

溶液浓度和非溶剂比例对 PVC 膜形貌和疏水性能的影响

王硕¹, 杨梅², 贾依文¹, 张利君¹

(1.安徽农业大学 轻纺工程与艺术学院, 合肥 230006; 2.广西民族大学 化学化工学院, 南宁 530000)

摘要: **目的** 研究溶液质量分数和非溶剂体积分数对 PVC 薄膜表面形貌和疏水性能的影响, 以获得具有超疏水表面的 PVC 薄膜。 **方法** 以四氢呋喃为良溶剂、乙醇为非溶剂, 利用非溶剂诱导相分离的原理, 采用旋涂法在玻璃基底上制备超疏水的聚氯乙烯 (PVC) 涂膜; 通过对 PVC 样品的疏水性、表面形貌、结晶性能和热性能进行分析, 探究溶液质量分数以及非溶剂的体积分数对 PVC 样品性能的影响。 **结果** 扫描电镜和接触角测试表明, 添加一定体积分数的乙醇使得所制备的 PVC 样品形成了多孔膜层以及纳米级聚合物球粒, 从而提高了 PVC 样品的疏水性。XRD 测试结果表明, 添加乙醇并不会改变 PVC 样品的无定形结构。 **结论** PVC 溶液质量分数对所制备 PVC 样品的疏水性能和表面结构没有明显影响, 乙醇体积分数为 30%~40% 时, 可形成表面水接触角大于 150° 的超疏水表面。

关键词: 聚氯乙烯; 超疏水; 非溶剂诱导; 相分离; 表面形貌

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)15-0024-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.15.004

Effect of Concentration and Non-solvent Content on Surface Morphology and Hydrophobicity of PVC Films

WANG Shuo¹, YANG Mei², JIA Yi-wen¹, ZHANG Li-jun¹

(1. College of Light-Textile Engineering and Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230006, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning 530000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of solution concentration as well as non-solvent content on surface morphology and hydrophobicity of PVC films, to obtain PVC films with super-hydrophobic surfaces. With tetrahydrofuran as a good solvent and ethanol as a non-solvent, super-hydrophobic polyvinyl chloride (PVC) coating films were prepared on a glass substrate by spin coating based on the principle of non-solvent induced phase separation. The effects of solution concentration as well as non-solvent content on the performance of PVC films were explored by the hydrophobicity, surface morphology, crystallization and thermal analysis. Scanning electron microscopy (SEM) and contact angle results demonstrated that the addition of a certain content of ethanol made the prepared PVC samples form porous films and nano-scale polymer spheres, and thus increased the hydrophobic property of PVC samples. The XRD results showed that the addition of ethanol did not change the amorphous structure of PVC films. It is found that the concentration of the PVC solutions have no significant effects on the hydrophobic property and surface structure of the prepared PVC films. Moreover, a superhydrophobic surface with a surface water contact angle greater than 150° can be formed when the volume ratio of ethanol to solvent is 30% - 40%.

KEY WORDS: polyvinyl chloride; super-hydrophobic; non-solvent induced; phase separation; surface morphology

收稿日期: 2023-04-06

基金项目: 安徽高校自然科学研究项目 (KJ2021A0131); 安徽省大学生创新训练项目 (S202110364218); 安徽农业大学大学生创新训练项目 (XJDC2021229)

作者简介: 王硕 (2000—), 男, 本科生, 主攻功能性包装膜的制备及性能研究。

通信作者: 张利君 (1986—), 女, 讲师, 主要研究方向为功能材料的制备及性能研究。

材料表面的润湿性能与其应用密切相关。近些年,超疏水表面(水接触角大于 150° ,滚动角小于 10°)因具有自清洁、防雾、防结冰、抗菌、抗腐蚀等特点而备受研究者们关注^[1-3]。目前,对超疏水材料研究最多的是聚合物涂层或成型材料,如聚丙烯(PP)^[2]、聚苯乙烯(PS)^[3]、聚氯乙烯(PVC)^[4]等。PVC是常用且价格低廉的热塑性塑料之一,具有优良的化学稳定性、力学性能、透明性、柔韧性和耐用性,在管道和配件、型材、电缆、薄膜和片材以及生物医学中具有广泛的用途^[4]。然而,PVC的水接触角一般在 90° 左右,不具有超疏水的能力,限制了其在金属防腐和生物医学等领域的广泛应用^[5]。

为拓宽PVC的用途,研究者们对PVC进行了各种处理,以期获得具有超疏水能力的PVC超疏水材料。目前,常用的方法主要有静电纺丝法^[6-7]、共混法^[8]、表面改性法^[9-11]、非溶剂诱导相分离法^[12-14]以及溶胶-凝胶法^[15-18]。静电纺丝技术生成超疏水表面的方法主要有2种:一是疏水性聚合物结合小直径纤维的制备工艺形成的粗糙度,获得表面水接触角大于 150° 的超疏水表面^[19];二是在原料中引入颗粒,而颗粒会在纤维膜中形成一定尺寸的结构,如同“串珠”,从而在纤维膜表面形成微纳结构,最终具有超疏水的性能^[20]。如Rivero等^[21]采用静电纺丝法制备了PVC纤维膜,通过调节静电纺的参数(工作电压、流速以及聚合物的浓度)可以获得表面水接触角大于 150° 的超疏水表面,且该超疏水表面对铝合金具有较好的防腐效果。

共混法是一种将有机物(聚合物)与具有疏水性能的无机纳米粒子共混,然后通过旋涂或滴涂的方式制备具有超疏水性表面的PVC涂层的一种方法。如,Guo等^[8]将表面改性的 SiO_2 纳米颗粒与PVC混合,采用滴涂法制备了PVC超疏水涂层,该PVC涂层的水接触角为 162° ,且利用该方法在不同的基底(铜、铝、不锈钢、硅片、玻璃以及滤纸)上均能获得PVC超疏水涂层。表面改性法是将低表面能聚合物沉积于PVC膜表面,从而改善PVC膜表面的疏水性能。如,Sutar等^[9]将通过溶胶-凝胶法制备的纳米 SiO_2 颗粒直接喷在PVC涂层的表面,获得了PVC/ SiO_2 超疏水涂层,该PVC/ SiO_2 涂层的水接触角达到了 $(169\pm 2)^\circ$,滚动角则低至 6° 。

非溶剂诱导相分离法是将不良溶剂缓慢加入到聚合物均相溶液中,把良溶剂萃取出来,形成以聚合物为连续相、溶剂为分散相的两相结构,除去溶剂后就会得到具有一定孔结构的聚合物。如,Yang等^[13]将一定比例的不良溶剂乙醇加入到PVC四氢呋喃溶液(PVC-THF)中,利用非溶剂诱导相分离法制备了PVC超疏水膜,并将含有乙醇的PVC-THF溶液滴涂在AZ91D镁合金的表面,直接在其表面构筑超疏水涂层。结果表明,当涂层数为3层时,能够获得超疏水的涂层,且该涂层能够有效提高AZ91D镁合金的耐腐蚀性。在这些方法中,非溶剂诱导相分离法具有操作简单,可采

用喷涂、浸涂、旋涂等方法一步获得,成本低,具有普适性,在工业应用方面具有广泛的应用前景。

本文以PVC为基材,四氢呋喃为良溶剂,无水乙醇为非溶剂,利用非溶剂诱导相分离原理在玻璃基底上一步旋涂制备PVC超疏水膜,并研究溶液的质量分数和非溶剂的比例对PVC样品的表面形貌和疏水性能的影响。

1 实验

1.1 材料与试剂

主要材料与试剂:PVC树脂,平均相对分子质量约为99 000,购买于Sigma-Aldrich;四氢呋喃,分析纯,购于天津市致远化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备:恒温磁力搅拌器,B11-3,上海司乐仪器有限公司;台式匀胶机,KW-4A,中国科学院微电子研究所;电热恒温干燥箱,DHG-92022A,上海三发科学仪器有限公司;接触角测量仪,JC2000D3B,上海中晨数字技术设备有限公司;冷场发射扫描电子显微镜,S-4800,日本日立;热分析仪,TGA/DSC-2,瑞士梅特勒-托利多;多晶X射线衍射仪,XD6,北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 方法

PVC溶液的配制:准确称取0.2 g PVC,加入到装有20 mL四氢呋喃(THF)的有盖试剂瓶中,搅拌2 h,获得质量分数为1%的PVC/THF溶液。采用同样的方法配制质量分数为2%、3%、4%、5%的PVC/THF溶液。

添加不同体积分数乙醇的PVC溶液的配制:参照PVC溶液的配制方法先配制一定质量分数的PVC/THF溶液,然后再向溶液中添加一定量的无水乙醇,并继续搅拌直至其混合均匀,最终配制出乙醇体积分数为0%、20%、30%和40%溶液。

PVC涂层的制备:将大小为2 cm×2 cm的玻璃片先后用无水乙醇、纯水超声清洗10 min,并烘干。采用KW-4A匀胶机将上述配制的不同PVC溶液通过旋涂的方法涂在玻璃表面,旋涂的参数为1 500 r/min、30 s。室温晾干,备用。

涂层的润湿性能测试:将所制备的涂层放置在接触角测量仪中,将体积为2 μL 的水滴滴在涂层上;通过静态接触角(CA)测试记录涂层表面液滴接触角大小,每个样品测试3个点,结果取平均值;测试在大气环境下进行,温度为室温(20 ± 2) $^\circ\text{C}$ 。

PVC表面形貌的表征:采用日本日立S-4800型冷场发射扫描电子显微镜,对喷金后的PVC涂层进行扫描分析,加速电压为3 kV。

聚合物结晶性能表征:采用X射线衍射法(XRD)对不同体积分数的乙醇(0%、2%、30%、40%)的PVC膜结晶性能进行分析,探究乙醇的添加体积分数对PVC结晶性能的影响。将薄膜样品剪成1 cm×1 cm的大小,粘贴在样品架上。Co靶为辐射源,参数设定:管压为36 kV、管流为20 mA、扫描范围 2θ 为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

PVC膜的热分析:采用瑞士梅特勒-托利多TGA/DSC-2热分析仪对PVC涂层的热稳定性进行分析,测试温度为25~600 $^{\circ}\text{C}$,加温速度为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 数据分析

本文所有的数据均采用Origin 8.0软件进行统计分析,3个平行数据一组,取其平均值,结果以平均值 $\pm$ 标准差来表示。

2 结果与分析

2.1 不同质量分数对PVC涂层润湿性和形貌的影响

探究溶液的质量分数对PVC涂膜表面润湿性与形貌的影响,结果见图1和图2。由图1可知,溶液质量分数对PVC涂膜表面润湿性影响较小,且采用旋涂法制备的PVC涂膜比文献报道的PVC膜表面的水接触角(90° 左右)稍大^[5]。质量分数为1%时制备的PVC涂膜的水接触角最大,但是由于溶液浓度过

小,通过旋涂法制备的涂膜连续性很差,不能形成完整的薄膜。质量分数为2%~5%时形成的涂膜的形貌见图2。从图2可以看出,不同质量分数的PVC溶液所制备的薄膜表面有少许差异。质量分数为2%和5%的溶液所制备的PVC样品表面非常光滑(图2a、b、c、i、m、n),而质量分数为3%和4%的溶液所制备的PVC样品表面却有明显的类孔状结构(见图2e、f、h、i),这种类孔状结构使得PVC样品表面粗糙度更大,从而表现出水接触角稍微增大(见图1)。

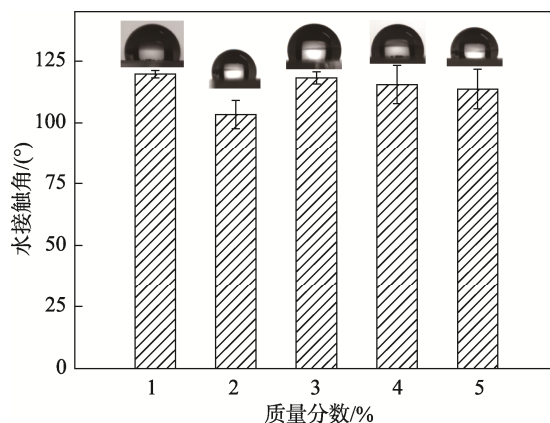


图1 不同质量分数的溶液制备的PVC涂膜表面的水接触角

Fig.1 WCA of PVC films prepared with different solution concentration

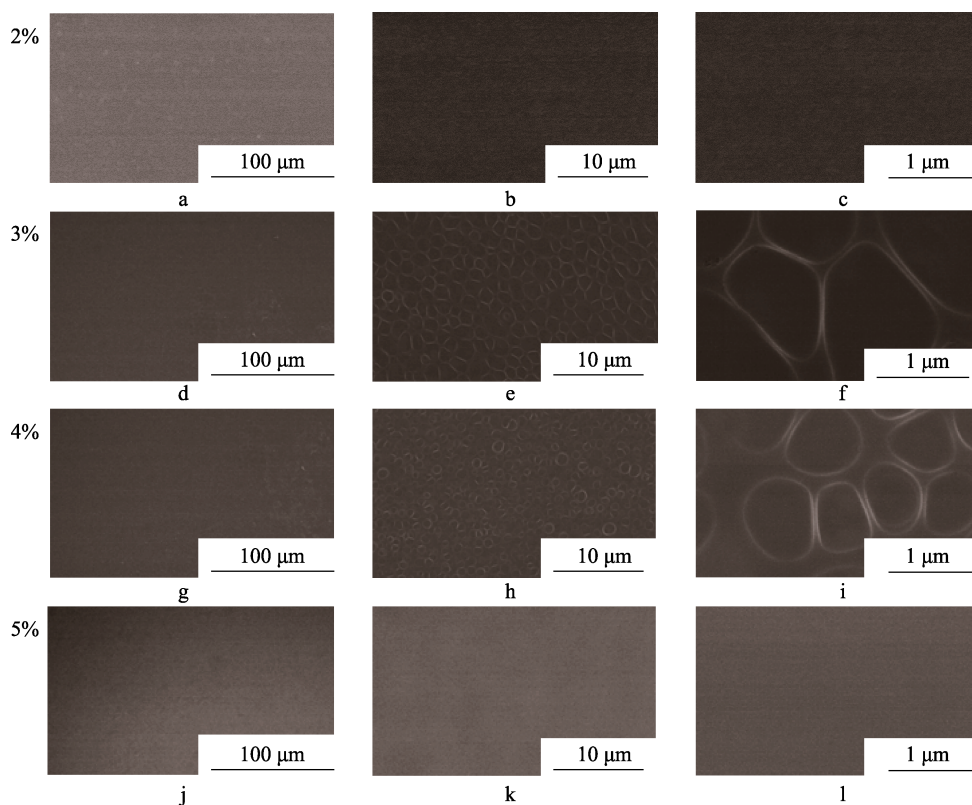


图2 不同质量分数溶液所制备的PVC涂膜的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of PVC films prepared by different solution concentration

2.2 添加乙醇的体积分数对 PVC 涂膜表面润湿性和形貌的影响

研究表明,在成膜溶液中加入非溶剂会导致相分离增强,从而增加相应的表面粗糙度^[14]。乙醇是 PVC 的非溶剂,但它能与 THF 共溶,向 PVC-THF 溶液中添加一定体积分数的乙醇能降低 PVC 在混合溶剂中的溶解度,有助于达到 PVC 在 THF/乙醇溶液混合物中的饱和浓度,因此要想获得超疏水的表面必须考虑和控制 PVC-THF 溶液中的乙醇含量。为研究乙醇加入量与 PVC 涂膜超疏水性和表面结构之间的关系,研究了其超疏水性和表面结构随乙醇加入量不同而发生的变化。具体结果见图 3—7。

图 3 展示了加入不同体积分数的乙醇后不同浓度的 PVC 溶液所制备的涂膜表面水接触角的变化情况。由图 3 可知,一定范围内,无论 PVC-THF 溶液的浓度为多少,随着乙醇添加量的增加,所制备的 PVC 涂膜的表面疏水性能增加,但不同浓度的 PVC 溶液制备的涂膜之间有明显差异。当溶液质量分数为 2%~4% 时,随着溶液中乙醇含量的增加, PVC 表面的疏水性能不断提高,当乙醇的体积分数为 40% 时, PVC 表面的水接触角都达到了 150° 以上,证明此时的 PVC 为超疏水膜。当溶液质量分数为 5% 时,乙醇的体积分数为 30% 才能形成超疏水膜。这可能是因为一方面随着乙醇体积分数的增加, PVC 的溶解度降低,使得 PVC 容易析出;另一方面,乙醇和 THF 的蒸发速度不同,随着溶剂的蒸发,乙醇占据的空间会

产生孔隙,而这些孔的大小和分布会影响表面粗糙度,最终表现为 PVC 表面的润湿性发生变化。

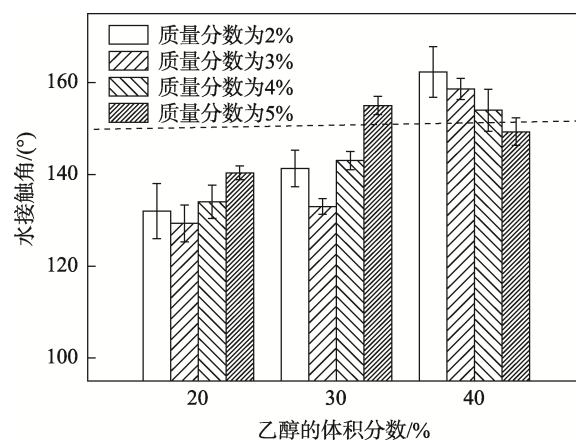


图 3 不同质量分数的 PVC 溶液中添加不同体积分数的乙醇后所制备涂膜的接触角值

Fig.3 WCA of PVC films prepared by addition of different vol.% of ethanol in different concentration of PVC solution

图 4 为溶液质量分数为 2% 时,添加不同体积分数的乙醇后所制备的 PVC 系列样品的表面形貌。显然,增加乙醇体积分数会导致样品表面形貌发生显著变化,且当乙醇体积分数达到 40% 时, PVC 大分子转变为不规则的波纹线。这是因为随着非溶剂浓度的增加,干燥时间增加,且 THF 比乙醇更易挥发。乙醇含量较低时,乙醇挥发会产生孔隙;乙醇含量较高

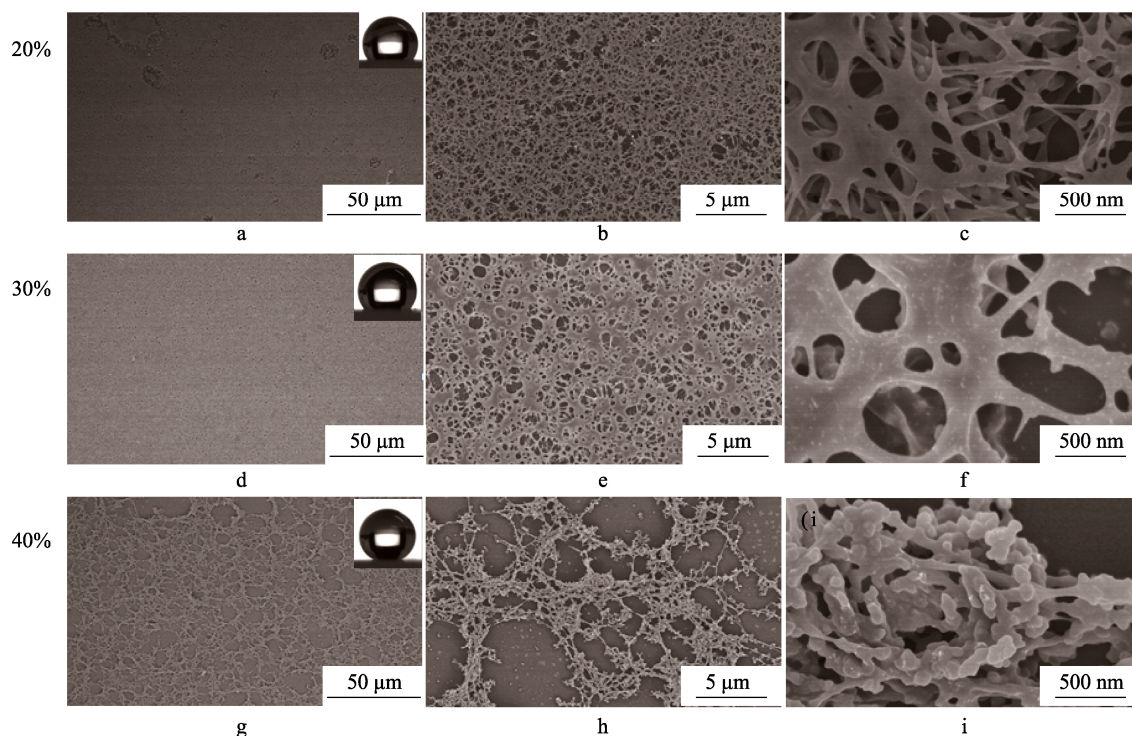


图 4 质量分数为 2% 的 PVC 溶液加入不同体积分数的乙醇后制备的薄膜的表面形貌图

Fig.4 Surface morphologies of films prepared by addition of different vol.% of ethanol in 2% PVC solution

注: 插图在所制备的 PVC 表面的水接触角。

时,由于聚合物链与乙醇分子的接触时间更长,PVC大分子收缩并聚集成股状结构^[22]。从中等放大倍数的图像(图4b、e、h)中可以看出增加乙醇的体积分数会导致不规则孔隙产生,当该体积分数达到40%时,就会形成股状结构。高倍放大图像(图4c、f、i)则表明当乙醇添加的体积分数达到40%时,在样品中会形成纳米级聚合物球体。然而,由于质量分数为2%的溶液浓度过低,在玻璃基板上形成的涂膜不够均匀和连续,使得其对玻璃基板的附着力差。

图5和图6展示了溶液质量分数为3%和4%时,添加不同体积分数的乙醇后所制备的PVC系列样品的表面形貌。与溶液质量分数为2%时相似,添加一定体积分数的乙醇后制备的PVC样品表面形成了多孔结构,且随着乙醇体积分数的增加,所制备的PVC样品的孔隙大小和数量也在不断变化,尤其是当乙醇的体积分数达到40%时,PVC样品的孔隙较大,且形成了股状结构(见图5h和图6h)。从高倍放大图像(图5c、f、i和图6c、f、i)中可以看出乙醇含量较低时,随着乙醇含量的增加,在样品表面形成的孔隙逐渐增加;而当乙醇含量较高时(40%),则样品

中的纳米级聚合物球体清晰可见(图5i和6i),且这种纳米级聚合物球体多半是被PVC聚合物包裹的,这与Yang等^[13]观察到的现象相一致。这样的表面结构使得样品表面的水接触角大于 150° ,具有超疏水的性能。

图7是溶液质量分数为5%时,添加不同体积分数的乙醇后所制备的PVC系列样品的表面形貌。添加一定体积分数的乙醇后制备的PVC样品表面同样形成了多孔结构,且随着乙醇体积分数的增加,所制备的PVC样品的表面结构发生了明显的改变。与低浓度溶液所制备的样品不同的是,乙醇体积分数为20%时,样品表面不仅具有多孔状结构,同时样品膜层里隐约可见少量纳米级的聚合物球粒(图7c)。继续增加乙醇的体积分数达到30%时,样品具有多孔状结构且表面存在少量的纳米级聚合物微球(图7f)。当乙醇的体积分数达到40%时,PVC样品的孔隙进一步增大,样品内部和表面都清晰可见大量的纳米级聚合物球体(图7i)。通过对比可以看出,适度尺寸和分布的多孔结构以及适量纳米级聚合物球体的存在,共同促使样品表面具有超疏水的性能。

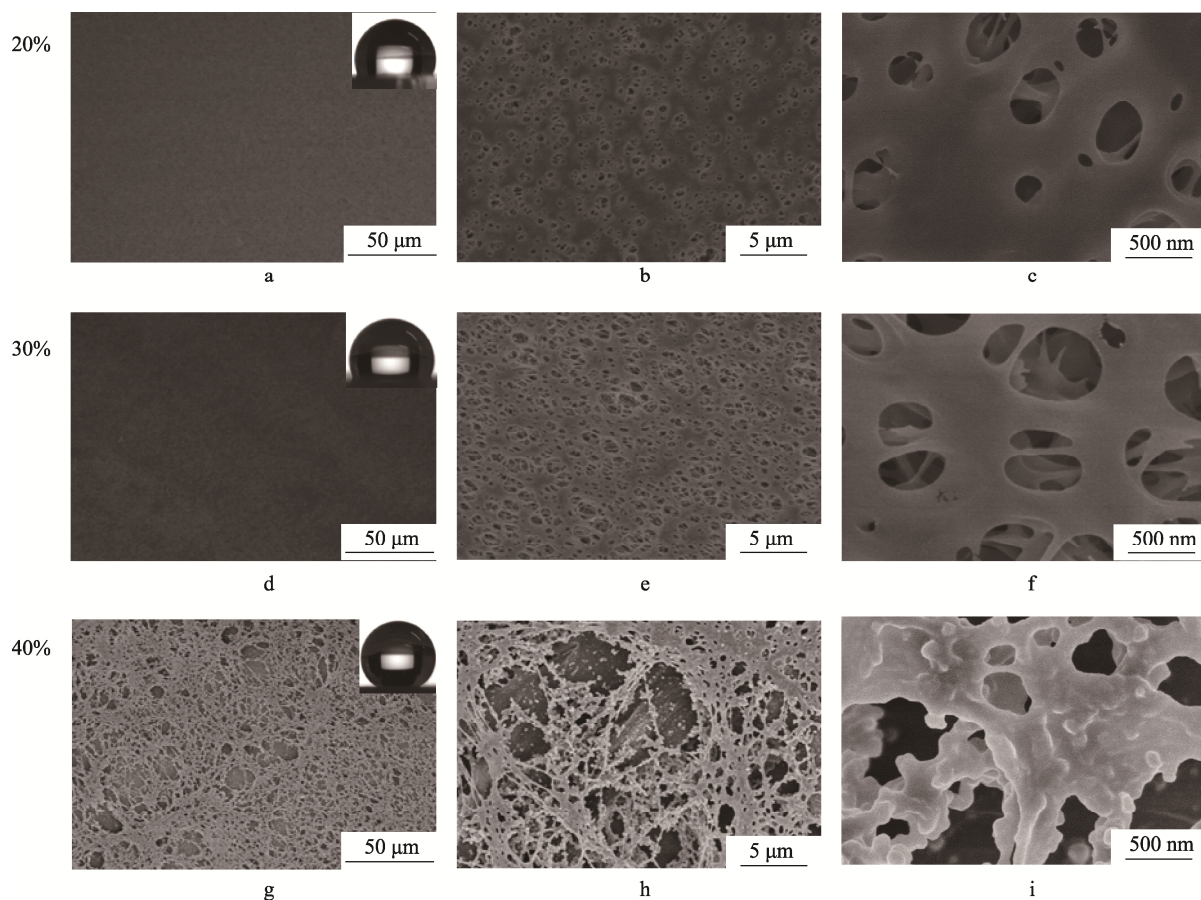


图5 质量分数为3%的PVC溶液加入不同体积分数的乙醇后制备的薄膜的表面形貌图

Fig.5 Surface morphologies of films prepared by addition of different vol.% of ethanol in 3% PVC solution

注:插图在所制备的PVC表面的水接触角。

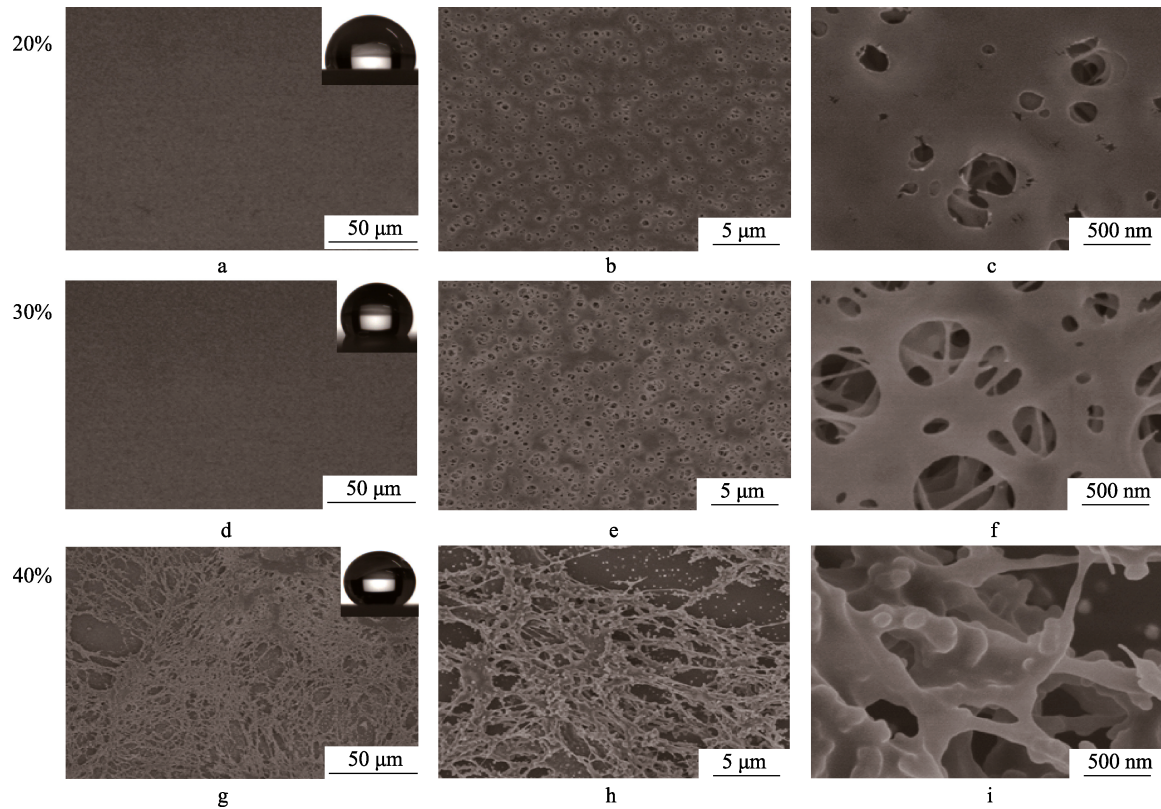


图 6 质量分数为 4% 的 PVC 溶液加入不同体积分数的乙醇后制备的薄膜的表面形貌图
Fig.6 Surface morphologies of films prepared by addition of different vol.% of ethanol in 4% PVC solution
注: 插图在所制备的 PVC 表面的水接触角。

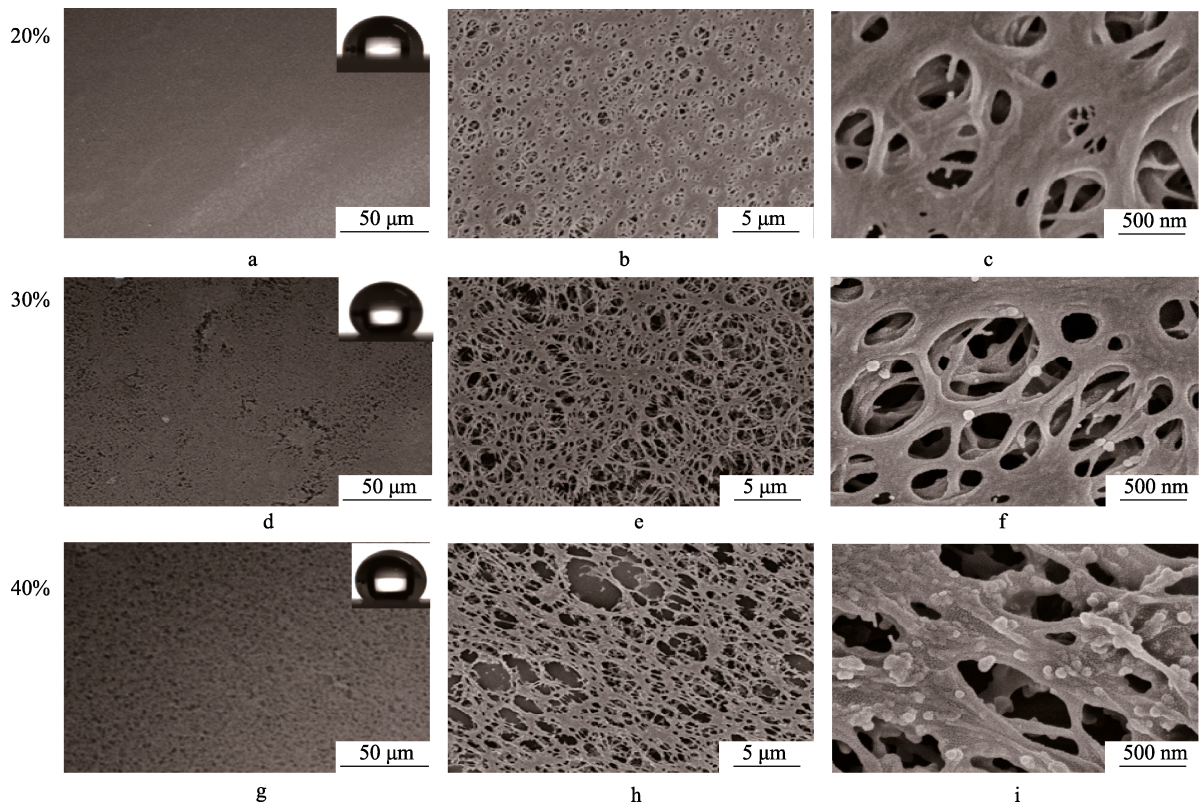


图 7 质量分数为 5% 的 PVC 溶液加入不同体积分数的乙醇后制备的薄膜的表面形貌图
Fig.7 Surface morphologies of samples prepared by addition of different vol.% of ethanol in 5% PVC solution
注: 插图在所制备的 PVC 表面的水接触角。

2.3 添加乙醇的体积分数对 PVC 样品结晶性的影响

为探究添加不同体积分数的乙醇对 PVC 样品内部结构的影响,利用 XRD 对样品进行测试分析,此项检测所使用的样品为质量分数为 4% 的 PVC 溶液添加不同体积分数的乙醇制备而成,结果见图 8。显然,乙醇的加入并未改变 PVC 无定形的结构,且加入乙醇的多少对样品内部结构的都没有影响。

2.4 添加乙醇的体积分数对 PVC 样品热稳定性的影响

为探究添加一定体积分数的乙醇对 PVC 样品热稳定性的影响,用热重分析仪对质量分数为 4% 的溶液添加不同体积分数乙醇后制备的 PVC 样品进行了热失重分析,分析结果见图 9。从图 9 可以看出,不加乙醇制备的 PVC 样品的起始分解温度为 83 °C,最大热分解温度为 296 °C。而添加体积分数为 20% 的乙醇制备的 PVC 样品的最大热分解温度则有微量降低,为 291.3 °C。当乙醇的体积分数为 30% 和 40% 时,所制备的 PVC 样品的最大热分解温度提高了

9 °C,达到了 305 °C。增加乙醇的体积分数则可以提升 PVC 的最大热分解温度,这说明较高体积分数的乙醇加入,在一定程度上能提高 PVC 样品的耐热稳定性。

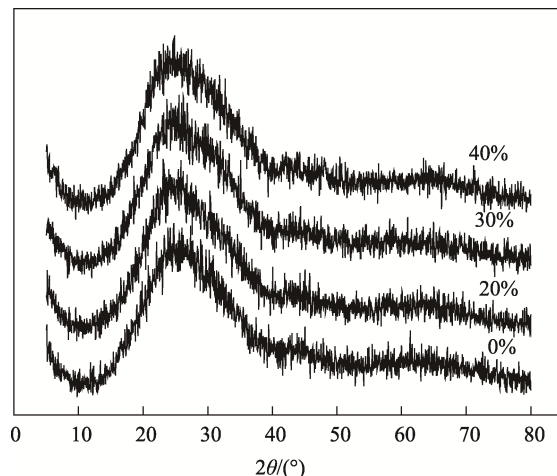
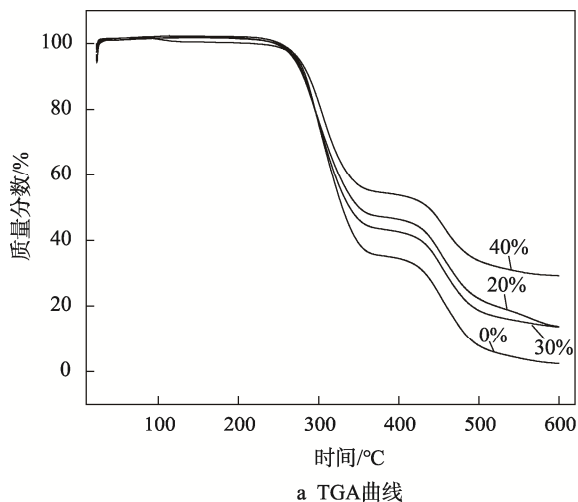
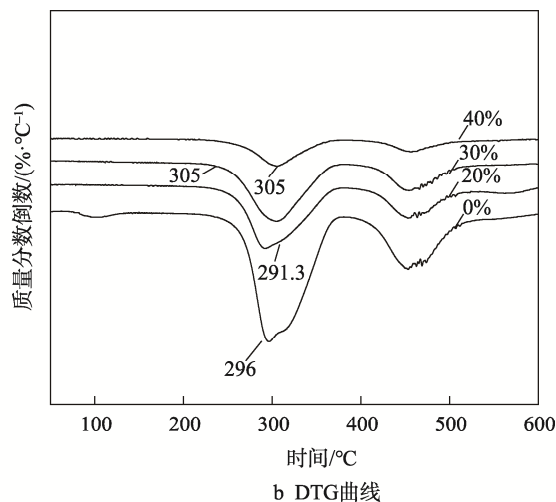


图 8 添加不同体积分数的乙醇制备的 PVC 样品的 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of PVC samples prepared by addition of different vol.% of ethanol



a TGA曲线



b DTG曲线

图 9 添加不同体积分数的乙醇制备的 PVC 薄膜的热稳定性

Fig.9 Thermal stability of PVC films prepared by addition of different vol.% of ethanol

3 结语

本研究以四氢呋喃为良溶剂、乙醇为非溶剂,利用非溶剂诱导相分离的原理,采用旋涂法在玻璃基底上制备了超疏水的聚氯乙烯(PVC)涂膜,探究了溶液质量分数以及非溶剂添加的体积分数对 PVC 样品性能的影响。结果表明,PVC 溶液浓度对所制备 PVC 样品的疏水性能和表面结构没有明显影响;添加体积分数为 30%~40% 的乙醇使得所制备的 PVC 样品形成了多孔膜层以及纳米级聚合物球粒,从而使 PVC

表面形成了水接触角大于 150° 的超疏水表面,且 PVC 膜的热稳定提高,其最大热分解温度从 296 °C 升高到了 305 °C。

参考文献:

- [1] 朱雪丹,姚亚丽,马利利,等. 聚氯乙烯基超疏水材料的制备及应用研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(7): 3676-3688.
ZHU Xue-dan, YAO Ya-li, MA Li-li, et al. Progress in Preparation and Application of Superhydrophobic Mate-

- rials Based on Polyvinyl Chloride[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(7): 3676-3688.
- [2] 邢清松, 陈旭龙, 陶嘉宇, 等. 超声辅助制备超疏水聚丙烯表面花瓣状微纳结构[J]. 高分子学报, 2022, 53(6): 645-652.
- XING Qing-song, CHEN Xu-long, TAO Jia-yu, et al. Ultrasonic Assisted Preparation of Superhydrophobic Polypropylene with Flower-Like Micro-/Nanostructure on Surfaces[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(6): 645-652.
- [3] YUAN ZQ, CHEN H, TANG J X, et al. Facile Method to Fabricate Stable Super-Hydrophobic Polystyrene Surface by Adding Ethanol[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 7138-7142.
- [4] ABBASI P M, Effect of Nano-size Nodular Structure Induced by CNT-Promoted Phase Separation on the Fabrication of Superhydrophobic Polyvinyl Chloride Films[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(1): 391-401.
- [5] BROWN R, RUSSELL S, MAY S, et al. Reproducible Superhydrophobic PVC Coatings; Investigating the Use of Plasticizers for Early Stage Biofouling Control [J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 19(7): 1700053.
- [6] RIVERO P J, ROSAGARAY I, FUERTES J P, et al. Designing Multifunctional Protective PVC Electrospun Fibers with Tunable Properties[J]. Polymers, 2020, 12(9): 2086.
- [7] 汤玉斐, 高淑雅, 赵康, 等. 静电纺丝法制备超疏水/超亲油 SiO_2 微纳米纤维膜[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(4): 929-936.
- TANG Yu-fei, GAO Shu-ya, ZHAO Kang, et al. Fabrication of Super-Hydrophobic and Superoleophilic Silica Micro-Nano Fibers Membranes by Electrospinning[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(4): 929-936.
- [8] GUO Yong-gang, WANG Qi-hua. Facile Approach in Fabricating Superhydrophobic Coatings from Silica-Based Nanocomposite[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(1): 33-36.
- [9] SUTAR R S, KALEL P J, LATTHE S S, et al. Super-Hydrophobic PVC/ SiO_2 Coating for Self-Cleaning Application[J]. Macromolecular Symposia, 2020, 393: 2000034.
- [10] 赵丽娟, 姚燕青, 蒋文君, 等. 自清洁聚氯乙烯型材的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(5): 142-145.
- ZHAO Li-juan, YAO Yan-qing, JIANG Wen-jun, et al. Preparation and Properties of Self-Cleaning Polyvinyl Chloride Profiles[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(5): 142-145.
- [11] JIANG Z Q, WANG X Q, JIA H Y, et al. Super-Hydrophobic Polytetrafluoro-Ethylene/Heat -Shrinkable Polyvinyl Chloride Composite Film with Super Anti-Icing Property[J]. Polymers, 2019, 11: 805.
- [12] KHORYANI Z, SEYFI J, NEKOEI M. Investigating the Effects of Polymer Molecular Weight and Non-Solvent Content on the Phase Separation, Surface Morphology and Hydrophobicity of Polyvinyl Chloride Films[J]. Applied Surface Science, 2017, 428: 933-940.
- [13] YANG Na, LI Ji-cheng, BAI Ning-ning, et al. One Step Phase Separation Process to Fabricate Superhydrophobic PVC Films and Its Corrosion Prevention for AZ91D Magnesium Alloy[J]. Materials Science and Engineering B, 2016, 209: 1-9.
- [14] SEYFI J, PANAHI-SARMAD M, ORAEI GHODOUSI A, et al. Antibacterial Super-Hydrophobic Polyvinyl Chloride Surfaces Via the Improved Phase Separation Process Using Silver Phosphate Nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019, 183, 110438.
- [15] WEI Z, LIU Wei-liang, TIAN Dian, et al. Preparation of Lotus-Like Superhydrophobic Fluoropolymer Films[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(12): 3972-3976.
- [16] ARUNA S T, BINSY P, RICHARD E, et al. Properties of Phase Separation Method Synthesized Superhydrophobic Polystyrene Films[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(7): 3202-3207.
- [17] HOODA A, GOYAT M S, PANDEY J K, et al. A Review on Fundamentals, Constraints and Fabrication Techniques of Superhydrophobic Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 142: 105557.
- [18] CENGIZ U, ERBIL H Y. Superhydrophobic Perfluoropolymer Surfaces Having Heterogeneous Roughness Created by Dip-Coating from Solutions Containing a Nonsolvent[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 591-597.
- [19] RIVERO P J, GARCIA J A, QUINTANA I, et al. Design of Nanostructured Functional Coatings by Using Wet-Chemistry Methods[J]. Coatings, 2018, 8(2): 76.
- [20] 胡银春, 程一竹, 王仁虎, 等. 静电纺 $\text{Ag}@\text{MOF-5}/\beta\text{-CD}$ 抗菌纤维膜的制备及性能[J]. 材料导报, 2019, 33(22): 3825-3828.
- HU Yin-chun, CHENG Yi-zhu, WANG Ren-hu, et al. Fabrication and Properties of Electrostatic Spinning $\text{Ag}@\text{MOF-5}/\beta\text{-CD}$ Antibacterial Fiber Membrane[J]. Materials Reports, 2019, 33(22): 3825-3828.
- [21] RIVERO P J, ROSAGARAY I, FIERTES J P. Designing Multifunctional Protective PVC Electrospun Fibers with Tunable Properties[J]. Polymers, 2020, 12, 2086.
- [22] LI Xin-hong, CHEN Guang-ming, MA Yong-mei, et al. Preparation of a Super-Hydrophobic Poly(vinyl chloride) Surface via Solvent-Nonsolvent Coating[J]. Polymer, 2006, 47(2): 506-509.