

基于仿生技术纺织品超疏水改性研究进展

付少海, 关玉, 李敏, 张丽平, 王春霞

(江南大学 江苏省纺织品数字喷墨印花工程技术中心, 江苏 无锡 214122)

摘要:超疏水纺织面料具有优异的防水、防污、自清洁和减少流体粘滞等特性,在防护服、工业防水布、医疗用布和自清洁材料等方面有着潜在的应用,成为当前功能纺织面料的研究热点。总结自然界生物体的超疏水现象发现表面具有“微纳”的粗糙结构,同时覆盖低表面能物质是产生超疏水性能的关键因素。基于这一观点,综述了近年来基于该技术制备超疏水面料的方法和研究进展,期望为超疏水功能面料的开发提供参考。

关键词:仿生技术;超疏水;纺织品;润湿

中图分类号:TS 195 文献标志码:A 文章编号:2096-1928(2016)01-0001-08

Development of Super-Hydrophobic Textiles Based on Bionic Technology

FU Shaohai, GUAN Yu, LI Min, ZHANG Liping, WANG Chunxia

(Jiangsu Engineering Research Center for Digital Textile Inkjet Printing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Super-hydrophobic fabrics have become a hot research in the function fabrics due to its excellent water-proof, anti-fouling, self-cleaning and reduction of fluid viscous properties, which can be widely applied in industrial protective clothing, water-proof cloth, medical cloth, self-cleaning materials and so on. In this study, we summarized the super-hydrophobic phenomenon that produced by some organisms, and found that the surface with "micro-nano" rough structure as well as covering hydrophobic materials are the main factors to construct the super-hydrophobic surface. Based on this view, this paper summarizes the methods and progress of super hydrophobic-fabric prepared by this technology in recent years, and it is expected to provide reference for the preparation of functional fabrics with super-hydrophobic performance.

Key words: bionic technology, super hydrophobic, textile, wetting

润湿是纺织面料重要的表面特性之一,通常情况下,将表面与水滴形成静态接触角大于 150° 、滚动角小于 10° 的纺织面料称为超疏水面料^[1-4]。近年来,超疏水纺织面料因其优异的防水、防污、自清洁和减少流体粘滞等特性,在防水服、防护服、工业防水布、医疗用布、室内装饰物、自清洁材料、微流体系统、无损液体传输和生物相容性等方面有着潜在的应用^[5-6],引起了人们的普遍关注,成为功能纺织面料研究的热点方向。

表面能是决定织物表面润湿性能的内在因素,其大小主要取决于织物的表面组成元素^[7-8]。将长链脂肪族化合物、有机硅化合物或有机氟化合物等低表面能物质通过浸轧、喷射或者涂层技术施加到织物表面,虽然能够极大地提升面料的疏水性,但

离超疏水要求仍然有很大的差距^[9-10]。近年来,人们在观察、分析荷叶、芋叶、水黽的腿、蝉和蜻蜓的翅膀等自然界中具有超疏水功能生物体发现,生物体疏水部位除了需要覆盖低表面能物质外,还要有“微纳”的凹凸结构。以荷叶为例,在SEM下观察发现荷叶表面布满了“微纳”结构,空气填充在“微纳”结构的空隙中,造成水滴无法完全润湿铺展到荷叶表面,致使水滴与荷叶间只能形成“点接触”,呈现低粘附超疏水的特性^[11]。同样,观察水黽的腿部发现,水黽的腿上存在很多微米尺度的刚毛,刚毛上还有很多精细的纳米凹槽结构,这样水黽的腿就形成一种超疏水表面,与水接触时,腿就不会被水润湿^[12]。另外,观察蝉翅膀的背、腹两侧发现,蝉翅膀上分布着大小、排列较规则的柱状结构,柱状

收稿日期:2015-10-05; 修订日期:2015-11-03。

作者简介:付少海(1972—),男,教授,博士生导师。主要研究方向为纺织品数字喷墨印花技术。Email:shaohai@hotmail.com

结构直径为 88.50 ± 8.11 nm, 柱间距(柱圆心与圆心之间的距离)为 167.23 ± 22.92 nm, 这样蝉翅膀就不会被水润湿^[13]。

综上所述,通过对自然界中超疏水生物体微观结构和表面元素分析,发现要实现物体表面超疏水改性须满足两个条件:①表面有“微纳”的粗糙结构,②“微纳结构”表面覆盖低表面能物质。值得注意的是,与其他材料不同,纺织品在应用中需经过水洗、摩擦、汗浸等各种外界因素的作用,因此,要求构筑的“微纳结构”必须保持一定的持久性。可见,如何在织物表面构筑具有持久的“微纳结构”是纺织品超疏水化改性的关键技术。

1 超疏水理论模型

接触角是表征在静止状态下固体表面能否被液体润湿的主要判据。对表面平滑、不透水、不变形的固体表面,根据 T. Young 方程^[14]可知,当 $\theta > 90^\circ$ 时,固体表面疏水;当 $\theta > 150^\circ$ 时,固体表面超疏水。粗糙度对固体表面的润湿性也有影响,当物体表面存在微观粗糙结构时,表面的表观接触角与本征接触角存在一定的差值。20 世纪 30 年代提出的 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型就考虑了固体表面粗糙度对润湿性能的影响。

1.1 Wenzel 模型

液滴润湿固体表面时,固/液界面取代了原来的固/气界面,表面能发生变化。Wenzel^[15-16]认为由于固体表面粗糙,实际固液接触面积大于表观接触面积。若固体表面疏水,则粗糙表面的表面能比光滑表面的表面能降低更多,疏水性更强。Wenzel 假设液滴与粗糙表面充分接触,几乎完全浸润微小凹坑(见图 1),其表面能为

$$\frac{dG}{dx} = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma_{LV} \cos \theta_W \quad (1)$$

式中: γ_{SL} , γ_{SV} , γ_{LV} 分别为固/液界面、固/气界面、液/气界面的界面张力; dG 为三相线移动 dx 时的能量变化; r 为接触面积与接触角的相关系数($r \geq 1$),计算公式如下:

$$r = \frac{S_R}{S_A} \quad (2)$$

式中: S_R 为实际接触面积; S_A 为表观接触面积。

当达到平衡时,本征接触角 θ 与表观接触角 θ_W 的关系为

$$\cos \theta_W = r \cos \theta = r \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (3)$$

根据 Wenzel 方程,当 $\theta < 90^\circ$, 固体表面亲水,

$0 < \cos \theta < \cos \theta_W$, 即 $\theta > \theta_W$, 粗糙表面能够增强其亲水性;当 $\theta > 90^\circ$, $0 > \cos \theta > \cos \theta_W$, 即 $0 < \theta_W$, 粗糙度能够提升表面的疏水性能。由此可见,通过改变固体表面粗糙度可以得到疏水或亲水的表面。该模型的提出为制备超疏水性固体表面提供了理论基础。

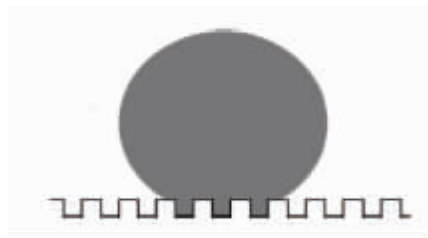


图 1 Wenzel 模型中液滴对粗糙固体表面的润湿示意
Fig. 1 Schematic illustration of the rough solid surface in Wenzel state

1.2 Cassie-Baxter 模型

Cassie^[17]认为液滴在粗糙表面上的接触并非完全填满粗糙表面上的凹槽,凹槽中液滴下还存在空气,是一种复合接触。此时,接触面由两部分组成,一部分是液滴与固体表面突起直接接触,另一部分是与空气接触(见图 2)。

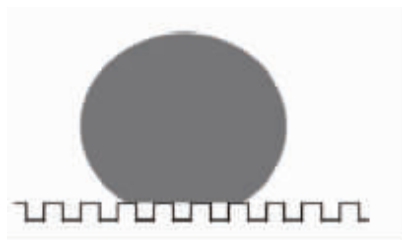


图 2 Cassie-Baxter 模型中液滴对粗糙固体表面的润湿示意
Fig. 2 Schematic illustration of the rough solid surface model in Cassie-Baxter state

由此可见,表观固/液接触实际是由固/液和固/气接触共同组成,相对于光滑平面,粗糙面上额外气/固界面使得表面能增加,疏水性增大,其表面能为

$$\frac{dG}{dx} = f_s(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + (1 - f_s)\gamma_{LV} + \gamma_{LG} \cos \theta_C \quad (4)$$

$$f_s = \frac{S_p}{S_{A'}} \quad (5)$$

其中, f_s 为复合接触面中固体的面积分数; S_p 为复合接触面突起固体面积; $S_{A'}$ 为复合接触面表观面积。

达到平衡时,复合表面的表观接触角 θ_C 与本征接触角 θ 的关系为

$$\cos \theta_C = f_s(1 + \cos \theta) - 1 \quad (6)$$

由式(5)可知,表面越粗糙, f_s 越小,则 $\cos\theta_C$ 越小, θ_C 越大,表面越疏水;当表面粗糙度足够大, f_s 趋近于 0,则 $\cos\theta_C$ 趋近于 -1 , θ_C 趋近于 180° 。在此基础上,Cassie 和 Baxter 提出了适用于任何复合接触面的公式:

$$\cos\theta_{CB}=f_1\cos\theta_1+f_2\cos\theta_2$$

(7)

式中: $\cos\theta_{CB}$ 为复合表面的表观接触角; $\cos\theta_1,\cos\theta_2$ 为两种介质上的本征接触角; f_1,f_2 为两种介质表面的面积分数。对 Wenzel 模型中的固体表面,水滴几乎完全浸润微小凹坑,对应的残留空气必然小,水滴在动态过程中引起的压力差较大,要克服较多能垒,因此其粘附力较大。而处于 Cassie 态的表面由于其上的空气封闭体积较大,水滴动态过程引发的压力差较小,因此粘附力较小。实际固体表面并非都完全处于这两种状态中的一种,根据粘附性能的差异,WANG 等^[18]提出了超疏水表面水滴润湿状态的 5 种状态:Lotus 状态、Cassie 状态、Cassie-Wenzel 过渡态、Wenzel 状态以及 Gecko 状。

1.3 滚动角

接触角并不能完全衡量固体表面的超疏水特性,还应该考虑滚动角^[19]。滚动角是液滴在倾斜表面上发生滚动时,倾斜表面与水平面形成的临界角度。超疏水表面应该既具有较大的静态接触角,又具有较小的滚动角。Furmidge^[20]通过引入倾斜前进接触角 θ_A 和后退接触角 θ_R 计算滚动角 α (见图 3)。

$$\frac{mg\sin\alpha}{w}=\gamma_{LV}(\cos\theta_{\gamma}-\cos\theta_a)$$

(8)

其中, m 为液滴质量; g 为重力加速度; w 为液滴在固体表面的投影面积。Masashi^[21]等研究了粗糙表面滚动角与接触角的关系,提出计算滚动角的半经验公式:

$$\sin\alpha=\frac{2rf_s k\sin\theta}{g}\left\{\frac{2\pi^2}{m^2\rho(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)}\right\}$$

(9)

其中, k 值由实验测得; ρ 为液滴密度。江雷等^[22]在研究纯纳米结构紧密排列的阵列碳纳米管膜发现,固体表面的纳米结构对于控制接触角起主要作用,而纳米结构与微米结构相结合有助于产生较小的滚动角。

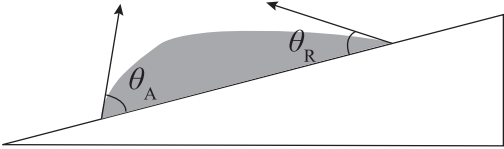


图 3 滚动角
Fig.3 Sliding angle

2 织物表面超疏水结构的构筑

2.1 溶胶-凝胶法

前驱体在一定条件下经过水解缩合反应形成溶胶,然后通过浸涂、纺丝、涂层等方法将溶胶施加在织物表面,使其在织物表面形成凝胶,构筑粗糙结构。SHI 等^[23]以钛酸丁酯为前驱体制备了钛溶胶,然后将棉织物浸入钛溶胶中处理数次,烘干后采用十八硫醇对其进行修饰,得到了图 4(a)所示的实验结果。经过 4 次浸轧,再经十八硫醇的修饰,其接触角达到了 151° 。另外,将溶胶凝胶法制备的纳米颗粒直接浸轧到在织物上也可以获得良好的超疏水效果,XU 等^[24-27]采用三甲基硅烷修饰 SiO_2 ,通过浸轧的方式将其施加到棉织物上,利用改性 SiO_2 与棉纤维表面 $-\text{OH}$ 反应生成共价键,将 SiO_2 固着在棉纤维上,实现了棉织物的超疏水化改性(图 4(b))。

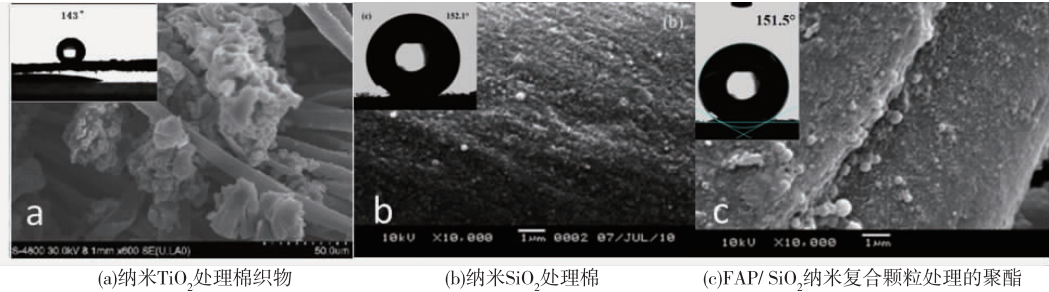


图 4 超疏水表面 SEM 图及其对水接触角

Fig.4 SEM image and contact angle of super-hydrophobic surface

涤纶织物也可以通过溶胶-凝胶法进行超疏水化改性,XU 等先用溶胶-凝胶法制备了纳米 SiO_2 ,然后通过乳液聚合在纳米 SiO_2 表面包覆了含氟聚合物(FAP),将涤纶织物经过浸轧烘工艺,使 FAP/ SiO_2 固着在涤纶织物上。研究结果表明仅采用

FAP 可使处理后涤纶织物与水的接触角为 132.3° ,而经过 FAP/ SiO_2 纳米复合颗粒处理的涤纶织物与水的接触角为 151.5° (图 4(c))。ZHANG^[28],XU^[29],Bae^[30],LIU^[31]等均采用了溶胶-凝胶法在织物表面构筑纳米粗糙结构,并达到了较的疏水效果。

溶胶-凝胶法工艺简单、设备低廉,易于操作,对基材的局限性小,在构筑纳米结构上深受研究者青睐。

2.2 静电纺丝法

静电纺丝是通过对聚合物溶液或熔体施加强电场,喷射纺丝形成类似于短纤的连续纳米纤维束,通过改变喷头结构、控制实验条件等控制纤维的粗糙度,制备超疏水织物。该技术具有装置简单、纺丝成本低廉和工艺可控等特点,成为制备纳米纤维材料的主要途径。Oktay 等^[32-33]采用静电纺丝技术制备了如图 5 所示具有自清洁功能的电纺

垫,电纺垫表面有串状或爆米花状结构,与水的接触角达到了 167°。ZHOU 等^[34]将聚偏氟乙烯(PVDF)溶解在 N,N-二甲基甲酰胺和丙酮混合溶剂中,经过静电纺丝后制备了 PVDF 纤维膜,该薄膜对水的接触角为 153°。Cakir 等^[35]以聚氨酯和二氧化硅混合物为纺丝液对棉织物进行静电纺丝喷涂,改性后棉织物与水的接触角达到了 154.5°。SONG 等^[36]采用聚苯乙烯和改性硅油混合物为纺丝液进行静电纺丝,制备了静态接触角为 152°的静电纺丝织物。

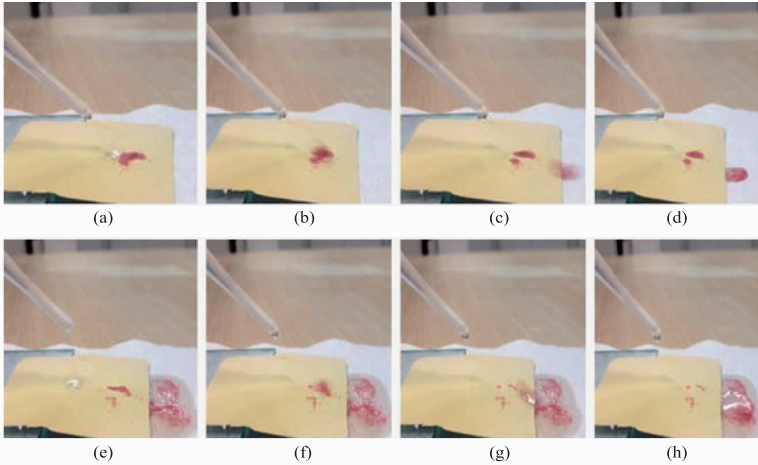


图 5 超疏水电纺垫自清洁过程

Fig. 5 Process of self-cleaning behavior of the electrospun surface

2.3 刻蚀法

刻蚀法是一种有选择地去除表面材料,赋予织物表面粗糙结构的方法。化学刻蚀是指在化学试剂作用下使得织物表面产生凹凸不平的坑穴,从而形成微观粗糙结构的方法。XUE 等^[37]对涤纶纤维进行化学刻蚀,使其表面产生“坑穴状”纳米结构,提高织物表面微观粗糙度,然后采用含氟硅烷(PFDTS)对涤纶织物修饰(见图 6)。

PFDTS 不仅存在于纤维表面还可以进入纤维内部,该法制备的超疏水涤纶面料在摩擦、长时间熨烫和热水洗等条件下都具有良好的耐久性。

等离子体刻蚀是在等离子体设备中,暴露在电子区域的气体形成等离子体,等离子体刻蚀织物表面并产生粗糙结构。Marchand 等^[38]以四甲基硅烷为前驱物,以 He 气为气体氛,通过等离子体一步法处理,在基材表面形成了 30 ~ 80 nm 的颗粒(见图 7),处理后的棉织物的静态水接触角可以达到 160°。

2.4 沉积法

沉积法是将原材料以物理或者化学方法沉积在纺织品上,形成粗糙结构薄膜的方法,可通过气相沉积、水热法、层层组装、电化学沉积等方式完成。郑振荣等^[39]用 NaOH 对涤纶织物进行碱减量处理,然后利用甲基三氯硅烷和二甲基二氯硅烷对碱减量后的涤纶织物进行气相沉积处理,得到了超疏水涤纶织物;同时,他们还利用气相沉积法制备了与水的静态接触角为 152.3°,滚动角 2.7°的超疏水棉织物。LI 等^[40]采用化学气相沉积法制备了高纯度的叠杯状碳纳米管薄膜,碳纳米管中石墨烯片层与轴向存在一定偏角呈叠杯状排列,其直径为

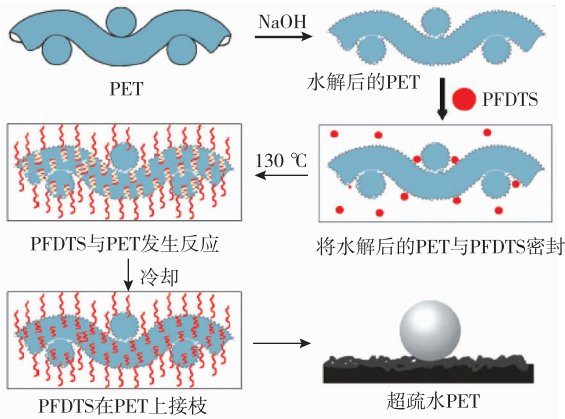


图 6 化学刻蚀法对涤纶织物的超疏水改性

Fig. 6 Hydrophobization of PFDTS on alkaline hydrolyzed PET textiles

80 ~ 230 nm。XUE 等^[41]采用图 8 所示的层层自组装法,先将棉织物用环氧氯丙烷改性,在棉纤维上引入环氧基团,然后再与 SiO₂ 和低表面能物质反应,在织物表面构筑仿生的粗糙结构,可使棉织物与水的接触角达到 170°。XU 等^[42]先在棉织物上放置 ZnO 种子层,使其随着 ZnO 沉淀析出生长成纳

米棒,然后再用十二烷基三甲氧基硅烷对其修饰,同样制备出性能优良的超疏水织物表面(见图 9)。GUO 等^[43]采用电化学沉积法将掺杂有硅烷偶联剂的改性水溶胶沉积于棉织物表面,所制备的超疏水棉织物在皂洗后接触角仍然能够达到 151.1°,具有良好的耐久性(见图 10)。

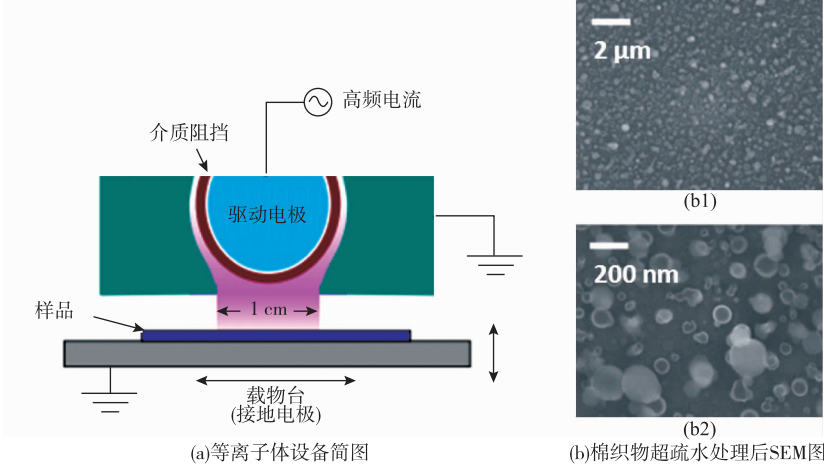


图 7 等离子体设备简图及棉织物超疏水处理后 SEM 图

Fig. 7 A schematic diagram of the dielectric barrier discharge atmospheric plasma system and SEM images of the coatings deposited at TMS concentrations of 0.01 %

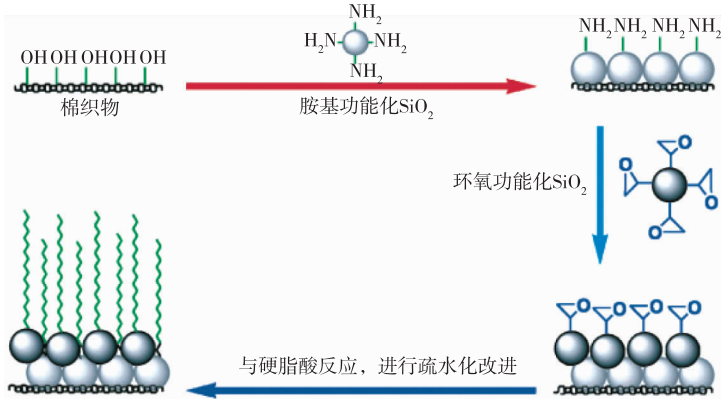


图 8 层层组装法制备超疏水棉织物流程

Fig. 8 Schematic illustration of preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles

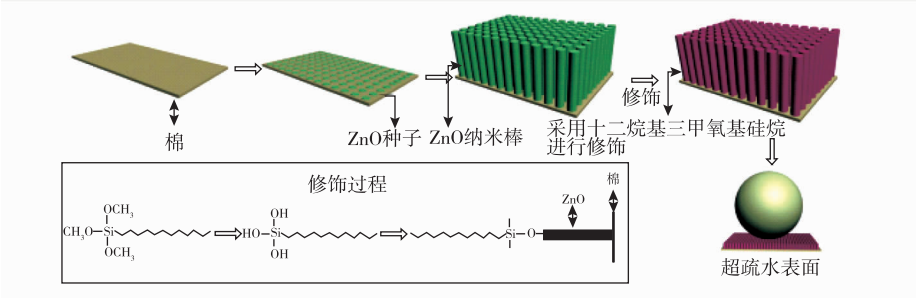


图 9 水热法制备超疏水棉织物过程

Fig. 9 Scheme of fabrication processes of superhydrophobic surface on cotton substrate

2.5 其他方法

除了以上介绍的 4 种方法外,构筑超疏水粗糙表面还有纳米颗粒负载法、模板法和相分离法等。

XUE 等^[44]将纳米银颗粒负载到棉纤维上,然后以十六烷基三甲氧基硅烷对负载纳米银的棉织物进行修饰,经过改性后的棉织物不仅具有超疏水特

性,还对革兰氏阴性细菌具有较高的抗菌性(见图 11)。SONG 等^[45]将聚苯乙烯溶解在四氢呋喃和乙醇的混合溶剂中,在电场的作用下实现相分离,制备了超疏水苯乙烯薄膜,与水的接触角可达151.3°。SHENG 等^[46]以氧化铝为模板,通过控制温度和压

力将高密度聚乙烯压入模板的孔中,当压力完全释放后在质量分数为 40% 的 NaOH 溶液中去掉模板,得到纳米纤维(见图 12)。纳米纤维的直径由模板直径控制,纳米纤维长度可以通过压力和温度调节,所制备的纳米纤维具有超疏水性。

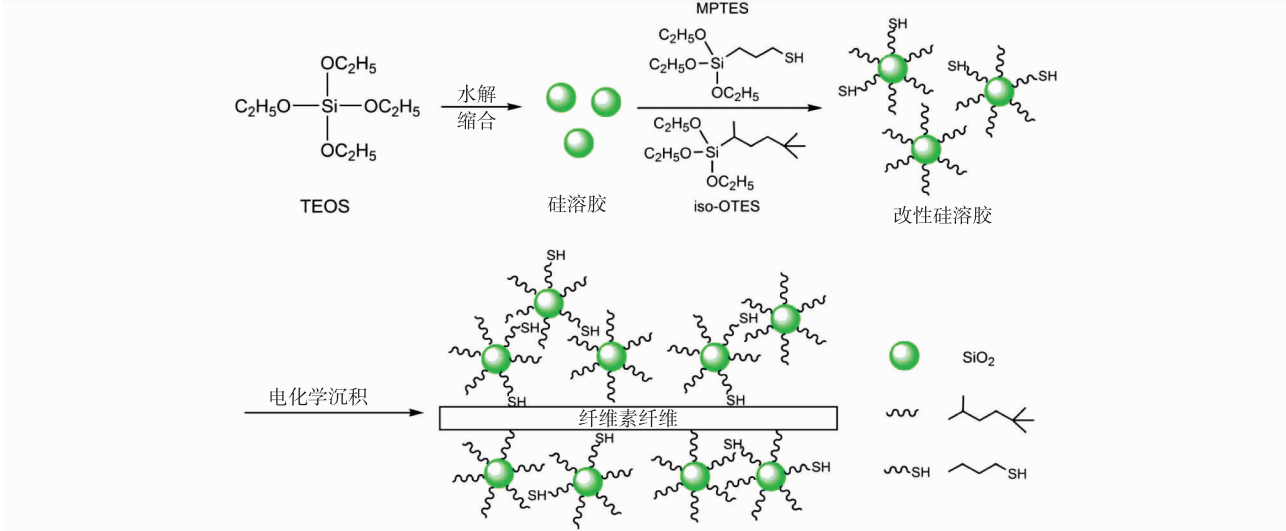


图 10 电化学沉积法制备超疏水棉织物流程

Fig. 10 Schematic illustration of fabrication of durable hydrophobic cellulose fiber

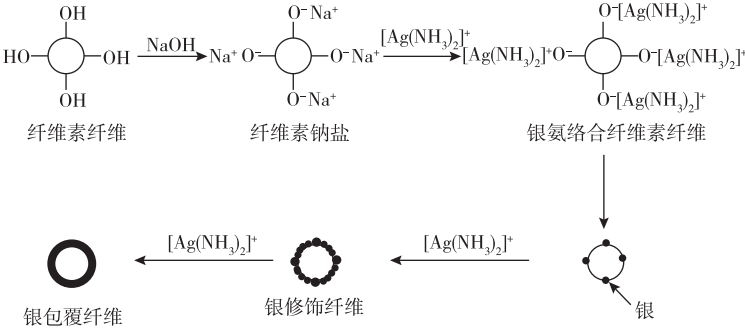


图 11 纳米银负载棉纤维过程示意

Fig. 11 Illustration of the processes involved in the coating of cotton fibers with silver nanoparticle

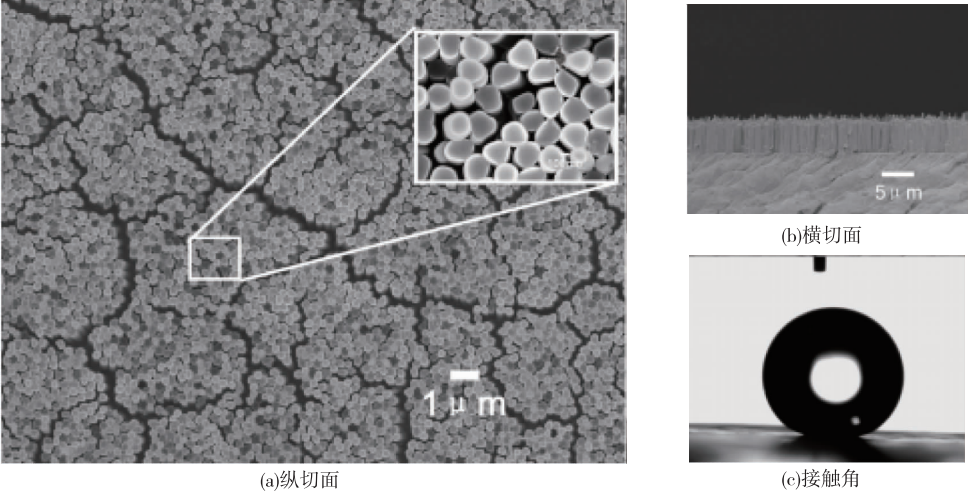


图 12 HDPE 纳米纤维 FE-SEM 的纵切面、横切面及接触角

Fig. 12 FE-SEM images and contact angle of the HDPE nanofiber surface

3 结 语

纺织品超疏水改性是功能纺织品研究的重要方向,在纺织品表面构筑微纳粗糙结构,并在其表面涂覆低表面能的化学物质是实现纺织品超疏水化改性的主要手段。近年来,众多研究者在基于仿生技术构筑超疏水纺织面料方面作出了许多努力,并且取得了重大突破。然而,目前制备超疏水织物表面的诸多方法上还存在工艺复杂、能耗大和费用高等问题,而且改性后纺织品的耐久性,使用性以及环境友好方面都还存在欠缺,还需要更进一步的研究。

参考文献:

- [1] Elena Celia, Thierry Darmanin, Elisabeth Taffin de Givenchy, et al. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 402(2): 1-18.
- [2] Lee K, Hwang J, Ahn Y. Fabrication of superhydrophobic surface on a cellulose-based material via chemical modification[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2014, 35(5): 1545-1548.
- [3] Voronov R S, Papavassiliou D V, Lee L L. Review of fluid slip over superhydrophobic surfaces and its dependence on the contact angle [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47(8): 2455-2477.
- [4] Neil J Shirtcliffe, Glen McHale, Michael I Newton. The superhydrophobicity of polymer surfaces: recent developments[J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2011, 17(49): 1203-1217.
- [5] XUE Chaohua, JIA Shuntian, ZHANG Jing, et al. Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview [J]. Sci Technol Adv Mater, 2010, 11(3): 033002.
- [6] ZHOU Hua, WANG Hongxia, NIU Haitao, et al. Robust, self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkyl silane, and modified silica nanoparticles [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(13): 1664-1670.
- [7] Sabine Maier, Miquel Salmeron. How does water wet a surface? [J]. Acc Chem Res, 2015, 48(10): 2783-2790.
- [8] KAN C W, Yuen C W M. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on wettability and dryability of synthetic textile fibres[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228(1): S607-S610.
- [9] REN Qingqing, ZHAO Tao. Synthesis and application of modified vegetable oils in water-repellent finishing of cotton fabrics[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 2(80): 381-386.
- [10] Aicha Boukhriss, Damien Boyer, Hassan Hannache, et al. Sol-gel based water repellent coatings for textiles [J]. Cellulose, 2015, 22(2): 1415-1425.
- [11] 孙艳红, 杨晓东, 杨卓娟, 等. 典型状态下荷叶润湿性差异及其机理分析 [J]. 农业工程学报, 2014(13): 253-256.
- SUN Yanhong, YANG Xiaodong, YANG Zhuojuan, et al. Difference in wettability of lotus leaves in typical states and its mechanism analysis [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014(13): 253-256. (in Chinese)
- [12] 田为军, 张兴旺, 王骥月, 等. 水黽多腿并排表面的疏水性能 [J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(8): 1726-1729.
- TIAN Weijun, ZHANG Xingwang, WANG Jiyue, et al. Surface properties of hydrophobic side by side water strider legs [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(8): 1726-1729. (in Chinese)
- [13] 弯艳玲, 廉中旭, 丛茜. 典型昆虫翅膀表面微观结构功能的探讨 [J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2014, 37(3): 38-41.
- WAN Yanling, LIAN Zhongxu, CONG Qian. Function of the typical insect wing surface's microstructure [J]. Journal of Changchun University (Science and Technology), 2014, 37(3): 38-41. (in Chinese)
- [14] Young T. An essay on the cohesion of fluids [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.
- [15] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [16] Wenzel R N. Surface roughness and contact angle [J]. J Phys Colloid Chem, 1949, 53(9): 1466.
- [17] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- [18] WANG S, JIANG L. Definition of superhydrophobic states [J]. Advanced Materials, 2007, 19(21): 3423-3424.
- [19] Mirjami Kiuru, Esa Alakoski. Low sliding angles in hydrophobic and oleophobic coatings prepared with plasma discharge method [J]. Materials Letters, 2004, 16(58): 2213-2216.
- [20] Fumridge C G L. Studies at phase interfaces. I. the sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention [J]. J Colloid Sci, 1962, 17: 309-324.
- [21] Masashi Miwa, Akira Nakajima, Akira Fujishima, et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces [J]. Langmuir, 2000, 16(13): 5754-5760.
- [22] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料 [J]. 化工进展, 2003, 22(12): 1258-1261.

- JIANG Lei. Nanostructured materials with superhydrophobic surface-from nature to biomimesis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22 (12) : 1258-1261. (in Chinese)
- [23] SHI Yanlong, WANG Yongsheng, FENG Xiaojuan, et al. Fabrication of superhydrophobicity on cotton fabric by sol-gel [J]. Applied Surface Science, 2012, 258 (20) : 8134-8138.
- [24] XU Lihui, ZHUANG Wei, XU Bi, et al. Superhydrophobic cotton fabrics prepared by onestep water-based sol-gel coating [J]. The Journal of The Textile Institute, 2012, 103 (3) : 311-319.
- [25] XU Lihui, SHEN Yong, WANG Liming, et al. Preparation of vinyl silica-based organic/inorganic nanocomposites and superhydrophobic polyester surfaces from it [J]. Colloid Polym Sci, 2015, 293 (8) : 2359-2371.
- [26] XU Lihui, ZHUANG Wei, XU Bi, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (13) : 5491-5498.
- [27] XU Lihui, SHEN Yong, WANG Liming, et al. Preparation of vinyl silica-based organic/inorganic nanocomposites and superhydrophobic polyester surfaces from it [J]. Colloid Polym Sci, 2015, 293 (8) : 2359-2371.
- [28] ZHANG Ming, WANG Shuliang. A facile method to fabricate superhydrophobic cotton fabrics [J]. Applied Surface Science, 2012, 261 : 561-566.
- [29] XU L, CAI Z, SHEN Y, et al. Facile preparation of superhydrophobic polyester surfaces with fluoropolymer/SiO₂ nanocomposites based on vinyl nanosilica hydrosols [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131 (11) : 40340.
- [30] Bae G Y, Min B G, Jeong Y G, et al. Superhydrophobicity of cotton fabric treated with silica nanoparticles and water-repellent agent [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 337 (1) : 170-175.
- [31] LIU J, HUANG W, XING Y, et al. Preparation of durable superhydrophobic surface by sol-gel method with water glass and citric acid [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, 58 (1) : 18-23.
- [32] Burcu Oktay, Emre Bastitürk, Nilhan Kayaman-Apohan, et al. Highly porous starch/poly (ethylene-alt-maleic anhydride) composite nanofiber mesh [J]. Polymer Composites, 2013, 34 (8) : 1321 - 1324.
- [33] Burcu Oktay, Raife Deniz Toker, Nilhan Kayaman-Apohan. Superhydrophobic behavior of polyimide-siloxane mats produced by electrospinning [J]. Polym Bull, 2015, 72 (1) : 2831-2842.
- [34] ZHOU Zhengping, WU Xiangfa. Electrospinning superhydrophobic-superoleophilic fibrous PVDF membranes for high-efficiency water-oil separation [J]. Materials Letters, 2015, 160 : 423- 427.
- [35] Cakir M, Kartal I, Yildiz Z. The preparation of UV-cured superhydrophobic cotton fabric surfaces by electrospinning method [J]. Textile Research Journal, 2014, 84 (14) : 1528-1538.
- [36] SONG Y, WANG L, WANG X, et al. Preparation of a new superhydrophobic nanofiber film by electrospinning polystyrene mixed with ester modified silicone oil [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131 (17) : 40718.
- [37] XUE Chaohua, ZHANG Ping, MA Jianzhong. Long-lived superhydrophobic colorful surfaces [J]. Chem Commun, 2013, 49 (34) : 3588-3590.
- [38] David J Marchand, Zachary R Dilworth, Robert J Stauffer, et al. Atmospheric rf plasma deposition of superhydrophobic coatings using tetramethylsilane precursor [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 234 : 14-20.
- [39] 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.
- ZHENG Zhenrong, WU Taolin. Study on simple preparation technique of superhydrophobic cotton fabrics [J]. Journal of Textile Research, 2013, 34 (9) : 94-98. (in Chinese)
- [40] LI Shisheng, HOU Pengxiang, LIU Chang. Growth of a cup-stacked carbon nanotube carpet with a superhydrophobic surface [J]. New Carbon Materials, 2013, 28 (4) : 295-270.
- [41] XUE Chaohua, CHEN Jia, YIN Wei, et al. Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization [J]. Thin Solid Films, 2009, 517 (16) : 4593- 4598.
- [42] XU Bi, CAI Zaisheng. Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification [J]. Applied Surface Science, 2008, 254 (18) : 5899-5904.
- [43] GUO Ning, CHEN Yuanhui, RAO Qingqing, et al. Fabrication of durable hydrophobic cellulose surface from silane-functionalized silica hydrosol via electrochemically assisted deposition [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132 (44) : 42733.
- [44] XUE Chaohua, CHEN Jia, YIN Wei, et al. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2012, 258 (7) : 2468-2472.
- [45] ZHAI Song, ZHI Yuanyuan, HU Erjia, et al. Formation of superhydrophobic polystyrene film by electric-assisted phase separation [J]. Materials Letters, 2015, 155 : 54-57.
- [46] SHENG Xianliang, ZHANG Jihua. Superhydrophobic behaviors of polymeric surfaces with aligned nanofibers [J]. Langmuir, 2009, 25 (12) : 6916-6922.