

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 5 月 23 日 (23.05.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/095961 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 7/04 (2006.01) *C08L 9/02* (2006.01)
C09D 153/02 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/111932

(22) 国际申请日: 2018 年 10 月 25 日 (25.10.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711158028.8 2017 年 11 月 20 日 (20.11.2017) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(72) 发明人: 李红强 (LI, Hongqiang); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 苏晓竞 (SU, Xiaojing); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 曾幸荣 (ZENG, Xingrong); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 赖学军 (LAI, Xuejun); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 陈中华 (CHEN, Zhonghua); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。

(54) Title: FLEXIBLE CONDUCTIVE SUPERHYDROPHOBIC COATING AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种柔性导电超疏水涂层及其制备方法

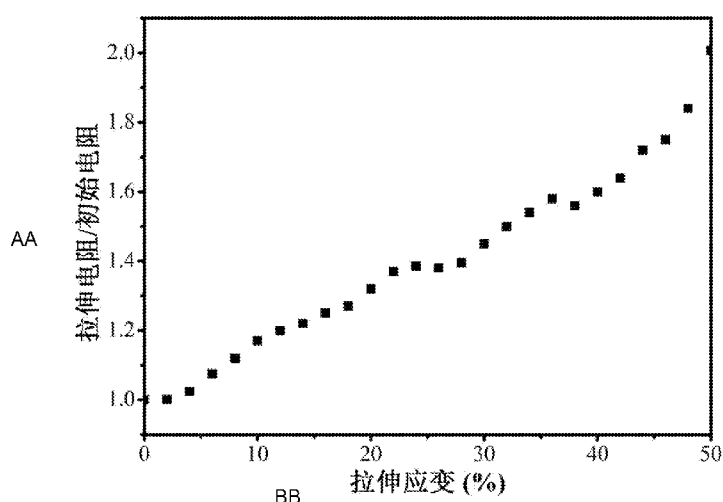


图 1

AA Tensile resistance/original resistance
BB Tensile strain

(57) Abstract: The present application discloses a flexible conductive superhydrophobic coating and a preparation method therefor. Firstly, subjecting silver particles to hydrophobic modification by means of alkyl mercaptan. Secondly, mixing a thermoplastic elastomer and the hydrophobic silver particles uniformly in an organic solvent, and then spraying the resultant on a rubber substrate pre-stretched to a certain ratio by means of an external force. Finally, after the coating has been dried, removing the external force to relax the rubber substrate so as to give the coating surface a significant roughness and forming a conductive path, thereby producing a flexible



WO 2019/095961 A1

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

conductive superhydrophobic coating on the basis of the rubber substrate. The coating prepared in the present invention has a water contact angle of 152-162 ° and resistance of 10^1 - $10^3 \Omega$ at room temperature, and has excellent electrical conductivity, acid and alkali stability and stretchability. Further, the coating can also maintain hydrophobicity and electrical conductivity in the stretched state, having a wide application prospect.

(57) 摘要: 本发明公开了一种柔性导电超疏水涂层及其制备方法。首先采用烷基硫醇对银颗粒进行疏水化改性; 其次, 将热塑性弹性体、疏水性银颗粒在有机溶剂中混合均匀后喷涂在用外力预拉伸至一定比例的橡胶基底上; 最后, 待涂层干燥后将外力去除使橡胶基底松弛, 赋予涂层表面明显的粗糙度并形成导电通路, 制得一种基于橡胶基底的柔性导电超疏水涂层。本发明所制备的涂层室温下水接触角为 152-162 °, 电阻为 10^1 - $10^3 \Omega$, 具有优良的导电性、耐酸碱稳定性和可拉伸性, 且涂层在拉伸状态下也能保持疏水性和导电性, 具有广阔的应用前景。

一种柔性导电超疏水涂层及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种超疏水涂层领域，具体涉及一种柔性导电超疏水涂层及其制备方法。

背景技术

受自然界中“荷叶效应”的启发，人们发现存在超疏水表面，其静态水滴接触角大于 150° ，滚动角小于 10° 。由于这种独特的浸润性，超疏水表面在自清洁、防覆冰、防污染、阻燃、油水分离等领域具有重要的应用价值，因此引起了研究者的广泛关注。传统方法制备的超疏水涂层存在制备工艺繁琐、反应条件苛刻、化学稳定性及机械耐久性差等缺点。为了解决以上问题，国内外研究人员进行了一系列探索研究，虽然在超疏水涂层的制备方法及耐久性上取得了一定进展，但其仍存在柔软性差、不耐拉伸和弯折等缺点。

近年来，随着科学技术的发展，人们对功能性的超疏水涂层的需求越来越大。作为一种重要的功能性超疏水涂层，导电超疏水涂层在电子电器设备中具有广泛的用途，但与其相关的研究还鲜少报道。目前用于电子电器中的导电涂层通常不具备超疏水性，主要是以高分子材料为基体并掺杂一定数量的导电物质（如银纳米线、纳米银粉、碳纳米管、石墨烯等）以及溶剂和助剂组合而成，且在外力作用下导电通路容易被破坏而失去导电性。

发明内容

本发明针对目前超疏水涂层柔软性差、不耐拉伸和弯折等缺点以及导电涂层不

具备疏水性、在外力作用下导电性易破坏等缺点，提供一种操作简单的柔性导电超疏水涂层的制备方法，所得涂层具有优良的疏水性、导电性和耐酸碱稳定性等优点，且涂层在拉伸状态下也能保持疏水性和导电性。

本发明首先采用烷基硫醇对银颗粒进行疏水化改性，再将热塑性弹性体、疏水性银颗粒和有机溶剂的混合溶液喷涂在用外力预拉伸至一定比例的橡胶基底上，待涂层干燥后松弛橡胶基底得到柔性导电超疏水涂层。本发明制备的超疏水涂层具有优良的导电性、耐酸碱稳定性和可拉伸性，且涂层在拉伸状态下也能保持疏水性和导电性，在防覆冰、抗粘附、导电通路及应变传感上具有广阔的应用前景。

本发明的目的通过如下技术方案实现：

一种柔性导电超疏水涂层，以橡胶为基底，含有疏水性银颗粒；室温下水接触角为 $152-162^\circ$ ，电阻为 $10^1-10^3\Omega$ ；将强酸和强碱液滴滴在涂层上保持 10-30min 或者涂层在拉伸-松弛 20 个循环后，其接触角均保持在 150° 以上并导电；涂层在拉伸状态下保持疏水性和导电性。

所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，包括以下步骤：

1) 按质量份数计，将 1-3 份银颗粒分散在 100 份质量浓度为 0.5-3wt% 的烷基硫醇的乙醇溶液中，超声分散，并在室温下继续搅拌，离心处理，洗涤后真空干燥，即得疏水性银颗粒；

2) 按质量份数计，首先将 0.5 份热塑性弹性体加入 20-50 份有机溶剂中，在 $30-60^\circ\text{C}$ 下搅拌 3-12h，再加入 1-2 份疏水性银颗粒，超声分散 0.5-2h，制得混合分散液；然后用外力将橡胶基底预拉伸至原长的 2-3 倍，利用喷枪将混合分散液喷涂在橡胶基底上；最后，涂层干燥后，将外力去除，使橡胶基底回复到原来的长度，制得柔性导电超疏水涂层。

为进一步实现本发明目的，优选地，所述的烷基硫醇为十二硫醇、十四硫醇、十六硫醇和十八硫醇中的任意一种或两种的混合物。

优选地，所述的热塑性弹性体为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的任意一种或两种的混合物。

优选地，所述的银颗粒的尺寸为 100-300nm。

优选地，所述的有机溶剂为甲苯、二甲苯、四氢呋喃和环己烷中的任意一种。

优选地，所述的橡胶基底为天然橡胶、硅橡胶、丁基橡胶和丁腈橡胶中的任意一种。

优选地，所述喷涂的工作压力为 0.4-0.7MPa，喷枪与基底的喷涂距离为 10-20cm，喷枪的移动速度为 1-2cm/s，且往复移动 1-3 个循环。

优选地，步骤 1)所述超声分散的时间为 5-30min，所述继续搅拌的时间为 3-12h；所述离心处理的转速为 6000-10000rpm，时间为 10-30min；所述洗涤是将产物用乙醇洗涤；所述真空干燥是 30-50°C 下真空干燥 5-12h。

优选地，步骤 2)所述涂层干燥是将涂层在 30-50°C 下干燥 10-30min，使溶剂充分挥发。

本发明所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，与现有技术相比，具有如下优点：

(1) 本发明制备的涂层除了具有超疏水性和导电性，还具备优良的耐酸碱稳定性和可拉伸性，属于一种多功能涂层。

(2) 本发明制备的柔性导电超疏水涂层会随着橡胶基底的回复而收缩，使表面粗糙度增大和导电通路增多，在拉伸状态下能保持优良的疏水性和导电性，其中

导电性随拉伸应变的增大呈递增关系，在应变传感器上有重要应用价值。

(3) 本发明采用喷涂法制备涂层，工艺简单，可大面积生产。

附图说明

图 1 为实施例 1 中制备的柔性导电超疏水涂层在拉伸过程中的电阻变化。

具体实施方式

为更好地理解本发明，下面结合实施例对本发明作进一步说明，但是本发明的实施方式不限于此。

实施例 1

将 2g 尺寸为 100-200nm 的银颗粒分散在 100g 质量浓度为 1wt% 的十六硫醇的乙醇溶液中，超声分散 15 min 并在室温下继续搅拌 8h，然后以 8000rpm 的转速离心 20min，将产物用乙醇洗涤后在 40°C 下真空干燥 8h，即得疏水性银颗粒。将 0.35g 氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物加入 17.5g 甲苯中，在 40°C 搅拌 5h，再加入 1.05g 疏水银颗粒，超声分散 1h，制得混合分散液。其次，用外力将天然橡胶基底预拉伸至原长的 3 倍，利用喷枪(工作压力为 0.6MPa，喷枪距离橡胶基底 15cm，移动速度 1cm/s，喷枪往复喷涂 2 个循环)将混合分散液喷涂在橡胶基底上。最后，涂层在 30°C 下干燥 15min 使溶剂充分挥发后，将外力去除使橡胶基底回复到原来的长度，制得柔性导电超疏水涂层。

表 1 列出了本实施例制备的柔性导电超疏水涂层的水接触角和电阻。从表 1 可以看出，其接触角为 162.0°，电阻为 15Ω，具有优良的疏水性和导电性。这主要是因为喷涂过程中随着溶剂的大量挥发，银颗粒会在涂层表面聚集形成一定的粗糙结构；随后预拉伸的橡胶基底在回复过程会使弹性涂层发生收缩，进一步增加表面粗糙度，并形成导电通路。

为了评价本实施例制备的柔性导电超疏水涂层的耐酸碱稳定性，将一滴体积 $10\mu\text{L}$ 的 $\text{pH}=0$ 的强酸液滴和一滴体积 $10\mu\text{L}$ 的 $\text{pH}=14$ 的强碱液滴分别滴在柔性导电超疏水涂层表面并保持 20min ，测试其接触角和电阻，所得结果列于表 2。为了评价本实施例制备的柔性导电超疏水涂层的可拉伸性，将其拉伸至原长的 3 倍，再松弛回复，此过程重复 20 个循环，测试其接触角和电阻，所得结果列于表 2。从表 2 可以看出，强酸（ $\text{pH}=0$ ）和强碱（ $\text{pH}=14$ ）液滴在本实施例制备的柔性导电超疏水涂层表面保持 20min 后，接触角均保持在 150° 以上，且涂层导电性基本不变。此外，本实施例制备的柔性导电超疏水涂层经 20 个拉伸-松弛循环后，涂层的水接触角变为 160.0° ，电阻变为 21Ω ，这是由于热塑性弹性体具有优异的柔韧性，涂层在拉伸-松弛过程后保持表面的微纳粗糙结构，且大部分导电通路在涂层松弛过程中逐渐修复，涂层仍具有良好的疏水性和导电性。

为了评价本实施例制备的柔性导电超疏水涂层在拉伸状态下的疏水性，将其拉伸至原长的 2、3、4、5 和 6 倍并固定，对表面进行水接触角测试，所得结果列于表 3。从表 3 可以看出，本实施例制备的柔性导电超疏水涂层在拉伸至原长的不同倍数时，涂层表面保持超疏水性。这主要是因为预拉伸的橡胶基底在回复过程中，涂层发生收缩，表面粗糙度大幅度增加，因此涂层在拉伸过程中表面形貌虽然发生变化，但仍能保持微纳粗糙结构，对超疏水性能的保持起到关键作用。

为了评价本实施例制备的柔性导电超疏水涂层在拉伸状态下的导电性，采用微欧计（TEGAM1740，USA）实时记录其拉伸至原长 1.5 倍的形变过程中的电阻，并以涂层拉伸状态下的电阻与涂层初始电阻的比值作为纵坐标，涂层拉伸过程中的应变（涂层拉伸长度变化量与涂层原长度的比值 $\times 100\%$ ）作为横坐标，所得结果如图 1 所示。从图 1 可以看出，本实施例制备的柔性导电超疏水涂层随拉伸应变的增

大，电阻逐渐增加。这主要是因为在喷涂过程中随着溶剂的挥发，银颗粒会在涂层中形成少量导电通路；随后预拉伸的橡胶基底的回复过程使涂层发生收缩，进一步增加表面银颗粒堆积密度，形成较多的导电通路。而在拉伸过程中，部分堆积的银颗粒的导电通路发生破坏，使导电性下降。本发明制备的柔性导电超疏水涂层的电阻在拉伸过程中对拉伸应变的响应可以应用于传感器及其相关领域。

目前，大多数超疏水涂层仅具有超疏水这一特性，功能单一。而本发明采用银颗粒和热塑性弹性体为主要原料在橡胶基底上制备的超疏水涂层不仅具有超疏水性，而且还具有优良的导电性、耐酸碱稳定性和可拉伸性。涂层在拉伸状态下也能保持疏水性和导电性。因此，本发明所制备的超疏水涂层可在苛刻的环境条件和外力作用条件下保持和使用超疏水性及导电性。在严寒天气，超疏水性可以防止冰在表面粘附，而且利用导电性通电生热可以将表面粘附的少量冰融化，两者结合可以很好地应用于防覆冰领域。在拉伸过程中，利用电阻对拉伸应变的响应，本发明所制备的超疏水涂层还可应用于传感器及其相关领域。

实施例 2

将 3g 尺寸为 250-300nm 的银颗粒分散在 100g 质量浓度为 0.5wt% 的十四硫醇的乙醇溶液中，超声分散 5min 并在室温下继续搅拌 3 h，然后以 6000rpm 的转速离心 30min，将产物用乙醇洗涤后在 30 °C 下真空干燥 12h，即得疏水性银颗粒。将 0.4g 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物加入 16g 二甲苯中，在 30°C 搅拌 12h，再加入 1.2g 疏水性银颗粒，超声分散 1h，制得混合分散液。其次，用外力将天然橡胶基底预拉伸至原长的 2.5 倍，利用喷枪（工作压力为 0.7MPa，喷枪距离橡胶基底 20cm，移动速度 2cm/s，喷枪往复喷涂 2 个循环）将混合分散液喷涂在橡胶基底上。最后，涂层在 30°C 下干燥 30min 使溶剂充分挥发后，将外力去除使橡胶基

底回复到原来的长度，制得柔性导电超疏水涂层。

表 1 列出了本实施例制备的柔性导电超疏水涂层的水接触角和电阻。从表 1 可以看出，其接触角为 159.0° ，电阻为 246Ω ，具有优良的疏水性和导电性。

表 2 列出了本实施例中强酸 ($\text{pH}=0$) 和强碱 ($\text{pH}=14$) 液滴在制备的柔性导电超疏水涂层上保持 20min 及涂层在拉伸-松弛 20 个循环后的水接触角和电阻。从表 2 可以看出，强酸 ($\text{pH}=0$) 和强碱 ($\text{pH}=14$) 液滴在本实施例制备的柔性导电超疏水涂层表面保持 20min 后，接触角均保持在 150° 以上，且电阻基本不变，具有优良的化学稳定性。此外，本实施例制备的柔性导电超疏水涂层经 20 个拉伸-松弛循环后，涂层的水接触角为 157.0° ，电阻为 269Ω ，涂层仍保持超疏水性和优良的导电性。

表 3 列出了本实施例制备的柔性导电超疏水涂层在拉伸至原长的 2、3、4、5 和 6 倍时的接触角。从表 3 可以看出，制备的柔性导电超疏水涂层在拉伸至原长的 2、3、4、5 和 6 倍时，涂层表面接触角均大于 150° ，具有优良的抵抗拉伸形变的能力。

实施例 3

将 2g 尺寸为 200-300nm 的银颗粒分散在 100g 质量浓度为 2wt% 的十二硫醇和十六硫醇（十二硫醇和十六硫醇质量比为 1）的乙醇溶液中，超声分散 20min 并在室温下继续搅拌 10h，然后以 8000rpm 的转速离心 15min，将产物用乙醇洗涤后在 40°C 下真空干燥 8h，即得疏水性银颗粒。将 0.3g 氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物加入 15g 甲苯中，在 50°C 搅拌 5h，再加入 1.2g 疏水性银颗粒，超声分散 2h，制得混合分散液。其次，用外力将硅橡胶基底预拉伸至原长的 3 倍，利用喷枪（工作压力为 0.5MPa，喷枪距离橡胶基底 15cm，移动速度 1.5cm/s，喷枪往

复喷涂 1 个循环)将混合分散液喷涂在橡胶基底上。最后,涂层在 40°C 下干燥 15min 使溶剂充分挥发后,将外力去除使橡胶基底回复到原来的长度,制得柔性导电超疏水涂层。

表 1 列出了本实施例制备的柔性导电超疏水涂层的水接触角和电阻。从表 1 可以看出,其接触角为 160.0°,电阻为 592Ω,具有优良的疏水性和导电性。

表 2 列出了本实施例中强酸 (pH=0) 和强碱 (pH=14) 液滴在制备的柔性导电超疏水涂层上保持 20min 及涂层在拉伸-松弛 20 个循环后的水接触角和电阻。从表 2 可以看出,强酸 (pH=0) 和强碱 (pH=14) 液滴在本实施例制备的柔性导电超疏水涂层表面保持 20min 后,接触角均保持在 150° 以上,且电阻基本不变,具有优良的化学稳定性。此外,本实施例制备的柔性导电超疏水涂层经 20 个拉伸-松弛循环后,涂层的水接触角为 158.5°,电阻为 615Ω,涂层仍保持超疏水性和优良的导电性。

表 3 列出了本实施例制备的柔性导电超疏水涂层在拉伸至原长的 2、3、4、5 和 6 倍时的接触角。从表 3 可以看出,制备的柔性导电超疏水涂层在拉伸至原长的 2、3、4、5 和 6 倍时,涂层表面接触角均大于 150°,具有优良的抵抗拉伸形变的能力。

实施例 4

将 1g 尺寸为 100-150nm 的银颗粒分散在 100g 质量浓度为 3wt% 的十八硫醇的乙醇溶液中,超声分散 30min 并在室温下继续搅拌 12h,然后以 10000rpm 的转速离心 10min,将产物用乙醇洗涤后在 50°C 下真空干燥 5h,即得疏水性银颗粒。将 0.175g 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物加入 17.5g 四氢呋喃中,在 60°C 搅拌 3h,再加入 0.35g 疏水性银颗粒,超声分散 0.5h,制得混合分散液。其次,用外力将丁

腈橡胶基底预拉伸至原长的 2 倍，利用喷枪（工作压力为 0.4MPa，喷枪距离橡胶基底 10cm，移动速度 1cm/s，喷枪往复喷涂 3 个循环）将混合分散液喷涂在橡胶基底上。最后，涂层在 50°C 下干燥 10min 使溶剂充分挥发后，将外力去除使橡胶基底回复到原来的长度，制得柔性导电超疏水涂层。

表 1 为本发明实施例柔性导电超疏水涂层的水接触角和电阻；表 1 列出了本实施例制备的柔性导电超疏水涂层的水接触角和电阻。从表 1 可以看出，其接触角为 160.0°，电阻为 135Ω，具有优良的疏水性和导电性。

表 1

试样	接触角	电阻
实施例 1	162.0°	15 Ω
实施例 2	159.0°	246 Ω
实施例 3	160.5°	592 Ω
实施例 4	160.0 °	135 Ω

注：采用德国 KRUSS 公司的 DSA100 测试仪对接触角进行测试，每个样品取 5 个点计算平均值。

表 2 为本发明实施例柔性导电超疏水涂层在酸碱液滴处理或拉伸-松弛循环后的水接触角和电阻；表 2 列出了本实施例中强酸（pH=0）和强碱（pH=14）液滴在制备的柔性导电超疏水涂层上保持 20min 及涂层在拉伸-松弛 20 个循环后的水接触角和电阻。从表 2 可以看出，强酸（pH=0）和强碱（pH=14）液滴在本实施例制备的柔性导电超疏水涂层表面保持 20min 后，接触角均保持在 150° 以上，且电阻基本不变，具有优良的化学稳定性。此外，本实施例制备的柔性导电超疏水涂层经 20 个拉伸-松弛循环后，涂层的水接触角为 156.5°，电阻为 178Ω，涂层仍保持超疏

水性和优良的导电性。

表 2

试样	接触角			电阻		
	酸	碱	拉伸-松弛	酸	碱	拉伸-松弛
	(pH=0)	(pH=14)	循环	(pH=0)	(pH=14)	循环
实施例 1	154.5°	155.0°	160.0°	16 Ω	13 Ω	21 Ω
实施例 2	152.0°	151.5°	157.0°	245 Ω	251 Ω	269 Ω
实施例 3	155.0°	154.5°	158.5°	602 Ω	595 Ω	615 Ω
实施例 4	150.5°	151.0°	156.5°	140 Ω	138 Ω	178 Ω

注：采用德国 KRUSS 公司的 DSA100 测试仪对接触角进行测试，每个样品取 5 个点计算平均值。采用微欧计（TEGAM1740，USA）对电阻进行测量，每个样品取 3 个点计算平均值。

表 3

试样	拉伸倍数				
	2	3	4	5	6
实施例 1	160.5°	159.0°	156.5°	157.0°	153.5°
实施例 2	158.5°	155.0°	156.0°	153.5°	152.0°
实施例 3	158.0°	160.0°	157.5°	156.0°	154.5°
实施例 4	157.0°	159.5°	157.5°	154.0°	153.0°

注：采用德国 KRUSS 公司的 DSA100 测试仪对接触角进行测试，每个样品取 5 个点计算平均值。

表 3 为本发明实施例柔性导电超疏水涂层在不同拉伸倍数时的水接触角。表 3 列出

了本实施例制备的柔性导电超疏水涂层在拉伸至原长的 2、3、4、5 和 6 倍时的接触角。从表 3 可以看出，制备的柔性导电超疏水涂层在拉伸至原长的 2、3、4、5 和 6 倍时，涂层表面接触角均大于 150° ，具有优良的抵抗拉伸形变的能力。

权 利 要 求 书

1、一种柔性导电超疏水涂层，其特征在于，所述的柔性导电超疏水涂层以橡胶为基底，含有疏水性银颗粒；室温下水接触角为 $152-162^{\circ}$ ，电阻为 $10^1-10^3\Omega$ ；将强酸和强碱液滴滴在涂层上保持 10-30min 或者涂层在拉伸-松弛 20 个循环后，其接触角均保持在 150° 以上并导电；涂层在拉伸状态下保持疏水性和导电性。

2、权利要求 1 所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 按质量份数计，将 1-3 份银颗粒分散在 100 份质量浓度为 0.5-3wt% 的烷基硫醇的乙醇溶液中，超声分散，并在室温下继续搅拌，离心处理，洗涤后真空干燥，即得疏水性银颗粒；

2) 按质量份数计，首先将 0.5 份热塑性弹性体加入 20-50 份有机溶剂中，在 $30-60^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 3-12h，再加入 1-2 份疏水性银颗粒，超声分散 0.5-2h，制得混合分散液；然后用外力将橡胶基底预拉伸至原长的 2-3 倍，利用喷枪将混合分散液喷涂在橡胶基底上；最后，涂层干燥后，将外力去除，使橡胶基底回复到原来的长度，制得柔性导电超疏水涂层。

3、根据权利要求 2 所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，其特征在于：所述的烷基硫醇为十二硫醇、十四硫醇、十六硫醇和十八硫醇中的任意一种或两种的混合物。

4、根据权利要求 2 所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，其特征在于：所述的热塑性弹性体为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙

烯嵌段共聚物中的任意一种或两种的混合物。

5、根据权利要求 2 所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，其特征在于：所述的银颗粒的尺寸为 100-300nm。

6、根据权利要求 2 所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，其特征在于：所述的有机溶剂为甲苯、二甲苯、四氢呋喃和环己烷中的任意一种。

7、根据权利要求 2 所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，其特征在于：所述的橡胶基底为天然橡胶、硅橡胶、丁基橡胶和丁腈橡胶中的任意一种。

8、根据权利要求 2 所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，其特征在于：所述喷涂的工作压力为 0.4-0.7MPa，喷枪与基底的喷涂距离为 10-20cm，喷枪的移动速度为 1-2cm/s，且往复移动 1-3 个循环。

9、根据权利要求 2 所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，其特征在于：步骤 1) 所述超声分散的时间为 5-30min，所述继续搅拌的时间为 3-12h；所述离心处理的转速为 6000-10000rpm，时间为 10-30min；所述洗涤是将产物用乙醇洗涤；所述真空干燥是 30-50°C 下真空干燥 5-12h。

10、根据权利要求 2 所述的柔性导电超疏水涂层的制备方法，其特征在于：步骤 2) 所述涂层干燥是将涂层在 30-50°C 下干燥 10-30min，使溶剂充分挥发。

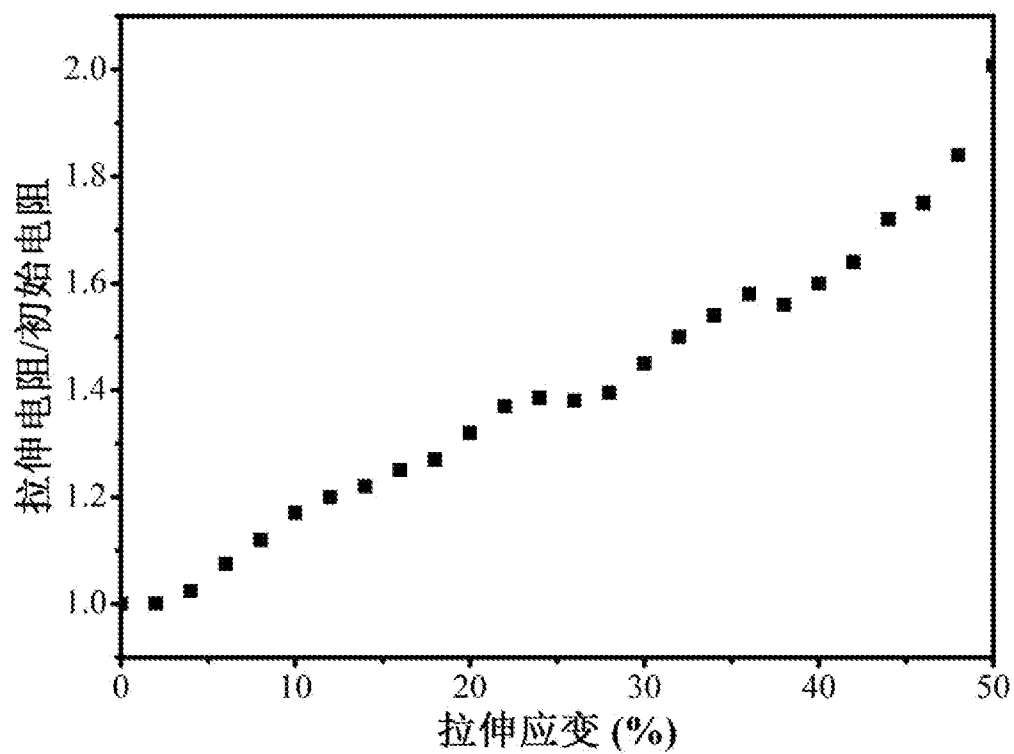


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/111932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 7/04(2006.01)i; C09D 153/02(2006.01)i; C09D 5/24(2006.01)i; C08L 9/02(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08L 7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J; C09D; C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; DWPI; SIPOABS; CNTXT; CNKI: 导电, 超疏水, 橡胶, 银, 硫醇, 巯基, 应变传感, conduct+, super, ultra, hydrophobic, rubber, silver, mercaptan, strain, sens+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107915857 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 17 April 2018 (2018-04-17) claims 1-10	1-10
A	CN 106565980 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 19 April 2017 (2017-04-19) entire document	1-10
A	WO 2010096073 A1 (UNIV ILLINOIS ET AL.) 26 August 2010 (2010-08-26) entire document	1-10
A	CN 101722656 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 09 June 2010 (2010-06-09) entire document	1-10
A	CN 102311672 A (WUXI SHUNYE TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 January 2012 (2012-01-11) entire document	1-10
A	US 2009282671 A1 (TAO, XIAOMING ET AL.) 19 November 2009 (2009-11-19) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 December 2018

Date of mailing of the international search report

21 January 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/111932**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104069750 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CAS) 01 October 2014 (2014-10-01) entire document	1-10
A	KR 20130057238 A (NEW OPTICS LTD.) 31 May 2013 (2013-05-31) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/111932

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107915857	A	17 April 2018	None			
CN	106565980	A	19 April 2017	None			
WO	2010096073	A1	26 August 2010	EP	2398638	A1	28 December 2011
				KR	20110139228	A	28 December 2011
				CN	102387915	A	21 March 2012
				CA	2752798	A1	26 August 2010
				US	2017144202	A1	25 May 2017
				JP	2012517910	A	09 August 2012
				US	2012052241	A1	01 March 2012
				US	8720047	B2	13 May 2014
				US	2011266724	A1	03 November 2011
				US	2011089604	A1	21 April 2011
CN	101722656	A	09 June 2010	CN	101722656	B	29 August 2012
CN	102311672	A	11 January 2012	CN	102311672	B	08 May 2013
US	2009282671	A1	19 November 2009	US	8191433	B2	05 June 2012
				CN	101598529	A	09 December 2009
				CN	101598529	B	20 March 2013
CN	104069750	A	01 October 2014	None			
KR	20130057238	A	31 May 2013	KR	101333535	B1	28 November 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/111932

A. 主题的分类 C08J 7/04(2006.01)i; C09D 153/02(2006.01)i; C09D 5/24(2006.01)i; C08L 9/02(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08L 7/00(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08J; C09D; C08L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS;DWPI;SIPOABS;CNTXT;CNKI:导电, 超疏水, 橡胶, 银, 硫醇, 巯基, 应变传感, conduct+, super, ultra, hydrophobic, rubber, silver, mercaptan, strain, sens+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107915857 A (华南理工大学) 2018年 4月 17日 (2018 - 04 - 17) 权利要求1-10	1-10
A	CN 106565980 A (广东工业大学) 2017年 4月 19日 (2017 - 04 - 19) 全文	1-10
A	WO 2010096073 A1 (UNIV ILLINOIS等) 2010年 8月 26日 (2010 - 08 - 26) 全文	1-10
A	CN 101722656 A (浙江大学) 2010年 6月 9日 (2010 - 06 - 09) 全文	1-10
A	CN 102311672 A (无锡市顺业科技有限公司) 2012年 1月 11日 (2012 - 01 - 11) 全文	1-10
A	US 2009282671 A1 (TAO XIAOMING等) 2009年 11月 19日 (2009 - 11 - 19) 全文	1-10
A	CN 104069750 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 全文	1-10
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2018年 12月 25日		国际检索报告邮寄日期 2019年 1月 21日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 吴进高 电话号码 (86-10)62084414

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	KR 20130057238 A (NEW OPTICS LTD) 2013年 5月 31日 (2013 - 05 - 31) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/111932

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107915857	A	2018年 4月 17日	无			
CN	106565980	A	2017年 4月 19日	无			
WO	2010096073	A1	2010年 8月 26日	EP	2398638	A1	2011年 12月 28日
				KR	20110139228	A	2011年 12月 28日
				CN	102387915	A	2012年 3月 21日
				CA	2752798	A1	2010年 8月 26日
				US	2017144202	A1	2017年 5月 25日
				JP	2012517910	A	2012年 8月 9日
				US	2012052241	A1	2012年 3月 1日
				US	8720047	B2	2014年 5月 13日
				US	2011266724	A1	2011年 11月 3日
				US	2011089604	A1	2011年 4月 21日
CN	101722656	A	2010年 6月 9日	CN	101722656	B	2012年 8月 29日
CN	102311672	A	2012年 1月 11日	CN	102311672	B	2013年 5月 8日
US	2009282671	A1	2009年 11月 19日	US	8191433	B2	2012年 6月 5日
				CN	101598529	A	2009年 12月 9日
				CN	101598529	B	2013年 3月 20日
CN	104069750	A	2014年 10月 1日	无			
KR	20130057238	A	2013年 5月 31日	KR	101333535	B1	2013年 11月 28日