

一步法制备自相似结构超疏水涂层及混凝土表面应用性能

鲁湧湧 张应轩 唐超 葛倩倩 陈悦

Preparation of superhydrophobic coating with self-similar structure by one-step method and application on concrete surface

LU Zhenzhen, ZHANG Yingxuan, TANG Chao, GE Qianqian, CHEN Yue

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221223.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

功能化纳米 TiO_2 /环氧树脂超疏水防腐复合涂层的制备与性能

Preparation and properties of functionalized nano- TiO_2 /epoxy resin superhydrophobic anticorrosive composite coating

复合材料学报. 2021, 38(12): 3971–3985 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210309.001>

共价功能化石墨烯超疏水防腐复合涂层材料的制备

Preparation of covalently functionalized graphene superhydrophobic anticorrosive composite coating materials

复合材料学报. 2021, 38(10): 3236–3246 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210208.002>

普鲁士蓝/氟化超支化聚氨酯复合涂层材料及其光热转换超疏水性能

Prussian blue/fluorinated hyperbranched polyurethane composite coating material and its photothermal conversion superhydrophobic properties

复合材料学报. 2021, 38(12): 4014–4022 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.002>

超疏水表面制备方法的比较

Comparison of methods for fabricating superhydrophobic surface

复合材料学报. 2021, 38(2): 361–379 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200715.001>

环氧树脂-脲醛树脂@2-甲基咪唑微胶囊/环氧树脂复合材料的制备及自修复性能

Preparation and self-healing properties of epoxy resin-urea formaldehyde resin@2-methylimidazole microcapsules/epoxy resin composites

复合材料学报. 2019, 36(9): 2013–2022 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181210.003>

微纳结构超疏水表面的浸润性及防冰性能

Wettability and anti-icing performance of micro-nano structure superhydrophobic surface

复合材料学报. 2020, 37(11): 2769–2775 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200312.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

一步法制备自相似结构超疏水涂层及混凝土表面应用性能



分享本文

鲁滇滇^{1,2}, 张应轩¹, 唐超¹, 葛倩倩¹, 陈悦^{*1}

(1. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074; 2. 重庆交通大学 交通土建工程材料国家地方联合工程实验室, 重庆 400074)

摘要: 探寻一种简单方法制备具有自修复性能的环氧树脂(EP)-硅酮胶-SiO₂超疏水复合涂层, 并且能够涂覆于类似于混凝土等结构物表面, 该涂层在受到化学及机械破坏的情况下, 可以实现自修复。通过简单的一步法在混凝土粗糙结构表面制备一种具有自修复性能的EP-硅酮胶-SiO₂超疏水复合涂层, 具体步骤为将EP、高分子中性硅酮胶和纳米SiO₂等材料溶解于乙醇溶液, 经8 h磁力搅拌和20 min超声分散后得到超疏水涂层溶液, 采用喷涂法在混凝土表面成功制备具有自修复性能的多层相似结构超疏水涂层。当EP含量为2wt%, 高分子中性硅酮胶含量为3wt%, 纳米SiO₂含量为3wt%时涂层疏水性能最佳, 此时, 接触角(CA)为156°±1.2°, 滚动角(SA)为6°±0.8°。涂层在2.66 kPa的压强下可以经受8 m磨损(1.7 μm砂纸), 在盐性环境(2 mol/L NaCl溶液)、酸性环境(pH=3, 醋酸)中腐蚀8 h仍保持超疏水性; 可承受碱性破坏(pH=12, NaOH溶液)-自修复循环8次, 机械破坏-自修复可循环4次; 同时涂层展现出优异的自清洁及防水性能。力学及环境腐蚀破坏实验表明涂层的自相似结构可以保证上层被破坏后由下层(具有相同的微纳米粗糙结构)来保持超疏水性; 损坏-修复实验表明涂层经过加热可以使高分子中性硅酮胶带动涂层内部低表面能分子及纳米SiO₂发生迁移而实现涂层的修复。该涂层简单的制备方法、良好的耐机械磨损性及优异的自修复性, 为超疏水涂层的实际应用提供了可能。

关键词: 超疏水; 自修复; 复合涂层; 自相似; 环氧树脂

中图分类号: TB34; TB17 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)10-5692-14

Preparation of superhydrophobic coating with self-similar structure by one-step method and application on concrete surface

LU Zhenzhen^{1,2}, ZHANG Yingxuan¹, TANG Chao¹, GE Qianqian¹, CHEN Yue^{*1}

(1. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. National and Local Joint Engineering Laboratory of Transportation Civil Engineering Materials, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: To explore a simple method to prepare a epoxy resin (EP)-silicone sealant-SiO₂ superhydrophobic composite coating with self-repairing property and capable of being applied to the surface of a structure like concrete, which can be self-repairing in the case of chemical and mechanical damage, The EP-silicone sealant-SiO₂ superhydrophobic composite coating with self-repairing property was prepared on the surface of concrete by one-step method. The specific steps were to dissolve the EP, silicone adhesive and nano-SiO₂ in anhydrous ethanol solution, and the compound solution would be obtained after 8 h magnetic stirring and 20 min ultrasonic dispersion. Then the superhydrophobic coating with self-repairing performance would be successfully prepared on the surface of

收稿日期: 2022-10-20; 修回日期: 2022-11-20; 录用日期: 2022-12-06; 网络首发时间: 2022-12-26 15:30:22

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221223.004>

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2022 NSCQ-MSX0779; cstc2019 jcyj-msxmX0556); 重庆市研究生科研创新项目(CYS22395)

General Program of Chongqing Natural Science Foundation (CSTB2022 NSCQ-MSX0779; cstc2019 jcyj-msxmX0556); The Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (CYS22395)

通信作者: 陈悦, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为超疏水自清洁材料 E-mail: 903324310@qq.com

引用格式: 鲁滇滇, 张应轩, 唐超, 等. 一步法制备自相似结构超疏水涂层及混凝土表面应用性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(10): 5692-5705.

LU Zhenzhen, ZHANG Yingxuan, TANG Chao, et al. Preparation of superhydrophobic coating with self-similar structure by one-step method and application on concrete surface[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(10): 5692-5705(in Chinese).

concrete by spraying compound solution. When the content of epoxy resin is 2wt%, the content of silicone adhesive is 3wt% and the content of nano-SiO₂ is 3wt%, the coating could exhibit optimal superhydrophobic performance. The average contact angle (CA) of the coating is 156°±1.2° and the average slid angle (SA) is 6°±0.8°. After 8 m of abrasion length at a pressure of 2.66 kPa (Sandpaper: 1.7 μm) or 8 h of immerse time in saline (2 mol/L NaCl solution) or acidic environments (pH=3, acetic acid), the coating still maintain superhydrophobicity. The contact angle of the coating remains above 150° after 8 cycles of alkaline damage and self-repair (pH=12, NaOH solution) or 4 cycles of mechanical damage and self-repair. Moreover, the coating also displays excellent self-cleaning and waterproof performance according to the self-cleaning test and waterproof test. The experiments of mechanical and environmental corrosion damage show that the similar structure of the coating can ensure that the micro-nano rough structure of the lower layer maintain superhydrophobicity after the upper layer being damaged. The damage and self-repair experiments show that the coating can be repaired when the coating is heated. This is because the flow of silicone adhesive can promote the migration of low surface energy molecules and nano-SiO₂ particles in the coating during the heating process. The simple preparation method, good mechanical wear resistance and excellent self-healing properties of this coating offer the possibility of practical application of superhydrophobic coatings.

Keywords: superhydrophobic; self-repair; composite coating; self-similarity; epoxy resin

超疏水涂层因其独特的表面润湿性受到了广泛的关注^[1-2]。目前超疏水涂层可应用于玻璃、陶瓷、布料、棉织物等表面实现自清洁以及油水分离^[3-4]。但超疏水涂层仍存在机械耐磨性不足、化学耐久性不够及制备工艺复杂等问题，使其应用范围受限^[5-6]。一般通过提升涂层力学性能或赋予涂层自修复功能提升涂层耐久性。赋予超疏水涂层自修复功能的方式^[7-9]有3种：(1)通过添加微胶囊使涂层在受到外部刺激的情况下实现超疏水涂层自愈合；(2)引用拥有形状记忆的材料或动态化学键使涂层在受到损伤后经过一定外界刺激恢复超疏水性能；(3)通过自由能驱动分子迁移使涂层实现自修复。但是目前自修复型超疏水涂层仍存在一定的问题：(1)针对机械损坏实现自修复型超疏水涂层研究较多，但是针对化学腐蚀破坏自修复型超疏水涂层研究比较欠缺；(2)自修复型超疏水涂层可修复范围一般会受到限制，并且自身耐机械破坏性一般较差。

混凝土表面粗糙孔隙结构使其极易受到酸雨、灰尘等污染物的腐蚀和破坏，严重影响混凝土的性能、使用寿命和美观^[10]。超疏水涂层的出现为延长混凝土的耐久性提供了一种可行性方案^[11]。超疏水涂层涂覆于混凝土结构表面，可以防止雨水和环境中的酸、碱、盐进入混凝土内部^[12]。但目前超疏水涂层的研究主要集中于玻璃等光滑材料表面，如 Lyu 等^[13]通过简单的方法制备了一种绿色、透明且具有高抗冲击性的超疏水涂层，涂层仅适用于玻璃等光滑表面，在粗糙表面应用困难；Sutar 等^[14]制备了一种聚氯乙烯/SiO₂超疏水

涂层，但仅可应用于类似于玻璃的光滑表面，在粗糙表面应用效果不佳。超疏水涂层在粗糙表面应用困难是由于应用物表面过于粗糙无法保证涂层具有足够的黏附性和机械耐磨性，对涂层应用影响较大。也有一些学者对混凝土粗糙表面应用的超疏水涂层进行了研究，Geng 等^[15]在泡沫混凝土粗糙结构表面构建了氧化石墨烯/硅烷复合超疏水涂层，增加了泡沫混凝土的防水性，但仍存在耐久性不足、防水性不够问题；Arabzadeh 等^[16]通过层层自组装 (LBL) 喷射沉积技术在混凝土表面制备了3种不同的纳米基超疏水涂层，用于解决防水防滑问题，但涂层制备较为繁琐。不同于在混凝土表面制备超疏水涂层，另一种赋予混凝土超疏水性能的方式是制备拥有超疏水性能的超疏水混凝土。Lei 等^[17]使用铜网和硬脂酸获得分级微纳米结构和低表面能，制备了超疏水混凝土，该种混凝土拥有良好的超疏水性能，但 SiO₂、低表面能物质等超疏水材料的加入普遍会影响混凝土的强度；仅依靠粗糙度制备的超疏水混凝土超疏水性仅存在于表面，却增加了混凝土制备的难度，故超疏水混凝土无法实际应用。因此，在混凝土表面制备超疏水涂层是保护混凝土的最佳方式。目前超疏水涂层在混凝土表面应用需要解决的主要问题有：(1)超疏水涂层与混凝土粘结不足；(2)制备涂层耐久性不足；(3)制备方法繁琐。其中最难克服的困难是耐久性不足的问题。通常，在混凝土表面构建多层相似结构是提升超疏水涂层耐久性最简洁有效的方式。如 Peng 等^[18]构建多层次氟化有机纳米复合超疏水涂层，得益于涂

层的多层次自相似结构，其具有一定的机械及化学耐腐蚀性和抗水冲击性；Wang 等^[19]以双酚 A-苯胺基苯并噁唑、介孔材料和咪唑为原料制备了具有优异耐磨性能和耐盐雾性能的自相似结构超疏水涂层；Li 等^[20]以苯并噁唑/环氧树脂/介孔 SiO_2 为原料制备了具有自相似结构的高机械强度、高化学稳定性和粘接性的超疏水涂层。以上 3 种涂层均是通过构建自相似结构涂层实现提升耐久性的目的，但以自相似结构为基础构建的涂层也存在一定的问题：(1) 超出可承受范围的损伤会使涂层失去超疏水特性；(2) 自相似结构构建时容易发生喷涂不匀，影响涂层美观；(3) 需要高粘结性材料保证自相似结构层之间的连接强度。基于以上问题，制备一种拥有自相似结构并具有自修复效果的高耐久性混凝土表面超疏水涂层极为重要。

本文采用一步法构筑了兼具层层自相似结构并具有自修复功能的环氧树脂(EP)/硅酮胶/ SiO_2 超疏水复合涂层，采用 EP 作为粘结剂，高分子中性硅酮胶作为低表面能及热迁移物质，纳米 SiO_2 用来构筑表面微纳粗糙结构，实现了自相似结构的超疏水涂层在环境腐蚀及机械破坏后的自修复，由于 EP 优异的黏附性，该涂层可应用于各种粗糙表面，应用于混凝土表面时超疏水涂层将混凝土表面与外界液滴完全分离，并在不改变混凝土本身结构的情况下封闭混凝土表面的孔隙，将混凝土吸水率从 5.7wt% 降到了 0.85wt%。本文

所提出的一步法制备自相似结构超疏水涂层的方法简单、成本低廉，可以在不同基底表面实现喷涂，为超疏水涂层的应用提供了一种可行途径。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

标准立方体普通混凝土试件(100 mm×100 mm×100 mm)；纳米 SiO_2 (R972)，德国 Evonik Degussa 公司；高分子中性硅酮胶，鹤山市宏华实业有限公司；环氧树脂(E-51)(EP)、固化剂(T-31)，山东友索化工科技有限公司；无水乙醇(分析纯)，重庆川东化工(集团)有限公司。

1.2 EP-硅酮胶- SiO_2 复合涂层的制备

采用一步混溶法制备自修复超疏水涂层溶液，并基于 EP 的链接作用通过在混凝土表面重复喷涂构建自相似结构，使自修复超疏水涂层紧密地黏附在混凝土表面从而有效保护混凝土结构。图 1 显示了所制备自相似结构自修复超疏水涂层的具体步骤。其制备流程概述如下：

- (1) 清洗所需烧杯及所用的其他工具并烘干(DHG-9076A 电加热恒温鼓风干燥箱，上海精宏实验设备有限公司)；
- (2) 取适量无水乙醇置于烧杯中；
- (3) 按质量比 4:1 加入环氧树脂及其固化剂；
- (4) 室温下对混合溶液进行磁力搅拌(CJJ78-1 磁力加热搅拌器，上海梅香仪器有限公司)和超

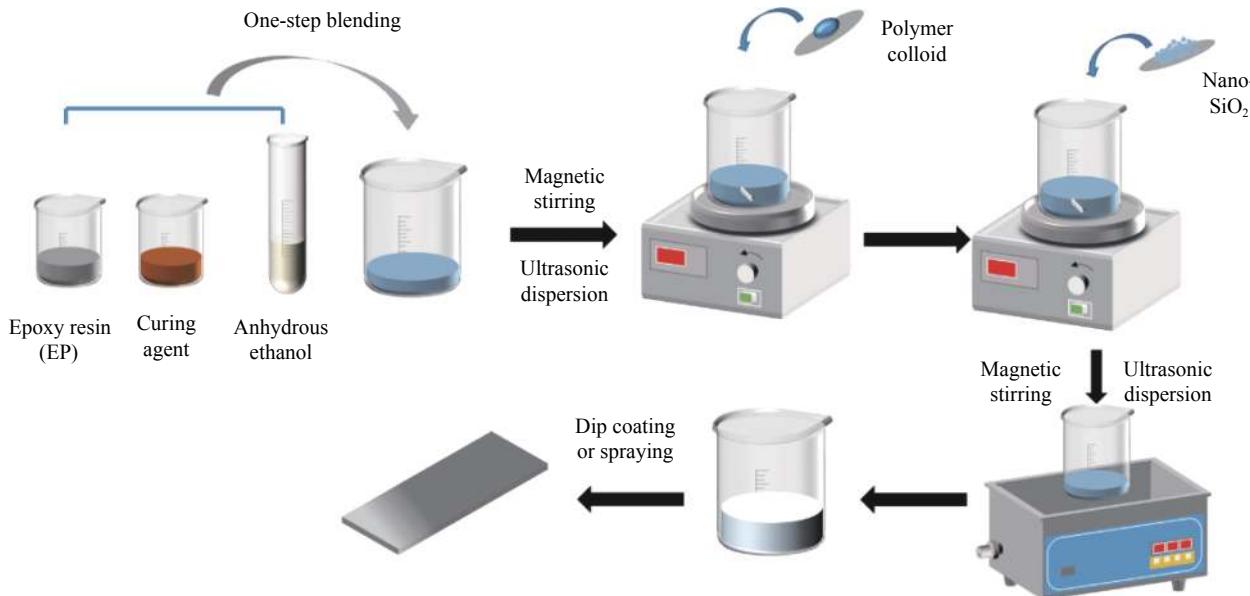


图 1 环氧树脂(EP)-硅酮胶- SiO_2 超疏水复合涂层制备流程图

Fig. 1 Flow chart of epoxy resin (EP)-silicone sealant- SiO_2 superhydrophobic composite coating preparation

声波分散 (DY-10-400DT 超声波清洗机, 重庆东悦仪器有限公司), 使 EP 在无水乙醇中充分分散;

(5) 加入适量高分子中性硅酮胶, 再通过磁力搅拌使其充分分散;

(6) 然后加入纳米 SiO_2 , 对混合溶液进行磁力搅拌 8 h 和超声波分散 20 min 后得到超疏水涂层材料。

将制备好的复合涂层通过喷涂法喷涂在混凝土表面。将喷枪 (W-71, 日本阿耐思特岩田株式会社) 放置在距离混凝土样本 25 cm 的地方, 喷涂 8~10 s, 喷涂后干燥 6 h, 重复喷涂 3 次。待其在室温下完全干燥后, 即在混凝土试件表面成功制备了 EP-硅酮胶- SiO_2 自相似结构自修复超疏水复合涂层。其中复合涂层各类材料含量见表 1。

表 1 EP-硅酮胶- SiO_2 超疏水复合涂层各类材料含量

Table 1 Content of various materials of EP-silicone sealant- SiO_2 superhydrophobic composite coating

Material	Ethanol	EP	Neutral silicone glue	SiO_2	Curing agent
Content/wt%	91.5	2	3	3	0.5

1.3 EP-硅酮胶- SiO_2 复合涂层的表征

1.3.1 EP-硅酮胶- SiO_2 涂层表面润湿性

利用接触角测量仪 (JC2000C1, 上海中晨数字技术设备有限公司) 检测涂层表面 5 个不同位置的接触角及滚动角 (液滴体积为 5 μL), 取平均值作为标准值^[21]。

1.3.2 EP-硅酮胶- SiO_2 涂层 SEM 表征

通过场发射扫描电子显微镜 (Sigma 300, 德国 Carl Zeiss 公司) 观察涂层表面形态。

1.3.3 EP-硅酮胶- SiO_2 涂层 FTIR 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪 (IR-960, 天津瑞安科技有限公司) 检测涂层的化学成分。

1.3.4 机械及环境耐腐蚀性能^[22-23]

力学性能: 在 200 g 砝码 (13 kPa 常压) 的压力下将样品在 1.7 μm (1500 目) 砂纸上以 4~5 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度来回移动 10 cm, 摩擦后测量并记录实验前 5 个相同点的接触角。

环境耐腐蚀性: 将具有不同 pH 值的液滴滴在涂层表面, 记录样品接触角的变化。

1.3.5 EP-硅酮胶- SiO_2 涂层自修复性能

碱损伤自修复: 将 pH=12 的 NaOH 溶液喷涂在涂层表面, 并记录其接触角; 100℃ 下加热自修复冷却后, 重新记录其接触角。

机械损伤自修复: 利用 1.7 μm 砂纸摩擦破坏试样表面涂层, 100℃ 下加热表面涂层受损部位进行自修复, 分别记录其接触角。

1.3.6 EP-硅酮胶- SiO_2 涂层自清洁及防水性能

防水性能: 烘干清洁普通混凝土样品和超疏水涂层混凝土样品, 分别称重并记录数据。随后, 在室温下浸泡 12 h, 每 2 h 取出一次进行质量检测, 并记录数据。取样本的平均值作为结果。

自清洁性能: 在倾斜 15° 的普通混凝土和超疏水涂层混凝土表面分别撒上一定量的灰尘, 分别冲洗两个样品表面, 观察灰尘清洁情况。

2 结果与讨论

2.1 EP-硅酮胶- SiO_2 涂层表面湿润性

液体对固体表面的润湿行为通常用接触角表示。接触角的概念在所有固-液界面现象中具有重要意义。本实验中, 通过一步法制备 EP-硅酮胶- SiO_2 超疏水涂层溶液, 并通过喷涂法将其喷涂在混凝土表面。超疏水涂层将混凝土表面与液滴完全分离, 并在不改变混凝土本身结构的情况下渗入混凝土表面的孔隙, 使水滴不能浸入混凝土中, 且由于涂层的疏水作用使得涂层表面水以水滴的形式停留。在喷涂有超疏水涂层的混凝土表面任意选取 5 个不同的点测试其水接触角 (CA) 和滚动角 (SA) 并求其平均值。经实验可得, 所制备的涂有超疏水涂层的混凝土样品的 CA 为 $156^\circ \pm 1.2^\circ$, SA 为 $6^\circ \pm 0.8^\circ$ 。实验结果表明混凝土表面的超疏水涂层具有良好的超疏水能力和湿润性, 可以很好地抵抗混凝土外表面的水分浸润从而保护混凝土。

2.2 EP-硅酮胶- SiO_2 涂层表面形貌

图 2 为 EP-硅酮胶- SiO_2 超疏水复合涂层的表面形貌。可知, 无数纳米乳头状粗糙结构颗粒通过“树干”和“树枝”连接, 使其表面具有二元结构 (微观和纳米结构), 类似于荷叶^[24]。理论研究表明, 与微尺度结构相比, 微纳米层次结构能够捕获更多的空气, 从而显示出更好的超疏水性能^[25]。如图 2(a)、图 2(b) 中的 SEM 图像清楚地显示了层层树状结构, 赋予了复合涂层的自修复性能。当上层结构受损时, 下层的纳米乳头状粗糙结构暴露出来, 超疏水性能仍能保持。从图 2(c)、图 2(d) 中的低倍 SEM 图像可以看出, 复合涂层的表面整体呈现出致密的网状结构。同时, 纳米粒子完全分散并均匀沉积在混凝土表面 (显微图像下涂层表面的总体分布是均匀的), 同时其获得了分布均匀的微纳米乳头结构和孔结构。

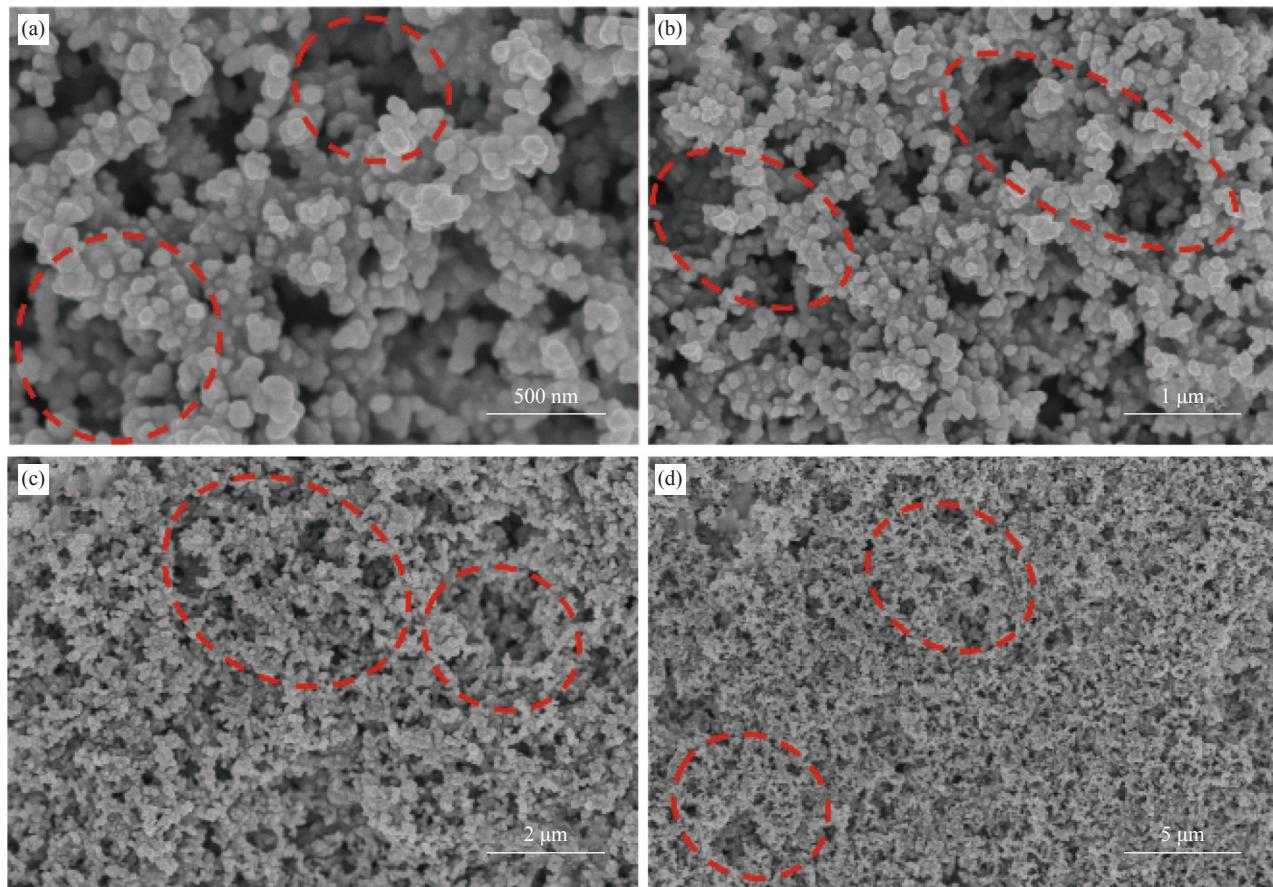


图 2 EP-硅酮胶-SiO₂ 超疏水复合涂层表面的不同放大尺寸图

Fig. 2 Different enlarged dimensions of the EP-silicone sealant-SiO₂ superhydrophobic composite coating surface

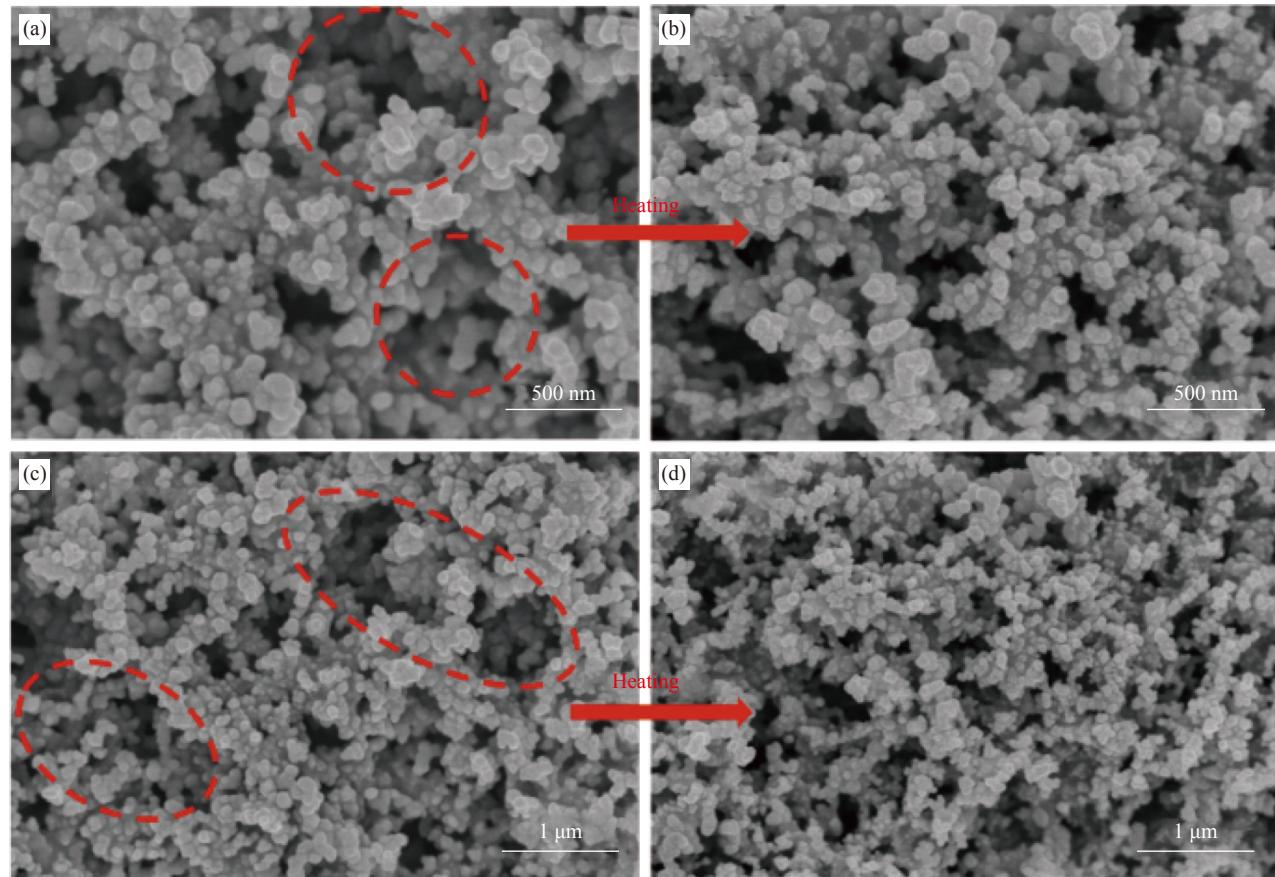
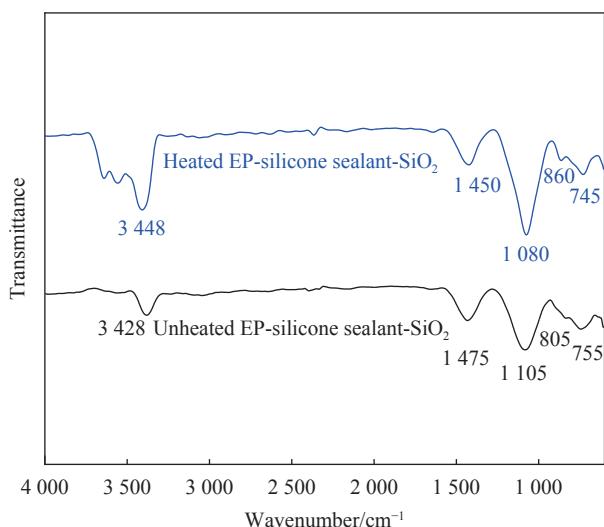
由于原材料中的环氧树脂具有良好的粘结性能，混合涂层中的高分子中性硅酮胶和纳米 SiO₂ 被覆盖在由环氧树脂组成的“树”表面。其强大的附着力保证了所制备的超疏水涂层的低表面能物质和纳米乳头状粗糙结构的稳定性，从而增强了超疏水复合涂层表面的性能稳定。

图 3 为加热前后的 EP-硅酮胶-SiO₂ 超疏水复合涂层的 SEM 图像。可知，加热前制备的自相似结构自修复超疏水涂层表面的微观形貌中存在一些大孔隙，而经过高温加热后大孔消失，被一些微纳米簇状凸起结构和孔结构所取代。这是由于微纳结构因加热而发生改变。加热导致高分子中性硅酮胶发生迁移，并驱动部分纳米 SiO₂ 流动，填充了涂层表面的一些大孔隙，生成了更多的微纳米乳头结构和孔隙结构。因此，在环氧树脂、高分子中性硅酮胶和纳米 SiO₂ 的物理混溶后，环氧树脂的链接作用保证了涂层自相似结构的构建，在高温下高分子胶体带动 SiO₂ 的热迁移现象保证了涂层的自修复性能。这些都是构成 EP-硅酮胶-

SiO₂ 自相似结构自修复超疏水复合涂层的关键因素。

2.3 EP-硅酮胶-SiO₂ 涂层化学成分

利用傅里叶变换红外光谱仪检测涂层的化学成分，红外光谱测试结果如图 4 所示。分别显示了未加热自相似结构自修复超疏水涂层表面及加热后的超疏水表面 FTIR 图谱。 3428 cm^{-1} 附近的吸收峰代表的是—OH 的振动吸收峰，表明样品吸收了空气中的一些水分； 805 cm^{-1} 附近的吸收峰代表的是 Si—CH₃ 对称变形，证明了中性硅酮胶中聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的存在，且由于 PDMS 聚合物的形成，使超疏水涂层保持稳定。Si—O—Si 的拉伸振动峰在两个曲线中均出现在 1105 cm^{-1} 和 755 cm^{-1} 附近，表明复合涂层以 Si—O—Si 为主链结构。对比加热前后曲线不难发现加热后曲线的 Si—O—Si 的吸收峰更强。因此，可以推断，加热使 SiO₂ 更加分散；而在 1475 cm^{-1} 附近的吸收峰属于环氧树脂主链中环状芳烃的骨架振动，表征了环氧树脂的存在。

图3 加热前后的EP-硅酮胶-SiO₂超疏水复合涂层的SEM图像Fig. 3 SEM images of EP-silicone sealant-SiO₂ superhydrophobic composite coating before and after heating图4 加热前后EP-硅酮胶-SiO₂超疏水复合涂层的红外光谱Fig. 4 Infrared spectra of EP-silicone sealant-SiO₂ superhydrophobic composite coating before and after heating

2.4 EP-硅酮胶-SiO₂涂层力学及环境耐腐蚀性能

2.4.1 力学性能

机械磨损对超疏水表面的耐久性是一个巨大

的挑战, 它不仅会破坏涂层表面微纳尺度结构, 而且会去除涂层表面顶层的低表面能物质, 从而破坏涂层的超疏水性能。因此, 超疏水涂层的长期机械稳定性, 特别是耐磨性, 一直是制约其实际应用的瓶颈。在本文的机械磨损试验过程中, 将制备好的样品黏附在200 g砝码(13 kPa常压)的底部, 然后以4~5 mm·s⁻¹的速度在1.7 μm砂纸上来回各移动10 cm作为一个循环。机械磨损试验如图5插图所示。

图5为EP-硅酮胶-SiO₂超疏水复合涂层混凝土试样的CA和SA随磨损次数的变化。可以看出, 当样品未磨损时, CA为156°±1°, 5次摩擦循环后, CA仅下降0.6°, 20次摩擦循环后, CA降至150.6°±1.4°; 当磨损距离小于25次磨损循环时, 超疏水表面仍保持超疏水能力, 表明自相似结构自修复超疏水涂层具有良好的力学性能; 但经过25次磨损循环后, 超疏水涂层混凝土试样的CA降至148.4°±0.6°, 即涂层丧失了超疏水性能; 在前15个磨损周期内, 涂有超疏水涂层的混凝土样品的

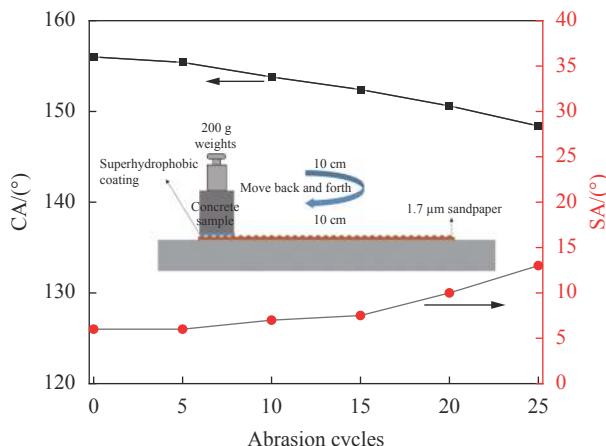


图 5 EP-硅酮胶-SiO₂ 超疏水复合涂层混凝土试样的接触角 (CA) 和滚动角 (SA) 随磨损次数的变化

Fig. 5 Variation of contact angle (CA) and slid angle (SA) with abrasion cycles for concrete specimens with EP-silicone sealant-SiO₂ superhydrophobic composite coating

SA 仅增加了 1.5° 。经过 25 次磨损循环后, SA 增加到 $13^\circ \pm 0.3^\circ$, 水滴仍然可以很容易地从混凝土表面滑落, 表明涂层仍具有较低的黏附力。由以上不难发现随着摩擦循环次数的增加, CA 逐渐减小。这种超疏水性能的降低归因于受损的层级结构。在不断的机械磨损后原有结构被破坏, 微纳乳头结构不再明显。此时, 磨损后的结构不能像之前那样捕获大量空气, 从而导致 CA 降低。结果进一步表明, 微纳米乳头结构是保证涂层超疏水性能的最重要条件之一^[26]。同时由于 EP 具有良好的粘结功能, 它能将纳米 SiO₂ 牢固地固定在混凝土表面, 同时保护纳米 SiO₂, 使涂层在经受 20~25 次机械磨损时混凝土仍具有超疏水性能。可以证实, 这种自相似结构自修复超疏水涂层具有优异的鲁棒性、较高的机械稳定性和较高的实用性。较好的机械耐久性主要归功于粗糙表面微纳米乳

头结构以及 EP 优异的附着力和机械强度。

2.4.2 环境耐腐蚀性

在实际工程应用过程中, 混凝土和超疏水涂层在环境中会受到酸性、碱性和盐类的腐蚀, 故水滴的不同 pH 值对 CA 的影响较明显, 涂层化学稳定性是一个需要研究的重要问题。为了拓展超疏水涂料的实际应用领域, 其必须具有良好的耐酸碱能力。因此, 必须在混凝土表面喷涂超疏水涂层后进行化学腐蚀加速试验, 以确保涂覆有 EP-硅酮胶-SiO₂ 自相似结构自修复超疏水复合涂层的混凝土具有耐化学腐蚀性。本文将酸 (pH=3)、碱 (pH=12, NaOH 溶液) 和 NaCl (2 mol/L) 水溶液滴到涂有自相似结构自修复超疏水涂层的混凝土样品表面, 以测试其长期化学稳定性。

首先, 测量并记录涂有超疏水涂层的混凝土样品的 CA 和 SA。然后, 用注射器(南通叠泰实验仪器有限公司)将制备好的盐溶液、酸溶液和碱溶液注射到涂有超疏水涂层的混凝土样品表面。每 1 h 测量 1 次涂有超疏水涂层混凝土样品的 CA 和 SA, 共经过 8 h 的腐蚀。8 h 腐蚀后的 CA 和 SA 如图 6 所示。

从图 6(a)、图 6(b) 可以看出, 混凝土表面超疏水涂层的 CA 和 SA 在盐溶液和酸溶液腐蚀 8 h 后没有显著变化。CA 分别稳定在 $155^\circ \pm 1^\circ$ 和 $156^\circ \pm 0.8^\circ$, SA 稳定在 $7^\circ \pm 0.3^\circ$ 。该结果表明, 涂覆有超疏水涂层的混凝土样品在盐性和酸性条件下都具有良好的化学稳定性。

然而, 随着 NaOH (pH=12) 溶液与涂有超疏水涂层的混凝土样品之间接触时间的增加, CA 迅速降低, SA 急剧增加。接触时间达到 5 h 后, 超疏水涂层表面的 SA 值增加到 $64^\circ \pm 0.6^\circ$, CA 值减少到 $118^\circ \pm 1.2^\circ$, 表明超疏水涂层表面失去了自清洁

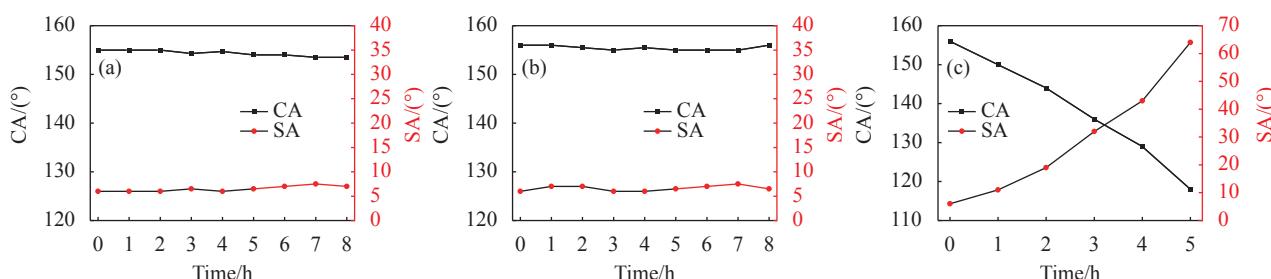


图 6 EP-硅酮胶-SiO₂ 超疏水复合涂层分别在盐溶液 (NaCl) (a)、酸性溶液 (乙酸, pH=3) (b) 和碱性溶液 (NaOH, pH=12) (c) 作用下 CA 和 SA 变化曲线

Fig. 6 CA and SA change curves under the action of salt solution (NaCl) (a), acidic solution (acetic acid, pH=3) (b) and alkaline solution (NaOH, pH=12) (c) of EP-silicone sealant-SiO₂ superhydrophobic composite coating

性能。这是由于碱性溶液会导致涂层表面低表面能物质进行分解反应, 破坏超疏水涂层表面的微纳米粗糙结构, 从而导致自相似结构的破坏和超疏水性能的丧失。因此, 与酸溶液和盐溶液相比, 所制备的超疏水涂层的耐碱性较差, 无法在碱性环境中进行应用。

2.4.3 力学及环境耐腐蚀性作用机制

通过以上实验可以发现, 因为涂层独特的构造及材料的特殊性, 所以保证了复合涂层具有优异的机械耐久性及环境耐腐蚀性能。以下对其作用机制进行了分析:

(1) 机械耐久性作用机制: EP的加入起到了良好的粘结作用, 与 SiO_2 链接形成分子链可以实现表面稳固微纳粗糙结构的构建, 是涂层进行逐层连接构建自相似结构的保障, 所构建的自相似结构保证了涂层上层被破坏后由下层(与上层相同的微-纳米粗糙结构层)提供超疏水性能; 同时EP对 SiO_2 的包覆可以有效保护涂层中的纳米 SiO_2 免受机械磨损的破坏; 涂层拥有自修复性, 在受到破坏后涂层经过加热可以实现自修复恢复超疏水性能。这些都是保证涂层机械耐久性的重要因素。

(2) 环境耐腐蚀性作用机制: 同样的得益于自

相似结构特性, 复合涂层可以在上层结构被破坏后仍具有超疏水性; 且涂层制备材料不会与酸性、盐性材料发生反应而破坏涂层结构, 加之涂层拥有自修复性, 因此涂层具有优异的环境耐腐蚀性。

2.5 EP-硅酮胶- SiO_2 复合涂层自修复性能

涂层的自修复性能对于增强超疏水涂层耐久性有着非常重要的意义, 因为即使由于机械磨损、化学腐蚀等原因使涂层失去了超疏水性能, 也可以在涂层自修复能力的作用下恢复超疏水性, 所以制备具有自修复能力的超疏水表面将是实现涂层长期耐久性的最佳策略。以下对本文EP-硅酮胶- SiO_2 自相似结构自修复超疏水复合涂层在受到碱性损坏及机械损坏后的自修复情况进行了分析总结, 并阐述其自修复作用机制。

2.5.1 碱损伤自修复

图7(a)显示了碱损伤后自相似结构自修复超疏水涂层混凝土的CA与自修复次数之间的关系。可以看出, 每次碱损伤后的CA随着碱溶液损伤次数的增加而逐渐降低。同时, 随着碱性溶液破坏次数的增加, 每次破坏后加热修复的CA也在缓慢下降。当损伤修复循环次数达到8次时, 加热修复后混凝土试样表面的接触角降至 $149^\circ \pm 0.8^\circ$,

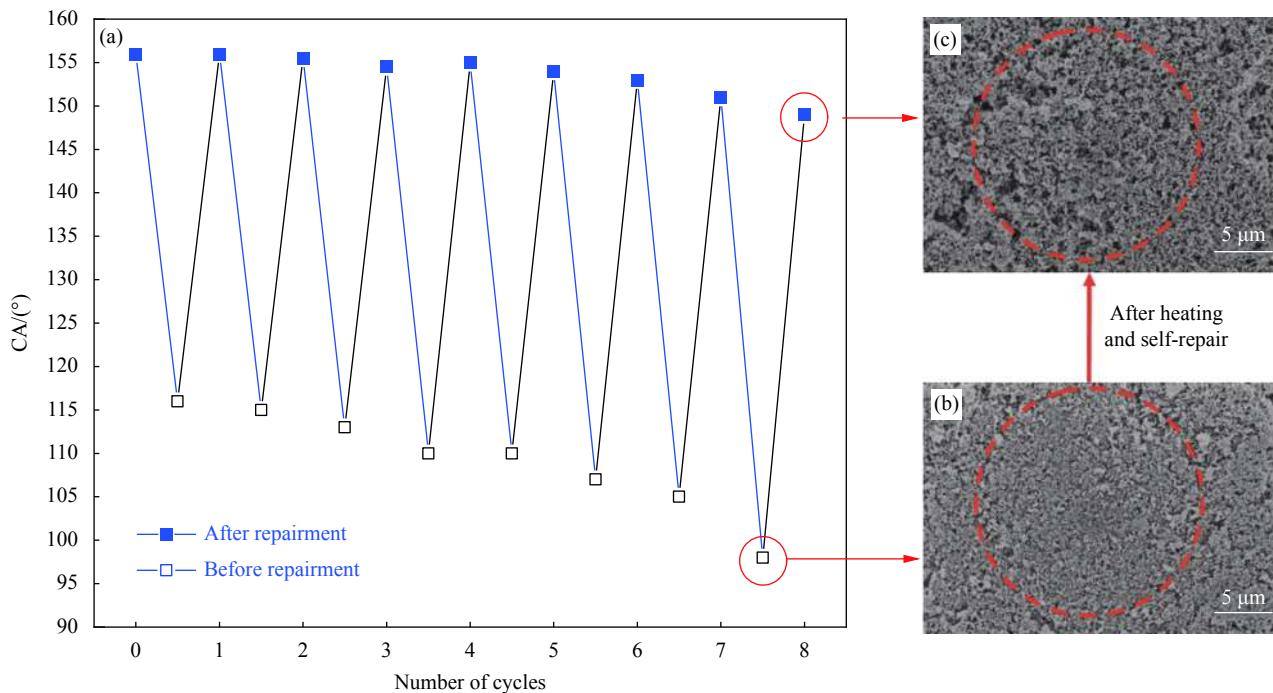


图7 EP-硅酮胶- SiO_2 超疏水复合涂层碱损伤-加热修复的循环次数(a)、碱性(pH=12)溶液破坏后的SEM图像(b)和加热恢复后的SEM图像(c)

Fig. 7 Number of cycles of alkali damage and heating repair (a), SEM image after damage by alkaline (pH=12) solution (b) and SEM image after heating recovery (c) of EP-silicone sealant- SiO_2 superhydrophobic composite coating

表明随着损伤修复循环数的增加,混凝土试样表面制备的自相似结构和自修复超疏水涂层开始产生不可逆损伤, SiO_2 和低表面能物质消耗殆尽, 加热无法使涂层恢复超疏水。

图 7(b) 显示了在 $\text{pH}=12$ 的 NaOH 溶液中浸泡 3 h 后所制备 EP-硅酮胶- SiO_2 自相似结构自修复超疏水复合涂层的表面形貌。可以看出, 涂层表面的形态和结构呈现出相对平坦的铺砌状态, 表面的微纳米孔和粗糙结构消失, 涂层失去了超疏水性能。然而被碱性溶液损坏的涂层经过 100°C 加热 30 min 后, 观察热处理后涂层的微观形貌, 发现碱损伤后消失的微纳米孔和粗糙结构重新出现, 这表明通过中性硅酮胶中的低表面能物质 PDMS 的热迁移带动 SiO_2 发生了重组, 补充了由于碱破坏而消失的微纳粗糙结构和表面低表面能物质, 实现了涂层的碱损伤自修复, 如图 7(c) 所示。当复合涂层完成表面的微观形貌和表面能恢复后涂层的接触角也完成了恢复, 从而使涂层恢复超疏水性能。

2.5.2 机械损伤自修复

图 8(a) 为 EP-硅酮胶- SiO_2 自相似结构自修复超疏水复合涂层混凝土试样在摩擦损伤修复周期

中 CA 变化的损伤-修复循环图。发现随着摩擦距离的增加, 砂纸摩擦后的混凝土试件表面 CA 逐渐减小, 同时经过加热自修复后的 CA 也逐步减小。然而当累积循环摩擦距离在 8 m 以内时, 砂纸摩擦损坏的涂层在加热处理后 CA 仍可以恢复至 150° 。但是当累积循环摩擦距离达到 10 m 时, 被砂纸摩擦损坏的涂层在加热处理后可以恢复到 147° 左右, 这表明自相似结构自修复超疏水涂层混凝土的表面涂层在经受反复砂纸摩擦损伤后逐渐损坏, 自修复能力开始下降。即便所制备涂层自修复能力在不断的损伤后有所下降, 但所制备的混凝土表面自相似结构自修复超疏水涂层仍具有较好的抗机械损伤性能。

如图 8(b) 所示, 展示了所制备 EP-硅酮胶- SiO_2 自相似结构自修复超疏水复合涂层经砂纸摩擦 10 m 后的表面形貌。然后经过 100°C 高温加热砂纸磨损的超疏水涂层, 获得如图 8(c) 所示的微观形貌。可以看出, 加热后, 涂层表面上的一些微划痕消失, 大量微纳米颗粒开始出现。然而, 涂层经过磨损后无法完全恢复至初始状态, 这是由于经过长距离摩擦, 涂层内的高分子中性硅酮胶和纳米 SiO_2 被大量损坏和消耗, 剩余的材料含

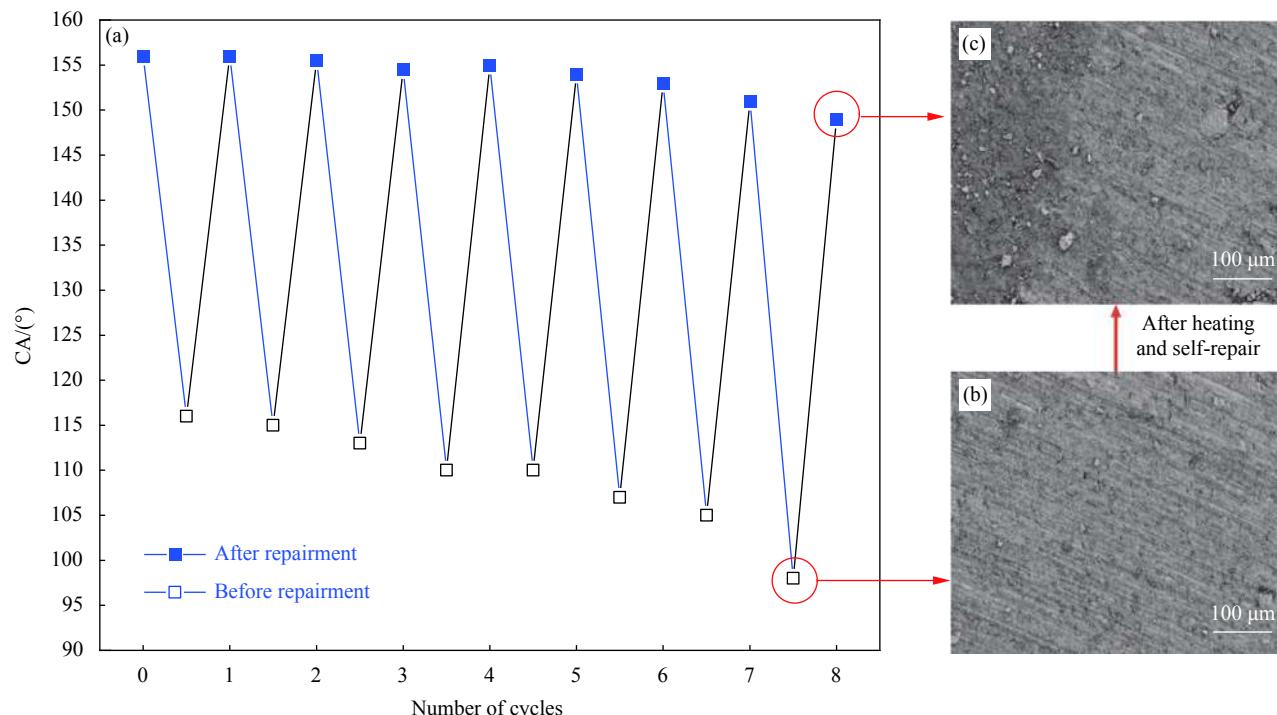


图 8 EP-硅酮胶- SiO_2 超疏水复合涂层砂纸摩擦损伤修复涂层的循环次数 (a)、10 m 砂纸摩擦破坏后的 SEM 图像 (b)、加热恢复后的 SEM 图像 (c)

Fig. 8 Cycle times of sandpaper friction damage and repair (a), SEM image of 10 m abrasive paper after friction damage (b), and SEM image after heating recovery (c) of EP-silicone sealant- SiO_2 superhydrophobic composite coating

量使其无法完全恢复。即便如此, 它仍然表明, 本文所制备超疏水复合涂层在受到机械损伤后具有一定的自修复能力。

2.5.3 自修复作用机制

图9为EP-硅酮胶-SiO₂自相似结构自修复超疏水复合涂层的自修复机制图。当涂层未受损伤时, 涂层呈现出逐层自相似结构。以下对涂层受到不同形式损伤后的自修复机制进行了分析。

(1) 碱损伤自修复机制: 碱损伤主要原因是涂层材料与碱性溶液发生反应, 失去涂层的主要材料后发生破坏, 涂层失去超疏水性。因此在涂层承受范围内的碱损伤破坏可以利用下层自相似结构保持涂层的超疏水性; 但涂层在受到无法承受的碱损伤时, 碱性环境会破坏涂层的分子结构, 从而使涂层的超疏水性能丧失; 加热涂层可以通过涂层内部高分子胶体的流动带动低表面能分子和纳米SiO₂修复涂层损坏部位使其恢复超疏水, 表现出较好的碱损伤自修复性能。

(2) 机械损伤自修复机制: 机械损伤会破坏涂层的微纳粗糙结构而使其失去超疏水性能。在可承受范围内的机械损伤可通过与表层相似的下部结构保持超疏水性; 当涂层受到无法承受的机械损伤后, 通过加热可使涂层内部高分子胶体发生热迁移, 从而带动涂层结构进行重组, 填补磨损部位的材料及粗糙结构缺失, 从而使其重新获得

超疏水性能。

2.6 EP-硅酮胶-SiO₂涂层自清洁及防水性能

2.6.1 自清洁性能

在露天环境中, 灰尘容易黏附在混凝土表面, 严重影响混凝土的外观和性能。众所周知, 超疏水表面具有高CA和低SA, 水滴位于超疏水表面上时呈圆形, 仅通过接触粗糙结构的尖端即可快速流出, 而灰尘颗粒也位于粗糙结构的尖端; 因此, 球形水滴很容易大量收集灰尘颗粒, 从而完成涂层表面的自清洁^[27-28]。基于以上原因, 超疏水涂层赋予混凝土优异的自清洁能力, 使其可以在雨水的作用下清除灰尘和其他无机污染物, 完成混凝土表面的自清洁^[29]。以下将测试混凝土表面EP-硅酮胶-SiO₂自相似结构自修复超疏水复合涂层的自清洁性能。给定混凝土试样15°的小倾角, 在普通混凝土表面和制备的超疏水涂层混凝土表面分别放置一定量的灰尘。如图10(a)和图10(e)所示。

由图10(a)~10(c)可以发现, 水滴容易从混凝土表面滚落而没有任何残留, 同时水滴以球形的形状携带动涂层表面的粉尘, 这将促使涂层表面完成自清洁, 证明其具有良好的自清洁能力。这一现象与“荷花效应”^[30-33]一致。如图10(e)~10(g)所示, 普通混凝土表面的粉尘污染物遇水后会混合成泥浆, 这表明普通混凝土表面无法完成有效的自清洁。而图10(d)、图10(h)则对涂有EP-

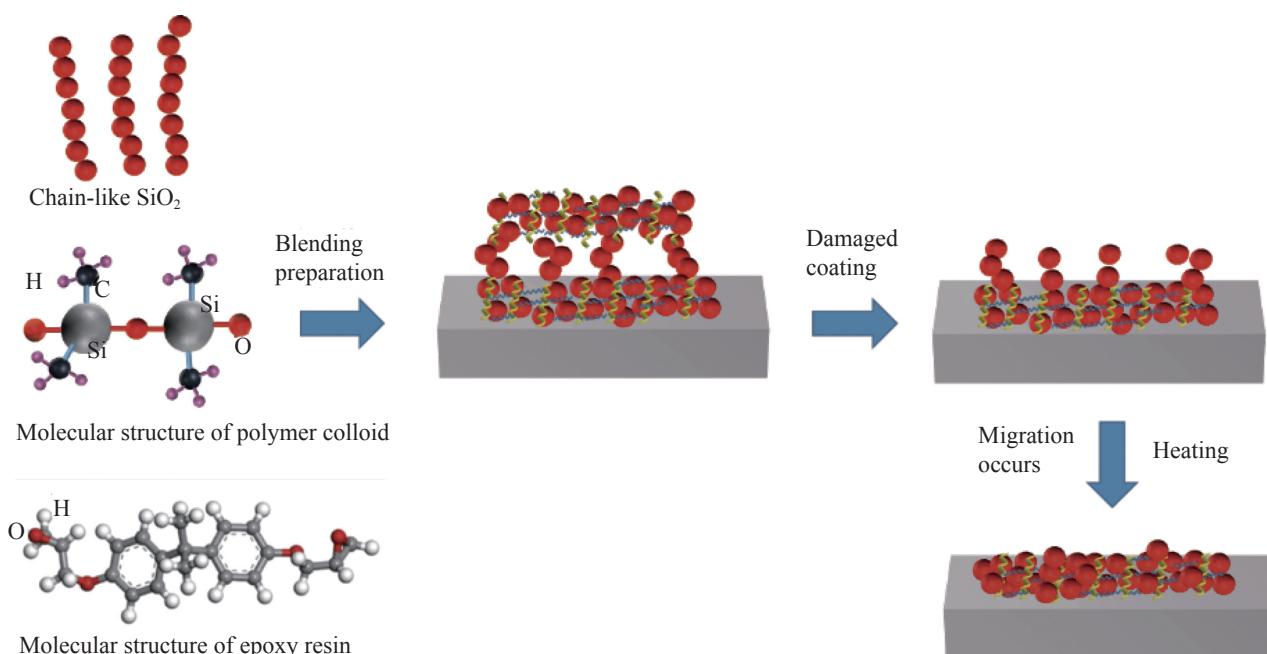


图9 EP-硅酮胶-SiO₂超疏水复合涂层自修复机制

Fig. 9 Self-repair mechanism of EP-silicone sealant-SiO₂ superhydrophobic composite coating

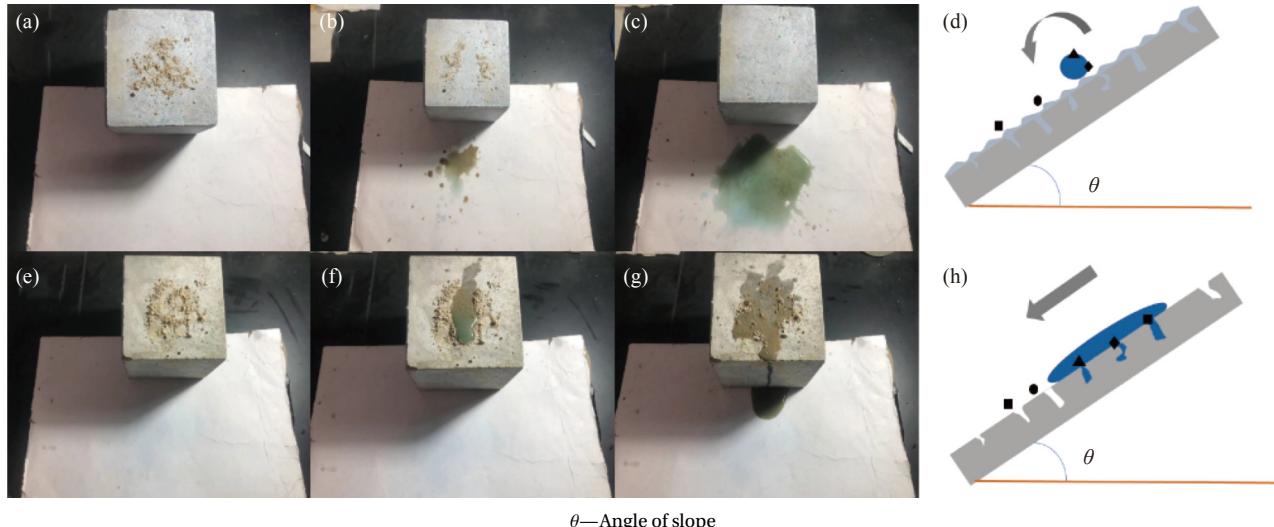


图 10 ((a)-(d)) 涂有 EP-硅酮胶-SiO₂ 超疏水复合涂层混凝土自清洁照片及模拟图; ((e)-(h)) 普通混凝土清洁照片及模拟图

Fig. 10 ((a)-(d)) Self-cleaning photos and simulations of concrete coated with EP-silicone sealant-SiO₂ superhydrophobic composite coating; ((e)-(h)) Cleaning photos and simulations of ordinary concrete

硅酮胶-SiO₂超疏水复合涂层的混凝土和普通混凝土的水滴自清洁机制进行了比较和模拟。在实际应用中, 倾角的变化对涂层混凝土试件的自清洁能力有很大影响。通过研究发现, 当倾角 $\theta \geq 4^\circ$, 混凝土表面自相似自修复超疏水涂层具有良好的自洁效果; 当 $\theta < 4^\circ$ 时, 自清洁效果变差。

上述实验表明制备的混凝土表面 EP-硅酮胶-SiO₂ 自相似结构自修复超疏水复合涂层可以通过雨水冲刷完成对混凝土表面的灰尘等无机污染物的清除, 证明该涂层具有优异的抗黏附和抗污染性能, 该涂层优异的自清洁能力对混凝土的外观保护具有极其重要的意义。

2.6.2 防水性能

由于混凝土存在许多细小的孔隙, 会导致水顺着孔隙流入混凝土内部, 因此在一些寒冷地区, 浸水的混凝土就会发生冻融破坏, 而在反复冻融循环下, 就会导致混凝土发生开裂, 已经严重影响混凝土的使用寿命并对安全性造成影响。因此, 需研究所制备的自相似结构自修复超疏水涂层对混凝土防水性能的影响。

本实验根据混凝土的吸水情况评价超疏水涂层的浸泡防水性能。分别将 3 块普通混凝土试件和 3 块超疏水涂层混凝土试件表面清理干净, 在称量记录后将混凝土试件分别置于水中浸泡 12 h, 每隔 2 h 取出称重记录, 并根据吸水率公式:

$$M = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: M 为试样的吸水率; m_1 和 m_0 分别是试样吸水后的平均质量和试样干燥后的初始平均质量。

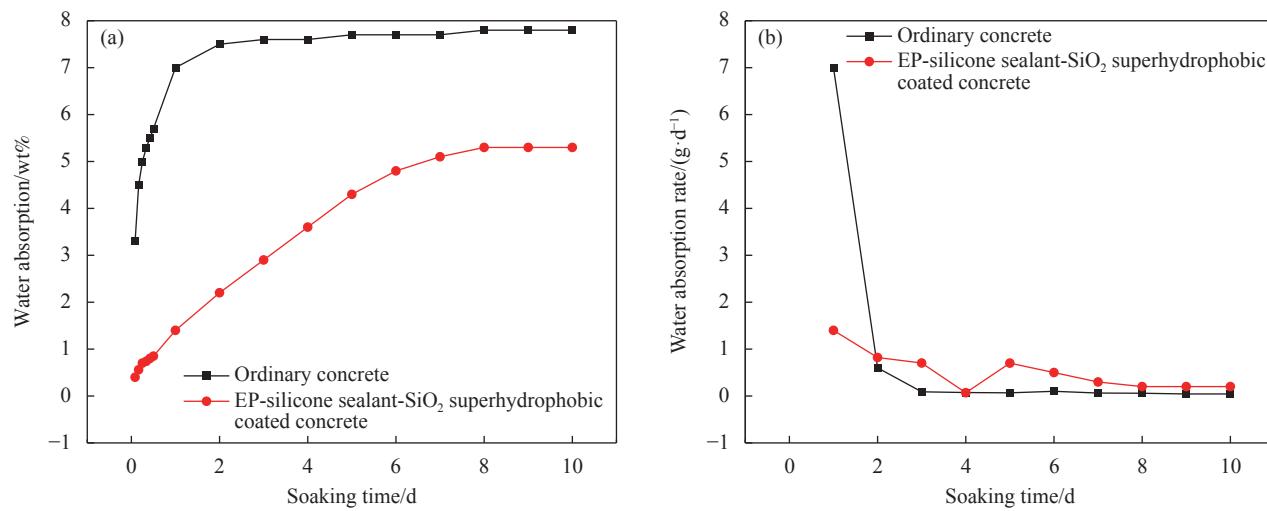
和吸水速率公式:

$$V = \frac{m_i - m_{i-1}}{t} \quad (2)$$

其中: V 为试件的吸水速率; m_i 为第 i 天试件的吸水量; m_{i-1} 为前 $i-1$ 天试件吸水量; t 是试样的吸水时间。

计算对比试件的吸水率和吸水速率, 从而评价涂层的防水性能。图 11 清晰地展示了普通混凝土试件组与超疏水复合涂层混凝土试件组随时间增长的吸水率变化情况。实验中发现普通混凝土试件组在实验开始后的前 12 h 吸水率迅速攀升, 达到 5.7wt%。而超疏水涂层混凝土试件组在浸泡实验中表现出了较好的防水能力, 在实验开始后的前 12 h 吸水率随浸泡时间的增长缓慢上升, 吸水率仅为 0.85wt%。这是因为普通混凝土自身存在大量孔隙, 所以在完全烘干状态下, 水能够迅速浸入混凝土内部, 在初始阶段吸水速率快, 吸水量大, 而在之后的浸泡中处于缓慢吸水的状态, 最终达到饱和状态。而超疏水涂层混凝土的表现则说明超疏水涂层渗入了混凝土表面的孔隙, 封锁了水与混凝土的通道, 使水不能轻易的进入混凝土内部。

虽然超疏水涂层混凝土试件的吸水速率与普通混凝土试件相比明显要缓慢许多, 但仍存在吸水的现象, 这归因于两个方面: 一方面是工艺问题, 在制作超疏水涂层混凝土的过程中, 混凝土

图 11 混凝土表面 EP-硅酮胶-SiO₂ 超疏水复合涂层的吸水率(a) 和吸水速率(b)Fig. 11 Plots of water absorption (a) and water absorption rate (b) of EP-silicone sealant-SiO₂ superhydrophobic composite coating coated concrete

未被超疏水涂层完全覆盖, 导致水会沿着孔隙进入混凝土内部, 从而出现吸入少量水分的情况; 另一方面是由于所制备的 EP-硅酮胶-SiO₂ 自相似结构自修复超疏水复合涂层表面存在微-纳米结构间隙, 一些空气被储存在这些间隙中, 因此在接触水时, 涂层表面会和水之间产生一层空气薄膜, 导致混凝土不会直接和水发生接触, 而分别是固-气接触和气-液接触。随着浸泡时间的持续增加及水压的作用, 超疏水涂层从 Cassie-Baxter 理论模型逐渐转变成 Wenzel 理论模型状态, 此时超疏水涂层表面的固-液-气复合接触状态逐渐转变成了固-液直接接触状态, 微纳米结构间隙内的空气逐渐被挤出, 而固-液直接接触就会导致浸湿现象的出现, 随着微-纳米结构间隙内的空气完全被挤出, 水也在缓慢地进入超疏水涂层混凝土。但是超疏水涂层的存在, 填充了大部分孔隙, 因此超疏水涂层混凝土试件的最终吸水率小于普通混凝土试件。该实验结果成功证明了自相似结构自修复超疏水涂层具有一定的防水性能, 可以有效保护混凝土从而减少冻融等病害的影响。

3 结论

采用简单、快速、经济的一步法基于环氧树脂(EP)链接 SiO₂ 分子制备一种在混凝土粗糙结构表面应用的具有自修复性能的 EP-硅酮胶-SiO₂ 超疏水复合涂层, 通过在混凝土表面构建自相似结构以增加涂层的耐久性, 并通过实验研究所制备涂层对混凝土表面性能的影响。结果表明:

(1) EP-硅酮胶-SiO₂ 自修复超疏水复合涂层相

较于其他仅可在机械破坏自修复的超疏水涂层, 拥有碱环境破坏自修复能力, 并可在 8 次碱破坏-修复的情况下仍具有超疏水性能, 表现出极其优异的自修复能力, 该性能对涂层的实际应用具有重要的研究意义;

(2) 在混凝土表面制备超疏水涂层拥有基于 EP 链接的逐层自相似结构, 当涂层上层被破坏后由于下层拥有相同的微纳米粗糙结构, 保证涂层仍具有超疏水性; 同时 EP 的链接作用也保证涂层可以在混凝土粗糙结构表面拥有良好的机械强度和黏附性; 且该涂层经过加热可以使高分子中性硅酮胶带动涂层内部的低表面能分子及纳米 SiO₂ 发生迁移, 从而实现涂层的修复;

(3) 通过一步法制备涂层操作简单、造价低廉, 对于基底选择性低, 为超疏水涂层的应用提供了一种可能性。

参考文献:

- [1] HAMBLY D, ANDREY J, MILLS B, et al. Projected implications of climate change for road safety in Greater Vancouver, Canada[J]. *Climatic Change*, 2013, 116(3-4): 613-629.
- [2] LAMBLEY H, SCHUTZIUS T M, POULIKAKOS D. Superhydrophobic surfaces for extreme environmental conditions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(44): 27188-27194.
- [3] ZHANG G, LIN S, WYMAN I, et al. Robust superamphiphobic coatings based on silica particles bearing bi-functional random copolymers[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(24): 13466-13477.

- [4] LI S, WANG X, GUO Y, et al. Recent advances on cellulose-based nanofiltration membranes and their applications in drinking water purification: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 333: 130171.
- [5] ZOU H, LIN S, TU Y, et al. Simple approach towards fabrication of highly durable and robust superhydrophobic cotton fabric from functional diblock copolymer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(37): 11246-11260.
- [6] LI S, WANG D, XIAO H, et al. Ultra-low pressure cellulose-based nanofiltration membrane fabricated on layer-by-layer assembly for efficient sodium chloride removal[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117352.
- [7] 鲁湧湧, 蔡俊豪, 唐超. SiO_2 /凹凸棒土复合材料自修复超疏水涂层的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3441-3450.
- LU Zhenzhen, CAI Junhao, TANG Chao. Preparation and properties of SiO_2 /attapulgite composite self-healing superhydrophobic coating[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3441-3450(in Chinese).
- [8] 李彪, 李康康, 陈香李. 自修复超疏水涂层材料研究进展[J]. *化学通报*, 2022, 85(4): 401-409.
- LI Biao, LI Kangkang, CHEN Xiangli. Progress in self-healing superhydrophobic materials[J]. *Chemistry Bulletin*, 2022, 85(4): 401-409(in Chinese).
- [9] 杨宏, 鲍艳. 自修复型超疏水表面的研究进展[J]. 功能材料, 2021, 52(8): 8031-8041.
- YANG Hong, BAO Yan. Research progress of self-healing superhydrophobic surface [J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(8): 8031-8041(in Chinese).
- [10] SONG J, ZHAO D, HAN Z, et al. Super-robust superhydrophobic concrete[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(28): 14542-14550.
- [11] SHE W, YANG J, HONG J, et al. Superhydrophobic concrete with enhanced mechanical robustness: Nanohybrid composites, strengthen mechanism and durability evaluation[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 247: 118563.
- [12] YU N, XIAO X, YE Z, et al. Facile preparation of durable superhydrophobic coating with self-cleaning property[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 347: 199-208.
- [13] LYU J, WU B, WU N, et al. Green preparation of transparent superhydrophobic coatings with persistent dynamic impact resistance for outdoor applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126456.
- [14] SUTAR R S, KALEL P J, LATTHE S S, et al. Superhydrophobic PVC/ SiO_2 coating for self-cleaning application[C]// 4th International Conference on Advances in Materials Science. Jath. India: Wiley-VCH GmbH, 2020, 393(1): 2000034.
- [15] GENG Y, LI S, HOU D, et al. Fabrication of superhydrophobicity on foamed concrete surface by GO/silane coating[J]. *Materials Letters*, 2020, 265: 127423.
- [16] ARABZADEH A, CEYLAN H, KIM S, et al. Superhydrophobic coatings on Portland cement concrete surfaces[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 141: 393-401.
- [17] LEI L, WANG Q, XU S, et al. Fabrication of superhydrophobic concrete used in marine environment with anti-corrosion and stable mechanical properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 251: 118946.
- [18] PENG C, CHEN Z, TIWARI M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance[J]. *Nature materials*, 2018, 17(4): 355-360.
- [19] WANG Z, ZHU H, HE J, et al. Formation and mechanism of a super-hydrophobic surface with wear and salt spray resistance[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(68): 43181-43185.
- [20] LI M, LI Y, XUE F, et al. A robust and versatile superhydrophobic coating: Wear-resistance study upon sandpaper abrasion[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 738-748.
- [21] 朱文澄, 桂雪峰, 李志华, 等. PE基聚硅氧烷/改性 SiO_2 超疏水薄膜的构筑[J]. 精细化工, 2021, 38(10): 2050-2056, 2116.
- ZHU Wencheng, GUI Xuefeng, LI Zhihua, et al. Construction of PE-based polysiloxane/modified SiO_2 superhydrophobic film[J]. *Fine Chemicals*, 2021, 38(10): 2050-2056, 2116(in Chinese).
- [22] 曹祥康, 孙晓光, 蔡光义, 等. 耐久型超疏水表面: 理论模型, 制备策略和评价方法[J]. 化学进展, 2021, 33(9): 1525-1537.
- CAO Xiangkang, SUN Xiaoguang, CAI Guangyi, et al. Durable superhydrophobic surface: Theoretical models, preparation strategies and evaluation methods[J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 33(9): 1525-1537(in Chinese).
- [23] 曹祥康, 孙晓光, 肖松, 等. 聚苯并噁嗪基三维超疏水涂层的制备及抗磨损腐蚀性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 617-627.
- CAO Xiangkang, SUN Xiaoguang, XIAO Song, et al. Preparation and anti-wearing and anti-corrosion properties of 3D superhydrophobic coating based on poly-benzoxazine[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(2): 617-627(in Chinese).
- [24] BORMASHENKO E, BORMASHENKO Y, STEIN T, et al. Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of pennae, Cassie-Baxter wetting hypothesis and Cassie-Wenzel capillarity-induced wetting transition[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 311(1): 212-216.
- [25] PATANKAR N A. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces[J]. *Langmuir*, 2004, 20(17): 7097-7102.
- [26] HAN B, WANG H, YUAN S, et al. Durable and anti-corro-

- sion superhydrophobic coating with bistratal structure prepared by ambient curing[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 149: 105922.
- [27] ZHAO X, LI Y, LI B, et al. Environmentally benign and durable superhydrophobic coatings based on SiO_2 nanoparticles and silanes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 542: 8-14.
- [28] SHANG Q, ZHOU Y. Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8706-8712.
- [29] LIU S, LIU X, LATTHE S S, et al. Self-cleaning transparent superhydrophobic coatings through simple sol-gel processing of fluoroalkylsilane[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 897-903.
- [30] ZHANG B, LI Y, HOU B. One-step electrodeposition fabrication of a superhydrophobic surface on an aluminum substrate with enhanced self-cleaning and anticorrosion properties[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(121): 100000-100010.
- [31] GOHARSHENAS MOGHADAM S, PARSIMEHR H, EHSANI A. Multifunctional superhydrophobic surfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 290: 102397.
- [32] MICHAEL N, BHUSHAN B. Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84(3): 382-386.
- [33] GUO Z, LIU W. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure[J]. *Plant Science*, 2007, 172(6): 1103-1112.