

含氟低表面能修饰的超双疏涂层制备及其性能

王静¹, 孔庆刚¹, 张龙², 钱海燕²

(1.南京信息工程大学, 南京 210044; 2.南京工业大学, 南京 210009)

摘要: **目的** 制备具有良好机械稳定性和化学稳定性的超双疏涂层材料。**方法** 采用三种尺寸的微纳米二氧化硅和环氧树脂制成微纳米凹凸结构, 在此基础上修饰低表面能的氟碳单分子层, 制备超疏水超疏油涂层。分别利用扫描电子显微镜、原子力显微镜和 X 射线光电子能谱, 对涂层表面的形貌和成分进行分析。通过接触角测量仪测试涂层表面的接触角和滚动角。经过砂纸摩擦、耐化学腐蚀和耐溶剂性能测试, 分别评价超双疏涂层材料的耐磨损性和化学稳定性。**结果** 涂层对水、乙二醇和花生油等表面张力在 34~72 mN/m 范围内的液体具有超疏特性。砂纸上机械摩擦 5 次循环后, 对花生油的接触角保持在 155°以上, 滚动角保持在 5°以下; 摩擦 10 次循环后, 对水和乙二醇的接触角均保持在 154°以上, 滚动角保持在 2.5°以下。涂层经 pH=14 的碱溶液和正庚烷浸泡, 168 h 后, 对水和乙二醇仍保持超疏性能; 96 h 后, 与花生油接触角在 153°以上, 滚动角在 10°~20°之间。**结论** 该涂层具有良好的超疏水超疏油性能及良好的耐磨损性和化学稳定性, 在工业领域具有较大的潜在应用价值。

关键词: 微纳米凹凸结构; SiO₂; 低表面能修饰; 超双疏表面; 耐磨损性; 化学稳定性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0066-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.010

Preparation and Properties of Fluorinated Low Surface Energy Modified Superamphiphobic Coatings

WANG Jing¹, KONG Qing-gang¹, ZHANG Long², QIAN Hai-yan²

(1.Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;

2.Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the superamphiphobic coatings with good mechanical and chemical stabilities. Three sizes of micro-/nanometer silicas and epoxy resin were constructed to the concave-convex micro-/nanometer rough structure. After the monolayer of low-surface-energy fluoride-chains was modified on concave-convex micro-/nanometer rough structure, the superamphiphobic coating was prepared. FESEM, AFM and XPS were used to analyze the morphology and composition of coating surface. The contact angle and roll angle of coating surface were tested by the contact angle meter. Then, abrasive paper friction test, chemical resistance test and solvent resistance test were carried out to evaluate the wear resistance and chemical stability of the superamphiphobic coating. The coating had outstanding superhydrophobic properties to liquids with different

收稿日期: 2018-08-05; 修订日期: 2018-09-10

Received: 2018-08-05; **Revised:** 2018-09-10

基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX18_1036); 江苏省产学研联合创新基金—前瞻性联合研究项目(BY2014007-01)

Fund: Supported by Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province(KYCX18_1036) and Jiangsu Province Production, Joint Innovation Fund-Prospective Joint Research Project(BY2014007-01)

作者简介: 王静(1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境友好材料。

Biography: WANG Jing (1994—), Female, Master, Research focus: environmentally friendly materials.

通讯作者: 孔庆刚(1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境材料。邮箱: gangq0172@163.com

Corresponding author: KONG Qing-gang (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: environmentally materials. E-mail: gangq0172@163.com

surface tension in the range of 34~72 mN/m, such as water, ethanediol and peanut oil. After 5 cycles of mechanical friction on abrasive paper, the contact angle (CA) of peanut oil was above 155° and the rolling angle (RA) was below 5°. As for ethylene glycol and water, CAs and RAs were above 154° and below 2.5° respectively after 10 cycles of mechanical friction. In addition, the coating remained superhydrophobic to water and ethylene glycol after being immersed in an alkali solution (pH=14) and n-heptane for 168 hours. After 96 hours, the contact angle of the coating with peanut oil was above 153°, and the rolling angle was between 10° to 20°. The coating has great potential application value in the industrial field for its excellent superamphiphobic properties and good mechanical and chemical stability.

KEY WORDS: micro-/nanometer rough structure; SiO₂; low surface energy modification; superamphiphobic surface; wear ability; chemical stability

自然界中荷叶的自清洁效应给人类制备仿生材料带来了启发,人们开始模拟荷叶的表面结构来设计和制备性能更优异的超疏水表面,已经在自清洁^[1-2]、防污^[3]、防冰^[4]及油水分离^[5]领域有广泛的应用。然而随着社会的快速发展,有机污染物泛滥,仅具有超疏水性能已经不能满足人们的实际需求,既超疏水又超疏油的超双疏材料的开发引起了科学界的重视。目前,超双疏材料的制备方法是:构筑表面微纳米凹凸结构,再结合低表面能物质。对于微纳米凹凸结构的制备方法有两类:一类是“自上而下”法,即在基板上通过化学刻蚀^[6]、喷砂^[7]和溶剂或溶液处理^[8]等方法,使原来较平坦的表面微纳米结构化;另一类是“自下而上”法,即通过在基板上逐层叠加,构筑微纳米分层结构^[9]。两者的目的都在于捕获更多的微泡,形成 Cassie-Baxter 模型来防止液滴渗透^[10-11]。目前两方面的文献报道都较多。Li 等^[12]使用全氟聚硅烷改性二氧化硅,通过电喷涂法制备了具有特殊微纳米分级结构的纳米二氧化硅/环氧复合涂层,能对水和乙二醇超疏,但在透明胶带剥离试验 10 次后,仅能保持对水的超疏行为。本课题组也通过浸涂法制备了超双疏涂层,对表面张力 35 mN/m 以上的液体具有超疏性能,在刀划或者砂纸上摩擦 40 个循环后仍具有超双疏性能^[13]。然而上述制备微纳米结构的方法,无论是“自上而下”,还是“自下而上”,从工业化的角度上来看,可操作性不强,制备效率低。为探索将上述理论化成果应用到工业实际中的方法,本文采用了滴涂法构筑微纳米结构。相比于浸涂法,滴涂法制备的微纳米结构的均匀性不如浸涂法,但是该工艺制备的微纳米结构的均匀性与可以大规模工业化制备的喷涂法非常接近。为此,本文采用滴涂法将三种不同粒径的二氧化硅-环氧树脂混合液涂覆在基板上,构筑分层的微纳米结构,在此微纳米结构上修饰单分子层的低表面能十七氟辛基基团,实现了涂层的耐磨和耐化学性能,同时保持其超双疏性能。由于二氧化硅-环氧树脂混合液可以室温固化,结合高效的滴涂工艺,使得本超双疏涂层的制备方法具有较好的工业化应用前景。

1 试验

1.1 实验材料

2-全氟辛基乙醇 (TEOH-8), 阜新恒通氟化学有限公司生产。甲苯二异氰酸酯 (TDI), 国药集团化学试剂有限公司生产。乙酸丁酯、无水乙醇、乙酸乙酯均为分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司生产。SD-520L (平均团聚粒径 1.3 μm), 北京航天赛德科技有限公司生产。白炭黑 (平均团聚粒径 300 nm), 通化双龙集团化工有限公司生产。M-5 (平均团聚粒径 60 nm), 卡博特化工有限公司生产。环氧树脂 E44, 山东优索化工科技有限公司生产。固化剂 651, 南京林化所生产。以上所有二氧化硅及除了 TDI 外的有机化合物使用前须经过除水步骤。

1.2 SiO₂微纳米基板的制备

将 0.68 g SD-520L、0.68 g 白炭黑、0.80 g E44 加入到 30 g 按质量比 1:1 配制的无水乙醇、乙酸乙酯混合液中, 在室温条件下搅拌 30 min, 超声分散 30 min, 然后向该悬浮液中加入 0.40 g 聚酰胺固化剂 651, 继续搅拌 10 min, 得到 A 悬浮液。在玻璃板上滴涂, 表干后, 在 110 °C 固化 30 min。共滴涂 4 层, 制得基板 A。

将 0.30 g M-5、0.40 g E44 加入到 30 g 按质量比 1:1 配制的无水乙醇、乙酸乙酯混合液中, 室温搅拌 30 min, 超声分散 30 min, 然后向该悬浮液中加入 0.20 g 聚酰胺固化剂 651, 继续搅拌 10 min, 得到 B 悬浮液。在基板 A 上滴涂 B 悬浮液, 表干后, 在 110 °C 固化 30 min。共滴涂 3 层, 制得微纳米基板。

涂覆前, 所有玻璃片 (25.4 mm×76.2 mm) 放入丙酮中超声清洗, 后用蒸馏水和乙醇冲洗, 干燥备用。

1.3 超双疏涂层的制备

称取 0.02 mol TEOH-8 于三口烧瓶中, 抽真空, 70 °C 保持 2 h, 以除去其中的少量水分, 再降到室温, 使其完全处于无水无氧的氮气氛围下, 然后依次加入

溶剂醋酸丁酯、0.02 mol TDI, 开始搅拌并升温到 85 °C, 反应 5 h, 得到全氟辛基乙基(3-异氰酸基-4-甲基苯基)氨基甲酸酯。

取上述制备好的微纳基板放入反应瓶中, 氮气气氛下, 将含 8%全氟辛基乙基(3-异氰酸基-4-甲基

苯基)氨基甲酸酯的溶液注入反应瓶中, 在 95 °C 下反应 3 h 后取出基板, 用乙酸乙酯冲洗表面未反应的全氟辛基乙基(3-异氰酸基-4-甲基苯基)氨基甲酸酯, 然后在 120 °C 保持 2 h, 得到超疏水超疏油涂层。反应过程如图 1 所示。

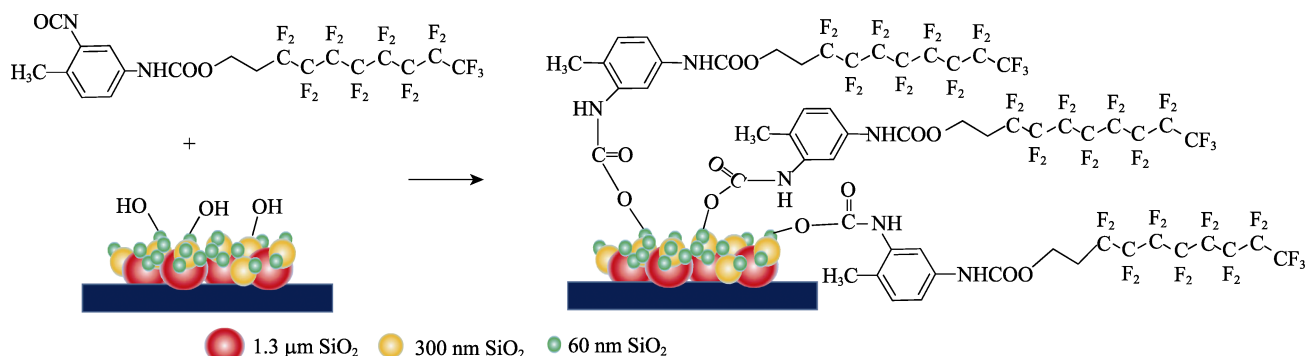


图 1 超双疏表面

Fig.1 Superamphiphobic surface

1.4 性能测试

由 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 确认合成低表面能物质时官能团之间的反应。样品表面形貌采用 JSM-7600F 型场发射扫描电镜 (SEM) 和 DI Innova 型原子力显微镜 (AFM) 进行观察。样品表面成分采用 PHIQuantera II 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行分析。采用接触角测量仪 JY-PHb 对试样表面润湿特性进行表征, 其中液滴静态接触角 (CA) 采用 5 μ L 液滴测量, 滚动角 (SA) 采用 10 μ L 液滴测量, 在试样表面选取 6 个不同的点测量后取平均值。耐机械摩擦性能试验, 方法为: 将超疏水涂层试样放置于 120 目砂纸上, 在负重 100 g 砝码的条件下, 分别沿纵向和横向移动 10 cm, 该过程定义为 1 个循环。每次循环试验结束后, 测量水、乙二醇、花生油的 CA 和 SA 变化。

2 结果及分析

2.1 全氟辛基乙基(3-异氰酸基-4-甲基苯基)氨基甲酸酯的红外光谱分析

全氟辛基乙基(3-异氰酸基-4-甲基苯基)氨基甲酸酯的红外光谱如图 2 所示。从图 2 可见, 3331 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 处分别为氨基甲酸酯中 N—H 伸缩振动峰和弯曲振动峰, 而氨基甲酸酯的基本结构单元 C=O 基团的伸缩振动峰^[14-15]则对应图上的 1740 cm^{-1} 处, 这三个峰的出现可以说明体系中氨基甲酸酯基团的生成。从图 2 也可看出, 2273 cm^{-1} 处出现了一NCO 基团的特征吸收峰^[16], 可进一步说明体系中同时存在未反应的一NCO 基团。另外, 2965 cm^{-1} 和 1368 cm^{-1} 处出现的特征峰分别是一CH₂ 的伸缩振动峰和弯曲

振动峰。1240 cm^{-1} 处的强特征吸收峰归属于 C—F 振动吸收峰^[17], 707 cm^{-1} 和 651 cm^{-1} 处的特征峰分别是由—CF₃ 和—CF₂ 基团伸缩振动和变形振动引起的, 表明含氟基团的存在。以上特征峰可以证明全氟辛基乙基(3-异氰酸基-4-甲基苯基)氨基甲酸酯成功合成。

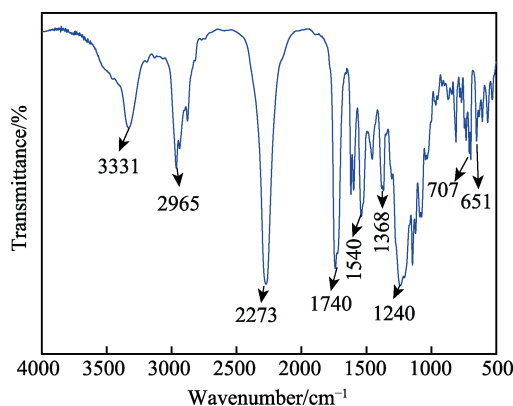


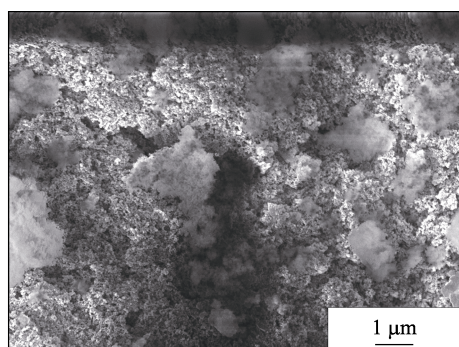
图 2 全氟辛基乙基(3-异氰酸基-4-甲基苯基)氨基甲酸酯的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of 2-(perfluorooctyl) ethyl (3-isocyanato-4-methylphenyl) carbamate

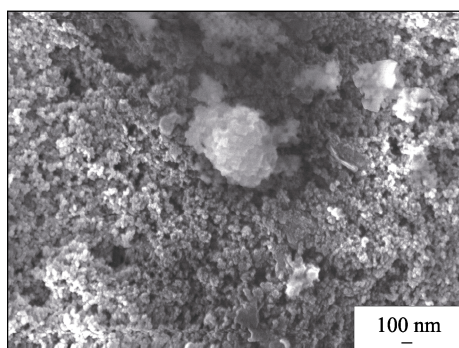
2.2 表面形貌分析

图 3 为超双疏表面的 FESEM 图。如图 3a 所示, 在涂层表面有个别凸起的 1~2 μ m 微粒和较多的 200~300 nm 微粒, 并形成了许多 1~2 μ m 的凸起部分和 200~500 nm 的凹槽。图 3b 是放大后的局部图, 可以清晰地看出, 50~60 nm 二氧化硅颗粒包覆在微米/纳米二元结构上, 形成更密集的孔隙和沟壑, 凹凸不平。从图 4 可以更直观地看到多尺寸二氧化硅堆积的涂层粗糙度。从图 4a 可以看出, 有 1~2 μ m 的“山脉”基底, 也有 200~500 nm 的“山谷”, 这些由平均直

径为 $1.3\ \mu\text{m}$ 和 $300\ \text{nm}$ 的二氧化硅颗粒构筑而成, 与图 3a 相对应。图 4b 则更清晰地显示图 3b 中的“山峰”由 $60\ \text{nm}$ 的二氧化硅堆积而成。

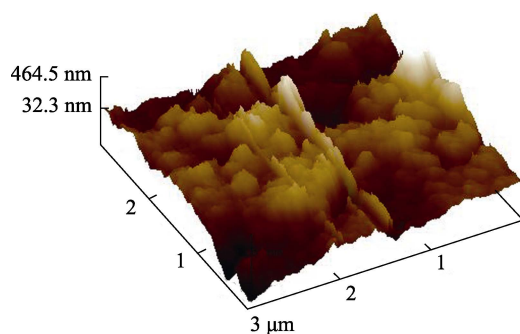


a 超双疏涂层(10 000×)

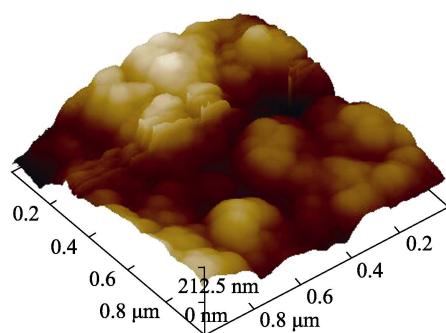


b 超双疏涂层(30 000×)

图 3 超双疏涂层的 SEM 图像
Fig.3 SEM of superamphiphobic coatings



a 超疏涂层(3 μm×3 μm)



b 超疏涂层(1 μm×1 μm)

图 4 超疏涂层的 AFM 图像
Fig.4 AFM of superamphiphobic coatings

图 4a 还显示“山峰和山谷”之间存在约 $500\ \text{nm}$ 的高度差异。图 4b 照片进一步表明, 即使是在“山峰”之上, 也是由 $200\ \text{nm}$ “峰谷”的凹凸结构组成。这些图像说明由三种尺寸二氧化硅颗粒制成的表面是不规则的拓扑结构。当有液滴滴落在这样的结构上时, 液滴下方会有相当数量的空气被封闭在微孔中, 形成空气垫, 从而使得液滴与接触面之间形成 Cassie-Baxter 模型, 实现轻易滚动^[18]。

2.3 涂层的超疏水和超疏油性能

全氟辛基乙基(3-异氰酸基-4-甲基苯基)氨基甲酸酯分子长链上含有表面张力较小的一 CF_2 ($18\ \text{mN/m}$) 和一 CF_3 ($6.7\ \text{mN/m}$) 基团^[19], 可以有效地降低粗糙表面的自由能, 进而使表面具备超疏水-超疏油能力。为了检验所制备的粗糙表面的超疏水超疏油性能, 分别测量了去离子水 ($72.4\ \text{mN/m}$)、丙三醇 ($64.0\ \text{mN/m}$)、乙二醇 ($48.4\ \text{mN/m}$)、1,4-丁二醇 ($39.6\ \text{mN/m}$) 和花生油 ($34.5\ \text{mN/m}$) 在其表面的静态接触角和滚动角结果见图 5, 可见涂层对表面张力在 $34\sim 72\ \text{mN/m}$ 范围内的液体均具有超疏效果。X 射线光电子能谱图 (XPS) 测试结果如图 6 所示, 可以看到涂层表面的

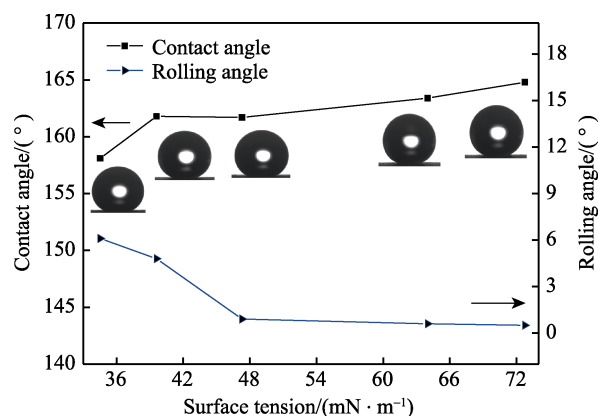


图 5 花生油、1,4-丁二醇、乙二醇、丙三醇和水 (图中从左到右) 在超双疏表面的接触角和滚动角

Fig.5 Contact angles and rolling angles of peanut oil, 1,4-butanediol, ethanediol, glycerol and water on superamphiphobic surface

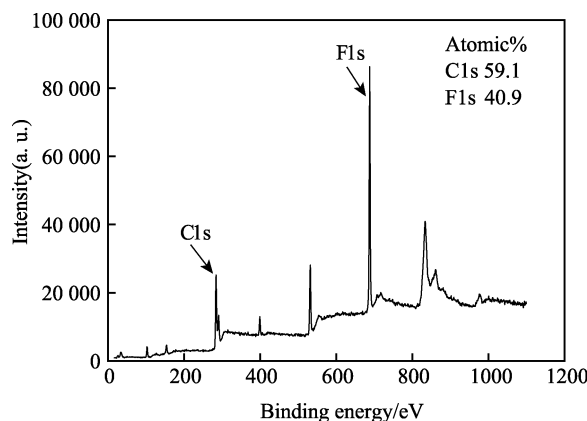


图 6 超双疏表面的 XPS 谱图

Fig.6 XPS of superamphiphobic surface

氟含量为 40.9%，说明单分子层的全氟辛基乙基(3-异氰酸基-4-甲基苯基)氨基甲酸酯分子长链全部覆盖在微纳米结构表面，这解释了所制涂层具有超疏水和超疏油性能的原因。图 7 是 5 种不同液体的液滴（直径约为 8 mm）在超双疏表面的实物图。

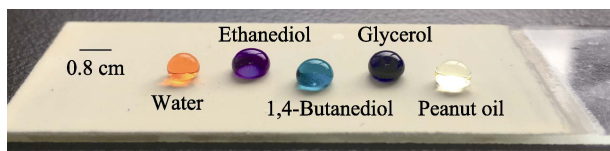


图 7 不同表面张力的液体在超双疏表面的实物图
Fig.7 Physical picture of liquid with different surface tension on superamphiphobic surface

2.4 耐摩擦性能

在实际应用中，任何超疏涂层不可避免地会被外在接触物摩擦，导致涂层表面的坚固性和低表面能物质受到破坏^[20-22]。因此，本文将通过循环砂纸磨损来测试超疏涂层的耐摩擦性能。图 8 为不同摩擦周期后，超双疏表面与不同液体的接触角和滚动角结果，经过 5 个砂纸磨损循环后，对花生油的 CA 降至 153.8°，其 SA 升至 6.5°；经过 10 个周期后，涂层对水的 CA 降至 158.4°，其 SA 升至 0.6°；对乙二醇的 CA 降至 156.9°，其 SA 升至 1.8°。如图 8 所示，水和乙二醇的接触角和滚动角在磨损过程中仅有微小变化，而花生油经过第六次磨损后就不具有超疏性能。这种耐磨特性归因于两种特征结构：一是多孔二氧化硅表面所覆盖的单分子层全氟辛基具有较小的摩擦系数，二是将不同尺寸的二氧化硅牢固地粘附在一起的环氧树脂也具有较好的耐磨损性能。

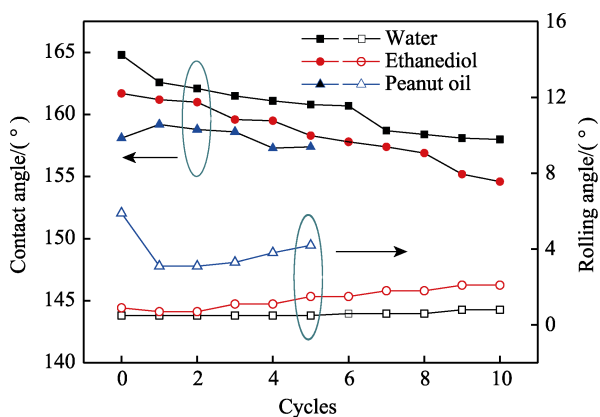


图 8 试样在 10 次磨损循环后不同液体的接触角和滚动角变化
Fig.8 Contact angles and rolling angles of different liquid for 10 cycles of abrasion

2.5 化学稳定性

在一些工业应用方面，化学稳定性和耐溶剂性是

非常重要的，然而大多数超疏液表面的化学稳定性较差，长期暴露在特殊的化学环境中就可能导致表面永久失去其超疏性能^[23]，因此需提高超疏液表面在实际应用中的化学稳定性和耐溶剂性。本文通过将超双疏表面分别浸入 pH=1 的酸溶液、pH=14 的碱溶液以及有机溶剂正庚烷中来测量其化学稳定性。

涂层分别在三种介质中浸泡不同时间后，与水的接触角见图 9，可见浸泡 168 h 后，对于水仍然保持超疏能力。

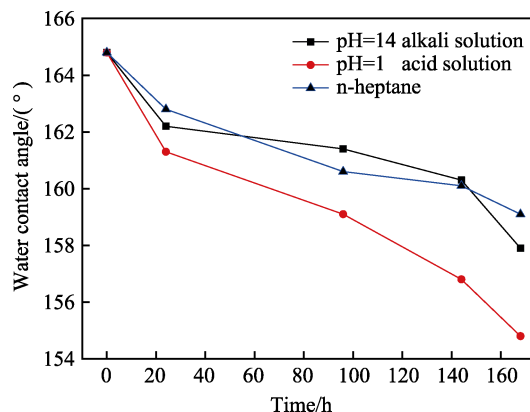


图 9 试样在不同介质中浸泡后的水接触角
Fig.9 Water contact angles of the sample in different soaking media

图 10 是涂层在三种介质中浸泡不同时间后与乙二醇的接触角结果，可见涂层无论是在 pH=14 的碱溶液，还是在正庚烷中浸泡 168 h 后，与乙二醇接触角依然保持在 155°以上，滚动角均小于 10°，维持了超疏性能；而涂层在 pH=1 的酸溶液中浸泡 144 h 后，与乙二醇的接触角保持在 154°以上，滚动角小于 10°，继续延长浸泡时间则不能保持对乙二醇的超疏性能。

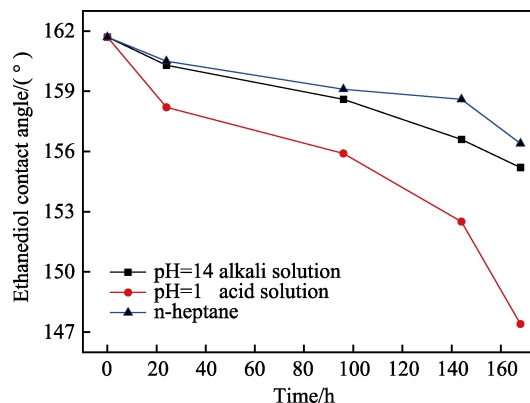


图 10 试样在不同介质中浸泡后的乙二醇接触角
Fig.10 Ethanediol contact angles of the sample in different soaking media

涂层在三种介质中浸泡后与花生油的接触角如图 11 所示，数据显示涂层在 pH=14 的碱溶液和正庚烷中浸泡 96 h 后，与花生油的接触角均在 153°以上，滚动角在 10°~20°之间；而在 pH=1 的酸溶液中浸泡

24 h 后, 涂层对花生油就失去了超疏能力。

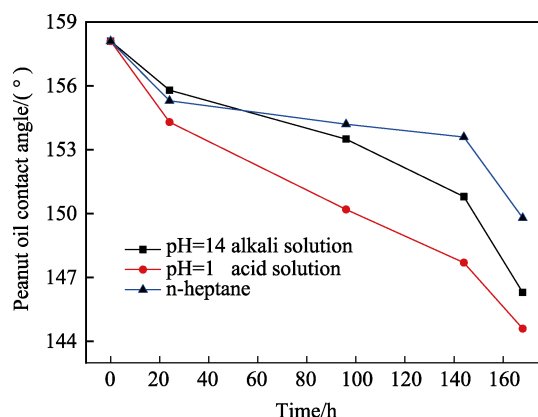


图 11 试样在不同介质中浸泡后的花生油接触角

Fig.11 Peanut oil contact angles of the sample in different soaking media

总体而言, 涂层在 pH=14 的碱溶液和有机溶剂正庚烷中浸泡后, 超疏能力保持相对较好, 在 pH=1 的酸溶液中浸泡后, 超疏能力较弱, 显示涂层具有较好的耐化学性能和耐溶剂性能。

3 结论

1) 将三种尺寸的微纳米二氧化硅与环氧树脂混合, 通过分层涂覆, 有效构建了牢固的凹凸微纳米结构, SEM 和 AFM 照片证实了所构筑的涂层具有较好的微纳米凹凸结构。

2) 通过将低表面能的十七氟辛基基团修饰到微纳米二氧化硅上, 构筑一层单分子层低表面能有机氟, 成功实现了涂层对表面张力在 34~72 mN/m 范围内液体的超疏性能。

3) 该超疏涂层具有一定的耐机械磨损性能, 经 pH=14 的碱溶液和正庚烷浸泡 168 h 后, 对水和乙二醇仍保持超疏性能; 浸泡 96 h 后, 与花生油接触角在 153°以上, 滚动角在 10°~20°之间。

参考文献:

- [1] LU Y, SATHASIVAM S, SONG J, et al. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil[J]. *Science*, 2015, 347(6226): 1132-1135.
- [2] WANG P, CHEN M, HAN H, et al. Transparent and abrasion-resistant superhydrophobic coating with robust self-cleaning function in either air or oil[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2016, 4(20): 7869-7874.
- [3] CHEN K, ZHOU S, WU L. Self-healing underwater superoleophobic and anti-biofouling coatings based on the assembly of hierarchical microgel spheres[J]. *ACS nano*, 2016, 10(1): 1386-1394.
- [4] SOJOUDI H, WANG M, BOSCHER N, et al. Durable

and scalable icephobic surfaces: Similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces[J]. *Soft matter*, 2016, 12(7): 1938-1963.

- [5] ENGLAND M W, URATA C, DUNDERALE G J, et al. Anti-fogging/self-healing properties of clay-containing transparent nanocomposite thin films[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(7): 4318-4322.
- [6] CHEN Z, GUO Y, FANG S. A facial approach to fabricate superhydrophobic aluminum surface[J]. *Surface & interface analysis*, 2010, 42(1): 1-6
- [7] GUO Z, LIANG J, FANG J, et al. A novel approach to the robust Ti6Al4V-based superhydrophobic surface with crater-like structure[J]. *Advanced engineering materials*, 2010, 9(4): 316-321.
- [8] ZHAO N, WENG L, ZHANG X, et al. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface prepared by solvent-induced crystallization[J]. *Chemical physics & physical chemistry*, 2010, 7(4): 824-827.
- [9] TUTEJA A, CHOI W, MA M L, et al. Designing superoleophobic surfaces[J]. *Science*, 2007, 318(5856): 1618-1622.
- [10] TUTEJA A, CHOI W, MABRY J M, et al. Robust omniphobic surfaces[J]. *Proceedings of the national academy of science*, 2008, 105(47): 18200-18205.
- [11] BROWN P S, BHUSAN B. Durable, superoleophobic polymer-nanoparticle composite surfaces with re-entrant geometry via solvent-induced phase transformation[J]. *Scientific reports*, 2016, 6: 21048.
- [12] LI X, HUANG K, ZOU H, et al. Durable superamphiphobic nano-silica/epoxy composite coating via coaxial electrospraying method[J]. *Applied surface science*, 2018, 436: 283-292.
- [13] CHEN J, KONG Q G, WANG J, et al. Preparation of high wear-resisting superamphiphobic robust film by self-assembled monolayer surface reaction[J]. *Progress in organic coatings*, 2018, 117: 20-28.
- [14] WANG X, FU Y, GUO P, et al. Synthesis, characterization, and properties of PCDL aliphatic hyperbranched polyurethane coatings[J]. *Journal of applied polymer science*, 2013, 130(4): 2671-2679.
- [15] REN L F, WANG N, WANG X C. Study on the preparation of PU/HBP-NH₂ blend film and its properties[J]. *Journal of applied polymer science*, 2015, 132(5): 228-231.
- [16] XU W, ZHAO W J, HAO L F, et al. Synthesis of novel cationic fluoroalkyl-terminated hyperbranched polyurethane latex and morphology, physical properties of its latex film[J]. *Progress in organic coatings*, 2018, 121: 209-217.
- [17] XU J C, JIANG Y, ZHANG T, et al. Fabrication of UV-curable waterborne fluorinated polyurethane-acrylate and its application for simulated iron cultural relic protection[J]. *Journal of coatings technology & research*, 2018, 354: 1-7.

- [18] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 科技导报, 2005, 23(2): 4-9.
JIANG Lei. Super-hydrophobic nanoscale interface materials: from natural to artificial[J]. Science & technology review, 2005, 23(2): 4-9.
- [19] 于海平, 刘长松. 超疏水高疏油不锈钢滤网的制备及其耐腐蚀性能[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 243-250.
YU Hai-ping, LIU Chang-song. Fabrication of superhydrophobic and high oleophobic stainless steel strainer and its corrosion resistance[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 243-250.
- [20] MANNA U, LYNN D M. Restoration of superhydrophobicity in crushed polymer films by treatment with water: self-healing and recovery of damaged topographic features aided by an unlikely source[J]. Advanced materials, 2013, 25(36): 5104-5108.
- [21] ZHOU X Y, ZHANG Z Z, XU X H, et al. Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(15): 7208-7214.
- [22] WU L, ZHANG J, LI B, et al. Facile preparation of super durable superhydrophobic materials[J]. Journal of colloid & interface science, 2014, 432(20): 31-42.
- [23] SPAETH M, BARTHLOTT W. Lotus-effect: Biomimetic super-hydrophobic surfaces and their application[J]. Advances in science & technology, 2008, 60: 38-46.