

类水龟脚部“凹凸沟壑”结构仿生超疏水涂层的制备与性能

陈健君¹, 易帆¹, 邱培华¹, 陈加漓¹, 罗嘉晋¹,
邱桃杰¹, 孟昆明¹, 雷辉斌^{1,2*}

(1. 吉首大学 化学化工学院, 湖南 吉首 416000; 2. 吉首大学 矿物清洁生产与绿色功能材料开发湖南省重点实验室, 湖南 吉首 416000)

摘要: 以坡缕石粉为功能颜料, 环氧树脂 E-44 和杜仲胶混合物为成膜物质, 在涂有环氧/杜仲胶清漆的表面制备了一层具有类水龟脚部“凹凸沟壑”结构的仿生超疏水涂层。对涂层进行了 SEM、FTIR、XRD 表征, 对 C₃ 涂层 (坡缕石粉质量分数为 25%) 进行了水接触角、水滚动角、自清洁性能、抗润湿性能、耐磨性能、耐水性测试。结果表明, C₃ 涂层表面具有明显的“凹凸沟壑”结构, 其静态、动态水接触角分别为 153.1°、152.6°, 水滚动角为 8.8°, 具有优异的自清洁性能; C₃ 涂层对泥土浆液、甲基橙溶液和亚甲基蓝溶液具有优良的抗润湿性, 接触角均>150°; C₃ 涂层具有良好的基材适用性, 涂覆于混凝土、织物棉布、纸张及塑料表面均具有超疏水性能; 经过载重为 100 g 的 A4 纸循环打磨 50 次, C₃ 涂层水接触角仍高达 151.9°, 具有较好的耐磨性能; C₃ 涂层在经过 18 和 24 h 浸泡后, 其水接触角分别为 152.2°和 144.4°。

关键词: 仿生超疏水涂层; “凹凸沟壑”结构; 坡缕石粉; 杜仲胶; 功能材料

中图分类号: TQ63; TB306 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 07-1519-07

Preparation and properties of bionic superhydrophobic coating with "concave and convex gully" structure like foot of water strider

CHEN Jianjun¹, YI Fan¹, QIU Peihua¹, CHEN Jiali¹, LUO Jiajin¹,
QIU Taojie¹, MENG Kunming¹, LEI Huibin^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China; 2. Key Laboratory of Mineral Cleaner Production and Exploit of Green Functional Materials in Hunan Province, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China)

Abstract: A bionic superhydrophobic coating with "concave and convex gully" structure, which is like foot of water strider, was developed on the epoxy/gutta-percha varnish surface using palygorskite powder as functional pigment and mixture of epoxy resin E-44 and gutta-percha as film-forming material, and characterized by SEM, FTIR, XRD. The C₃ coating, prepared with 25% (mass fraction) of palygorskite powder was then evaluated for its water contact angle, water rolling angle, self-cleaning capacity, wettability, wear resistance and water resistance. The results showed that the C₃ coating displayed obvious "concave and convex gully" structure, with the average static and dynamic water contact angle of 153.1° and 152.6°, respectively, the water rolling angle of 8.8°, and excellent self-cleaning performance. Meanwhile, the C₃ coating showed excellent wettability resistance to mud slurry, methyl orange solution and methylene blue solution, with all contact angles above 150°. Moreover, the C₃ coating exhibited good substrate applicability, and super hydrophobic properties on the surface of concrete, fabric, paper and plastic.

收稿日期: 2023-06-09; 定用日期: 2023-10-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230466

基金项目: 国家级重点大学生创新训练项目 (202210531001); 湖南省自然科学基金青年项目 (2023JJ40516); 教育厅青年项目 (22B0551); 湖南省创新省份建设专项 (2020SK2028)

作者简介: 陈健君 (2002—), 女, E-mail: 2965578383@qq.com。联系人: 雷辉斌 (1988—), 男, 讲师, 研究生导师, E-mail: lhb19881015@163.com。

After 50 times of cyclic polishing with 100 g A4 paper, the coating still retained a water contact angle as high as 151.9°, showing good wear resistance. After soaked for 18 and 24 h, the C₃ coating displayed water contact angle of 152.2° and 144.4°, respectively.

Key words: bionic superhydrophobic coating; "concave and convex gully" structure; palygorskite powder; gutta-percha; functional materials

超疏水涂层是指其表面水接触角 $\geq 150^\circ$ ，且滚动角 $\leq 10^\circ$ 的一类具有特殊性能的涂层，它们具有自清洁性^[1-2]、耐腐蚀性^[3-4]、抗菌性^[5]等性能，在石油管道^[6]、混凝土^[7]、金属防护^[8]、生物医学等领域^[9-10]具有潜在的应用前景。因此，超疏水涂层的精准构建已成为当下的研究热点^[11-12]。研究表明，类荷叶表面“凹凸微纳”结构的构建是实现超疏水性能的关键，目前已开发了自组装法^[13-14]、刻蚀法^[15]、相分离法^[16]、电化学沉积法^[17]等。然而，类荷叶仿生超疏水涂层机械稳定性差，裸露的“凹凸微纳”结构易受外界磨损而失去超疏水性能。究其原因，“凹凸微纳”结构是“点-面”接触型结构，“纳米”和“微米”之间接触面积小，相互作用力弱，易受磨损而破坏。因此，构建具有新型结构的仿生超疏水涂层具有重要意义。

水黾因其脚部独特的“凹凸沟壑”结构而具有优异的超疏水性能，其脚部水接触角高达 $167.6^\circ \pm 4.4^\circ$ ^[18-19]，赋予了水黾在水上自由滑行的能力。相比于“点-面”接触型“凹凸微纳”结构，“线-面”接触型“凹凸沟壑”结构的两部分之间具有更大的接触面积，机械性能可能更稳定。因此，若能通过选取合适的功能颜料来构建具有“凹凸沟壑”结构的仿生超疏水涂层，其机械耐磨性能有望得到提升。

坡缕石粉^[20]是一种直径在 30 nm 左右、长度可达数微米，且价格低廉的棒状纳米材料。相对于球形纳米粉末，这种棒状材料与聚合物具有更大的接触面积，预期可制备具有“凹凸沟壑”结构的仿生超疏水涂层。但由于超疏水涂层的颜基比远远高于临界值，仅靠改变颜料的形状依然难以解决涂层的耐磨性问题。杜仲胶^[21]是一种天然高分子化合物，与环氧树脂搭配具有良好的黏结性和机械耐磨性能。因此，若以环氧/杜仲胶混合物为成膜基料，坡缕石粉为功能颜料，有望能构建耐磨性较好的类水黾脚部结构仿生超疏水涂层。

本文拟以环氧树脂和杜仲胶混合物为成膜基料，坡缕石粉为功能颜料，采用空气喷涂法，在涂有环氧/杜仲胶清漆的基材表面制备涂层，通过分析检测技术对涂层的表面微观形貌、成分、疏水性、自清洁性和机械耐磨性进行分析表征。希望制备出具有“凹凸沟壑”结构的超疏水涂层。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧树脂 E-44、聚酰胺 650#，工业级，德恩思化学有限公司；杜仲胶，工业级，武汉鹏垒生物科技有限公司；坡缕石粉，工业级，灵寿县天昊矿产品加工厂；二甲苯、正丁醇、石油醚，工业级，怀化市凌发建材科技有限公司；泥土浆（质量分数为 10%的泥土浆液）、质量分数为 2%甲基橙水溶液〔甲基橙粉末（分析纯，吉首市五洲化玻有限公司）〕、质量分数为 2%亚甲基蓝水溶液〔亚甲基蓝粉末（分析纯，吉首市五洲化玻有限公司）〕，自制。

Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜（SEM），德国 Carl Zeiss 公司；Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）、Y-2000 型 X 射线衍射仪（XRD），美国 Thermo Fisher Scientific 公司；DSA 100 型光学水接触角测试仪，德国 KRÜSS 公司。

1.2 涂层制备

将环氧树脂 E-44 溶于正丁醇与二甲苯的混合溶剂（两者质量比为 3 : 7）中，配成质量分数为 60% 的 E-44 溶液。将聚酰胺 650#溶于二甲苯，配成质量分数为 60%的聚酰胺 650#溶液。将 5 g 粗杜仲胶和 120 mL 石油醚置于三口烧瓶中，在 75 °C 恒温水浴中搅拌溶解；将溶解的杜仲胶倒入无水乙醇中，沉淀 12 h，过滤；将过滤得到的杜仲胶用研钵磨碎后再次放入三口烧瓶中，按上述步骤进行第二次提纯^[21]；将提纯后的杜仲胶溶解于石油醚中，配成质量分数为 5%的杜仲胶溶液。3 种溶液封装、备用。将以上 3 种溶液按质量比为 1 : 1 : 1 混合，并搅拌均匀，采用空气喷涂法，在经过打磨处理的马口铁表面均匀地喷涂一层上述混合液，即环氧/杜仲胶清漆。将 E-44 溶液、杜仲胶溶液、坡缕石粉、正丁醇和二甲苯按配比（表 1）加入分散杯中，在 1500 r/min 下分散 25 min，制备 4 个涂料分散体系 P₁、P₂、P₃ 和 P₄。向各分散体系中分别加入 5 g 聚酰胺 650#溶液，继续分散 5 min。采用空气喷涂法，将上述分散体系均匀地喷涂在环氧/杜仲胶清漆表面，制备一层 40 μm 左右的涂层，在室温下干燥成膜。由 P₁、P₂、P₃ 和 P₄ 制备的涂层分别编号为 C₁、C₂、C₃ 和 C₄，整个实验过程如图 1 所示。

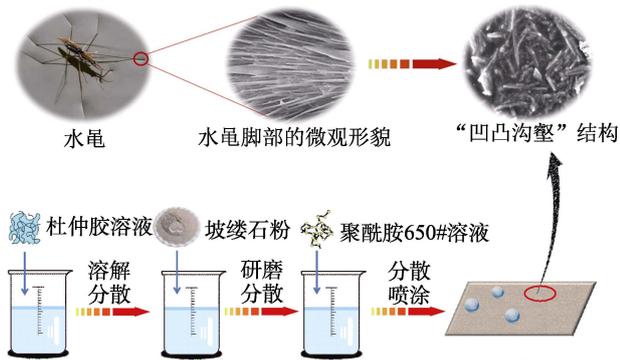


图 1 超疏水涂层的制备流程示意图

Fig. 1 Flow chart of preparation of superhydrophobic coating

表 1 涂料配方
Table 1 Formulation of paints

涂料体系	原料用量/g				
	E-44 溶液	杜仲胶溶液	坡缕石粉	正丁醇	二甲苯
P ₁	5	5	11	21	9
P ₂	5	5	13	21	9
P ₃	5	5	15	21	9
P ₄	5	5	17	21	9

1.3 表征与测试

1.3.1 结构表征

采用 SEM 对涂层的表面形貌进行表征。采用 FTIR 和 XRD 对涂层成分结构进行表征; 进行 FTIR 表征时, 将涂层粉末与 KBr 按质量比为 1 : 100 研磨压片得到测试样品; 进行 XRD 表征时, 管电压为 40 kV, 管电流为 300 mA, 扫描范围为 5°~90°。

1.3.2 水接触角测试

用移液器取 5 μL 去离子水滴到测试平台表面, 然后进行静态、动态水接触角和滚动角测试。最终结果取涂层 4 个不同区域测试值的算数平均值。将涂料分别喷涂在塑料、混凝土、纸张及棉布的表面, 测试其水接触角, 考察涂层对基材的适用性。

1.3.3 抗润湿性能测试

测试涂层的抗润湿性能: 将甲基橙溶液、亚甲基蓝溶液和泥土浆液滴在涂层表面, 观察液滴对涂层的润湿情况, 并测试其接触角。

1.3.4 自清洁性能测试

测试涂层的自清洁性能^[20]: 将覆盖了一层黏土灰尘的涂层以 30° 倾斜角放置, 在涂层上方以一定频率滴下水滴, 观察表面黏土灰尘的清洗状况。

1.3.5 耐磨性能测试

在质量为 100 g 的砝码底部贴一张 A4 纸, 平放在涂层表面, 在涂层表面来回水平拉动砝码 50 次, 每 10 次测试涂层的水接触角, 观察表面微观形貌。

1.3.6 耐水性能测试

测试涂层的耐水性能: 将涂层在水中分别浸泡 6、12、18 和 24 h, 取出后在 40 °C 的烘箱中干燥 8 h。待其干燥后, 测试其水接触角。

2 结果与讨论

2.1 涂层的疏水性及表面微观形貌分析

水接触角是评价涂层疏水性能的重要指标, 只有水接触角 ≥ 150°, 涂层才具有超疏水性能。图 2 为 C₁~C₄ 的水接触角测试结果。

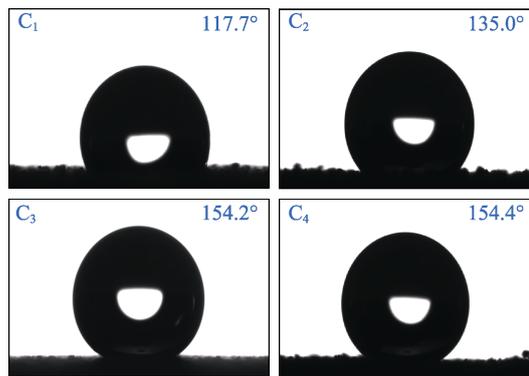


图 2 C₁~C₄ 涂层的水接触角
Fig. 2 Water contact angle of C₁~C₄ coatings

由图 2 可知, C₁、C₂、C₃ 和 C₄ 涂层的水接触角分别为 117.7°、135.0°、154.2° 和 154.4°, 表明只有 C₃ 和 C₄ 具有超疏水性能。因为涂层 C₁~C₄ 的配方中, 只有颜料 (坡缕石粉) 用量的区别, 所以颜料用量对超疏水涂层的制备起着决定性作用, 只有颜料用量达到一定值后, 涂层表面才能构建出可实现超疏水性能的微观结构。

图 3 为 C₁~C₄ 的表面微观形貌 SEM 图。

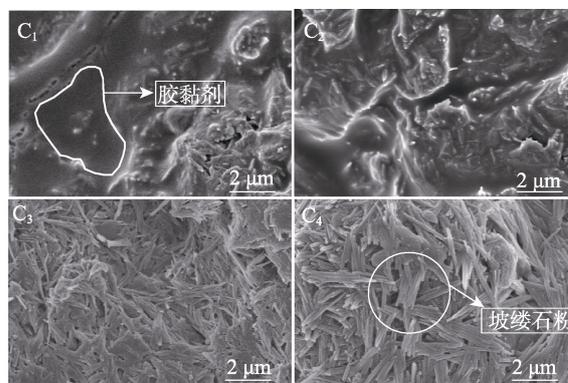


图 3 C₁~C₄ 涂层的 SEM 图
Fig. 3 Surface SEM images of C₁~C₄ coatings

由图 3 可知, C₁ 和 C₂ 涂层表面较为平整光滑, 粗糙度较低; C₃ 和 C₄ 涂层表面布满了“凹凸沟壑”

结构,该结构由外凸的坡缕石粉和聚合物构建而成。 C_1 涂层颜色较深且表面光滑的区域为环氧/杜仲胶混合聚合物,作为胶黏剂,它将坡缕石粉黏结在一起构成整体膜层。 C_4 涂层坡缕石为棒状结构,直径为数十纳米,长度为数微米,交错排列,以较大的接触面积与聚合物黏结在一起。这种特殊的“凹凸沟壑”结构具有较强的空气握持能力,能在涂层表面形成稳定的空气层^[22]。极性水滴无法在非极性的空气层表面铺展润湿,从而实现涂层的超疏水性能。将 C_3 涂层浸泡在水中,其照片如图 4 所示。可以看出,水下部分涂层表面出现了银白色的气泡层^[20]。

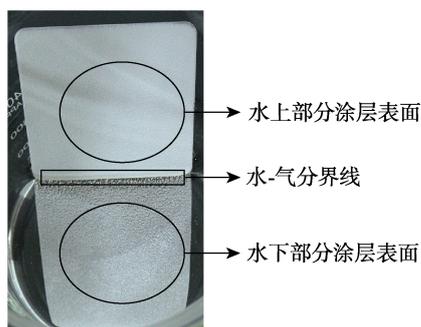


图 4 C_3 涂层在水中的状态
Fig. 4 State of C_3 coating in water

通过对不同配比涂层的水接触角和表面微观形貌分析可知, C_1 和 C_2 涂层因颜料用量不足,不能在涂层表面构建“凹凸沟壑”结构;而 C_3 和 C_4 涂层的颜料用量已达到超疏水涂层的临界值,能实现超疏水涂层所需的表面粗糙度。考虑到经济效益及涂层的力学性能,选定颜料用量为 15 g (质量分数为 25%) 的 C_3 涂层作为本研究的目标涂层,用于后续性能测试与表征。

2.2 涂层成分表征分析

图 5 是 C_3 涂层的 FTIR 和 XRD 表征结果。

在图 5a 的 FTIR 谱图中, 1590 和 1501 cm^{-1} 处是苯环骨架伸缩振动的特征吸收峰; 2927 和 2857 cm^{-1} 处是聚合物中 C—H 的伸缩振动吸收峰; 3400 cm^{-1} 处是聚合物中—OH 的伸缩振动吸收峰; 1250~1150 cm^{-1} 处的吸收带为环氧基团 C—O 键的伸缩振动吸收峰。以上结果表明, 环氧树脂为涂层的主要成膜物质。

在图 5b 的 XRD 图谱中, C_3 涂层的 XRD 谱图在 $2\theta=8.54^\circ$ 、 20.02° 、 26.86° 和 35.66° 出现 4 个明显的衍射峰, 分别对应坡缕石的(110)、(400)、(-321)、(012)晶面; 在 $2\theta=13.96^\circ$ 、 16.64° 、 42.68° 和 50.54° 出现 4 个较小的衍射峰, 分别对应坡缕石的(020)、(310)、(060)、(-461)晶面。这与坡缕石粉的 XRD 谱图有良好的吻合性, 说明在涂层表面构建“凹凸沟壑”结构的功能颜料为坡缕石粉。

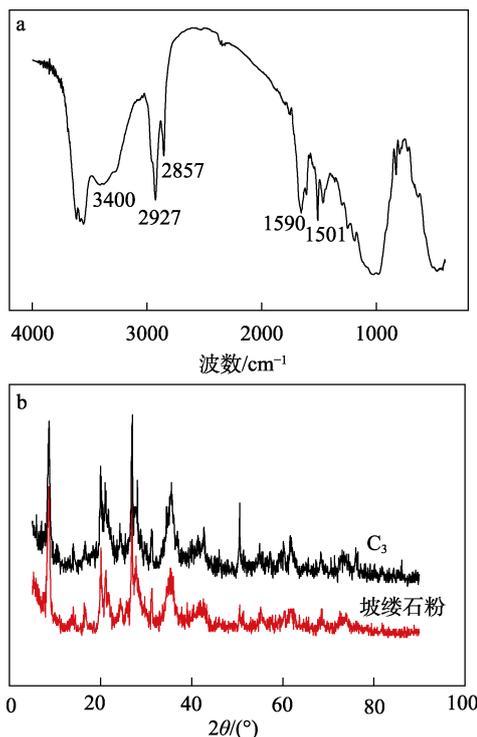


图 5 C_3 涂层的 FTIR (a) 及 XRD (b) 谱图
Fig. 5 FTIR spectrum (a) and XRD pattern (b) of C_3 coating

2.3 C_3 涂层水接触角分析

图 6 为 C_3 涂层的静态和动态水接触角测试结果。

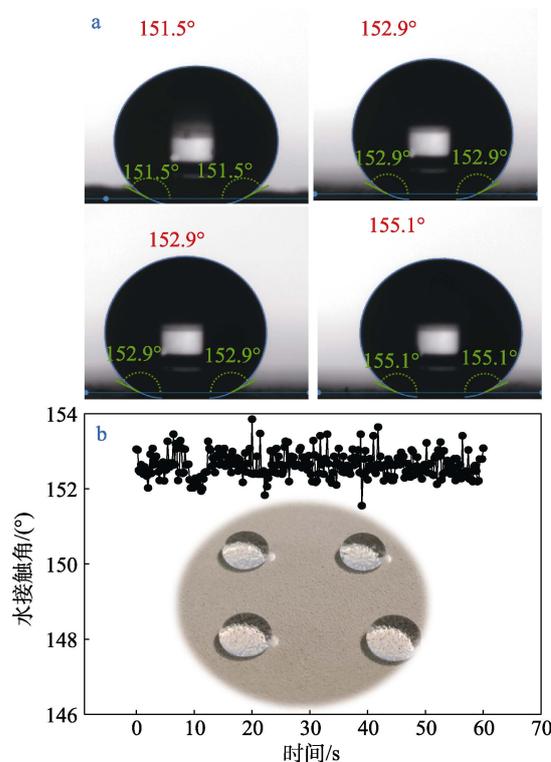


图 6 C_3 涂层的静态水接触角 (a) 及动态水接触角 (b)
Fig. 6 Static water contact angle (a) and dynamic water contact angle (b) of C_3 coating

由图 6a 的静态水接触角测试可知, 水滴呈圆球状分布在涂层表面, 4 个不同区域的水接触角分别

为 151.5° 、 152.9° 、 152.9° 和 155.1° , 平均值为 153.1° , 高于临界值 150° , 达到了超疏水性能; 由图 6b 的涂层的动态水接触角测试可知, 测试期间, 动态水接触角维持在 152.6° , 处于稳定状态, 说明 C_3 涂层具有良好的疏水稳定性能。此外, 对 C_3 涂层的水滚动角进行测试, 涂层水滚动角为 8.8° , 低于临界值 10° 。 C_3 涂层的静态、动态水接触角和水滚动角测试结果表明, 制备的 C_3 涂层为超疏水性能稳定的环氧/杜仲胶涂层。这是因为, 棒状坡缕石粉堆积在涂层表面构建了均匀的“凹凸沟壑”结构, 该结构具有很强的空气握持能力^[22], 从而形成一层非极性的空气层, 如图 7 所示, 导致落在其表面的水滴处在疏水性环境中, 在表面张力作用下缩聚成球状液体, 与涂层表面形成大于 150° 的水接触角, 在较小的角度下就能滚落下来。稳定的超疏水性能将为涂层实现自清洁、防覆冰、防腐、分离等功能提供重要保障。

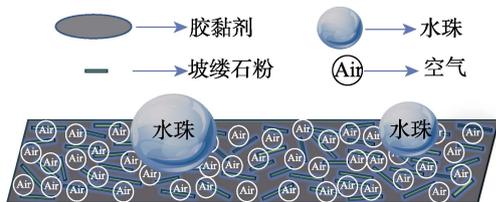
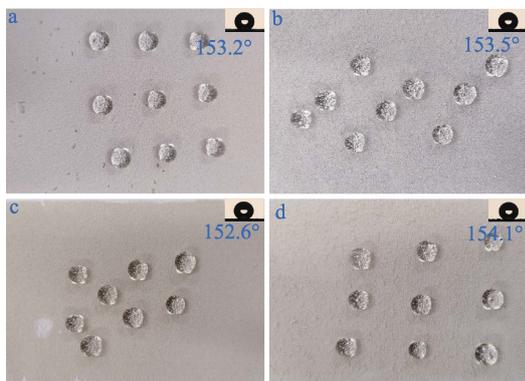


图 7 涂层的超疏水机理图

Fig. 7 Superhydrophobic mechanism diagram of coating

图 8 为涂覆于不同基材表面的涂层疏水性测试结果。可以看出, 它们同样具有优异的超疏水性能, 涂层表面的水滴呈水珠状, 水接触角均在 150° 以上, 分别为 153.2° (塑料涂层)、 153.5° (混凝土涂层)、 152.6° (纸张涂层) 和 154.1° (棉布涂层), 在适当的倾斜角度下便可滚动下来, 表明涂层具有良好的基材适用性。

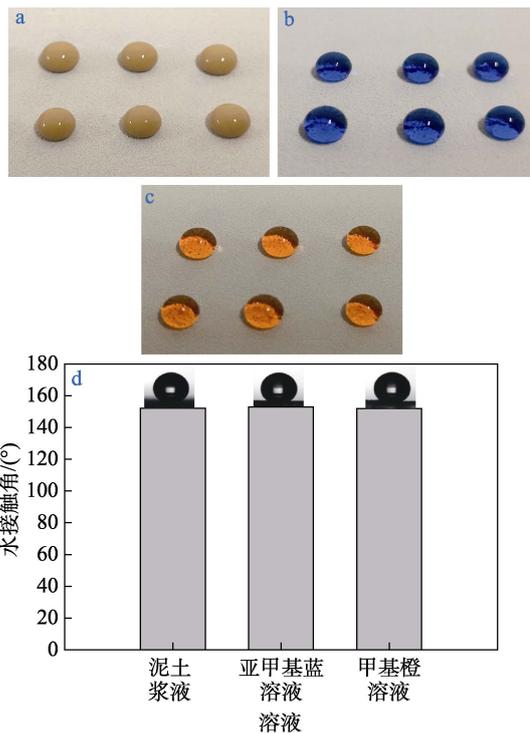


a—塑料; b—混凝土; c—纸张; d—棉布
图 8 C_3 涂层在不同基材表面的疏水性能

Fig. 8 Hydrophobic properties of C_3 coating on different substrate surfaces

2.4 C_3 涂层的抗润湿性能分析

图 9 为 C_3 涂层的抗润湿性能测试结果。



a—泥土浆液; b—亚甲基蓝溶液; c—甲基橙溶液; d—接触角结果
图 9 C_3 涂层的抗润湿性能
Fig. 9 Wettability of C_3 coating

由图 9a~c 可知, 所有液滴在涂层表面均呈圆球状, 水接触角分别为 152.1° 、 152.8° 和 151.9° , 均大于 150° (图 9d), 表现出超强的抗润湿性能。

2.5 C_3 涂层的自清洁性能分析

图 10 展现了 C_3 涂层在不同时刻表面灰尘的清洗情况。图 10a~c、d~f 和 g~i 分别记录了第 1 个水滴、第 2 个水滴和第 3 个水滴在涂层表面的滚落过程。

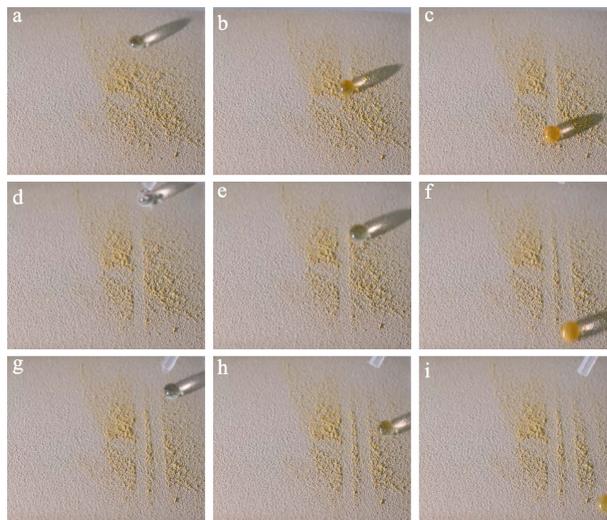


图 10 C_3 涂层的自清洁性能
Fig. 10 Self-cleaning properties of C_3 coating

由图 10 可以看出, 黄色灰尘很容易黏附在水滴

表面，随液滴一起从涂层表面滑落下来。水滴滑过的地方有清晰的划痕，与旁边的黏土灰尘区域形成鲜明对比。数秒后，涂层表面的灰尘明显减少，表明涂层具有优异的抗污自清洁性能。这是因为，一方面，涂层表面特殊的“凹凸沟壑”结构使得涂层与灰尘颗粒之间接触面积较小^[22]，黏附力较弱，远远低于灰尘与水滴之间的黏附力；另一方面，如图 11 所示，液滴表面的水分子具有极性，而涂层表面为非极性稳态空气层，无机硅酸盐黏土与极性水分子的作用力更强。当水滴滚过尘埃表面时，尘埃便与水滴黏附在一起而脱离涂层表面，实现涂层表面的自清洁性能。涂层的自清洁功能在建筑、文物等领域具有巨大的应用前景。

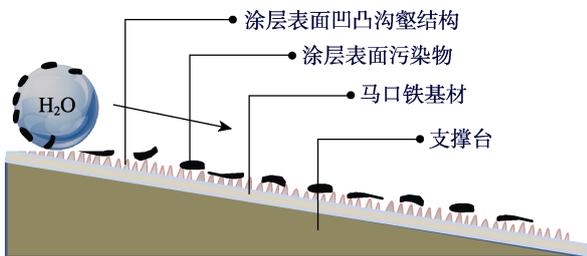
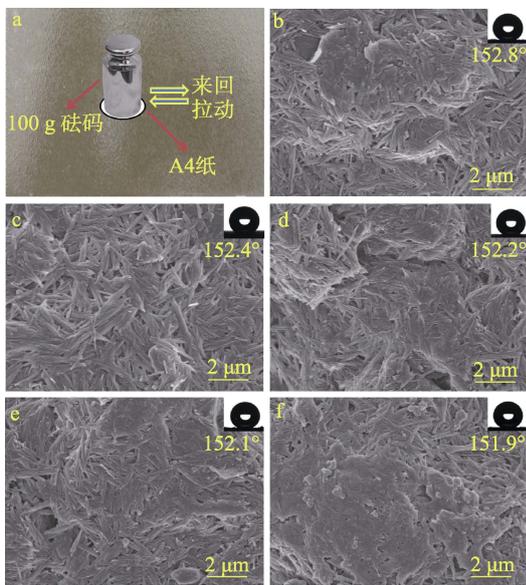


图 11 涂层自清洁机理图

Fig. 11 Self-cleaning mechanism of coating

2.6 C₃ 涂层的耐磨性能分析

图 12 为 C₃ 涂层的耐磨性能测试结果。



a—测试示意图；b—摩擦 10 次；c—摩擦 20 次；d—摩擦 30 次；e—摩擦 40 次；f—摩擦 50 次

图 12 C₃ 涂层耐磨性测试示意图及摩擦数次后的表面 SEM 图

Fig. 12 Schematic diagram of wear resistance test of C₃ coating and its surface SEM images after wear resistance test

从图 12 展现的实验过程中涂层表面微观形貌及其水接触角的变化情况可知，涂层被摩擦 10、20、

30、40 和 50 次后，其水接触角逐渐小幅降低，分别为 152.8°、152.4°、152.2°、152.1°和 151.9°，仍然具有优异的超疏水性能。测试过程中，涂层表面形貌并没有明显变化，具有同质粗糙结构，显示出较好的耐磨性。这可能是因为，一方面，环氧/杜仲胶清漆对棒状坡缕石粉具有良好的黏结稳固性，相对于球形纳米颗粒，棒状坡缕石粉与成膜聚合物具有更大的黏结面积，因而涂层表面的“凹凸沟壑”结构保存较为完好，所以稳固性更强；另一方面，环氧树脂和杜仲胶本身具有良好的耐磨性，作为成膜物质，涂膜不容易被破坏。

2.7 C₃ 涂层的耐水性能分析

图 13 为 C₃ 涂层的耐水性能测试结果。

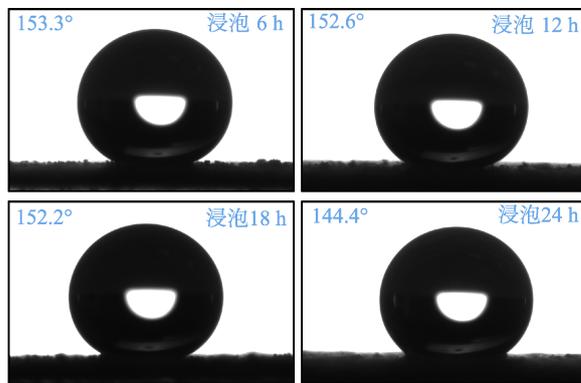


图 13 C₃ 涂层耐水性测试

Fig. 13 Water resistance of C₃ coating

由图 13 可知，C₃ 涂层在经过 6、12、18 和 24 h 浸泡后，其水接触角分别为 153.3°、152.6°、152.2°和 144.4°。涂层在较短浸泡时间（18 h 以内）依然具有良好的超疏水性能，但当浸泡时间为 24 h 时，涂层水接触角低于 150°，失去超疏水性。这可能是因为坡缕石粉与水长时间接触，导致其溶解，造成涂层表面结构被破坏而失去超疏水性能。

3 结论

(1) 以环氧树脂/杜仲胶为成膜物质，坡缕石粉为功能颜料，制备了具有“凹凸沟壑”结构的仿生超疏水涂层 C₃，其涂层静态水接触角为 153.1°，动态水接触角为 152.6°，滚动角为 8.8°，具有优异的自清洁性能。

(2) 涂层对泥土浆液、甲基橙溶液、亚甲基蓝溶液具有优良的抗润湿性能，液体接触角均 >150°。同时，涂层具有良好的基材适用性，涂覆于混凝土、棉布、纸张及塑料表面均具有超疏水性能。

(3) 经载重为 100 g 的 A4 纸循环打磨 50 次后，涂层水接触角仍高达 151.9°，具有较好的耐磨性能。

本文所构建的具有类水黾脚部结构的仿生超疏水涂层, 构建方法简单, 具有优异的疏水自清洁性能和较好的机械耐磨性能, 在建筑、文物、医学等领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] WANG S J, LI D S, ZHOU Y, *et al.* Hierarchical $Ti_3C_2T_x$ MXene/Ni chain/ZnO array hybrid nanostructures on cotton fabric for durable self-cleaning and enhanced microwave absorption[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8634-8645.
- [2] WONG W L, STACHURSKI Z, NISBET D, *et al.* Ultra-durable and transparent self-cleaning surfaces by large-scale self-assembly of hierarchical interpenetrated polymer networks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(21): 13615-13623.
- [3] PENG C Y, CHEN Z Y, TIWARI M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance[J]. *Nature Materials*, 2018, 17: 355-360.
- [4] WANG C J (王池嘉), WANG Z H (王子华), LIU S P (刘书佩), *et al.* Research progress of new carbon nanomaterials used in organic anticorrosive coatings[J]. *Surface Technology (表面技术)*, 2021, 50(3): 1-15.
- [5] WANG W, SONG M S, YANG X N, *et al.* A synergistic coating strategy combining photodynamic therapy and fluoride-free superhydrophobicity for eradicating bacterial-adhesion and reinforcing corrosion protection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(41): 46862-46873.
- [6] ZHU M L, QIAN H J, YUAN R X, *et al.* EDTA interfacial chelation Ca^{2+} incorporates superhydrophobic coating for scaling inhibition of $CaCO_3$ in petroleum industry[J]. *Petroleum Science*, 2021, 18(3): 1-11.
- [7] HOU P P, HUANG H Y, WANG Y, *et al.* Facile preparation of robust superhydrophobic coating on concrete surface through "all-covalent" strategy[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2023, 52(4): 439-445.
- [8] UC F E, GONZÁLEZ S J, ÁVILA O A, *et al.* Anticorrosive properties of a superhydrophobic coating based on an ORMOSIL enhanced with MCM-41-HDTMS nanoparticles for metals protection[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2022, 20(1): 347-357.
- [9] LI X D, WANG N, HE J J, *et al.* One-step preparation of highly durable superhydrophobic carbon nanothorn arrays[J]. *Small*, 2020, 16(26): 1907013.
- [10] ZHU T X, CHENG Y, HUANG J Y, *et al.* A transparent superhydrophobic coating with mechanochemical robustness for anti-icing, photocatalysis and self-cleaning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125746.
- [11] LIU P F, YANG F W, ZHUANG R, *et al.* Fabrication of superhydrophobic coating on brass based on polysiloxane and expanded vermiculite *via* spraying method and its excellent environmental adaptability[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 452: 129090.
- [12] HUANG J D, LI M M, REN C Y, *et al.* Construction of HLNPs/ Fe_3O_4 based superhydrophobic coating with excellent abrasion resistance, UV resistance, flame retardation and oil absorbency[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109064.
- [13] GUO F, WEN Q Y, PENG Y B, *et al.* Multifunctional hollow superhydrophobic SiO_2 microspheres with robust and self-cleaning and separation of oil/water emulsions properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 494: 54-63.
- [14] HAO L F (郝丽芬), YANG J J (杨娇娇), XU W (许伟), *et al.* Fabrication of durable superhydrophobic coating on fabric surface by layer-by-layer self-assembly method and its performance[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报)*, 2019, 37(2): 68-73.
- [15] MA N, CHEN Y, ZHAO S G, *et al.* Preparation of super-hydrophobic surface on Al-Mg alloy substrate by electrochemical etching[J]. *Surface Engineering*, 2019, 35(5): 394-402.
- [16] LEI H B, HUANG X Y, LUO J J, *et al.* Rapid construction of superhydrophobic fabric coating assisted with "Tyndall effect"[J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(10): 1277-1281.
- [17] LIU Y, LIU J D, LI S Y, *et al.* One-step method for fabrication of biomimetic superhydrophobic surface on aluminum alloy[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 466: 125-131.
- [18] GAO X F, JIANG L. Water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(4): 36.
- [19] LIU J L, FENG X Q, WANG G F. Buoyant force and sinking conditions of a hydrophobic thin rod floating on water[J]. *Physical Review E*, 2007, 76(6): 066103.
- [20] PENG J W, YUAN S C, GENG H L, *et al.* Robust and multifunctional superamphiphobic coating toward effective anti-adhesion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131162.
- [21] FENG X (冯潇), KANG H L (康海澜), YANG F (杨凤), *et al.* Preparation and properties of eucommia ulmoides gum/epoxy resin anticorrosive coating[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2019, 33(22): 3847-3852.
- [22] LI X F, DAI H J, TAN S X, *et al.* Facile preparation of poly(ethyl α -cyanoacrylate) superhydrophobic and gradient wetting surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 340: 93-97.

(上接第 1434 页)

- [64] ZHAO Z G (赵之贵), SUN Z G (孙志高), JIAO L J (焦丽君), *et al.* Make and experimental research on the performance of a new phase change energy storage wallboard[J]. *New Building Materials (新型建筑材料)*, 2015, 42(8): 27-30.
- [65] ZHANG B, TIAN Y Y, JIN X Y, *et al.* Thermal and mechanical properties of expanded graphite/paraffin gypsum-based composite material reinforced by carbon fiber[J]. *Materials*, 2018, 11(11): 2205.
- [66] GARG M, MINOCHA A, JAIN N. Environment hazard mitigation of waste gypsum and chalk: Use in construction materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(2): 944-949.
- [67] ZHANG Z Y (张占彦). Study on preparation of phase change energy storage matrix materials by phosphogypsum[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2019.
- [68] WANG H (王辉). Study on preparation and performance of gypsum-based composite phase change materials[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (西南科技大学), 2020.
- [69] BAKE M, SHUKLA A, LIU S. Development of gypsum plasterboard embodied with microencapsulated phase change material for energy efficient buildings[J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2021, 4: 166-176.
- [70] CHEN X L (陈小龙), LU D Y (卢都友). Research on preparation and properties of plaster-based phase change energy storage materials[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2014, 28(8): 130-134.