

硫醇改性环氧/丙烯酸树脂构建自清洁耐蚀涂层研究

杨志¹, 杨桦¹, 肖吉源¹, 张韵波¹, 许正洪¹, 向薪宇¹, 吴桐¹, 卢建红^{1,2}

(1.四川轻化工大学材料科学与工程学院,四川 自贡 643000; 2.材料腐蚀与防护四川省重点实验室,四川 自贡 643000)

摘要:采用正十八烷基硫醇对环氧/丙烯酸树脂共混物进行改性,对改性漆膜进行红外光谱、吸水率、形貌、接触角、耐腐蚀性和自清洁分析,结果表明:傅里叶变换红外光谱测试反映硫醇与环氧/丙烯酸共混树脂产生了交联,并形成致密和准结晶的特定排列取向;正十八烷基硫醇改性环氧/丙烯酸树脂,在 $m(\text{环氧树脂}):m(\text{丙烯酸树脂})=4:6$ 时,吸水率为 0.36%,其二维形貌表征发现环氧树脂与丙烯酸树脂为有序密集点状组织,三维轮廓呈现出 50 μm 山丘状结构及 10 μm 簇状乳突结构,其接触角为 140.98°,此时耐蚀性能最好,腐蚀电流密度为 $5.105 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$,自清洁能力也最强。

关键词:自清洁性;疏水性;耐腐蚀性;气垫效应;硫醇

中图分类号:TQ637

文献标志码:A

文章编号:1007-9548(2024)03-0001-06

Research of Thiol-modified Epoxy/acrylic Resin for Construct Self-cleaning Corrosion-resistant Coatings

YANG Zhi¹, YANG Bin-hua¹, XIAO Ji-yuan¹, ZHANG Yun-bo¹, XU Zheng-hong¹, XIANG Xin-yu¹,
WU Tong¹, LU Jian-hong^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China;

2.Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, Sichuan, China)

Abstract: The epoxy/acrylic resin blends were modified with n-octadecyl mercaptan, infrared spectroscopy, water absorption, morphology, contact angle, corrosion resistance and self-cleaning analysis of the modified paint films demonstrated that: fourier transform infrared spectroscopies reflect the cross-linking of thiols with epoxy/acrylic blends and the formation of a dense and quasi-crystalline specific arrangement orientation; When n-octadecyl mercaptan modified epoxy/acrylic resin at weight ratio of epoxy and acrylic resin=4:6, the water absorption of coating is 0.36%, and its two-dimensional morphological characterization reveals that the epoxy/acrylic resin is ordered and dense dot-like organization, and the three-dimensional profile shows a 50 μm hill-like structure and a 10 μm clustered papilla structure with a contact angle of 140.98°, at which time the corrosion resistance of coating is the best, its corrosion current density is $5.105 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, and the self-cleaning ability is the strongest.

Key words: self-cleaning; hydrophobicity; corrosion resistance; air cushion effect; thiol

收稿日期: 2023-05-16

基金项目: 大学生创新创业训练计划项目 S202010622041; 材料腐蚀与防护四川省重点实验室基金项目 2021CL02; 天然产物化学与小分子催化四川省高校重点实验室项目 TRCWYXFZCH 2022A1; 高校人才引进项目 2021RC01。

作者简介: 杨志(1999—),男,本科,材料科学与工程专业。E-mail: ljh7109@126.com。

0 引言

金属腐蚀是影响国民生活、经济建设的重要因素。据调查,我国每年因金属腐蚀直接或间接引起的环境污染、人员伤亡、能源浪费等问题所造成的经济损失高达 2 万多亿元^[1]。为了缓解这一问题,最常见的防腐手段之一是在金属表面覆盖有机涂层^[2]。

自清洁疏水涂层具有良好的抗吸附性、耐腐蚀性、自清洁性等,在多个领域如防水、防覆冰、防污等方面应

用广泛^[3]。材料的疏水性能由材料的表观形貌及材料表面能共同决定^[4],实现疏水功能主要通过:1)在材料表面构建微纳米复合结构;2)用低表面能的物质修饰微纳米复合阶层结构,使表面具有疏水化功能^[5]。目前研究者们已经提出了构建疏水表面的诸多方法,归纳为三个大类^[6]:模板法^[7-8]、刻蚀法^[9-10]、涂覆法^[11-13],其中涂覆法适用范围广,应用广泛。

笔者前期研究使用5%的正十八烷基硫醇改性丙烯酸树脂涂覆在钢铁材料上,获得接触角为123.94°的漆膜^[3],其自清洁能力、疏水性和耐蚀性仍然有限,基于环氧树脂与丙烯酸树脂物理交联产生分层褶皱构建微纳米结构^[14-15],以及正十八烷基硫醇的疏水基团提供低表面能^[3],为此,本文采用正十八烷基硫醇改性环氧树脂/丙烯酸树脂共混物,以期提升漆膜的自清洁性和耐蚀性。

1 试验部分

1.1 试验材料与仪器

1.1.1 试验材料

试验基材为表面光亮的S08AL铁片,尺寸为100 mm×65 mm×0.3 mm。试验药品:1-十八烷基硫醇 $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{17}\text{SH}$ 、正丁醇、乙酸乙酯、甲苯、醋酸丁酯、磷酸三甲酚酯、无水乙醇、二丁酯,均为试剂级;丙烯酸树脂BR-117、30 s硝化棉、环氧树脂清漆(型号H01-1)、环氧树脂固化剂(型号H100-1),均为工业级。

1.1.2 试验仪器

Frontier型傅里叶变换红外光谱仪(PerkinElmer);JC2000D型接触角测试仪(上海中晨数字技术有限公司);CS型电化学工作站(CORRTEST);ML204型分析天平(METTLER TOLEDO);78-1型磁力搅拌器(江苏科析仪器有限公司);GTK-18-0445型三维光学轮廓分析仪(Bruker);MR2000型金相显微镜(南京思博仪器科技有限公司);DHG-9035A型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

1.2 环氧/丙烯酸改性涂层的制备

环氧/丙烯酸树脂复合工艺:将硝化棉溶于正丁醇和丙酮混合溶剂中,加入醋酸丁酯、甲苯、磷酸三甲酚酯及二丁酯,使用高速剪切机将其充分混合,再加入丙烯酸树脂剪切、混匀、静置、过滤、密封待用。将配制好的丙烯酸树脂与环氧树脂(加固化剂)分别按要求称量,加入烧杯中封口,用磁力搅拌器搅拌15 min,使环氧树脂与丙烯酸树脂充分交联。

采用1-十八烷基硫醇改性环氧/丙烯酸共混树脂,按共混树脂与1-正十八烷基硫醇质量比为100:5加入,用磁力搅拌器剪切搅拌5 min,详细配方见表1所列。将表面光亮的S08AL铁片裁剪成适合的尺寸,

经乙醇除油处理后,表面涂覆一层改性涂层,置于通风橱内自然干燥24 h,进行性能测试表征。

表1 改性环氧/丙烯酸树脂配方

原料	用量/g					
	方案1	方案2	方案3	方案4	方案5	方案6
丙烯酸树脂	100	80	60	40	20	0
环氧树脂 (含固化剂)	0	20	40	60	80	100
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{17}\text{SH}$	5	5	5	5	5	5

1.3 涂层性能测试

1.3.1 漆膜的表面形貌测试

采用Bruker三维光学轮廓分析仪VSI横向扫描的方式对1 mm×1 mm范围内的涂层表面形貌进行分析;使用MR2000光学显微镜对复合涂层的表面形貌进行分析。

1.3.2 润湿性测试

接触角测试液滴为蒸馏水,液滴体积2 μL 。

1.3.3 耐蚀性能测试

电化学测试采用三电极体系,参比电极为饱和Ag/AgCl电极,辅助电极为石墨电极,工作电极为带涂层试样。电位扫描范围为开路电位(OCP) ± 250 mV,扫描速率为1 mV/s。

1.3.4 涂层自清洁性评估

在改性环氧/丙烯酸涂层表面覆盖一层约0.1 g/cm²粉笔灰,在表面滴入约20 μL 液滴,倾斜一定角度,使液滴在漆膜表面滚动并拍下图片,作为自清洁性表征^[17]。

1.3.5 傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)

将固化后的试样进行傅里叶变换红外光谱分析,设定扫描范围为4 000~400 cm⁻¹,分辨率为2 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫醇改性环氧/丙烯酸涂层形貌分析

2.1.1 相结构分析与三维形貌分析

通过环氧树脂与丙烯酸树脂两种单体比例的变化,控制改性环氧/丙烯酸树脂漆膜表面粗糙度,对漆膜表面进行二维金相显微分析以及三维光学轮廓分析。通过二维形貌分析将改性涂层的自分层现象及相分布情况分为3个等级:1)三相交联,表面组织有序、均匀、密集;2)三相交联,表面组织有序、粗大、不密集;3)表面呈现出明显的相分离现象,相与相间分界明显。其中方案2和3、方案1和5、方案4和6分别属于第1、2、3等级的相分布情况。不同改性方案的金相显微见图1,方案3改性与未改性金相显微见图2。

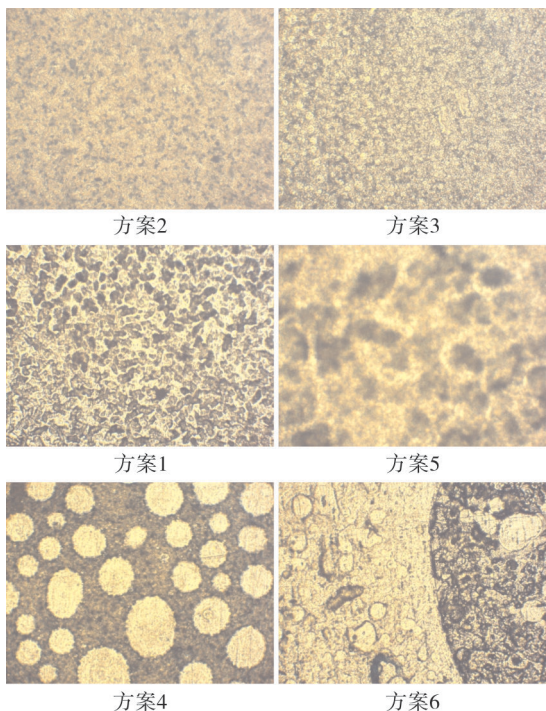


图1 不同改性方案的金相显微图

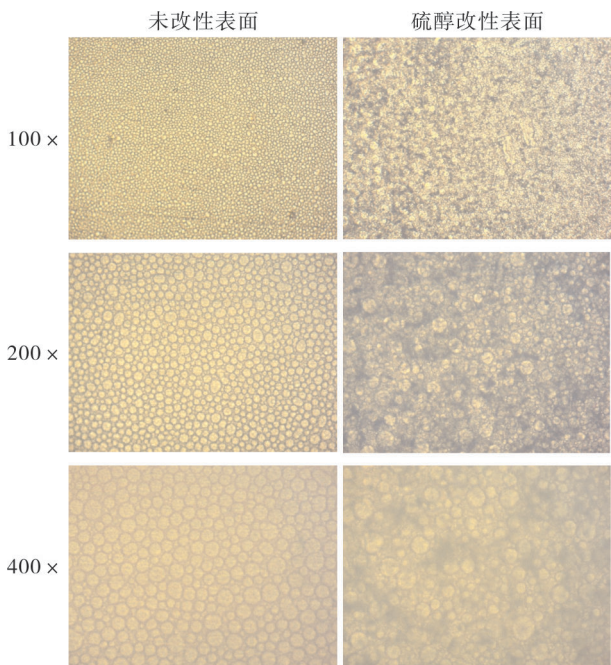


图2 方案3 改性与未改性金相显微图

由图2可见,在硫醇修饰表面后,没有改变环氧/丙烯酸树脂的基本骨架,填补了一定的空间间隙,交联进入环氧/丙烯酸树脂基体,在漆膜表面形成大量毛细间隙。在方案3的金相显微图中,当三相物质物理交联成膜后,能明显区分出环氧树脂与丙烯酸树脂的相,漆膜表面富集了微球状环氧树脂相组织,此结构在疏水结构中可充当骨架作用。

由图3可见,在硫醇改性不同比例的环氧/丙烯酸树脂后,表面都形成一定的粗糙结构。由方案1和6的三维形貌图(图3a)可见,表面粗糙结构分布并不均匀,甚至在表面出现缺陷(偏聚点);方案2~5(图3b~e)的形貌图中,由于环氧树脂与丙烯酸树脂自分层现象的发生和表面褶皱的生成,表面形貌呈现较为均匀的山丘状褶皱和簇状分布的乳突结构,在方案3(图3c)中出现明显的双层结构,在表面分布直径约50 μm山丘状点及山丘上簇状分布的直径约10 μm的乳突结构。

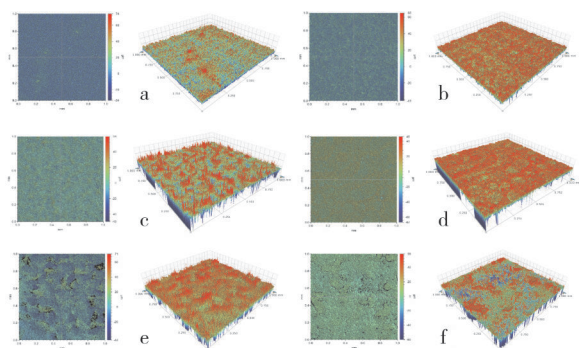


图3 方案1~6的三维形貌

2.1.2 涂层表面形貌机理讨论

据涂层褶皱机理,漆膜表层具有一定模量并且受到力的作用,便能形成褶皱^[8]。本试验研究的是正十八烷基硫醇改性环氧/丙烯酸树脂的共混体系。硫醇改性丙烯酸漆膜在室温干燥固化时(方案1),由于表层溶剂挥发和漆膜固化的速度快,使表面先具有一定模量。溶剂减少,大分子相互靠近交联固化,伴随着表层的轻微收缩,但是漆膜表面边缘部位已经与基材黏附在了一起,无法自由收缩,这种轻微收缩产生的力不足以产生褶皱。此时,漆膜表面的粗糙度主要来自于硫醇的积聚和准结晶排列;环氧树脂加入共混体系后(方案2~6),混合体系固化反应过程应为:漆膜表层的环氧树脂在固化剂在作用下相互靠近,先进行交联固化反应,放出热量促进环氧树脂分子量的增加和丙烯酸树脂的析出,此时涂层表面固化的环氧树脂吸引下层的环氧低聚物产生了一定的化学势,同时溶剂的挥发作用使涂层表面有膨胀的趋势,产生一定的面内应力。涂层表面受到的表面张力、环氧吸收低聚物和溶剂挥发产生的作用力,为涂层表面形成褶皱或粗糙结构提供力的条件。

根据自分层选择润湿机理^[9],铁金属表面能较高,且环氧树脂与丙烯酸树脂对基材的润湿性不一致,满足自分层发生的条件^[9],同时对漆膜表面形成褶皱或粗糙度提供助力。

2.2 硫醇改性环氧/丙烯酸漆膜吸水率测试

正十八烷基硫醇改性环氧/丙烯酸树脂漆膜的吸水率见表 2 所列。三相物质物理交联,长链烷烃贯穿于环氧树脂和丙烯酸树脂之中,分子间相互缠绕,正十八烷基硫醇的极性部分能与基体产生定向吸引,部分硫醇还可与铁基体发生自组装,使硫醇极性部位(—SH)定位到基体侧,非极性部位(—CH₃)定位于溶液侧,有效增加漆膜的拒水能力。

表 2 不同改性方案的吸水率

项目	方案 1	方案 2	方案 3	方案 4	方案 5	方案 6
吸水率/%	2.74	4.54	0.36	1.61	1.21	4.72

在表观形貌分析时可以看出,十八烷基硫醇与丙烯酸树脂的相容性要高于环氧树脂与丙烯酸树脂的相容性,硫醇改性纯环氧树脂和纯丙烯酸树脂(方案 1 和 6),硫醇分子交联进入环氧树脂的数量低于丙烯酸树脂,环氧树脂相对于丙烯酸树脂疏水基团(—CH₃)减少,间隙增加,水分子入侵间隙后导致漆膜吸水率增加,方案 6 吸水率高于方案 1。三相物质的协同效果在方案 3 时体现最佳,此时环氧树脂与丙烯酸树脂出现自分层,组织在漆膜表面呈规律点状的排列,改性后大量空隙被网状硫醇填补,三维分析结果证明,方案 3 中试样表面呈现更多的簇状乳突结构,且间隙均匀,三相组织协同使吸水率达到最低,仅为 0.36%。硫醇改性方案中吸水率呈现的规律与后文接触角的变化规律交相呼应。

2.3 硫醇改性环氧/丙烯酸涂层接触角表征

图 4 为硫醇改性不同比例的环氧/丙烯酸树脂的接触角变化情况,由上述结构分析可知,主成膜物质环氧树脂与丙烯酸树脂在较高表面能的铁金属表面发生自分层和相分离现象,随着环氧/丙烯酸比例变化,漆膜表面呈现出不同的结构。在仅含环氧树脂的方案 6 中,环氧/丙烯酸树脂相分离现象最为明显,即第 3 类相分离表面,未能出现大量有效的“乳突”结构,接触角最低,仅为 109.73°;方案 3 中环氧/丙烯酸树脂交联稳定呈现有序分布,为第 1 类结构,在漆膜表面构建出大量直径在 0~15 μm 的“乳突”结构,接触角值达到峰值 140.98°。

正十八烷基硫醇改性环氧/丙烯酸树脂漆膜,5% 含量硫醇能在漆膜表面提供无规则分布的长碳链,拥有很好的拒水作用,同时能在表面形成纳米结构,复合环氧/丙烯酸树脂在表面形成类似荷叶的微纳米双层结构,协同硫醇降低表面能,有效地增大了漆膜表面的接触角^[20-21]。

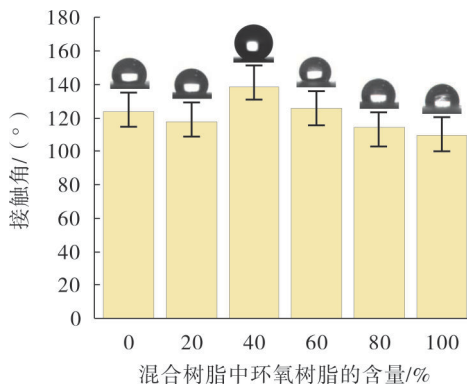


图 4 硫醇改性不同比例的环氧/丙烯酸树脂的接触角

2.4 硫醇改性环氧/丙烯酸涂层电化学分析

图 5 为硫醇改性不同比例的环氧/丙烯酸树脂的极化曲线,塔菲尔曲线外延法拟合出腐蚀电流密度 I_{corr} 及腐蚀电位 E_{corr} 数据,不同改性方案漆膜的 I_{corr} 、 E_{corr} 见表 3 所列。

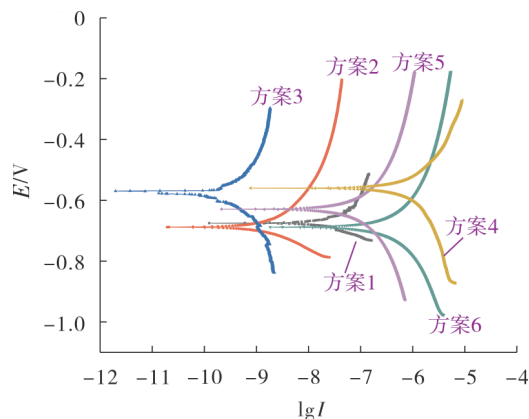


图 5 不同改性方案的塔菲尔曲线

表 3 硫醇改性不同比例的环氧/丙烯酸树脂的的腐蚀电流、腐蚀电位

方案	E_{corr}/V	$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$
1	-0.675 0	$2.397 8 \times 10^{-8}$
2	-0.688 10	$3.032 9 \times 10^{-9}$
3	-0.569 86	$5.105 4 \times 10^{-10}$
4	-0.688 24	$3.191 7 \times 10^{-6}$
5	-0.628 97	$1.247 8 \times 10^{-7}$
6	-0.560 04	$2.504 6 \times 10^{-6}$

硫醇改性环氧/丙烯酸树脂的耐蚀性随着环氧树脂含量增加呈现出先上升后下降的规律。环氧树脂的耐蚀性优于丙烯酸树脂,环氧树脂含量增加,漆膜的耐蚀性理应呈现优化趋势,实际在环氧树脂与丙烯酸树脂比例变化的过程中,漆膜干燥时间不同,铁基体的表面能较高,环氧树脂与丙烯酸树脂在固化过程中出现自分层现象。并且由于正十八烷基硫醇的加入降低了

漆膜的表面能及增加表面的纳米结构分布,表面形成微纳米疏水结构,引发了疏水气垫效应^[23],使漆膜表面与水接触面积比下降,漆膜表面与液体之间产生大量毛细结构,并抑制大量空气在其中,由于气垫效应的作用,漆膜耐蚀性随着接触角的增大而增加。

根据 Cassie-Baxter 方程可以解释这一原因^[23]:

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta - f_2,$$

式中: θ_c 为硫醇改性后微纳米粗糙结构下的接触角, θ 表示未经过硫醇改性的环氧/丙烯酸树脂光滑漆膜的接触角, f_1 和 f_2 分别表示固相和气相占总接触面积的百分数($f_1+f_2=1$),因此公式可更改为^[24]:

$$\cos\theta_c = f(\cos\theta + 1) - 1,$$

式中: f 为漆膜表面与液体接触的面积比。在 m (环氧树脂): m (丙烯酸树脂)=4:6 时,即方案 3,此时式中 $\theta_c=140.98^\circ$, $\theta=86.71^\circ$,漆膜表面的固相与液体的接触面积比 $f=0.0578$,换句话说,微纳米双层结构中的空气与液体的接触面积占 94.22%,强烈表明了 Cassie 非浸润状态的形成,大量的空气被困在微纳米双层结构中,被困在微纳米分层结构中的空气形成了“固-液-空气”复合界面,产生的表面张力足以承受毛细管力并保持稳定的 Cassie 状态。随着硫醇改性环氧/丙烯酸树脂样品表面自分层现象的发生,可同时赋予样品表面多种功能,如耐蚀功能,随着接触角的增加,试样表面的双层结构对耐蚀性增强作用明显,被抑制于样品表面的空气能有效阻挡液体入侵基体,同时能防止腐蚀介质扩散到基体表面,致使漆膜拥有良好的耐蚀性能,分子间的交联紧密程度增加,腐蚀介质扩散到基体的路径被阻挡,复合作用使漆膜的耐蚀性呈现不同的变化。在方案 3 中, $I_{\text{corr}}=5.1054 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$,达到最低,耐蚀性能最佳。

2.5 硫醇改性环氧/丙烯酸涂层的自清洁性能

图 6 为改性环氧/丙烯酸树脂表面自清洁状态示意,使用约 0.1 g/cm^2 粉笔灰覆盖表面,之后在试样表面滴入约 $20 \mu\text{L}$ 的液滴并倾斜试样,控制水珠定向滚动,在水珠滚动后观察表面污渍的残留情况。水珠滚动过程中,试样表面的粉笔灰在与水珠接触的瞬间便被吸附于水珠之上,水珠滚过后沿途的粉笔灰被水珠吸附,试样表面无粉尘残留,样品呈现最初的清洁状态。Cassie 模型和固体表面能很好地说明这一现象^[25],环氧/丙烯酸树脂引入长链烷烃的硫醇,降低了试样的比表面能,试样表面单位面积内积聚更多疏水基团($-\text{CH}_3$),漆膜在试样表面构成微纳米双层结构,空气被抑于毛细结构中,污渍与基体表面之间形成气态微观隔离层,产生气垫效应^[26-28],污渍与漆膜表面的吸引力远小于污渍与水的吸引力,在污渍接触水珠时,强大的吸引力使污渍被牢牢吸附于水珠表面,并随着水珠移动

被带离试样,由此,试样表面呈现出良好的自清洁能力。

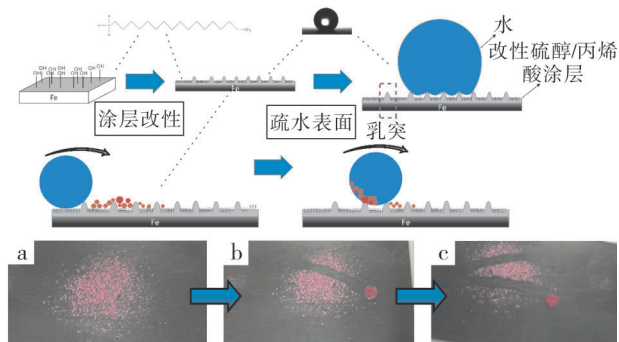


图 6 自清洁过程示意

2.6 硫醇改性环氧/丙烯酸薄膜的 FT-IR 分析

丙烯酸树脂和环氧/丙烯酸共混物的硫醇改性薄膜 FT-IR 如图 7 所示,两种硫醇改性均在高频 2920 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 处,分别出现两个特征吸收峰,这是亚甲基的对称取代($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$)及反对称取代($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$)伸缩振动引发,两组吸收峰是 1-十八烷基硫醇在改性涂层上致密及准结晶排列的典型特征^[29-31]。 1729.39 cm^{-1} 处的强吸收峰为丙烯酸树脂中酯基的特征吸收峰^[32]。在低频($500\sim 750 \text{ cm}^{-1}$)范围内两组改性方案均存在一个相对宽的条带,这是 C-S 特征伸缩振动峰,反映硫醇成功改性进入树脂基体^[29]。

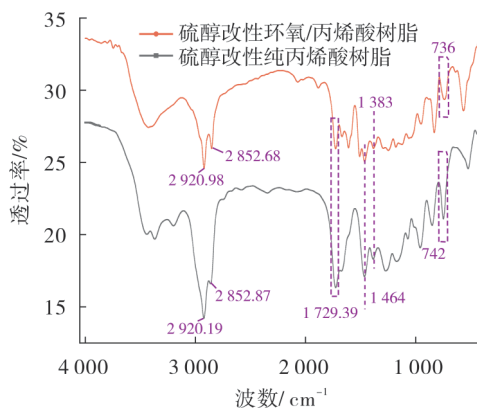


图 7 改性丙烯酸树脂与改性环氧/丙烯酸树脂的 FT-IR

3 结语

本文基于环氧/丙烯酸树脂的自分层效应,使用正十八烷基硫醇对共混树脂进行改性并表征,结果如下:1)通过二维和三维表面形貌分析,在 m (环氧树脂): m (丙烯酸树脂)=4:6 时,漆膜中环氧与丙烯酸出现自分层现象,表面呈现出约 $50 \mu\text{m}$ 山丘状点和约 $10 \mu\text{m}$ 簇状乳突,为疏水表面提供骨架;2)红外光谱分析可知,硫醇物理交联进入改性环氧/丙烯酸树脂,改性后在漆膜中出现致密的准结晶结构;3)接触角结果表明,此时

接触角达到峰值 140.98° ; 4) 由于气垫效应, 污渍与漆膜表面的吸引力远小于污渍与水的吸引力, 随着水珠滚动, 表面污渍被水珠完全带离漆膜, 表明改性后漆膜有较好的自清洁性。

在 $m(\text{环氧树脂}):m(\text{丙烯酸树脂})=4:6$ 时吸水率最低, 为 0.36% ; 腐蚀电流密度为 $5.105 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, Cassie-Baxter 计算证实硫醇的加入减少了漆膜固相与水接触面积, 表面气相与液体的接触面积占 94.22% , 表明改性后的漆膜有较好的耐蚀性。

参考文献:

- [1] 侯保荣, 路东柱. 我国腐蚀成本及其防控策略[J]. 中国科学院院刊, 2018(6): 601-609.
- [2] 闭锦叶, 李建三, 王华洁, 等. 不同酸掺杂聚苯胺/环氧涂层的防腐蚀性性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2022(20): 1435-1443.
- [3] 杨志, 杨斌桦, 向薪宇, 等. 硫醇改性丙烯酸制备自清洁涂层[J]. 现代涂料与涂装, 2023(4): 8-13.
- [4] 王霞, 王辉, 侯丽, 等. 超疏水防腐蚀涂层的研究进展[J]. 材料工程, 2020(6): 73-81.
- [5] 杨福生, 张振宇, 李云清, 等. 层层自组装法制备超疏水/超亲油棉织物及其油水分离性能[J]. 材料导报, 2021(12): 12190-12195.
- [6] 赵美蓉, 周惠言, 康文倩, 等. 超疏水表面制备方法的比较[J]. 复合材料学报, 2021(2): 361-379.
- [7] He Q, Xu Z, Li A, et al. Study on hydrophobic properties of fluororubber prepared by template method under high temperature conditions [J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 612(1): 125837.
- [8] Lou C, Li Z, Yang C, et al. Rational design of ordered porous $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ thin films for fast and selective triethylamine detection with humidity resistance[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2021: 129572.
- [9] Wan X, Li Y, Tian C, et al. Fabrication and properties of superhydrophobic microstructures on magnesium alloys by laser chemical etching[J]. Applied Physics A, 2022, 128(10): 1-9.
- [10] 刘世贤, 彭毅. 基于仿生亲-疏水复合表面的液滴冷凝性能研究[J]. 中国水运(下半月), 2021, (12): 62-64.
- [11] 卢建红, 阎建辉, 涂继国, 等. 化学镀铜表面烷基膦酸自组装单分子膜的制备及表征[J]. 有色金属科学与工程, 2020(4): 49-55.
- [12] Zhang W G, Zhang T, Lyu D D. Preparation and performance characterization of hydrophobic near-infrared low reflection and $8-14 \mu\text{m}$ low emissivity compatible coatings[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(11): 11172-11177.
- [13] Tomšík E, Dallas P, Šeděnková I, et al. Electrochemical de-
position of highly hydrophobic perfluorinated polyaniline film for biosensor applications[J]. RSC Advances, 2021, 11(31): 18852-18859.
- [14] 刘标, 毛慧文, 高延敏, 等. 环氧树脂/丙烯酸树脂共混物涂层褶皱的影响因素探究[J]. 武汉科技大学学报, 2017(2): 16-12.
- [15] 杨名亮, 张晓东, 叶章基, 等. 环氧树脂/丙烯酸树脂自分层影响因素研究[J]. 中国涂料, 2012(2): 22-26.
- [16] Cotet L C, Fort C I, Pop L C, et al. Insights into graphene-based materials as counter electrodes for dye-sensitized solar cells-sciencedirect [J]. Dye-Sensitized Solar Cells, 2019: 341-396.
- [17] Liu Z J, Ren L N, Zhang B S, et al. Eco-friendly waterborne superhydrophobic/superoleophilic FEVE composite coating with prolonged mechanochemical and anti-scaling properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 451: 138693.
- [18] 毛慧文, 高延敏, 曾鲁红. 环氧树脂/热塑性丙烯酸树脂共混固化产生褶皱的机理[J]. 涂料工业, 2012(6): 6-10.
- [19] Malmström E, Johansson M, Hult A. Review of hyperbranched polyesters[J]. Polym News, 1997, 22: 128.
- [20] Wang P, Zhao T, Bian R, et al. Robust superhydrophobic carbon nanotube film with lotus leaf mimetic multiscale hierarchical structures[J]. ACS Nano, 2017, 11: 12385-12391.
- [21] Torun I, Ruzi M, Er F, et al. Onses superhydrophobic coatings made from biocompatible polydimethylsiloxane and natural wax[J]. Progress in Organic Coatings: An International Review Journal, 2019, 136: 105279.
- [22] Jian F Y, Ruo Y W, Fei L, et al. New perspectives on structural parameters and hydrophobic model inspired by a superhydrophobic Cu cone-flower coating [J]. Materials & Design, 2021, 206: 109827.
- [23] 王晶, 史雪婷, 冯利邦, 等. 长效超疏水铜表面的构建及耐磨性和自清洁性能[J]. 材料导报, 2018(24): 4314-4318.
- [24] Sun S J, Li H, Guo Y H, et al. Superefficient and robust polymer coating for bionic manufacturing of superwetting surfaces with "rose petal effect" and "lotus leaf effect" [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151: 106090.
- [25] Celia E, Darmanin T, De Givenchy E T, et al. Recent Advances in Designing Superhydrophobic Surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 402: 1-18.
- [26] Zhu H, Ou J F, Chen X, et al. Preparation and properties of Zinc oxide/sunflower oil superhydrophobic surface[J]. Journal of Nanchang Hangkong University Natural Sciences, 2020, 34(1): 43-49.

(下转第 31 页)