护脆弱微米疏水结构，使稳定性有了飞跃性的提升。但这种方式的成本高，对设备的要求大，无法满足巨大的超疏水市场的需求。因此，开发一种工艺简单、成本低廉、适合工业生产的制备方式也同样重要。

近年来，超疏水材料已然成为国内外学者研究的热点，其中关于柔性基体如橡胶超疏水却鲜有公开报道。而若在橡胶表面制备微纳米粗糙结构，受到外界机械力破坏时，橡胶基体表面可以发生弹性形变，减少粗糙结构承受应力，是一种提升超疏水结构稳定性的新思路。与金属、木材、纤维织物等材料相比，橡胶具有易弯曲、折叠和拉伸的特点，在一些特殊领域具有突出的作用：在运输、医疗等领域(例如管道运输，药物转移)中，橡胶由于具有耐压性、密封性和耐腐蚀性而具有更多的优势^[21-22]，而具有超疏水内衬的橡胶管更是能大大提高耐腐蚀性和传递效率。其中，硅橡胶具有耐紫外、耐化学、耐天候等特性及较低的表面能，这些特点使硅橡胶成为理想的疏水材料。

本文介绍了一种简单、经济的合成方法，通过在橡胶基底上原位生长 ZnO 纳米花来制造超疏水表面：将硅橡胶在正丁胺中预溶胀，然后置于 Zn(NO₃)₂/乙醇溶液中进行溶胶-凝胶工艺。在经过硬脂酸(SA)的简单改性后，获得了超疏水性硅橡胶，这种超疏水橡胶对机械磨损、摩擦、弯曲、用手扭曲、水流冲击和长期水下存放均表现出令

人满意的耐久性。

1 实验部分

1.1 原材料

商业硅橡胶(SR)(乙烯基摩尔含量为 0.2%)购自深圳市正安有机硅材料有限公司，混炼胶中添加有 30 份(粒径约为 20 nm，比表面积为 165 m²/g) SiO₂。厚度为 0.075 mm 的聚酰亚胺薄膜购于中国广州北龙电子有限公司。过氧化二苯甲酰(DCP)购于中国湖南亿翔化工有限公司。硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、异丙醇(IPA)、乙醇(EA)购于中国国药集团化学试剂有限公司。正丁胺购于中国天津北联精细化工有限公司。硬脂酸(SA)购自中国湖南长沙恒昌化工有限公司。所有化学试剂均为分析纯。硅烷偶联剂 KH550(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)购于济南兴飞隆华工有限公司，Si-69(双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物)购于湖北鑫润德有限公司。

1.2 超疏水 SR 的制备

SR 基体制备：将质量为 100 g 的 SR、3 g DCP 在实验室双辊开炼机上开炼混合，下片得到厚度为 2 mm 的橡胶片。通过硫化仪(GT-H2000-PA, Gotech Testing Machines Inc., 中国)在 160℃ 下，测定硫化时间 t_{90} (扭矩达到最大值并保持一定平衡的时间)。将硅橡胶板上覆盖有聚酰亚胺薄膜，通过液压机在 160℃ 下固化，固化时间为 t_{90} 。硫化后，将 SR 片切成尺寸为 35 mm×15 mm×2 mm 的小片，后用去离子水，乙醇超声清洗 5 min。

制备工艺：将硫化 SR 片在正丁胺的水溶液(正丁胺：水质量比为 1:1)中溶胀 3 h，转移到 Zn(NO₃)₂/乙醇溶液(质量比为 10%)中进行溶胶-凝胶反应。在溶胶-凝胶反应过程中，Zn(NO₃)₂ 通过橡胶溶胀进入 SR 表层分子链中，在正丁胺催化下与水反应生成 ZnO，随着溶胀的正丁胺和微量水缓慢向外释放，ZnO 颗粒从基体表面原位生长出并形成纳米花瓣状结构。在 60℃ 真空干燥后，将胶片在 60℃ 下用 3wt% 的 SA/IPA 溶液进行表面改性 3 h。然后，将 SR 片在纯 IPA 中洗涤以溶解未反应的 SA。在漂洗和干燥后获得超疏水 SR 片。制造过程如图 1 所示。

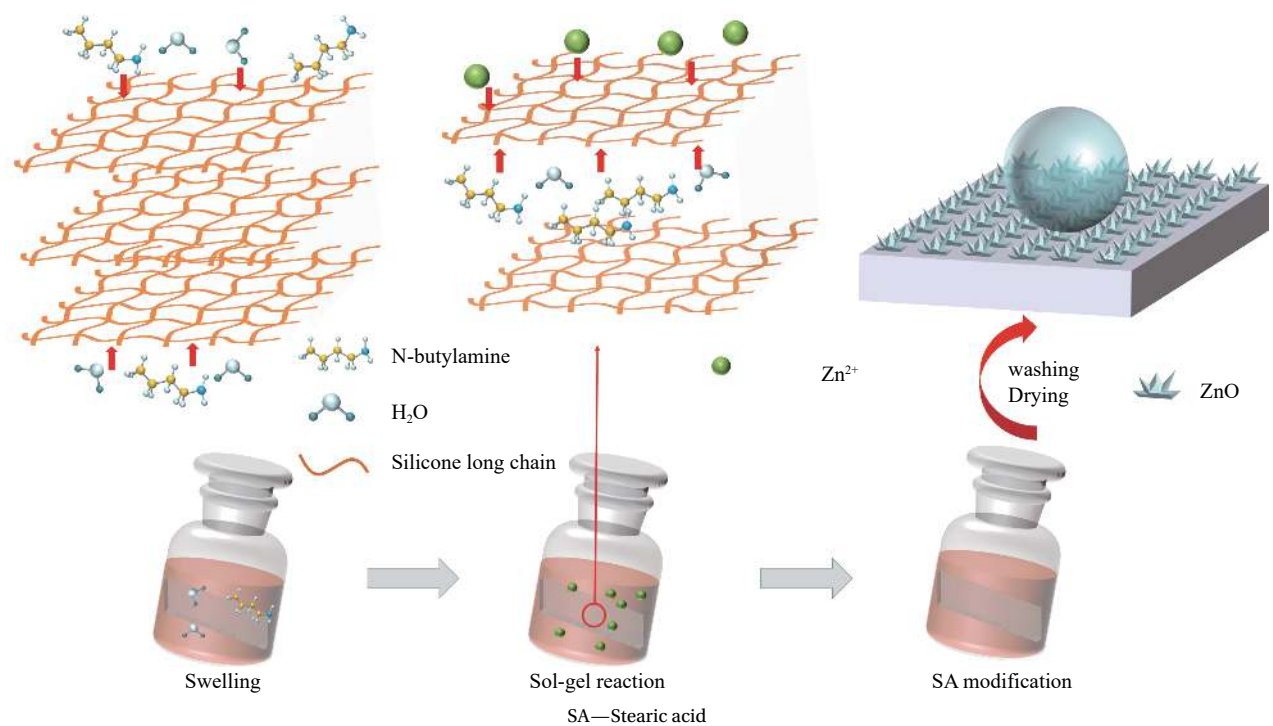


图1 超疏水硅橡胶 (SR) 的制备工艺

Fig.1 Fabrication processes of superhydrophobic surface silicone rubber (SR)

1.3 性能测试与表征

通过 JC2000D2 接触角仪 (中国上海中辰数字技术设备有限公司) 在环境条件温度为 20~25℃、相对湿度为 35%~70% 的条件下测试制备的 SR 片的表面润湿性。将 2 μL 去离子水滴落在试样表面上, 每个样品至少在不同的位置测试 5 次, 每个接触角 (CA) 的值至少是 5 个独立测量的平均值。滚动角 (RA) 的测量同样至少是 5 个独立测量的平均值: 将 5 μL 去离子水滴落在试样表面上, 缓慢调整样品台倾斜至水滴出现在试样表面发生滚动, 记录此时样品台倾斜角度, 每个样品至少在不同的位置测试 5 次。对试样进行喷金处理, 用扫描电子显微镜 (日本 JEOL 有限公司, JSM-7500F) 在 10 kV 的加速电压下观察超疏水表面和断裂表面的形貌。样品微区的元素组成和含量是使用 INCA PentaFETX3 能量色散光谱仪 (EDS, 英国牛津仪器有限公司) 与场发射扫描电子显微镜 (JSM-7500F, 日本 JEOL 有限公司) 一起测量的, 测试试样表面 C、O、Si、Zn 元素的含量变化。采用傅里叶变换红外光谱 (BRUKER 公司) 对 ZnO 超疏水样品表面官能团进行分析, 测试扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。样品机械稳定性测试是在 20 g(1 kPa 压力) 的压力下, 在 SiC 砂纸 (粒径 25.4 μm) 上做线性磨损, 10 cm 记作 1 次磨损循

环。将表面浸入去离子水中 50 天。所有耐久性试验均在环境条件下进行 (温度为 20~25℃, 相对湿度为 35%~70%)。对超疏水片材进行折叠按压测试: 将表面以曲率半径为 6.37 mm 的凹凸形状弯曲 100 次, 测试试样疏水性变换; 通过手指按压, 测试对试样疏水性的影响。

2 结果与讨论

2.1 超疏水 SR 的表面润湿性

按照图 1 中的步骤处理 SR 片, 改变溶胶-凝胶反应的时间和温度以确定最佳参数。在不同的溶胶-凝胶反应时间和温度下的 CA 如图 2(a) 和图 2(b) 所示。

如图 2(a) 所示, CA 值在 4 h 时达到 154.8°的峰值。当 SR 片在 Zn(NO₃)₂/乙醇溶液中的溶胶-凝胶反应时间为 2~6 h 时, 所有片的表面润湿性都可以达到超疏水性。溶胶-凝胶反应时间为 6 h 时 RA 有显著变化。随着反应时间的增加, ZnO 粗糙结构进一步构筑、相互堆积, 丧失理想粗糙结构规整性结构, 影响液滴滚动。溶胶-凝胶反应的温度对 CA 值和 RA 值有明显影响, 如图 2(b) 所示。当溶胶-凝胶反应温度低于 50℃ 时, CA 值约为 140°, 未能达到超疏水。这是由于在低温下反应速率不高并且 ZnO 的粗糙结构不足, 这导致 SR 片的低

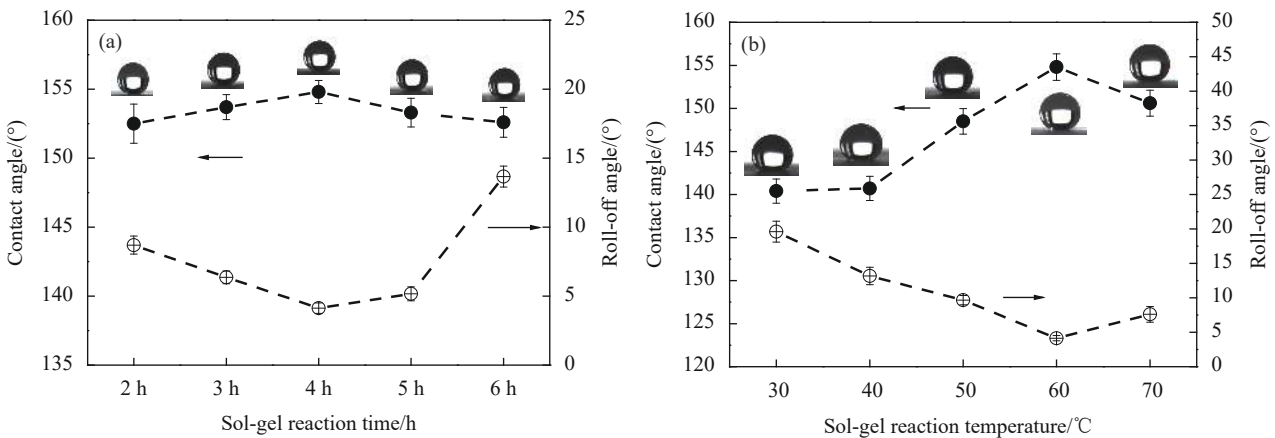


图2 在不同的溶胶-凝胶反应时间和温度下的 SR 片的接触角 (CA): (a) 反应温度为 60℃; (b) 反应时间为 4 h

Fig. 2 SR sheets contact angles (CA) at different sol-gel reaction time and temperature: (a) Reaction temperature of 60℃; (b) Reaction time of 4 h

疏水性。当反应温度过高时，ZnO 的生成速度过快而不能形成规则的结构，导致疏水性降低。最合适的反应温度为 60℃，SR 表现出优异的超疏水性能。

2.2 超疏水 SR 的表面形态

溶胶-凝胶温度对表面形貌的影响如图 3 所示。可以看出，基体表面布满花瓣状的粗糙结构。但是在不同的反应温度下，花的形态是完全不同的。当溶胶-凝胶反应温度为 30℃ 和 40℃ 时，ZnO 纳米花的结构呈球形分布在硫化 SR 的表面上，而每个 ZnO 纳米花是由一簇盘状花瓣形成的。ZnO 花球的分布较分散，花球周围有一些卷曲的 ZnO 片。根据它们的放大图像，在 40℃ 下产生的 ZnO 花瓣数量更多，并且花簇更密集。花簇的直径约为 7 μm。当反应温度为 50℃ 时，ZnO 的结构不再是球形，而是由卷曲的片状花瓣密集堆积的花状聚

集体。硫化的 SR 基质的表面完全被散落在无序中的 ZnO 花状聚集体簇覆盖，并且在花簇之间可见微米级的沟壑。这种形态的原因可能是随着反应温度的升高，反应速率增大，反应稳定性降低。因此，它不能在较低温度下缓慢生长成球形纳米花等有序结构，而生长成簇状的花状聚集体。当反应温度为 60℃ 时，ZnO 花簇像“绣球花”团簇在硫化的 SR 的表面上。从球体中心向外辐射的花瓣窄而长，厚度小于 0.3 μm。如此大尺寸的花簇的形成是由于高温下反应速度的加快和花簇的快速生长所致。水滴可以像保持在许多针尖上一样保持球形而不散开，由于当它们接触到床单表面时，它们仅接触到径向花簇顶部的少量花瓣。

通过优化工艺，得到最佳配比：溶胶-凝胶反应温度为 60℃、反应时间为 4 h。

为了进一步研究硫化的 SR 超疏水样品表面上 ZnO 的生长，观察了液氮冷冻后样品的横截面脆性断裂，利用 SEM 图像分析表面形貌。硫化的 SR 基质表面覆盖有 ZnO 花状结构，并且 ZnO 的片状花瓣垂直插入 SR 基质中。ZnO 的花状结构构成的疏水层厚度约为 4~5 μm，SR 基体与 ZnO 纳米花之间没有明显的界面层结构。这表明两层之间的界面紧密结合，为疏水层的机械稳定性奠定了基础。

图 4 为不同放大倍率下最佳配比的超疏水 SR 的横截面 SEM 图像。对比图 3 和图 4 可以发现，ZnO “花瓣”是从基体橡胶表面逐渐“原位生长”出的，随着溶胶-凝胶反应温度的升高，反应速率增加，构筑 ZnO “纳米花”更加致密。此外，发现将样品浸入 IPA 溶液后，进行超声处理，对样

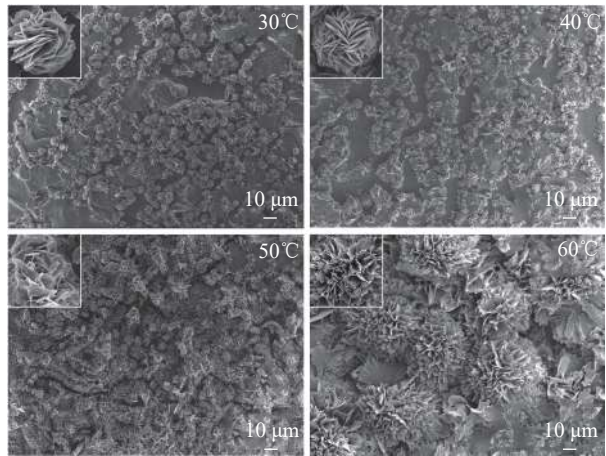


图3 不同溶胶-凝胶温度时超疏水 SR 表面形貌的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of superhydrophobic SR surface morphologies at different sol-gel temperatures

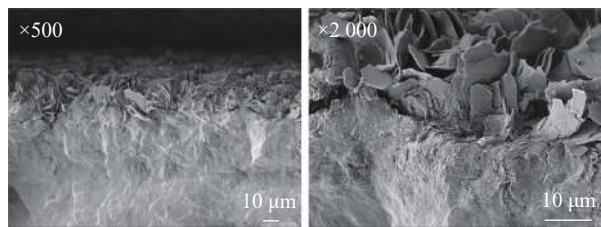


图4 不同放大倍率下最佳配比的超疏水 SR 的横截面 SEM 图像
Fig. 4 SEM images of cross-sections of superhydrophobic SR with optimal ratio at different magnifications

品的微观形貌有很大影响。

图5为40℃下溶胶-凝胶反应的产物超声处理前后的SEM图像。可以看出，在40℃下溶胶-凝胶反应的产物在超声处理之前，样品未形成完整的花朵图案，仅合并了几个ZnO片状花瓣以形成直径约10 μm的不规则花簇。然而，经过15 min的超声波处理后，ZnO片状花瓣生长为致密的纳米花，直径约20~25 μm，许多“银杏叶”形花瓣呈放射状密集排列成小球。样品的CA值在超声处理之前为142.6°，但在超声处理之后变为152.2°，增加了约10°。造成这种现象的原因可能是在超声处理过程中，溶解在SR硫化物中的正丁胺和Zn(NO₃)₂转移到了表面，从而使反应在硫化物SR基质的表面继续进行，从而使结构更完整，疏水性提高。

对溶胶-凝胶反应温度为60℃、时间为4 h的最佳疏水性的产物进行超声处理，处理前后的SEM图像如图6所示。可以看出，在超声处理之前，ZnO花瓣密集地排列在大脑样SR基质上的簇中，该基质在溶胀后因收缩而成形。然而，少量散乱的卷曲片状ZnO花瓣平铺在表面，都增加

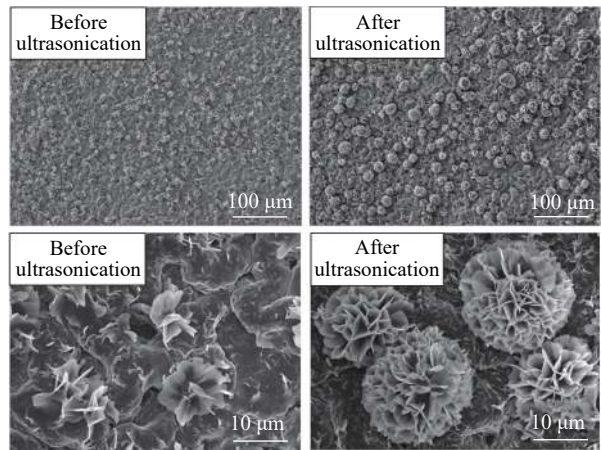


图5 40℃下溶胶-凝胶反应的超疏水 SR 超声处理前后的 SEM 图像
Fig. 5 SEM images of superhydrophobic SR of the sol-gel reaction at 40℃ before and after ultrasonic treatment

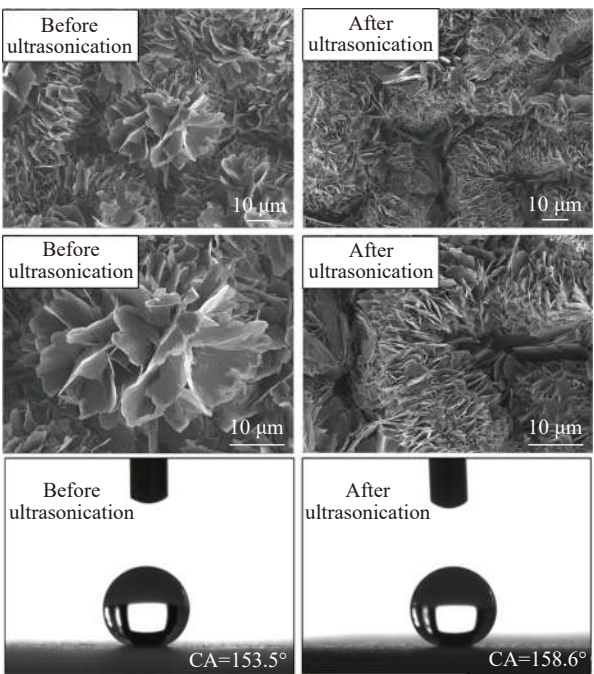


图6 最佳配比超疏水 SR 超声处理前后的 SEM 图像及接触角照片
Fig. 6 SEM images and contact angle photos of superhydrophobic SR with the best ratio before and after ultrasonic treatment

了样品与水滴的接触面积，影响疏水性，ZnO 花的直径约为30~50 μm，碎片花瓣的长度约为20~30 μm。超声波处理后，由于弱的结合力，去除了多余的花瓣和花朵。露出密集排列的直立花瓣，花瓣的宽度约为4~6 μm。

对超声前后的样品CA进行测量，超声之前的样品的CA值为153.5°，而超声之后的样品的CA值为158.6°。超声处理后样品的CA值增加了约5°。这是由于在超声处理之前，样品表面平铺或杂乱的片状ZnO会增加样品与水滴之间的接触面积，而一些花状ZnO可能会刺穿水滴，从而降低样品的疏水性。通过超声处理除去这些结构后，直立且规整的ZnO花瓣被暴露，由于只有花瓣的最上端接触落在表面上的水滴，因此只有较小的接触面积，增加样品的疏水性。此外，实验证明，超声15 min是促进花状ZnO生长的最佳时间。

2.3 超疏水 SR 的排水性

将用蓝色墨水染色的去离子水滴加到处理前后的试样上，可以观察到，未处理的SR表面上的水滴在试样表面扩散，呈半球状，而处理后的SR表面上的水滴是规则球形的，可以轻易滚动，表现出超疏水性能。如图7(c)所示，将样品浸入水中，表面出现银镜现象，这是空气被粗糙结构所捕捉，气膜牢固地吸附在样品中的微孔和纳米孔

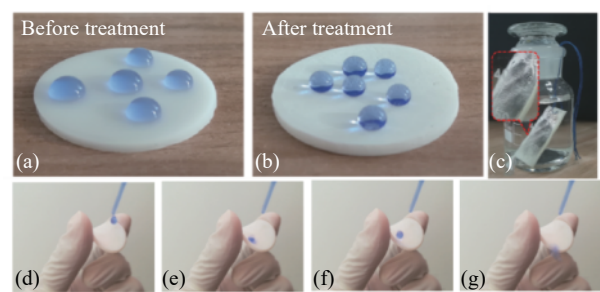


图 7 未处理和处理过的超疏水 SR 表面上的水滴 ((a)、(b))、将处理过的膜浸入去离子水中 (c) 和在弯曲过程中处理过的表面上的水滴 ((d)-(g)) 照片

Fig. 7 Photographs of superhydrophobic SR of water droplet on untreated and treated surface ((a), (b)), treated film was immersed in deionized water (c) and water droplets on the surface treated during the bending process ((d)-(g))

之间，建立固液气界面，表现出优异的超疏水特性。当橡胶折叠变形时，制备的超疏水 SR 可以保持超疏水性。如图 7(d)~7(g) 所示，通过观察水滴的状态来分析样品的疏水性。从图 7(e) 可以直观地看出，液滴撞击在样品表面发生变形，但并没有在表面扩散，而是发生弹跳，这充分表明样品在弯曲状态下可以保持良好的超疏水性。

2.4 超疏水 SR 的机械强度

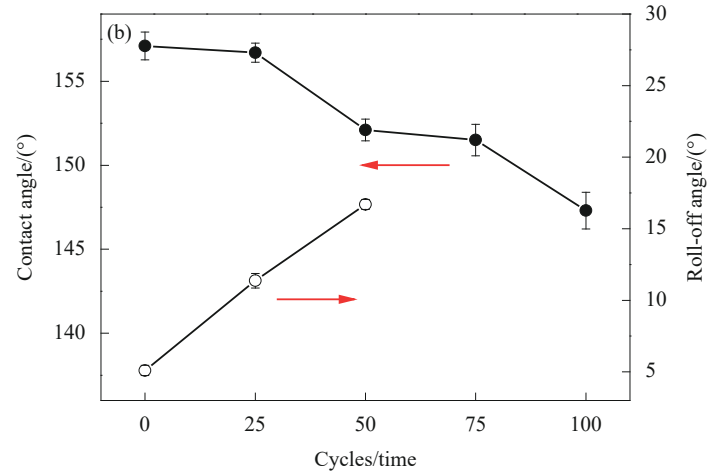
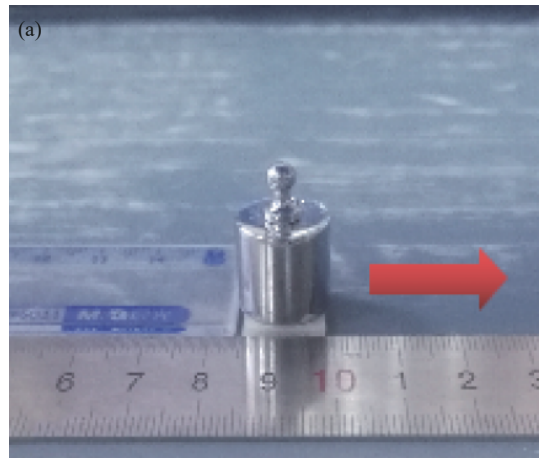
超疏水材料优异的疏水性能由其表面多尺度粗糙结构及低表面能提供，此类表面质地和化学物质极易受到机械接触，磨损影响。而机械耐久性的问题，是实际应用的中心问题。目前常用的表征超疏水材料机械稳定性的方法有：胶带剥离^[23]、圆形磨损^[24]和线性磨耗^[25]等。在本文中，针对样品的机械力耐久性、溶剂耐久性进行超疏水稳定性表征。

在实际应用中，超疏水表面的机械耐久性至关重要。尽管已经开发了许多方法来评估表面耐

久性，包括线性磨损、圆形磨损及胶带剥离等，但仍需要建立标准化的测试方法。目前，通过明确规定压力、磨损距离和研磨材料，通过线性磨损表征样品的机械耐久性逐渐被接受。在本工作中，设计了线性磨耗试验，如图 8(a) 所示，样品在 20 g (1 kPa 压力) 的压力下，在 SiC 砂纸 (粒径 25.4 μm) 上做线性循环。从图 8(b) 可以看出，在 75 次磨损循环后，CA 值保持大于 150°，而在 25 次磨损循环后，RA 值大于 10°。如 SEM 图像所示，由于表面上无机颗粒的“生长”，而不仅仅是“涂层”，因此机械耐久性通常高于一些报道的 ZnO 超疏水材料。但是，机械耐久性仍然不足以用于实际应用中。如图 8(c) 和 8(b) 所示，经过 100 次磨损循环后，明显看出纵向有磨损的痕迹，片状 ZnO 被挤压、损坏，部分片状 ZnO (如图 8(d) 的圆圈所示) 被破坏并与基体分离，使疏水性破坏。

为了进一步改善片状 ZnO 与 SR 基材之间的界面相互作用，向 SR 化合物中分别添加了一定量的硅烷偶联剂 Si-69(双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物) 及 KH550(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)，然后将其混合并硫化以生成 SR 片。硅烷偶联剂包含两种不同的化学官能团，其中有机活性基团，具有优异的与聚合物分子的亲和力和反应能力，反应生成共价键。另一种可以水解的烷氧基，与无机材料形成牢固化学键，通过这种化学键“偶联”的方式获得良好的粘结性能。增加硅橡胶基体与表面无机颗粒的结合强度，提升微纳米粗糙结构的机械稳定性。

通过在溶胶-凝胶法生成粗糙结构后，对样品进行 150°加热处理，预计 Si-69 和 KH550 会在 ZnO 和 SR 基材之间形成牢固的化学连接。磨损



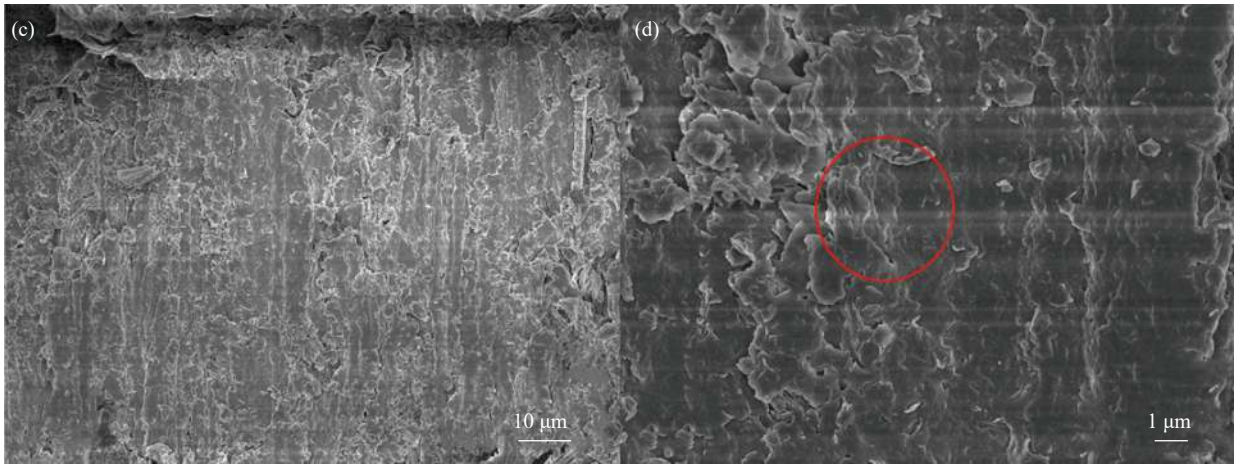


图 8 磨损测量示意图 (a)、不同磨损周期后的 CA 和滚动角 (RA) 值 (b) 和磨损后超疏水硅橡胶表面形态的 SEM 图像 ((c)、(d))
Fig. 8 Schematic diagram of abrasion measurement (a), CA and roll-off angle (RA) values after different abrasion cycles (b) and SEM images of the superhydrophobic rubber surface morphology after abrasion ((c), (d))

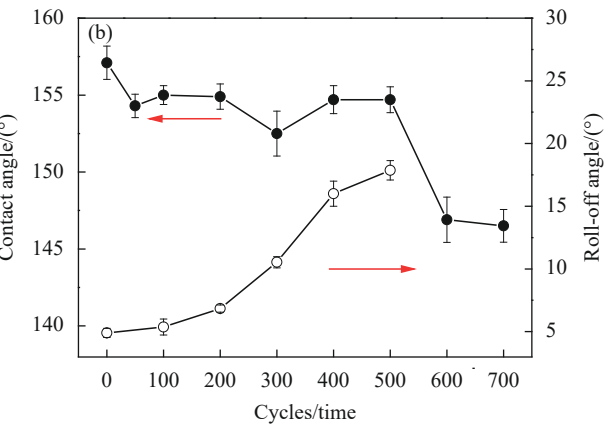
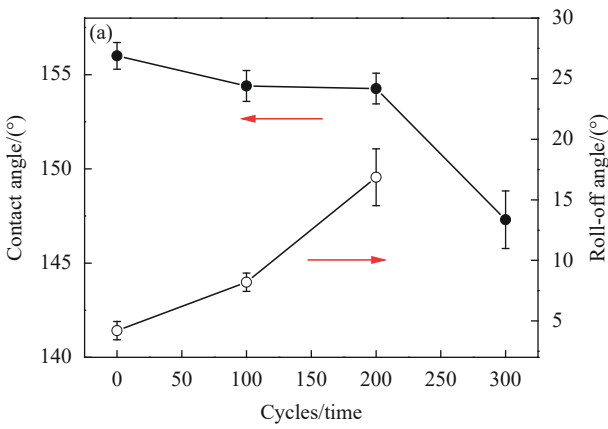
循环对 CA 值的影响如图 9(a) 和图 9(b) 所示，尽管 Si-69 和 KH550 的用量仅为 SR 化合物的 2.0wt% 及 1.0wt%，但其显著改善了超疏水表面的机械耐久性。分别在 200 次及 500 次磨损循环后，CA 值保持大于 150°，是没有偶联剂的 2.7 和 6.6 倍。机械接触对 RA 值的影响远大于对 CA 值的影响。在一定数量的机械接触循环中，大多数表面保持的 CA 值大于 150°，但无法保留 RA 值。RA 值通常很快就会超过 10°，并导致超疏水性丧失。但是，如图 9(a) 和图 9(b) 所示，即使磨损次数达到 100 次与 300 次，RA 值也保持小于 10°。这些结果显示了 ZnO-SR 超疏水性表面的优异的机械耐久性。

图 9(d) 所示，经过 700 次磨蚀后，表面变得光滑。如图 9(f) 的放大图所示，光滑度不是由片状 ZnO 从基材表面剥离引起的，而是由于片状 ZnO 本身的损坏而引起的。SEM 图像表明，即使片状 ZnO 被破坏，它们与 SR 基材的相互作用仍然存在。偶联剂 KH550 分子结构中具有 $\text{—OC}_2\text{H}_5$

官能团水解产生硅醇基，可与 ZnO 表面原有的锌醚醇基键接，氨基官能团在 SR 硫化时与 SR 基体形成共价键。片状 ZnO 与 SR 基材之间的化学键“偶联”提高了键合强度，这是机械耐久性的显著改善的原因。

图 10 为磨损前后超疏水 SR 的 EDS 图谱。图 10(a) 中利用 EDS 图谱分析部分表面的元素组成，主要元素为 Zn、C、O 和 Si，证实了 SR 表面上 ZnO 的形成。经过 700 次磨损后，Zn 元素减少，Si 元素的含量增加 (图 10(b))，这表明由于 ZnO 片层结构被破坏并在磨损后部分脱离，橡胶基体已经暴露出来。

图 10 中通过 EDS 证明片层材料中含有 Zn 元素，片状结构可能为 ZnO 或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中的氢氧根 O—H 在 $3\,239\,\text{cm}^{-1}$ 有伸缩振动吸收峰^[26]，图 11 中，通过测试超疏水试样表面的 FTIR 图谱。无明显氢氧根离子吸收峰，证明片状结构为 ZnO。



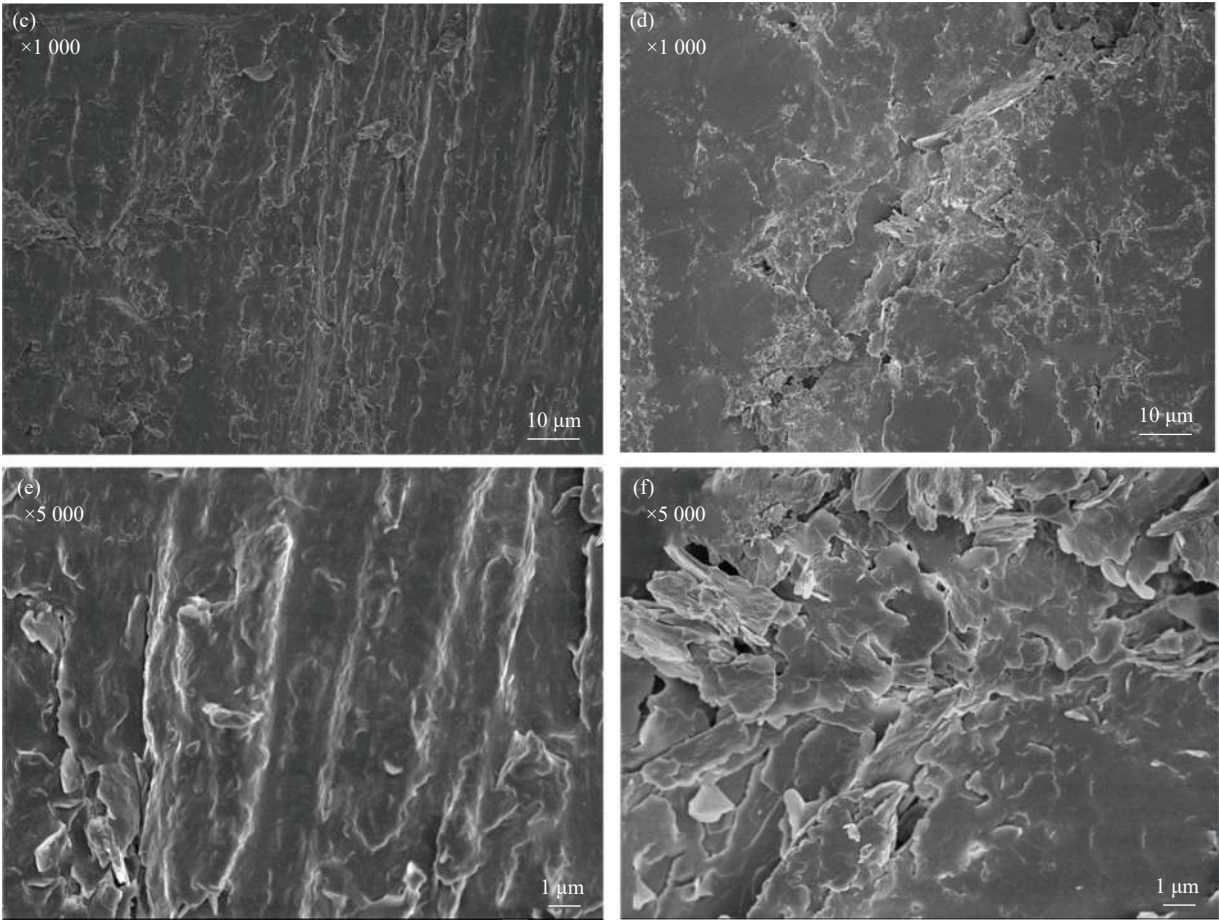


图9 Si-69 填充基体和 KH550 填充基体在不同的磨损循环后的超疏水 SR 的 CA 和 RA 值 ((a)、(b))、Si-69 填充基体的 300 次磨损循环后的超疏水 SR 的表面形态的 SEM 图像 ((c)、(e)) 和 KH550 填充基体在 700 次磨损循环后超疏水 SR 的表面形态的 SEM 图像 ((d)、(f))

Fig. 9 CA and RA values of superhydrophobic SR of Si-69 filled matrix and KH550 filled matrix after different wear cycles ((a), (b)), SEM images of the superhydrophobic SR surface morphology of the Si-69 filled matrix after 300 cycles of abrasion ((c), (e)) and SEM images of the superhydrophobic SR surface morphology of the KH550 filled matrix after 700 cycles of abrasion ((d), (f))

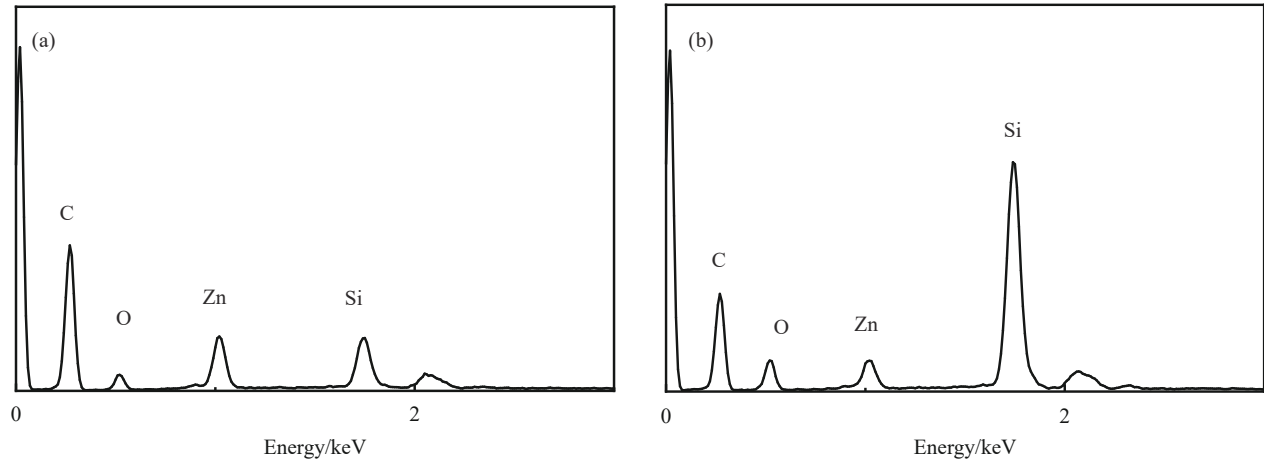


图10 磨损之前 (a) 和 700 个磨损周期后的 (b) 超疏水 SR 的 EDS 图谱

Fig. 10 EDS spectra of superhydrophobic SR before abrasion (a) and after 700 cycles of abrasion (b)

2.5 超疏水 SR 的溶剂耐久性

为了测试样品的耐水性，将样品放入装满水

的宽口瓶中，如图 7(c) 所示，在水中浸泡 50 天后，发现样品仍然可以吸附气膜。这是由于水中的压

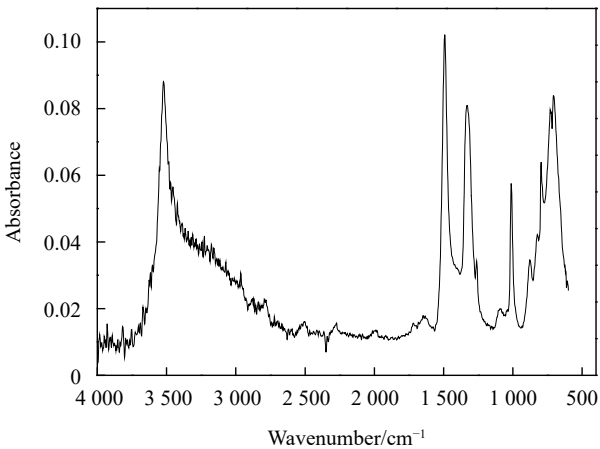


图 11 磨损前超疏水试样的 FTIR 图谱

Fig. 11 FTIR spectra of superhydrophobic samples before abrasion

力并没有破坏试样表面微纳米复合结构。CA 测试表明 CA 值由 156.9°降低至 153.3°，证实了该样品具有优异的耐水性。

2.6 超疏水 SR 的弯折性能

本文设计的超疏水整料的基体为 SR 基体，而橡胶所兼具的高弹性对于超疏水 SR 在实际应用中，可以发生弯折、扭转。将超疏水试样向前，向后分别弯曲 1 次，记做 1 次弯折循环，如图 12(a) 和

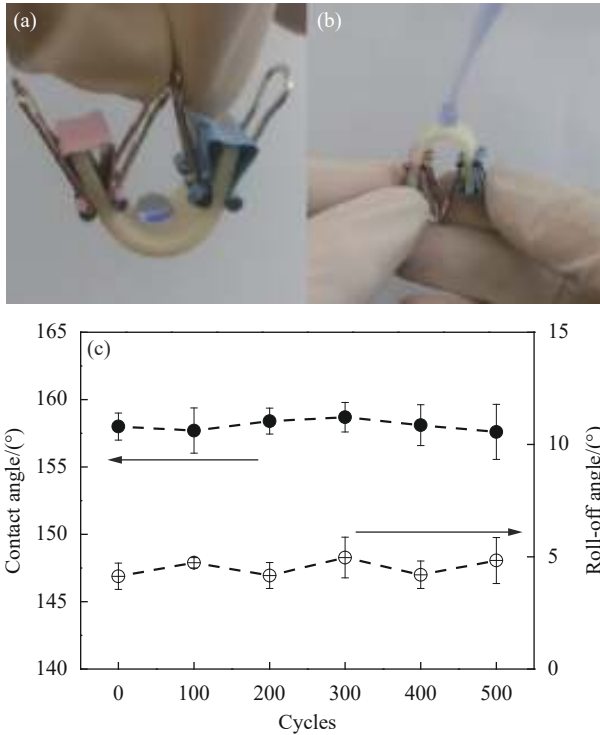


图 12 超疏水 SR 折叠循环 ((a)、(b)) 和不同弯扭循环后超疏水膜的 CA 和 RA (c)

Fig. 12 Superhydrophobic SR folding cycle ((a), (b)) and CA and RA of superhydrophobic film after different bending-twisting cycles (c)

图 12(b) 中经过 500 次折叠循环后，CA 和 RA 几乎没有变化，分别为 $(158.2\pm0.5)^\circ$ 和 $(4.5\pm0.4)^\circ$ ，表现出样品优异的抗变形耐久性。

3 结论

(1) 通过在正丁胺水溶液预溶胀的硫化硅橡胶片表面原位生长 ZnO 纳米花，成功地制备了柔性橡胶 SR 上的超疏水表面，静态接触角达到 $(158\pm1.5)^\circ$ ，滚动角为 $(4.5\pm0.5)^\circ$ 。SEM 图像表明，在样品表面上生长了微纳米的 3D ZnO 花状结构，其中微米级的 ZnO 花球由多层纳米片状花瓣组成。发现橡胶中的溶胶-凝胶反应温度，超声波和溶胶-凝胶反应温度都对样品的微观形貌和疏水性有很大影响。在砂纸上线性磨损表征表明，片状粗糙结构易受到机械破坏，ZnO 超疏水橡胶在 25 次机械磨损后丧失超疏水性。

(2) 在橡胶混炼时添加 1wt%KH550 与 2wt%Si-69，通过硅烷偶联剂的“偶联”作用，链接 ZnO 粗糙结构及橡胶分子链，使耐磨周期提升至 300 次和 100 次而保持超疏水特性，疏水性的下降来自于 ZnO 片层结构的断裂与缺失。通过折叠、磨损等稳定性测试，超疏水样品表现出良好的机械稳定性。

参考文献：

[1] WANG J, KAPLAN J A, COLSON Y L, et al. Stretch-induced drug delivery from superhydrophobic polymer composites: Use of crack propagati on failure modes for controlling release rates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 2796-2800.

[2] ZHOU J C, FRANK M A, YANG Y Y, et al. A novel local drug delivery system: superhydrophobic tita-nium oxide nano-tube arrays serve as the drug reservoir and ultrasonication functions as the drug release trigger[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 82: 277-283.

[3] 胡立琼, 雷鸣, 邱亚群, 等. 仿生超疏水表面在建筑和生物医药领域的研究进展[J]. *广东化工*, 2016, 43(17): 100-102.

HU L Q, LEI M, QIU Y Q, et al. Application of biomimetic super-hydrophobic surface in construction and biological medicine field—A review[J]. *Guangdong Journal of Chemical Engineering*, 2016, 43(17): 100-102(in Chinese).

[4] MALEKIDELARESTAQI M, MANSOURI A, CHINI S F. Electrokinetic energy conversion in a finite length superhydrophobic microchannel[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 703: 72-79.

[5] XUE X P, WANG S Q, ZHAN G C, et al. Fabrication of Ni Co coating by electrochemical deposition with high super-hydrophobic properties for corrosion protection[J]. *Surface*

- and Coatings Technology, 2019, 363: 352-361.
- [6] MISHCHENKO L, HATTON B, BAHADUR V, et al. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets[J]. ACS Nano, 2010, 4: 7699-7707.
- [7] 莫春燕, 郑燕升, 王发龙, 等. TiO_2 /氟化含氢硅油超疏水防腐涂层的制备及性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 132-137.
- MO C Y, ZHENG Y S, WANG F L, et al. Preparation and property of TiO_2 /PMHS superhydrophobic and anticorrosive coating[J]. New Chemical Materials, 2015, 28(2): 132-137(in Chinese).
- [8] GALOPIN E, PIRET G, SZUNERITS S, et al. Selective adhesion of bacillus cereus spores on heterogeneously wetted silicon nanowires[J]. Langmuir, 2010, 26(5): 3479-3484.
- [9] 周明, 郑傲然, 杨加宏. 复制模塑法制备超疏水表面及其应用[J]. 物理化学学报, 2007(8): 164-168.
- ZHOU M, ZHENG A R, YANG J H. Superhydrophobic surfaces fabricated by replica molding and its applications[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007(8): 164-168(in Chinese).
- [10] PENG C Y, CHEN Z Y, TIWARI M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance[J]. Nature Material, 2018, 17(4): 355-360.
- [11] CHEN F F, YANG Z Y, ZHU Y J, et al. Low-cost and scaled-up production of fluorine-free, sub-strate-independent, large-area superhydrophobic coatings based on hydroxyapatite nanowire bundles[J]. Chemistry-A European Journal, 2018, 24: 416-424.
- [12] LEE W K, JUNG W B, RHEE D, et al. Monolithic polymer nanoridges with programmable wetting transitions[J]. Advanced Materials, 2018, 30(32): 1706657.
- [13] ZHU C, GAO Y, HUANG Y, et al. Controlling states of water droplets on nanostructured surfaces by design[J]. Nano-scale, 2017, 9(46): 18240-18245.
- [14] VAZIRINASAB E, JAFARI R, MOMEN G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 375: 100-111.
- [15] 马宁, 程丹, 张景强, 等. 激光刻蚀法制备GH4169超疏水表面及性能研究[J]. 中国铸造装备与技术, 2020, 55(2): 40-45.
- MA N, CHENG D, ZHANG J Q, et al. Preparation and properties of GH4169 super-hydrophobic surface by laser etching[J]. China Foundry Machinery & Technology, 2020, 55(2): 40-45(in Chinese).
- [16] PENG P P, KE Q P, ZHOU G, et al. Fabrication of microcavity-array superhydrophobic surfaces using an improved template method[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 395: 326-328.
- [17] 孙巍, 周雨辰, 陈忠仁. 基于水滴模板法的微纳复合超疏水结构制备的研究[J]. 高分子学报, 2012(12): 108-113.
- SUN W, ZHOU Y C, CHEN Z R. Construction of superhydrophobic surface via secondary processing of honeycomb-patterned substrate[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(12): 108-113(in Chinese).
- [18] MAGHSOUDI K, MOMEN G, JAFARI R, et al. Direct replication of micro-nanostructures in the fabrication of superhydrophobic silicone rubber surfaces by compression molding[J]. Applied Surface Science, 2018, 458: 619-628.
- [19] MUNIRASUA S, BANATA F, DURRANI A A, et al. Intrinsically superhydrophobic PVDF mem-brane by phase inversion for membrane distillation[J]. Desalination, 2017, 417: 77-86.
- [20] WANG D H, SUN Q Q, HOKKANEN M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. Nature, 2020, 582(7810): 55-59.
- [21] WU J, DONG J, WANG Y, et al. Thermal oxidation ageing effects on silicone rubber sealing performance[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 135: 43-53.
- [22] DAVYDOVA M L, SOKOLOVA M D, HALDEEVA A R, et al. Modification of sealing rubber based on nitrile butadiene rubber by thermoexpanded graphite[J]. Journal of Friction & Wear, 2015, 36(1): 23-28.
- [23] PENG C Y, CHEN Z Y, TIWARI M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance[J]. Nature Materials, 2020, 582(7810): 355-360.
- [24] PENG C Y, CHEN Z Y, TIWARI M K, et al. Analysis of wear abrasion resistance of superhydrophobic acrylonitrile butadiene styrene rubber (ABS) nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281: 730-738.
- [25] 弯艳玲, 廉中旭, 刘志刚, 等. 高速电火花线切割制备耐用型超疏水铜表面[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(5): 634-637, 642.
- WAN Y L, LIAN Z X, LIU Z G, et al. Fabrication of robust super-hydrophobic copper surface by HS-WEDM[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2014, 32(5): 634-637, 642(in Chinese).
- [26] 武志富, 李素娟. 氢氧化锌和氧化锌的红外光谱特征[J]. 光谱实验室, 2012, 29(4): 2172-2175.
- WU Z F, LI S J. Infrared spectra characteristics of zinc hydroxide and zinc oxide[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(4): 2172-2175(in Chinese).