

新型耐久超疏水墙面涂层的制备与性能评价

庄良雨, 李娟, 刘维仪, 张延宗

(四川农业大学 环境学院, 成都 611130)

摘要: 目的 从改善建筑墙体环境的角度出发, 制备既能实现墙面自清洁, 又具备耐久性的超疏水涂层。
方法 将溶胶凝胶法制备得到的改性 SiO_2 /硅藻土复合溶胶溶液与氟硅树脂乳液混合, 喷涂在墙面上, 得到了一种新型耐久的超疏水墙面涂层。利用扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 和接触角测量仪对涂层的微观形貌、化学结构和浸润性进行了观察分析, 研究了硅藻土浓度对涂层超疏水性能以及机械强度的影响, 并测试了涂层的耐酸碱能力、耐候性和自清洁能力。**结果** 硅藻土的最佳质量分数为 7%, 所制备的涂层拥有最佳性能, 此时涂层的水接触角为 $160.74^\circ \pm 2^\circ$, 滚动角为 $0.8^\circ \pm 1^\circ$ 。经 11 次胶带剥离后, 涂层保持 154.43° 的接触角和 4.8° 的滚动角; 经 15 次胶带剥离后, 水滴仍可在其表面滚落, 机械稳定性良好, 超疏水性能优异。对于 pH 值为 2~13 的液体, 涂层可保持 150° 以上的水接触角。在 24 个温度交替周期内, 涂层水接触角保持在 160° 左右。在 30 h 的紫外辐射后, 涂层水接触角下降至 148.51° 。涂层具有抵御颗粒污染物粘附以及有色溶液浸染的能力, 能够保持墙面干净, 具有良好的自清洁能力。**结论** 涂层的超疏水性能优异, 具有耐久性和耐候性, 能够有效地实现墙面的自清洁。

关键词: 硅藻土; 纳米 SiO_2 ; 氟硅树脂; 自清洁; 超疏水; 耐候性

中图分类号: TQ630.7; O647 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)03-0239-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.024

Preparation and Performance Evaluation of New Durable Superhydrophobic Wall Coatings

ZHUANG Liang-yu, LI Juan, LIU Wei-ji, ZHANG Yan-zong

(College of Environment, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare superhydrophobic wall coatings with the ability of self-cleaning and durability from the perspective of improving the environment of building walls. In this paper, the modified SiO_2 /diatomite composite solution prepared by sol-gel method was mixed with fluorosilicone resin emulsion and sprayed on the wall. In this way, a new superhydrophobic wall coating was obtained after drying. Surface morphology, chemical structure and wettability of superhydrophobic surface were observed and analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and contact angle tester. The effect of diatomite concentration on the superhydrophobic property and mechanical strength of the coating was studied and the acid-base resistance, weather

收稿日期: 2020-03-01; 修订日期: 2020-05-08

Received: 2020-03-01; Revised: 2020-05-08

基金项目: 四川省科学技术厅资助项目 (2018JY0457, 2019YFS0502)

Fund: Supported by Science and Technology Department Foundation of Sichuan Province (2018JY0457, 2019YFS0502)

作者简介: 张延宗 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境材料。邮箱: yzzhang@sicau.edu.cn

Biography: ZHANG Yan-zong (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: environmental material. E-mail: yzzhang@sicau.edu.cn

引文格式: 庄良雨, 李娟, 刘维仪, 等. 新型耐久超疏水墙面涂层的制备与性能评价[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 239-246.

ZHUANG Liang-yu, LI Juan, LIU Wei-ji, et al. Preparation and performance evaluation of new durable superhydrophobic wall coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 239-246.

resistance and self-cleaning ability of the coating were tested. The experimental results show that the water contact angle of the superhydrophobic coating reached $160.74^\circ \pm 2^\circ$ and the rolling angle reached $0.8^\circ \pm 1^\circ$ when the optimum mass fraction of diatomite was 7%. The contact angle of 154.43° and the rolling angle of 4.8° were maintained after the coating was peeled with tape for 11 times. The water droplets could still roll on the coating surface after being peeled with tape for 15 times with good mechanical stability and superhydrophobic performance. For liquids with a pH of 2~13, the coating remained a water contact angle of more than 150° . During the 24 temperature cycles, the water contact angle of the coating was maintained at about 160° . After 30 h of UV radiation, the water contact angle of the coating was decreased to 148.51° . The ability of the coating to resist the adhesion of particulate contaminants and the impregnation of colored solutions were demonstrated. The coating shows excellent superhydrophobic performance with durability and weatherability, which can effectively realize the self-cleaning of the wall.

KEY WORDS: diatomite; SiO₂ nanoparticles; fluorosilicone resin; self-cleaning; superhydrophobicity; weather resistance

建筑墙体常年暴露在空气中，表面受水体冲刷并存在污染物粘附，导致墙体受潮、滋生霉菌^[1-2]等问题。研究表明，墙面的湿度、清洁度与环境健康密切相关^[3]，墙体受潮而滋生霉菌的问题已成为当下关注的焦点。相比于传统的防水措施^[4]，超疏水涂层能保持墙面的干燥，在使墙体具备更优的防水能力的同时，还可以赋予其自清洁^[5]、耐腐蚀^[6-7]、抗菌^[8-9]等功能，是解决墙体因滋生霉菌而影响人体健康问题的有效措施。

目前，制备超疏水涂层的方法有很多，如溶胶凝胶法^[10]、化学刻蚀法^[11]、静电纺丝法^[12]、气相沉积法^[13]等。其中，溶胶凝胶法具有反应条件温和易控制、组分可控、易于放大等优点^[10,14]，在建材和石材的涂层制备中得到了较快发展^[15-16]。由于超疏水表面的微观结构易被破坏，所制备的超疏水涂层普遍存在性能不稳定、耐久性差的问题，这在很大程度上限制了其应用。因此，制备耐久的超疏水涂层引起了研究者的高度关注^[5]。其中，在超疏水涂层中添加高稳定性的聚合物形成复合涂层的方法，已成为提高其耐久性的有效途径之一^[17]。

本文采用溶胶凝胶法，以六甲基二硅氮烷为低表面能物质，制备得到改性 SiO₂/硅藻土复合溶胶溶液，然后与氟硅树脂乳液混合，通过喷涂得到新型耐久的超疏水墙用涂层。研究了硅藻土含量对涂层超疏水性能以及机械强度的影响，并测试了涂层的耐酸碱能力、耐候性和自清洁能力。

1 实验

1.1 材料与试剂

硅藻土（DE）、无水乙醇（99.7%）、氨水（25%~28%）、正硅酸乙酯（28%），购于成都市科龙化工试剂厂；六甲基二硅氮烷（98%），购于北京谨明生物科技有限公司；固化剂（HDI三聚体，固含量100%），购于济宁华凯树脂有限公司；氟硅树脂（固含量60%），购于济南华临化工有限公司。除硅藻土

为化学纯外，其他试剂均为分析纯。建筑墙体主要成分为腻子粉和面漆。

1.2 实验方法

制备涂层前，以5 cm×5 cm的硬纸板或瓷砖作为基材，依次刮抹三次腻子膏，打磨并粉刷三次面漆后，风干，得到墙体。

涂层制备步骤如下：1) 取一定量的硅藻土，分散在90 mL的乙醇溶剂中，依次加入7.5 mL氨水、5 mL正硅酸乙酯、5 mL六甲基二硅氮烷，在50 °C下超声1 h后，加入14.4 mL去离子水，继续在50 °C下超声分散0.5 h，在50 °C下恒温水浴搅拌24 h，制得改性超疏水 SiO₂/硅藻土复合溶胶溶液；2) 取6 g氟硅树脂加入到24 g乙醇溶剂中，搅拌15 min后，加入1 g HDI三聚体，搅拌5 min，使其混合均匀，制得氟硅树脂乳液；3) 将改性超疏水 SiO₂/硅藻土复合溶胶溶液与氟硅树脂乳液按体积比5:1均匀混合，采用喷涂法将混合溶液均匀喷涂到5 cm×5 cm的墙体上，喷涂量为2 mL，距离为40 cm，室温固化时间为30 min，得到墙体涂层样品。

1.3 表征与性能测试

采用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，MagnaIR 750型）分析样品的官能团与化学键，采用X射线光电子能谱仪（XPS，Escalab 250 Xi型）分析样品的组成成分，采用场发射扫描电子显微镜（SEM，FEI Inspect F50）观察样品表面微观形貌。采用接触角测量仪（JC2000C2）测量涂层的水静态接触角与滚动角。使用微量注射器在样品上滴3 μL的水滴，每个样品取5个测量点，取平均值。进行胶带剥离测试，并测定每次测试后涂层的接触角、滚动角^[18]。配制1~14各单位pH下的酸碱溶液，将各pH溶液滴在涂层表面，测试不同pH下的水接触角。将样品交替置于4 °C和35 °C下各1 h进行温差试验，加速模拟昼夜温差变化，完成一次交替记为一周期，并测定各周期下涂层的水接触角。在紫灯管（UVA340）的连续

照射下进行 UV 紫外光老化试验, 测试不同照射时间后涂层的水接触角。利用碳粉和有色溶液模拟墙体受污, 测试涂层的自清洁性能。

2 结果与讨论

2.1 硅藻土质量浓度对涂层浸润性的影响

硅藻土质量分数分别为 0.2%、0.3%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%时, 涂层浸润性变化如图 1 所示。硅藻土的质量分数达到 5%前, 随含量增加, 涂层接触角呈现增大的趋势, 滚动角呈现减小的趋势。硅藻土的质量分数小于 1%时, 涂层接触角出现一定波动, 这是由于硅藻土含量过低, 涂层不均匀, 导致了超疏水性能的不稳定。硅藻土为 5%、6%、7%时, 涂层的接触角分别为 $161.72^\circ \pm 2^\circ$ 、 $161.44^\circ \pm 2^\circ$ 、 $160.74^\circ \pm 2^\circ$, 滚动角分别为 $0.40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $0.00^\circ \pm 1^\circ$ 、 $0.80^\circ \pm 1^\circ$, 均表现出优异的超疏水性能, 其中硅藻土含量为 7%的涂层水接触角见图 2。值得注意的是, 硅藻土含量大于 5%后, 涂层的超疏水性能呈缓慢下降的趋势, 这说明硅藻土含量过高, 不能进一步提高涂层的超疏水性能。

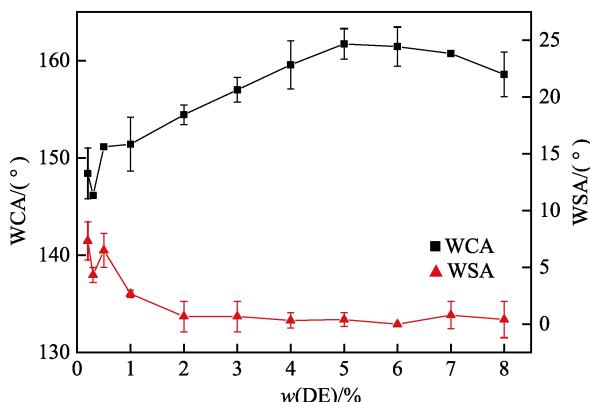


图 1 不同硅藻土含量下涂层浸润性的变化

Fig.1 The wettability of coatings with different mass fractions of diatomite



图 2 硅藻土为 7% 的涂层水接触角

Fig.2 The water contact angle of coating at the diatomite mass fraction of 7%

2.2 硅藻土含量对涂层机械强度的影响

对硅藻土为 5%、6% 和 7% 的涂层进行胶带剥离测试, 利用胶带对涂层造成机械磨损, 探讨在涂层具

有超疏水性能(接触角大于 160° , 滚动角小于 2°)的前提下, 硅藻土的含量对涂层机械强度的影响。涂层的接触角、滚动角与胶带剥离次数的关系如图 3、图 4 所示。

由图 3 可知, 随胶带剥离次数的增加, 涂层接触角逐渐降低。硅藻土为 5% 的涂层接触角下降最快, 5 次胶带剥离后, 接触角小于 150° ; 硅藻土为 6% 的涂层在 9 次胶带剥离前, 接触角变化较慢, 之后快速降至 150° 以下; 硅藻土为 7% 的涂层在 11 次胶带剥离前, 接触角基本不变, 在第 11 次胶带剥离后, 接触角为 154.43° , 之后降至 150° 以下。由图 4 可知, 涂层滚动角随胶带剥离次数的增加而增加。硅藻土为 5%、6% 时, 涂层的滚动角分别在第 9 和第 13 次胶带剥离后消失, 而硅藻土为 7% 的涂层经 15 次胶带剥离后, 滚动角增至 12.2° , 水珠仍可在其表面滚动。在胶带剥离的外力作用下, 涂层的超疏水性能降低, 这是由于其表面的微结构受到了破坏。涂层的机械强度高, 微结构稳定, 超疏水性能缓慢减弱。此外, 相比于静态的超疏水性能, 动态的滚动性能更能反映涂层表面微结构的破坏程度。综合考虑涂层的机械强度与其静态超疏水性能和滚动角性能, 硅藻土为 7% 的涂层性能最佳。

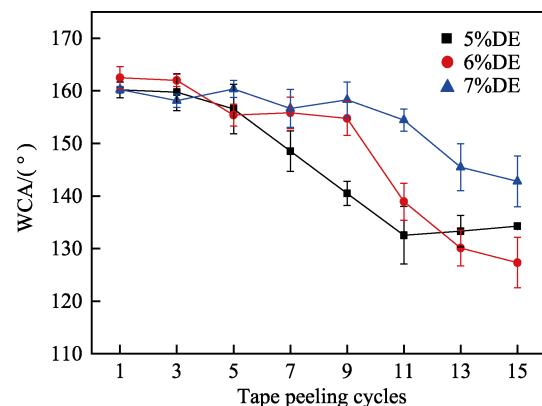


图 3 水接触角与胶带剥离次数的关系

Fig.3 The water contact angle of coatings with different tape peeling cycles

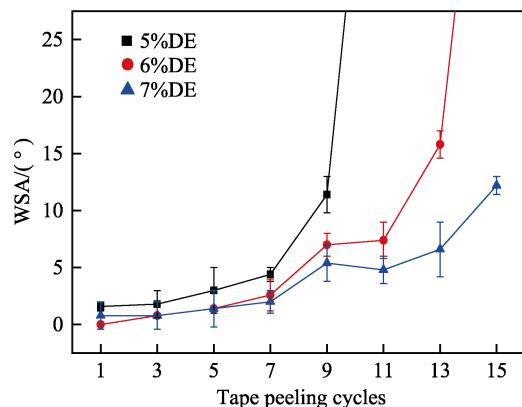


图 4 水滚动角与胶带剥离次数的关系

Fig.4 The water rolling angle of coatings with different tape peeling cycles

2.3 表面微观形貌

墙体表面的微观形貌如图5所示。对比图5a、c可知,墙体喷涂涂层前,样品表面有致密的块状结构,大小分布相对均匀,存在一定的粗糙度;墙体喷涂涂层后,涂层表面呈现出凹凸不平、无规则的粗糙结构。进一步放大,图5b表明块状体之间存在孔隙,在样品表面形成了大小为1~3 μm的微孔结构,而图5d

中除大小为1~3 μm的微孔结构外,还可以明显观察到大于10 μm的凸型圆顶状结构,即明显的硅藻土结构,并且有胶状物质将完整的块状体和硅藻土结构紧密连接。这证明稳定且具备高黏度的氟硅树脂在墙体表面有效地沉积,使涂层与基底得到了紧密的结合,此外,硅藻土本身虽为亲水性无机物,但经改性处理后,其与水的亲疏性转变,因而能够增加样品表面的粗糙度,实现超疏水表面的构筑。

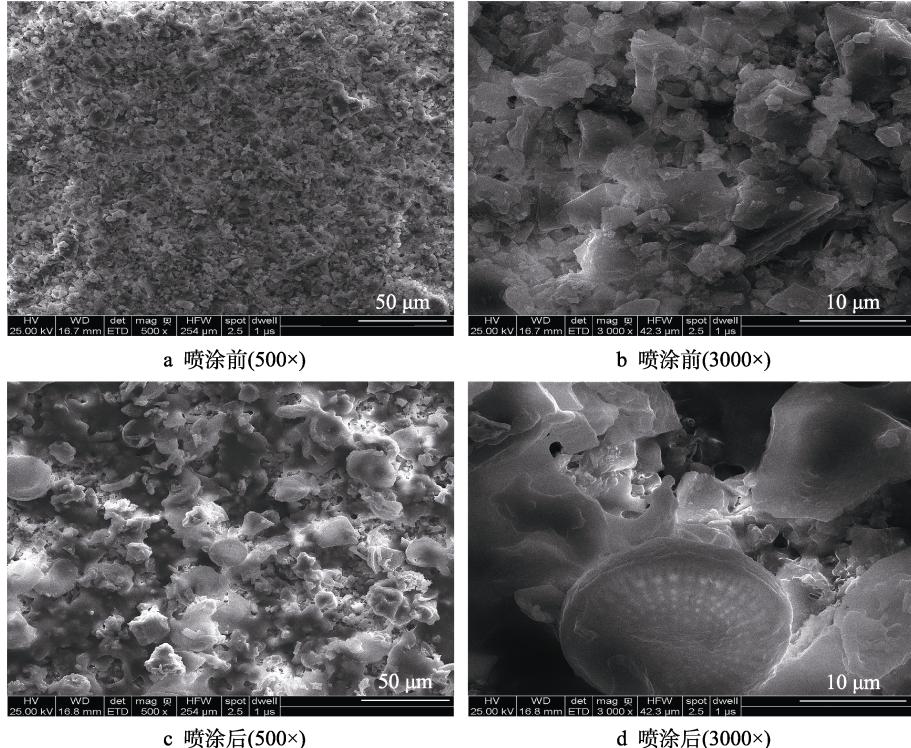


图5 样品表面喷涂涂层前后的微观形貌图

Fig.5 SEM images of before and after spraying sample surface: a) before spraying (500 \times); b) before spraying (3000 \times); c) after spraying (500 \times); d) after spraying (3000 \times)

2.4 化学结构分析

图6为墙体涂层表面的红外谱图。对比图6中谱线a、b发现,谱线b在2513、1082、474 cm⁻¹处出现了新的特征峰,其中1082 cm⁻¹和474 cm⁻¹分别为Si—O键的反对称伸缩振动峰和弯曲振动峰^[19-20],这说明涂层有效地附着在墙体表面,并产生了新的结构。图6中谱线c在793 cm⁻¹和618 cm⁻¹附近均存在硅藻土的特征吸收峰^[21],说明改性后的硅藻土不仅形成了稳定复合涂层,并且结构并未被破坏。

进一步明确涂层表面的结构,涂层的XPS图谱如图7所示。图7a为样品的C1s谱,其中284.7 eV处为C—Si和C—H的吸收峰^[22],286.3、289.0 eV分别为C—O单键和C=O双键引起的特征峰^[23-24],相比之下,C元素在284.7 eV处占比大,达到了51.8%。图7b和图7c分别为样品的O1s谱和Si2p谱。图7b中,532.5、531.2 eV处的特征峰分别归属于C—O单键和Si—O键^[25-26],同时,图7c中102.3、103.4、104.4 eV

出现的三处特征峰值均说明Si—O键的存在,其中,103.4 eV处对应着Si—O—Si基团,证明了样品表面纳米SiO₂的存在^[27-29]。

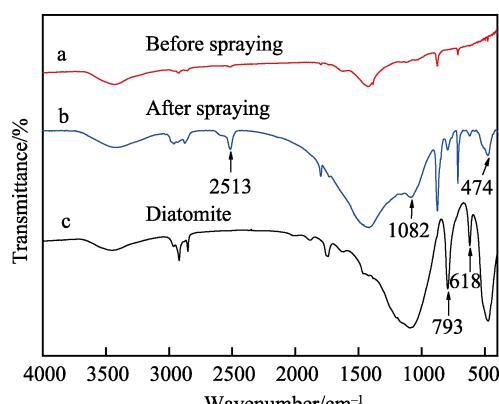


图6 喷涂涂层前后墙体表面以及硅藻土的红外光谱图
Fig.6 FTIR spectra of the samples of the wall surface before and after spraying coating and the diatomite

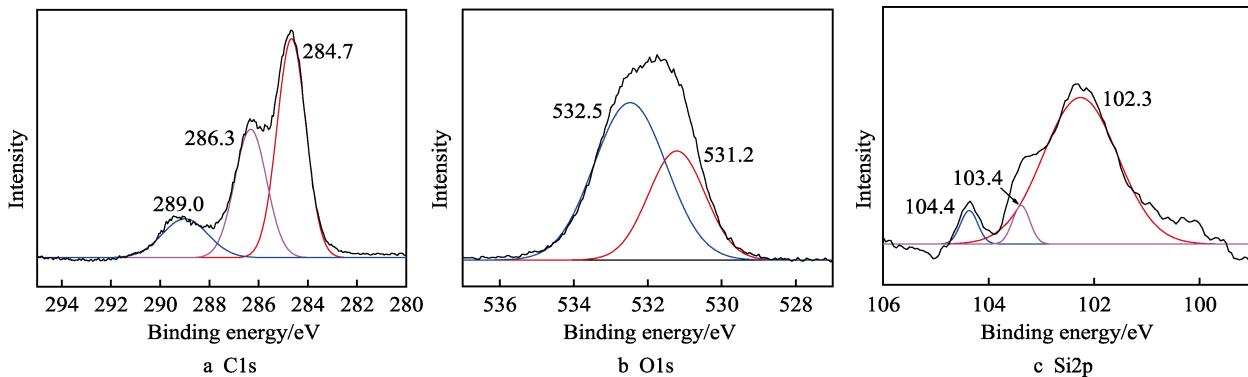


图 7 涂层的 XPS 图谱
Fig.7 XPS spectra of coating

2.5 耐酸碱测试

涂层（硅藻土为 7%）耐酸碱测试结果如图 8 所示。在溶液 pH 值为 2~7 时，涂层接触角随溶液 pH 值的增加而增大；在 pH 值为 7~13 时，涂层接触角随溶液 pH 值的增加而减小；pH 值为 7 时，涂层接触角达到 159.26°。值得注意的是，pH 值为 2~13 的溶液并没有造成涂层接触角过大的波动，始终保持在 150°以上。其原因是，涂层表面拥有较高的粗糙度，空气与微纳米的粗糙结构形成气膜^[30]，阻碍了溶液与涂层表面的接触，防止了涂层破坏和腐蚀，从而使涂层具备更大范围的耐酸碱性能。而涂层对 pH 值为 1 和 14 的溶液非常敏感，这是由于过高的酸碱度严重破坏了涂层表面的粗糙结构，导致超疏水性能迅速下降^[31-32]。由此说明，涂层能够抵御 pH 值为 2~13 的溶液，具备耐酸碱的能力。

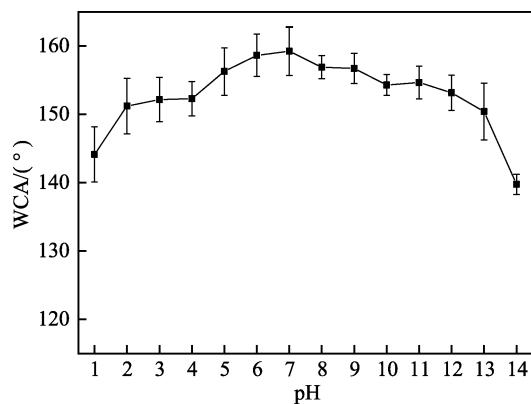


图 8 不同 pH 值溶液对涂层水接触角的影响
Fig.8 The water contact angle of the coatings with different pH

2.6 耐候性测试

在自然条件下，涂层受到诸多环境因子影响，其耐候性与使用寿命密切相关。对涂层进行耐候性测试，其中包括温差试验和 UV 紫外光老化试验。温度周期性改变下，涂层水接触角的变化如图 9 所示。温度的交替变化并没有引起涂层接触角明显波动，在 24 个试验周期内，涂层始终保持着优异的超疏水性

能且接触角在 160°左右，这说明涂层具备抗温度变化的能力。

图 10 是 UV 紫外光老化试验的结果，在 26 h 的紫外辐射下，涂层接触角一直保持在 155°附近，随后呈现下降趋势，在 30 h 时，接触角下降至 148.51°。可以看出涂层具有一定的抗紫外性能，其原因之一是纳米 SiO_2 能对紫外光进行吸收，起到了屏障保护作用^[33]。但紫外辐射会使聚合物分子键断裂生成自由基^[34]，因此最终涂层出现老化，丧失了超疏水性能。

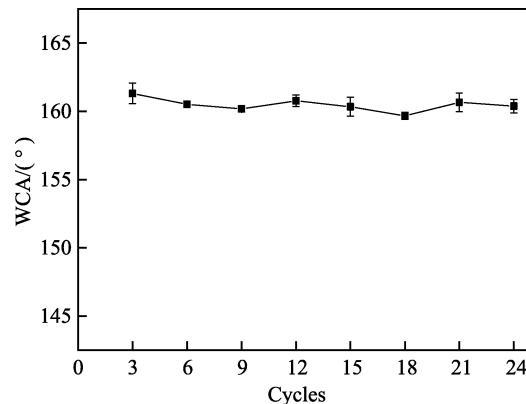


图 9 温度周期性改变下涂层水接触角的变化
Fig.9 The changes of water contact angle of the coatings under periodic temperature variation

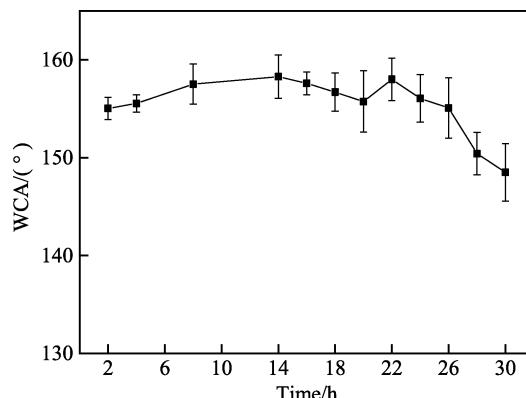


图 10 紫外辐射下涂层水接触角的变化
Fig.10 The changes of water contact angle of the coatings under UV irradiation

综上可以证明，涂层具有耐候性，在一定程度上能够抵御环境的温度变化和紫外光辐射。

2.7 自清洁测试

在实际应用中，墙体外表面易附着颗粒物质，易受污水浸染，而优异的超疏水性能能够使墙体具有自清洁能力和防霉作用。将碳粉均匀涂布在样品表面，

模拟细微颗粒物在墙面粘附，然后用清水清洗，结果如图 11 所示。水珠立即滚落，离开样品表面，碳粉被水珠带走，能清晰地观察到水珠滚落的路径。为进一步验证涂层的自清洁能力，将涂层喷涂在实际的建筑墙体上，心形内部为喷涂涂层区域，外部为普通建筑墙体。泼洒有色溶液模拟墙面受污水浸染情形，结果如图 12 所示。普通建筑墙体由于表面湿润，受有

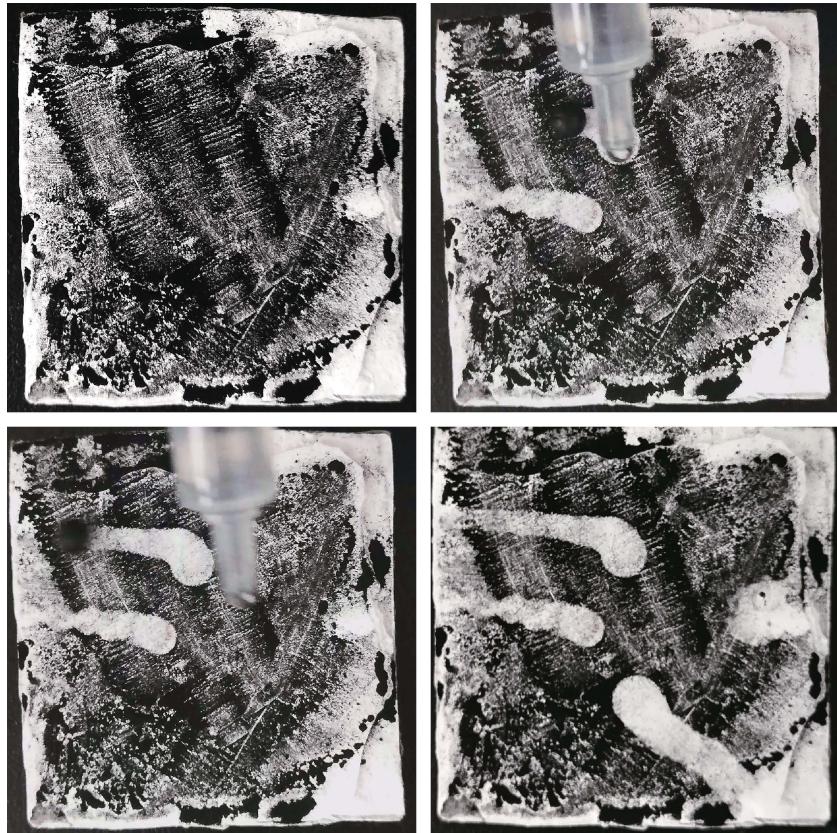


图 11 碳粉污染后样品表面的自清洁
Fig.11 The self-cleaning of sample surface after toner contamination



图 12 有色溶液在建筑墙体超疏水涂层区域内外的浸染情形
Fig.12 The impregnation of colored solution inside and outside the superhydrophobic coating area of building wall

色溶液浸染严重，而喷涂涂层区域未受有色溶液浸染，且表面无任何残留，保持洁净干燥，说明涂层具有抗冲击能力，抗污能力强，同时也证明涂层能应用于实际建筑墙体的自清洁。

3 结论

1) 加入硅藻土能够提高表面粗糙度，有利于超疏水表面的构筑。硅藻土为 7%时，制备的涂层兼顾超疏水性能和机械强度，经 11 次胶带剥离后保持 154.43°的接触角和 4.8°的滚动角。

2) 涂层具有耐酸碱能力和耐候性。对于 pH 值在 2~13 范围内的溶液保持着大于 150°的水接触角；在 4 °C 和 35 °C 交替的环境中，水接触角在 160°左右；而长时间暴露在紫外辐射中会导致涂层的老化，最终丧失超疏水能力。

3) 涂层展现出优异的自清洁性能，可以在细微颗粒污染物粘附和污水浸染的情况下实现墙体的自清洁。

4) 采用乙醇为溶剂，环境友好且成本较低，有望在墙体自清洁领域实际应用。

参考文献：

- [1] GRADECI K, LABONNOTE N, TIME B, et al. A probabilistic-based methodology for predicting mould growth in facade constructions[J]. Building and environment, 2018, 128: 33-45.
- [2] 陈国杰, 王汉青, 陈友明, 等. 吸湿性墙体霉菌滋生风险室内温湿度临界值对比研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2019, 33(2): 1-7.
- [3] CHEN Guo-jie, WANG Han-qing, CHEN You-ming, et al. Contrastive study on indoor temperature-humidity threshold value for mould germination risk on the hygroscopic wall[J]. Journal of University of South China (science and technology), 2019, 33(2): 1-7.
- [4] SALIMIFARD P, RIM D, GOMES C, et al. Resuspension of biological particles from indoor surfaces: Effects of humidity and air swirl[J]. Science of the total environment, 2017, 583: 241-247.
- [5] 马伟伟. 超疏水表面的制备及其在建筑防水领域中的应用探索[J]. 中国建筑防水, 2018(22): 5-9.
- [6] MA Wei-wei. Preparation of super-hydrophobic surface and its application in building waterproofing field[J]. China building waterproofing, 2018(22): 5-9.
- [7] DALAWAI S P, SAAD ALY M A, LATTHE S S, et al. Recent advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review[J]. Progress in organic coatings, 2020, 138: 105381.
- [8] ZHENG T X, HU Y B, PAN F S, et al. Fabrication of corrosion-resistant superhydrophobic coating on magnesium alloy by one-step electrodeposition method[J]. Journal of magnesium and alloys, 2019, 7(2): 193-202.
- [9] SALEHI M, MOZAMMEL M, EMARATI S M. Superhydrophobic and corrosion resistant properties of electrodeposited Ni-TiO₂/TMPSi nanocomposite coating[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2019, 573: 196-204.
- [10] CHENG Q L, CAO D F, LIU X J, et al. Superhydrophobic coatings with self-cleaning and antibacterial adhesion properties for denture base[J]. Journal of mechanical behavior of biomedical materials, 2019, 98: 148-156.
- [11] LÓPEZ-ORTEG A, AREITIOAURTENA O, ALVES S A, et al. Development of a superhydrophobic and bactericide organic topcoat to be applied on thermally sprayed aluminum coatings in offshore submerged components[J]. Progress in organic coatings, 2019, 137: 105376.
- [12] XIE A T, CUI J, CHEN Y Y, et al. One-step facile fabrication of sustainable cellulose membrane with superhydrophilicity via a sol-gel strategy for efficient oil/water separation[J]. Surface & coatings technology, 2019, 361: 19-26.
- [13] ZHANG X, ZHAO J, MO J L, et al. Fabrication of superhydrophobic aluminum surface by droplet etching and chemical modification[J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2019, 567: 205-212.
- [14] CUI M K, XU C C, SHEN Y Q, et al. Electrospinning superhydrophobic nanofibrous poly (vinylidene fluoride)/stearic acid coatings with excellent corrosion resistance[J]. Thin solid films, 2018, 657: 88-94.
- [15] WEN N, MIAO X R, YANG X J, et al. An alternative fabrication of underoil superhydrophobic or underwater superoleophobic stainless steel meshes for oil-water separation: Originating from one-step vapor deposition of poly-dimethylsiloxane[J]. Separation and purification technology, 2018, 204: 116-126.
- [16] ARUN KUMAR K V, JOHN J, SOORAJ T R, et al. Surface plasmon response of silver nanoparticles doped silica synthesized via sol-gel route[J]. Applied surface science, 2019, 472: 40-45.
- [17] CALIA A, LETTIERI M, MASIERI M. Durability assessment of nanostructured TiO₂ coatings applied on limestones to enhance building surface with self-cleaning ability[J]. Building and environment, 2016, 110: 1-10.
- [18] PEDNA A, PINHO L, FREDIANI P, et al. Obtaining SiO₂-fluorinated PLA bionanocomposites with application as reversible and highly-hydrophobic coatings of buildings[J]. Progress in organic coatings, 2016, 90: 91-100.
- [19] ELLINAS K, TSEREPI A, GOGOLIDES E. Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review[J]. Advances in colloid

- and interface science, 2017, 250: 132-157.
- [18] MILIONIS A, LOTH E, ILKER S B. Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials[J]. Advances in colloid and interface science, 2016, 229: 57-79.
- [19] 姜洪义, 郑威, 海鸥, 等. 低折射率疏水 SiO_2 薄膜的制备和表征[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(2): 224-227.
JIANG Hong-yi, ZHENG Wei, HAI Ou, et al. Preparation of hydrophobic anti-reflective silica film with low refractive index[J]. Journal of materials science & engineering, 2017, 35(2): 224-227.
- [20] TAO C Y, YAN H W, YUAN X D, et al. Sol-gel based antireflective coatings with superhydrophobicity and exceptionally low refractive indices built from trimethylsilanized hollow silica nanoparticles[J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2016, 509: 307-313.
- [21] TSAI W T, LAI C W, HSIEN K J. Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching[J]. Journal of colloid and interface science, 2006, 297: 749-754.
- [22] 郝丽芬, 杨娇娇, 许伟, 等. 层层自组装法制备织物表面耐久超疏水涂层与性能[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(2): 68-73.
HAO Li-fen, YANG Jiao-jiao, XU Wei, 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, 2019, 37(2): 68-73.
- [23] LIU X R, WANG K L, ZHANG W, et al. Robust, self-cleaning, anti-fouling, superamphiphobic soy protein isolate composite films using spray-coating technique with fluorinated HNTs/ SiO_2 [J]. Composites part B: engineering, 2019, 174: 107002.
- [24] SHEN L D, FAN M Z, QIU M B, et al. Superhydrophobic nickel coating fabricated by scanning electrodeposition[J]. Applied surface science, 2019, 483: 706-712.
- [25] LI C C, LIANG T T, MA R N, et al. Superhydrophobic surface containing cerium salt and organosilane for corrosion protection of galvanized steel[J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 825: 153921.
- [26] HUANG Q, LIU M Y, ZHAO J, et al. Facile preparation of polyethylenimine-tannins coated SiO_2 hybrid materials for Cu^{2+} removal[J]. Applied surface science, 2018, 427: 535-544.
- [27] LIN J B, CHEN H L, FEI T, et al. Highly transparent and thermally stable superhydrophobic coatings from the deposition of silica aerogels[J]. Applied surface science, 2013, 273: 776-786.
- [28] TONG W, XIONG D S, ZHOU H J. TMES-modified SiO_2 matrix non-fluorinated superhydrophobic coating for long-term corrosion resistance of aluminium alloy[J]. Ceramics international, 2020, 46(1): 1211-1215.
- [29] LIU H, GENG W, JIN C J, et al. Silica coating with well-defined micro-nano hierarchy for universal and stable surface superhydrophobicity[J]. Chemical physics letters, 2019, 730: 594-599.
- [30] 王雪梅, 车晓刚, 李勇迪, 等. 超疏水防紫外双功能水性织物涂层的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2019, 49(9): 1-6.
WANG Xue-mei, CHE Xiao-gang, LI Yong-di, et al. Fabrication and properties of waterborne dual functional fabric coatings with superhydrophobicity and UV protection[J]. Paint & coatings industry, 2019, 49(9): 1-6.
- [31] BARATI DARBAND G, ALIOFKHAZRAEI M, KHORSAND S, et al. Science and engineering of superhydrophobic surfaces: review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability[J]. Arabian journal of chemistry, 2020, 13: 1763-1802.
- [32] CUI Z, YIN L, WANG Q J, et al. A facile dip-coating process for preparing highly durable superhydrophobic surface with multi-scale structures on paint films[J]. Journal colloid interface science, 2009, 337(2): 531-537.
- [33] ESLAMI R, BAGHERI R, HASHEMZADEH Y, et al. Optical and mechanical properties of transparent acrylic based polyurethane nano silica composite coatings[J]. Progress in organic coatings, 2014, 77(7): 1184-1190.
- [34] YU F Y, GAO J, LIU C P, et al. Preparation and UV aging of nano- SiO_2 /fluorinated polyacrylate polyurethane hydrophobic composite coating[J]. Progress in organic coatings, 2020, 141: 105556.