

溶胶 - 凝胶法制备超疏水 PMHS-SiO₂ 涂膜 *

胡小娟 刘 岚 罗远芳 贾德民 程 梁 胡盛哲

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 通过溶胶 - 凝胶法制备了二氧化硅 (SiO₂) 溶胶, 并以含氢硅油 (PMHS) 为改性剂, 对 SiO₂ 粒子表面进行疏水化处理, 然后在玻璃基片上提拉成膜和加热凝胶化, 制备出超疏水 PMHS-SiO₂ 涂膜。通过接触角测定、红外光谱、透射电镜、扫描电镜、湿热老化等手段对涂膜的制备条件、结构与性能进行了研究。结果表明, 在 PMHS/SiO₂ 质量比为 1 : 1、改性时间为 4 h、涂膜热处理温度 170 °C、热处理时间 3 h 的条件下, 可制得具有优良超疏水性的 PMHS-SiO₂ 涂膜, 其水接触角可达 163°, 滚动角可低至 3°-5°, 且具有优异的耐湿热老化性能。对改性前后的 SiO₂ 溶胶和 PMHS-SiO₂ 涂膜的结构形态研究发现, PMHS 与 SiO₂ 表面产生了化学结合, 形成了 PMHS-SiO₂ 杂化交联材料; 涂膜表面被疏水性 PMHS 包覆, 同时较均匀地分布着许多粒径为 50-400 nm 的微米 - 纳米双重粗糙度的微凸体, 这是产生优异的超疏水性能的主要原因。

关键词 无机非金属材料, 功能材料, 超疏水涂膜, 溶胶 - 凝胶法, 二氧化硅, 含氢硅油, 接触角

分类号 TB34

文章编号 1005-3093(2010)03-0266-07

Preparation of Superhydrophobic PMHS-SiO₂ Coatings by Sol-Gel Method

HU Xiaojuan LIU Lan** LUO Yuanfang JIA Demin CHENG Liang HU Shengzhe
(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

* Supported by National Natural Science Foundation of China Nos.50608034, 50873036, and the SRP Program and BaiBuTi Program of South China University of Technology.

Manuscript received January 14, 2010; in revised from March 3, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(020)87114857, E-mail: psluian@scut.edu.cn

ABSTRACT The PMHS-SiO₂ superhydrophobic coatings were prepared by sol-gel process. The preparation conditions, structure and properties of the coatings were investigated by contact angle measurement, Fourier transfer infrared spectroscopy (FTIR), Transmission electron microscope (TEM), Scanning electron microscope (SEM) and hygrothermal ageing. The results show that the contact angle of the coating reaches 163° and rolling angle is 3°-5° when the PMHS/SiO₂ mass ratio is 1:1, modified time is 4 h, and heat-treated conditions are 170 °C for 3 h. The coatings also have good hygrothermal ageing resistance. The crosslinked PMHS-SiO₂ hybrid materials was obtained due to the chemical combination between PMHS and SiO₂ surfaces. The excellent superhydrophobic property of the coatings is due to dual effects of forming an appropriate surface roughness with micrometer-nanometer composite particles and the low surface energy of PMHS.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, functional material, superhydrophobic coatings, sol-gel method, SiO₂, polymethylhydrogensiloxane, contact angle

润湿性是固体表面的重要性质之一, 它受控于固体表面自由能和表面粗糙度的大小^[1]。超疏水固体表面是指与水的接触角为 150° 以上的表面^[2]。这类表面由于具有适宜的粗糙度和极低的表面能, 赋予材

料表面许多独特的性质, 如防水、防污染、防氧化以及防止电流传导等^[3]。超疏水表面材料在工农业、交通运输、建筑和高新技术等方面有广阔的应用前景, 如可用于建筑物墙面的自洁、汽车表面和玻璃的疏水防尘、飞机表面和高压输电线路表面的防覆冰、船体减阻、流体传输技术以及用作生物传感器研究细胞的粘附行为和定向移动控制等。

超疏水性表面可通过两种途径制备: 一种是在疏水材料 (接触角大于 90°) 表面构建粗糙结构, 主

* 国家自然科学基金项目 (50608034, 50873036)、华南理工大学百步梯项目和 SRP(学生研究计划) 资助。

2010 年 1 月 14 日收到初稿; 2010 年 3 月 3 日收到修改稿。

本文联系人: 刘 岚

要有光刻蚀法和非光刻蚀法,如采用 CO₂ 脉冲激光对 PDMS 表面进行刻蚀,可以使其表面接触角达 170°^[4];另一种是在粗糙表面上修饰低表面能的物质,如 Nakajima 等^[5]利用低表面能化合物氟硅烷(FAS)对溶胶-凝胶法制备的粗糙二氧化硅薄膜进行表面修饰,得到了接触角为 154°、滚动角为 10°左右的超疏水薄膜。此外,制造粗糙表面的方法还有微波等离子体增强化学气相沉积法(MWPE-CVD)^[6]、升华法^[7]、电沉积法^[8]、电纺丝法^[9]、相分离法^[10]以及模板法^[11]等。这些方法中大多数制备成本高,过程复杂,有些需要使用苛刻的化学条件,通常不能大面积制造超疏水表面,因此,寻求一种工艺简单、不需要昂贵设备、便于推广应用、容易在各种不同材料、不同形状的基底上大面积制备超疏水薄膜的方法,具有重要的理论和实际意义。

本文采用溶胶-凝胶法制备纳米 SiO₂ 溶胶,并采用含氢硅油(PMHS)进行疏水化改性,然后在玻璃基片上提拉成膜和加热凝胶化,在没有使用昂贵的氟硅烷进行表面修饰且没有使用特殊设备的情况下制备出性能优良的超疏水涂层,并对其制备条件、结构与超疏水性能进行研究。

1 实验方法

1.1 原料

正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,天津市福晨化学试剂厂提供;氨水,含量 25%,广州化学试剂厂提供;二月桂酸二丁锡,工业级,广州时盛化工有限公司提供;含氢硅油(PMHS),工业级,含氢量 0.18%,广州时盛化工有限公司提供;无水乙醇,分析纯,天津市福晨化学试剂厂提供;以上试剂均直接使用。

1.2 二氧化硅溶胶的制备及其改性

根据 Stober 法^[12]制备单分散的 SiO₂ 溶胶。将 25% 的 NH₄OH 溶液 4 mL 加到 30 mL 无水乙醇中,30 °C 下搅拌 30 min,再滴加 4 mL 的正硅酸乙酯,30 °C 继续搅拌 2 h,然后室温静置陈化过夜,即得牛奶状碱溶胶。

在制好的二氧化硅溶胶中加入与溶胶中二氧化硅含量等量的 PMHS 和微量催化剂,室温搅拌 4 h,得到表面疏水化的改性二氧化硅溶胶。

1.3 基底的预处理

将载玻片先用自来水冲洗,用去污粉水溶液浸泡 12 h,再分别用自来水、蒸馏水、丙酮、蒸馏水和二次蒸馏水处理(3次淋洗),烘干后用硫酸-过氧化氢混合物(Piranha 溶液, H₂SO₄ : H₂O₂ = 70/30, V/V)于 100 °C 下处理 1 h,在二次蒸馏水中超声洗涤,150 °C 热处理 5 min 后放到干燥箱中备用。

1.4 PMHS-SiO₂ 涂膜的制备

用提拉法对预处理载玻片进行涂膜,提拉速度为 14 cm/min。每次涂膜后在室温下干燥 10 min,再次涂膜。重复以上操作 5 次,得到一定厚度的薄膜。然后,将涂膜在 170 °C 下加热 3 h 进行干燥和凝胶化,即得 PMHS-SiO₂ 超疏水涂膜样品。

1.5 结构表征与性能测试

从超疏水涂层上刮取少量样品与 KBr 压片,采用 VERTEX70 型傅里叶转换红外光谱仪(FTIR)对其进行红外光谱分析;采用 JEM-100CX 型透射电子显微镜(TEM)观察 SiO₂ 粒子形态,取少量稀释后的样品滴在覆有碳膜的铜网上,待溶剂挥发后观察;用 Nova NanoSEM 430 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)分析观察涂层表面的微观形态,并用其附件 X 射线能谱仪(EDS)对涂层组成进行分析,观察前样品先经喷金处理;采用 KRÜSS DSA100 型接触角测定仪测定涂层的水接触角和滚动角,每个样品至少选取 5 个不同点进行测量并取平均值;采用广州工文试验设备有限公司 GDS 型湿热试验箱进行湿热老化试验,湿热老化测定参数为:温度 85 °C,相对湿度(RH)85%。样品共进行 500 h 的湿热老化试验,每隔一段时间将样品从湿热老化箱中取出进行接触角和滚动角测试。

2 结果与讨论

2.1 超疏水涂膜制备工艺条件的确定

2.1.1 含氢硅油用量对接触角的影响 由于 PMHS 能与纳米二氧化硅溶胶反应,引入疏水性基团,因此其用量对涂膜的接触角有显著的影响。以 PMHS 相对于 SiO₂ 的质量比表示含氢硅油用量,测试涂膜的水接触角随 PMHS 用量的变化,反应条件均为在 30 °C 下反应 3 h,结果见图 1。由图可见,在 PMHS 用量较少时,接触角随着 PMHS 用量的增大而迅速增大;当 PMHS 与 SiO₂ 的质量比达到 1 : 1 时,接触角达到最大值;继续增加 PMHS 用量时,接触角不再增加反而下降,且涂膜效果变差。这是因为含氢硅油能与 SiO₂ 表面的羟基反应,从而引入疏水性组分,导致接触角增加;当 PMHS 与 SiO₂ 的质量比达到 1 : 1 时, SiO₂ 表面的羟基已基本上与 PMHS 反应完全;继续增加 PMHS 用量时,多余的 PMHS 不但不能继续与 SiO₂ 粒子表面反应,还会导致 SiO₂ 粒子聚集,从而引起接触角下降,涂膜效果也变差。因此,含氢硅油用量与二氧化硅质量比为 1 : 1 较合适。

2.1.2 改性时间对接触角的影响 当反应温度为 30 °C, PMHS 与 SiO₂ 质量比为 1 : 1 时,改性时间的延长有利于含氢硅油与 SiO₂ 的反应, SiO₂ 表面接枝的 PMHS 逐渐增多,薄膜表面疏水性增强,接触

角增大。由图2可见,改性时间为4 h时, SiO₂ 表面的接触角达到最大值 163°, 说明此时 PMHS 与 SiO₂ 的表面羟基反应基本达到了平衡; 继续延长改性时间, 接触角反而下降, 这是由于反应时间的延长使 SiO₂ 粒子聚集所致。因此, 改性时间为 4 h 比较合适。

2.1.3 热处理过程对接触角的影响 经过溶胶-凝胶过程而沉积到玻璃表面的凝胶膜, 内部还含有溶剂, 需要进一步对其进行干燥和热处理, 才能使凝胶反应完全并在玻璃表面牢固附着。因此考察了热处理时间和时间对接触角的影响。

图3表明热处理温度对接触角 θ 的影响(热处理时间为3 h)。当热处理温度在30-170 °C时, 随着温度的升高和溶剂的挥发, 形成反应更完全更致密的憎水膜, 从而使接触角 θ 逐渐增大到155°左右, 呈超疏水性质; 温度继续升高到450 °C之前, 接触角虽稍有降低, 但都在145°左右, 仍保持较好的疏水状态; 当温度高于450 °C时, 二氧化硅表面的含氢硅油因受热分解而开始遭受破坏; 温度高于500 °C后, 含氢硅油

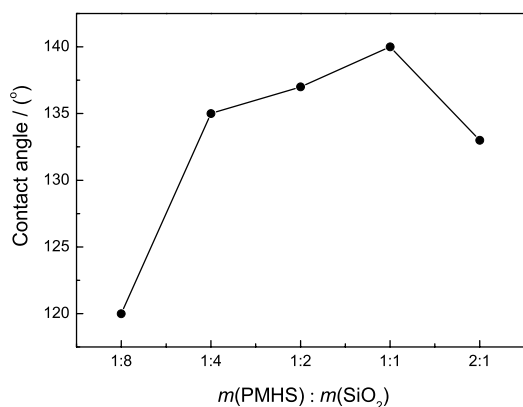


图1 含氢硅油用量对涂膜接触角的影响

Fig.1 Effect of polymethyl-hydrogensiloxane contents on the contact angle of the coatings (reacted at 30 °C for 3 h)

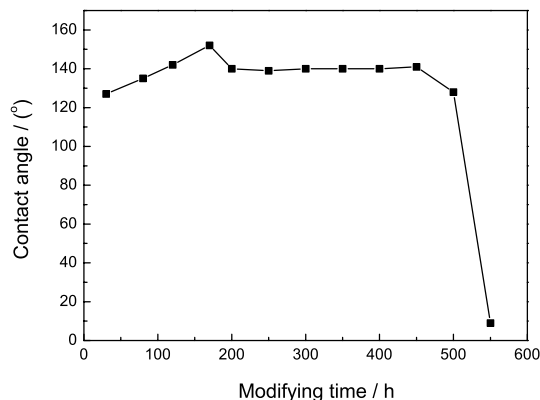


图2 改性时间对涂膜接触角的影响

Fig.2 Effect of the modifying time on the contact angle of the coatings (reacted at 30 °C)

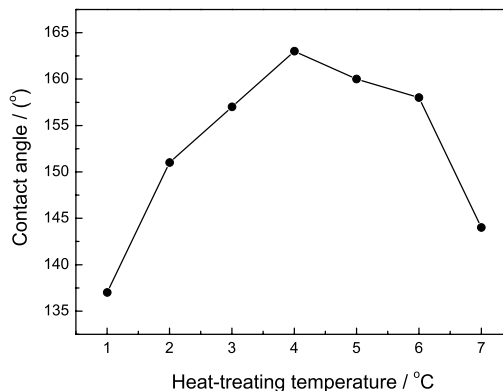


图3 热处理温度对涂膜接触角影响

Fig.3 Effect of the heat-treating temperature on the contact angle of the coatings (heat-treated for 3 h)

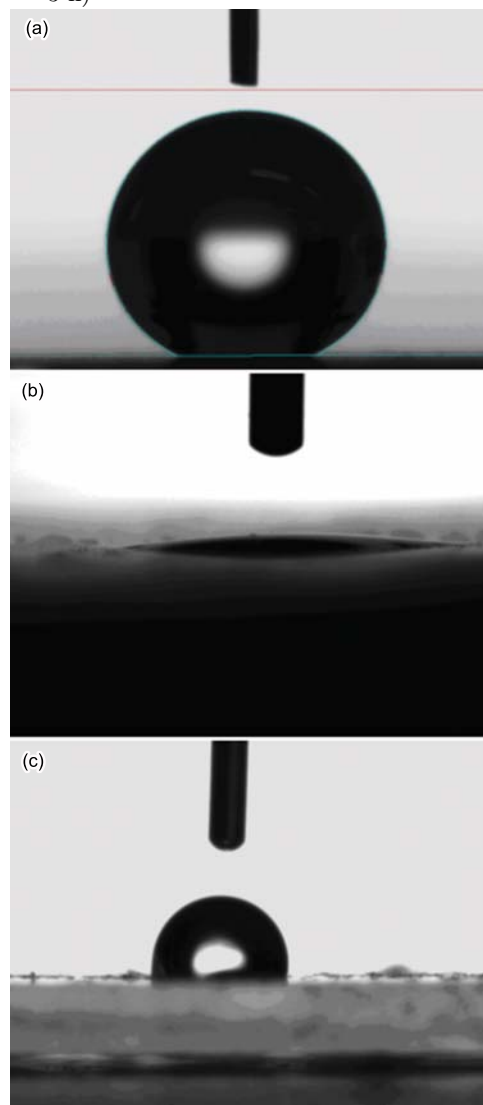


图4 4 μL 的水滴在薄膜表面的静态接触角

Fig.4 Static contact angle of 4 μL water droplet on the coatings. (a) Heat-treated below 500 °C; (b) heat-treated at 550 °C, 2 h; (c) PMHS-covered glass-based coating with smooth surface

迅速分解, 涂层表面接触角急剧下降, 呈现出典型的亲水性质。

图 4 显示水滴在薄膜表面的静态接触角测定的图像。图 4a 表明热处理温度为 170 °C 时水滴在薄膜表面基本呈球形, 为典型的超疏水状态; 当热处理温度为 550 °C 时 (图 4b), 水滴在薄膜表面呈铺展状态, 为典型的亲水性状态; 而仅用含氢硅油处理的光滑玻璃表面, 水滴呈半球形 (图 4c), 表明虽然也有一定的疏水性, 但没有达到超疏水状态。

在热处理温度为 170 °C 的条件下, 热处理时间对接触角的影响规律见图 5。热处理时间越长, 溶剂挥发越彻底, 生成的涂层越致密, 同时 PMHS 与 SiO₂ 表面的反应越完全, 因而接触角越大; 但是时间过长会导致二氧化硅表面的含氢硅油分解, 使接触角下降, 因此热处理时间选择 3 h 比较合适。

2.2 PMHS-SiO₂ 涂膜的表面性质

为了研究含氢硅油对二氧化硅表面疏水化改性过程的化学反应, 对纳米 SiO₂ 粒子、含氢硅油以及

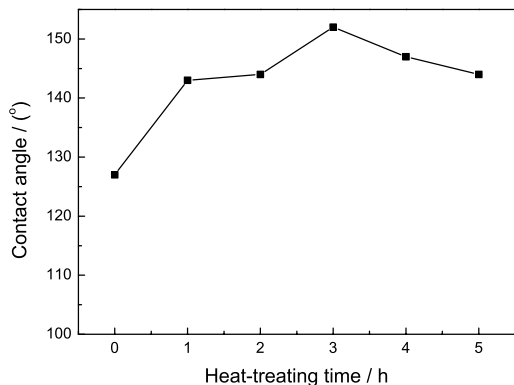


图 5 热处理时间对涂膜接触角的影响

Fig.5 Effect of the heat-treating time on the contact angle of the coatings (heat treated at 170 °C)

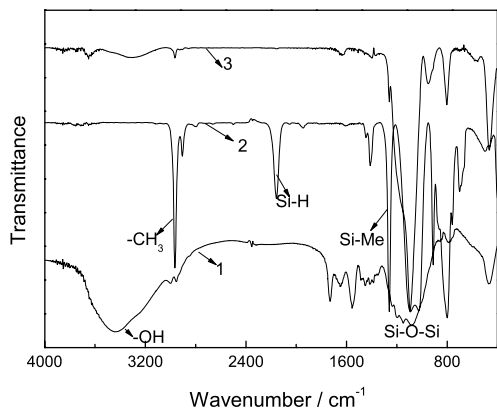


图 6 改性前后 SiO₂ 粒子表面的红外谱图

Fig.6 FTIR spectra of SiO₂ particle surfaces before and after modification (1.unmodified SiO₂; 2.PMHS; 3.PMHS modified SiO₂)

PMHS-SiO₂ 涂膜进行了红外谱图的对比, 结果如图 6 所示。图中谱线 1 为纳米二氧化硅溶胶粒子的红外光谱, 其在 3437.0 cm⁻¹、1722 cm⁻¹、1112.0 cm⁻¹ 附近分别出现了反对称 —OH 伸缩振动峰、H—OH 的弯曲振动峰和 Si—OH 的伸缩振动峰; 谱线 2 为 PMHS 的谱线, 其在 2156 cm⁻¹ 为 Si—H 键的伸缩振动峰; 改性后的 PMHS-SiO₂ 涂膜 (谱线 3) 的上述三种 —OH 吸收峰均明显减弱, Si—H 键吸收峰消失, 说明 SiO₂ 在改性后表面羟基确实发生了反应; 虽然仍含有少量硅羟基, 但是数量比改性前明显减少, PMHS 中 Si—H 反应较完全。谱线 3 分别在 1101.0 cm⁻¹ 和 2972.0 cm⁻¹ 出现 Si—O—Si 和 C—H 伸缩振动峰, 在 799.0 cm⁻¹ 和 1263.0 cm⁻¹ 附近出现 Si—CH₃ 峰, 说明 SiO₂ 表面接枝了含氢硅油。

由 FTIR 结果可以得到含氢硅油改性二氧化硅表面的反应过程, 如图 7 所示。PMHS 中的 Si—H 键与二氧化硅表面的硅羟基发生脱 H₂ 反应, 在 SiO₂ 表面形成一层 Si—CH₃ 均匀排列的聚硅氧烷网状结构, 不但使复合粒子的结构更加稳定, 而且提高了其疏水性能。

2.3 PMHS-SiO₂ 粒子形貌

对 PMHS 改性前后的纳米 SiO₂ 溶胶分散液用透射电镜观察其粒子形态如图 8 所示。改性前的纳米二氧化硅溶胶粒子形状规整, 表面清晰, 尺寸均匀, 粒径约 200 nm 左右, 粒子之间有一定的吸附和团聚现象 (图 8a); 用 PMHS 改性 3 h 和 7 h 后, 若干个粒子通过 PMHS 的交联作用聚集在一起, 形成类似雏菊形状的结构, 且改性时间越长, 粒子团聚越严重 (图 8b, 8c)。

图 9 给出了含氢硅油改性的二氧化硅涂膜表面的 SEM 照片。可以看出, 涂膜表面较均匀地分布了一些大小不同的微凸体, 粒径为 50–400 nm 不等。虽然制备的 SiO₂ 是单一粒子, 但是它们在涂层中并非是以粒径相等的颗粒进行排列。这主要是由于用 PMHS 改性的二氧化硅溶胶在涂膜加热凝胶化过程中, 粒子之间通过 PMHS 产生了交联, 造成粒径增大。溶胶成膜后, 膜表面既有接近微米级的颗粒, 同时在微米级颗粒上又可以看到更小的纳米级粒子 (100 nm 左右), 呈现出具有微纳米双重结构的复合粗糙结构 [13], 这种微纳米复合粗糙结构与 PMHS 的低表面能相结合, 从而造成杂化材料表面超疏水性。

进一步对 PMHS-SiO₂ 涂膜进行 EDS 分析, 结果如图 10 和表 1 所示。由表 1 数据可知, 由 PMHS 杂化改性后的纳米二氧化硅涂层中 C 原子含量比较高, 这主要是表面引入了 —CH₃ 基团的缘故, 进一步证明了 PMHS 与 SiO₂ 之间产生了杂化反应。

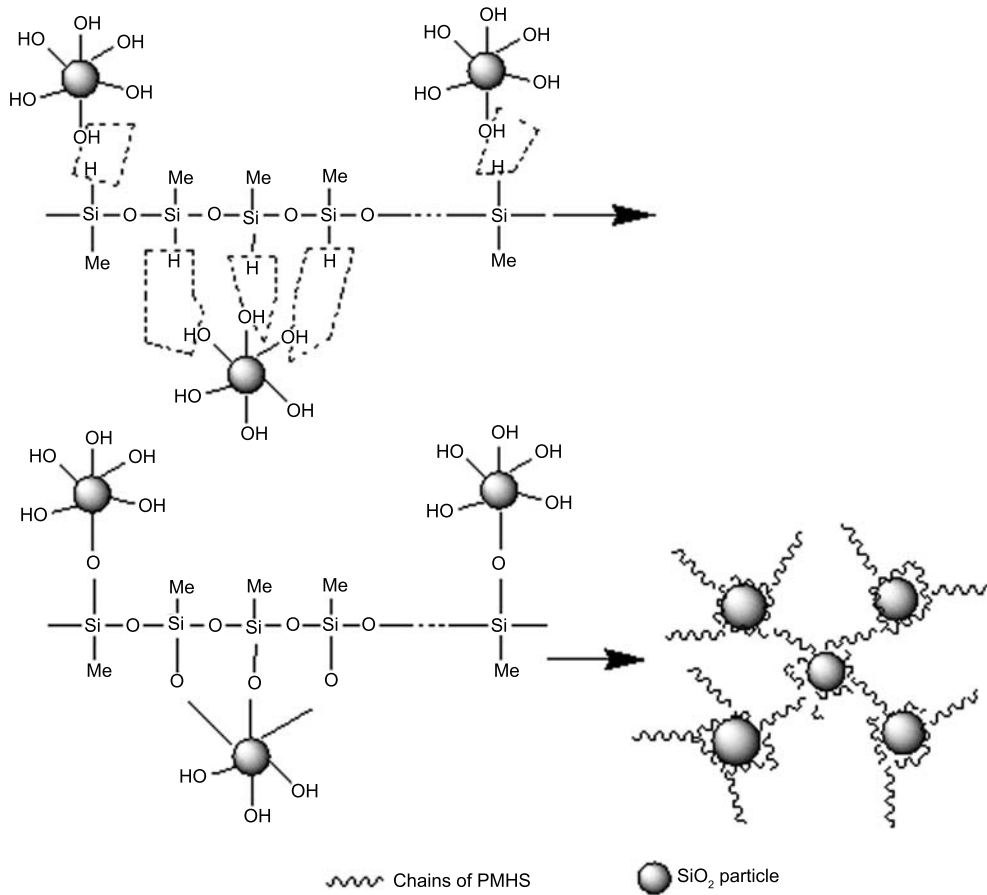


图7 PMHS-SiO₂ 超疏水涂膜反应示意图

Fig.7 Schematic diagram for the reaction of preparing PMHS-SiO₂ superhydrophobic coating

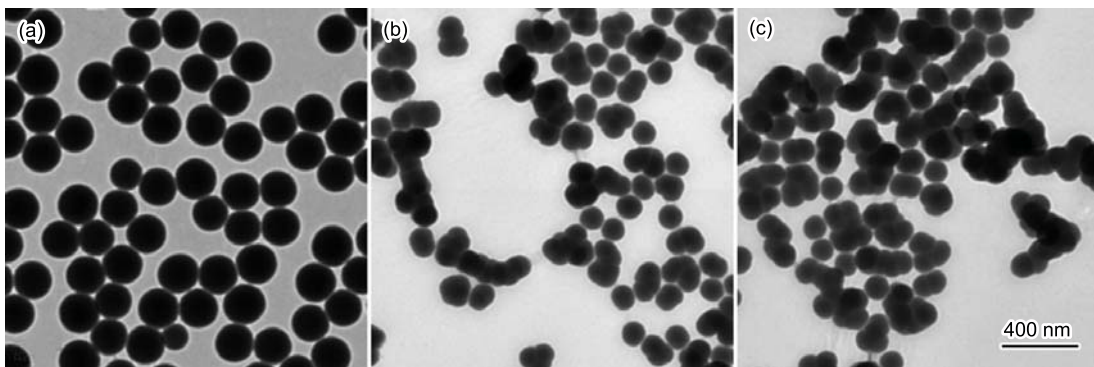


图8 改性前后二氧化硅粒子形貌的透射电镜图

Fig.8 TEM images of SiO₂ particles before and after modification with PMHS. (a) Before modification; (b) after modification for 3 h; (c) after modification for 7 h

2.4 PMHS-SiO₂ 涂膜的耐湿热老化性能

超疏水涂膜的长期稳定性是超疏水涂膜的一个重要指标,涂膜长期在高温高湿环境中使用会发生老化反应,进而影响涂膜的超疏水性能,由图 11 可以看出,经过 500 h 的湿热老化之后,PMHS-SiO₂ 涂膜的接触角基本没有下降,滚动角稍有增大,但仍保持超疏水特性。这表明所制备的 PMHS-SiO₂ 涂膜具有良

好的耐湿热老化性能,可以应用于高湿度、高温度和户外等比较苛刻的环境中。

2.5 涂层的 Cassie 模型分析

固体表面的润湿性主要依赖于表面的化学组成和微观结构。表面存在的微细粗糙结构能够改变固体表面的润湿性能。Cassie 和 Baxier 在研究大量自然界中超疏水表面的过程中提出了复合接触的概

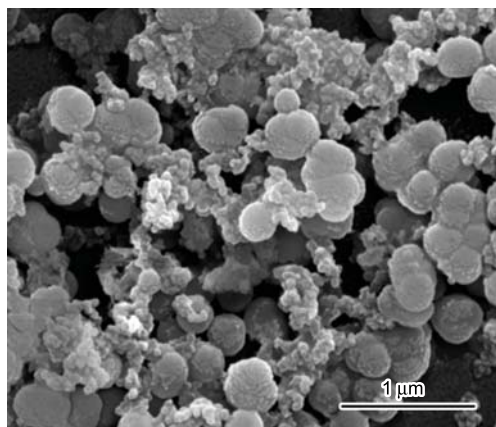


图 9 PMHS-SiO₂ 超疏水涂膜的扫描电镜图
Fig.9 SEM image of PMHS-SiO₂ coating

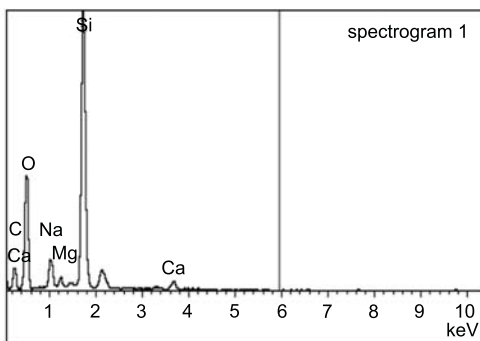
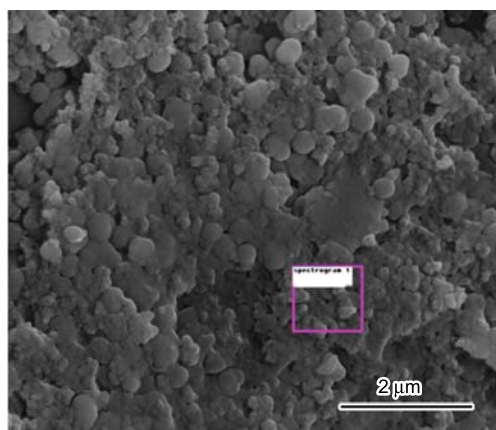


图 10 PMHS-SiO₂ 涂膜的 EDS 谱图

Fig.10 EDS spectrum of the PMHS-SiO₂ coating

表 1 PMHS-SiO₂ 涂膜的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of PMHS-SiO₂ coating

Element	Mass fraction/%	Atomic fraction/%
C	20.23	29.48
O	43.74	47.86
Na	3.41	2.60
Mg	0.93	0.67
Si	29.80	18.57
Ca	1.89	0.82
Total	100.00	

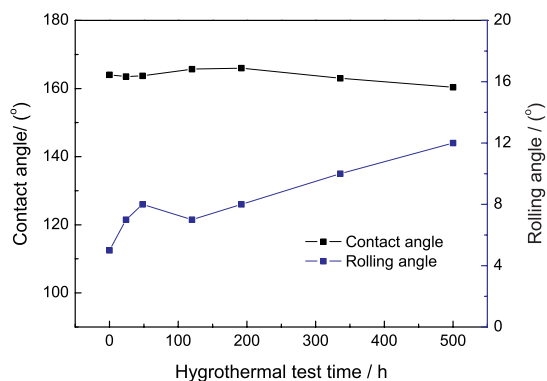


图 11 湿热老化下 PMHS-SiO₂ 涂膜接触角和滚动角随时间的变化关系

Fig.11 Variation of the contact angle and rolling angle of PMHS-SiO₂ coating in hydrothermal aging with hydrothermal test time

念。Cassie^[14] 认为: 当粗糙度因子超过一定值时, 液体在粗糙表面上的接触是一种复合接触。液滴并不能完全进入涂层表面颗粒间的凹槽, 从而在其中截留一部分空气, 形成了固-液-气之间的三相接触。由于液滴下面截留有一部分空气, 从而减小了液滴与固体间的接触面积, 导致接触角的增大和滚动角的降低。

根据 Cassie 方程

$$\cos\theta^* = f\cos\theta + f - 1 \quad (1)$$

式中, f 为液体的接触面积分数, 等于液体与固体接触面积与总接触面积之比, θ^* 为复合表面的表观接触角, θ 为本征接触角。

针对本文所制备的接触角为 163° 的 PMHS-SiO₂ 涂膜, 可以进行 Cassie 模型计算分析。该涂膜的表观接触角为 163°, 而其本征接触角可以用 PMHS 在平整玻璃表面成膜所测得的接触角表示, 其大小为 100°(图 4c)。将二者代入式 (1) 中, 可以算出涂膜的水接触面积分数仅为 5.3%, 即它截留有 94.7% 的空气。这表明水在涂膜表面并没有渗入到颗粒间的缝隙中, 而是被截留的空气垫托起, 所以水滴在该涂膜表面很容易滚动, 其滚动角仅为 3°-5°。这表明高的空气捕捉率和低的粗糙度因子是实现表面超疏水性不可缺少的途径。

3 结 论

1. 采用 sol-gel 法, 在二氧化硅溶胶中引入含氢硅油进行改性和凝胶化, 制备了 PMHS-SiO₂ 超疏水涂膜。涂膜表面含有大量硅氧烷和 -CH₃ 疏水基团, 并具有交联的不规则的微纳米球状结构, 表现出优良的超疏水特性。

2. 超疏水涂膜制备的最佳条件为: 反应时间 4 h, PMHS/SiO₂ 质量比为 1 : 1, 热处理时间 3 h, 热处理温度 170 °C。在此条件下, 接触角可达 163°, 滚动角可达 3°-5°, 涂膜显示出优异的超疏水特性和耐湿热老化性能。

3. 对 PMHS-SiO₂ 涂膜的微观形态研究发现, 含氢硅油的加入, 使二氧化硅粒子交联到一起, 涂层表面较均匀地分布了许多粒径为 50-400 nm 的微纳米粗糙度的微凸体。

参 考 文 献

- 1 L.Jiang, R.Wang, B.Yang, T.J.Li, D.A.Tryk, A.Fujishima, K.Hashimoto, D.B.Zhu, Binary cooperative complementary nanoscale interfacial materials, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 73(2000)
- 2 W.Barthlott, C.Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, **202**, 1(1997)
- 3 A.Nakajima, A.Fujishima, K.Hashimoto, T.Watanabe, Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate, *Adv. Mater.*, **11**, 1365(1999)
- 4 M.T.Khorasani, H.Mirzadeh, P.G.Sammes, Laser induced surface modification of polydimethylsiloxane as a superhydrophobic material, *Radiat. Phys. Chem.*, **47**, 881(1996)
- 5 A.Nakajima, K.Abe, K.Hashimoto, T.Watanabe, Preparation of hard superhydrophobic films with visible light transmission, *Thin Solid Films*, **376**, 140(2000)
- 6 Y.Y.Wu, H.Sugimura, Y.Inoue, O.Takai, Thin films with nanotextures for transparent and ultra water-repellent coatings produced from trimethylmethoxysilane by microwave plasma CVD, *Chem. Vap. Deposition*, **8**, 47(2002)
- 7 I.A.Larmour, S.E.J.Bell, G.C.Saunders, Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electrodeless galvanic deposition, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1710(2007)
- 8 N.J.Shirtcliffe, G.Mchale, M.I.Newton, G.Chabrol, C.C.Perry, Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces, *Adv. Mater.*, **16**, 1929(2004)
- 9 L.Jiang, Y.Zhao, J.Zhai, A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4338(2004)
- 10 Q.D.Xie, G.Q.Fan, N.Zhao, X.L.Guo, J.Xu, J.Y.Dong, L.Y.Zhang, Y.J.Zhang, C.C.Han, Facile creation of a bionic superhydrophobic block copolymer surface, *Adv. Mater.*, **16**, 1830(2004)
- 11 L.Feng, S.H.Li, H.J.Li, J.Zhai, Y.L.Song, L.Jiang, D.B.Zhu, Superhydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1221(2002)
- 12 W.Stober, A.Fink, E.Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62(1968)
- 13 W.Ming, D.Wu, R.V.Bentham, G.D.With, Superhydrophobic films from raspberry-like particles, *Nano Lett.*, **5**, 2298(2005)
- 14 A.B.D.Cassie, S.Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546(1944)