

## 自修复超疏水涂层研究进展

张茗琚, 张琲瑶, 李鑫, 金佳赢, 王佳钰, 李海燕

(东北石油大学 化学化工学院 聚烯烃新材料省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

**摘要:**介绍了近年来自修复超疏水涂层的研究进展,总结了自修复超疏水涂层的多种制备方法。重点介绍了本征型和外援型2种自修复超疏水涂层,其中外援型主要有由pH引发、温度引发和光引发的自修复超疏水涂层;本征型重点介绍了基于超分子聚合物的自修复超疏水涂层。同时介绍了自修复超疏水涂层在金属防腐、自清洁、防污、防冰、油水分离等诸多领域的应用,最后展望了自修复超疏水涂层的发展前景。

**关键词:**超疏水;自修复;外援型;本征型

**中图分类号:**

**文献标识码:**A

**文章编号:**1000-7555(2022)10-000

超疏水涂层一般是指材料表面与水的接触角(CA)大于 $150^\circ$ 、滑动角(SA)小于 $10^\circ$ 的化学涂层<sup>[1,2]</sup>。制备超疏水涂层,需在涂层表面用低表面能物质修饰微纳结构,或者直接在低表面能材料表面构建微纳结构<sup>[3,4]</sup>。由于超疏水涂层的优异性能,超疏水涂层在防腐<sup>[5-7]</sup>、抗菌<sup>[8,9]</sup>、自清洁<sup>[10-12]</sup>、减阻<sup>[13,14]</sup>、油水分离<sup>[15-17]</sup>、防冰<sup>[18,19]</sup>等诸多领域都有着大量应用。但是,在超疏水涂层的使用过程中,其表面极易受到光、臭氧等氧化物质所造成的化学破坏以及外力作用导致的涂层破损而失效<sup>[20,21]</sup>。同时,随着科学技术的飞速发展,只具有单一超疏水性能的材料也不能够满足工业发展的需要。这些因素限制了超疏水涂层的应用范围。为了解决上述问题,研究学者致力于将自修复功能与超疏水涂层相结合,当超疏水涂层失效时,能够在一定条件下自发地修复涂层的超疏水性能。根据自修复机理,可将超疏水涂层的自修复方式分为本征型自修复和外援型自修复。本文将介绍自修复超疏水涂层的制备方法及应用,同时对自修复超疏水涂层的发展趋势进行了展望。

### 1 外援型自修复超疏水涂层

外援型自修复超疏水涂层是指在涂层内外加了修复剂物质(微胶囊、微纳容器、其它低表面能物质

等)的涂层。当涂层表面的低表面能物质被破坏之后,涂层在外部环境刺激(温度、光照、pH以及机械外力等)下,其内部的低表面能物质从微胶囊或微纳容器中释放出来并向涂层表面破损区域迁移,从而重新恢复涂层的超疏水性能。

#### 1.1 pH引发自修复

pH引发自修复是指涂层中添加的微胶囊等可以进行pH响应释放修复剂,通过调节pH值来实现超疏水涂层的自修复。Ni等<sup>[22]</sup>通过乳液诱导的界面各向异性组装方法制备了一种聚二甲基硅氧烷(PDMS)负载的介孔聚多巴胺(MPDA)微球(P-PDMS@MPDA MSPs),将所制备的P-PDMS@MPDA MSPs微球与水性树脂和疏水二氧化硅纳米颗粒进行混合制备了一种自修复涂层。该智能涂层通过使用无氟和具有生物相容性的MPDA、PDMS和二氧化硅纳米颗粒,展现了良好的超疏水性。当涂层被外力破坏时,涂层在近红外光或pH刺激下可直接自修复其超疏水性和抗生物污染活性。该超疏水涂层的自修复性能归因于PPDMS@MPDA MSPs在近红外光或pH刺激下释放低表面能物质PDMS。在较低的pH值下,PDA的正电性使PDA与PDMS之间产生了静电排斥,使PDMS从P-PDMS@MPDA MSPs微球中释放出来进行自修复。用pH=1的HCl水溶液处理后,涂层的CA和SA分别达

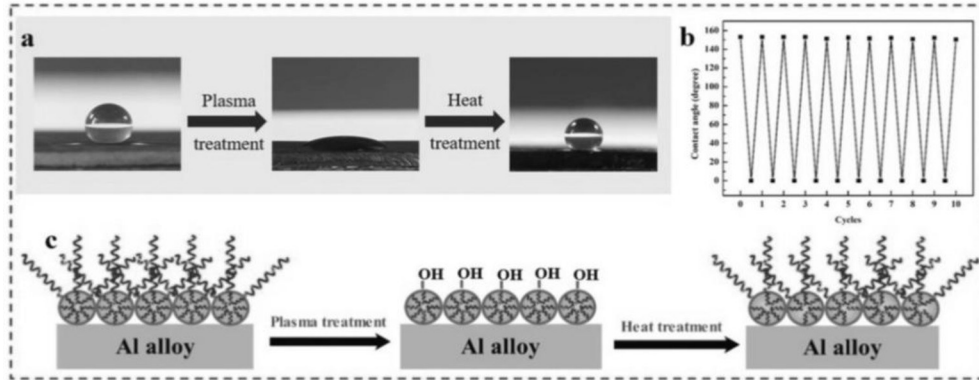


Fig.1 Self-healing performance of superhydrophobic Al alloy surface

- (a): self-healing performance measurement process;  
 (b): contact angle change upon 10 cycles of plasma and heat treatments;  
 (c): self-healing mechanism diagram<sup>[23]</sup>

到  $153.7^\circ$  和  $7.9^\circ$ ，完全恢复超疏水性能。此外，该涂层在恶劣环境下，包括暴露在紫外线照射下和浸泡在盐、强酸和强碱溶液中，也具有长期的自修复超疏水性能。

Chen 等<sup>[23]</sup>制备了一种基于 pH 响应紫外光固化聚氨酯(PU)的智能自修复超疏水涂层。将 PU 与含氟八维多面体倍半硅氧烷低聚物((F-OV-POSS)的混合物浸涂在原始织物上，再经紫外光固化形成自修复超疏水织物涂层。F-OV-POSS 单体在中性条件下具有疏水性，涂层表面的疏水性随着涂层中 F-OV-POSS 含量的增加而增加，当涂层中 F-OV-POSS 质量分数为 35% 时，涂层 CA 为  $156^\circ$ 、SA 为  $6.7^\circ$ ，具有超疏水性能。此外，pH-PU 中十二烷基二乙醇胺 (LEDA) 单体含量也至关重要，LEDA 链越多，对水的吸引力越大，当涂层浸入酸溶液中时，LEDA 链会发生质子化。因此，可通过改变 pH-PU 树脂中 LEDA 单体的含量来进一步调节表面的超疏水性。此外，pH-PU 涂层可以通过 pH 诱导 LEDA 叔胺基链的质子化和去质子化来改变涂层表面超疏水性能，实现涂层 pH 可控的油水分离。pH-PU 的 LEDA 链的质子化作用，能够在涂层表面形成一层水化层，使油无法渗透到织物中。涂层在酸性水溶液(pH=2)处理后，表面 F 原子浓度从 10.0% 下降到 7.3%、表面 N 原子浓度从 1.3% 上升到 3.7%，证明超疏水性能的改变是 LEDA 链质子化和去质子化的结果。通过改变溶液的 pH 值，涂层的超疏水性可循环恢复 8 次。同时，涂层经过 300 次的循环磨损，CA 仍然保持在  $152.8^\circ$ ；在洗涤 60 次后仍能保持超疏水性能，CA 为  $151.7^\circ$ 。所制备的涂层在物理损伤、海水浸泡和紫外线照射后仍能保持超疏水性和自清洁能力。

## 1.2 温度引发自修复

超疏水自修复涂层在破损后的自我修复主要是依赖涂层中的修复剂的自主迁移来实现的，热处理是一种常见的应用于超疏水自修复涂层的方法。涂层中的修复剂在加热后，可以快速地恢复超疏水性能。Zhang 等<sup>[24]</sup>采用沸水处理和聚多巴胺@十六烷基三甲氧基硅烷(PDA@HDTMS)纳米胶囊沉积的方法在铝合金上制备了具有自修复性能的超疏水表面。制备的超疏水铝合金表面在各种环境下表现出优异的耐久性和稳定性，同时具有优异的自清洁性能和耐腐蚀性。将沸水处理过的铝合金板在  $60^\circ\text{C}$  下浸入含有 PDA@HDTMS 纳米胶囊的溶液中 24 h，在 PDA@HDTMS 纳米胶囊沉积在铝合金上后，铝合金表面的 CA 达到  $(155.3 \pm 1)^\circ$ ，滑动角为  $(3 \pm 1)^\circ$ 。在放置 12 个月后，CA 仍然可以达到  $153.9^\circ$ ，表明所制备的超疏水铝合金具有良好的耐久性和稳定性。超疏水表面在高温热处理后，CA 可以恢复到  $153.8^\circ$ ，SA 再次回到约  $3^\circ$ 。证明了铝合金表面在超疏水方面具有良好的自修复能力。同时，这种等离子体温度诱导的自修复能力是可重复的，至少可以重复 10 个周期。Fig.1(a)展示了氧等离子体处理过程中水滴的图像；Fig.1(b)表明铝合金在氧等离子体和加热处理过程中，CA 在大于  $150.9^\circ$  和接近  $0^\circ$  之间切换。铝合金的自修复机理如图 Fig.1(c) 所示，PDA@HDTMS 纳米胶囊中的烷基链可以通过以烷基链的低表面自由能为基础的热处理再次成功迁移到 PDA@HDTMS 纳米胶囊的表面。经过热处理后，长烷基链再次被引入铝合金表面。同时在等离子体热处理过程中，铝合金表面的微纳结构保持不变。因此，表面经过热处理后又恢复到超疏水状态。

Yin 等<sup>[25]</sup>采用硫代乙酰胺(TAA)与硫酸镍( $\text{NiSO}_4$ )的水热反应和化学改性将肉豆蔻酸沉积在涂层表面,制备了一种自修复的 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 超疏水涂层。通过改变TAA和 $\text{NiSO}_4$ 的添加量来改变涂层表面的微观结构来调节涂层的润湿性。表征证明当体系中TAA含量为2.92 mmol、 $\text{NiSO}_4$ 含量为0.65 mmol时,体系的超疏水性最佳。涂层浸泡在0.01 mol/L十二烷基硫酸钠溶液1 h后,水滴在接触到涂层表面时,会立即扩散。这是由于最外层的烷酸链被破坏,出现了大量的亲水含氧基团,增加了表面能,导致润湿性的转变。该涂层在80 °C加热时仅20 min即可完全恢复超疏水性,修复效率明显提高。因为肉豆蔻酸作为一种修复剂,其长碳链易于移动,一旦最外层的肉豆蔻酸被破坏或受到机械损伤,内部储存的肉豆蔻酸就会迁移到涂层表面,以减少表面能量。由于涂层的微观结构和恢复的低表面能,损伤表面能够恢复超疏水性。热处理有利于肉豆蔻酸链的流动,使内部的肉豆蔻酸链迅速迁移到表面。即使将十二烷基硫酸钠溶液的浓度提高到0.1 mol/L,只要延长加热时间,也能恢复涂层的超疏水性。涂层的自修复功能还具有可重复性,经过6次循环试验后仍能保持超疏水性。

### 1.3 光引发自修复

pH引发、温度引发和外力引发等方法往往需要较长时间作用,涂层才能恢复超疏水功能。而光响应自修复超疏水涂层可借助紫外光、近红外光等引发方式来快速修复涂层的超疏水性能。且光引发自修复可远程操作,操作快捷方便,扩展了涂层的适用范围。

Li 等<sup>[26]</sup>首先采用静电吸附法将二氧化钛纳米粒子( $\text{TiO}_2$  NPs)吸附到包覆1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三乙氧基硅烷(FAS-13)的微胶囊表面,得到紫外光响应型微胶囊。然后将紫外响应微胶囊与疏水二氧化硅NPs、炭黑NPs和水性有机硅乳液混合制备了一种紫外光/近红外光双响应型自修复超疏水涂层,涂层的CA约为154°、SA约为2°,该涂层在紫外光和近红外光照射下具有良好的自修复性能。疏水二氧化硅NPs可以增加涂层的表面粗糙度,同时降低表面能。用 $\text{O}_2$ 等离子体刻蚀涂层,涂层表面变得亲水,在紫外光照射下,涂层的CA逐渐增加,在照射60 h后达到150°,SA下降到2°。且 $\text{O}_2$ 等离子体刻蚀-紫外光照射自修复过程可以重复多次。该涂层的自修复性归因于疏水二氧化硅NPs和包覆FAS-13的紫外光响应微胶囊的协同作用。首先,紫

外光辐照后,吸附在微胶囊表面的 $\text{TiO}_2$  NPs能够降解微胶囊壳,使微胶囊壳上形成若干孔洞,释放出FAS-13迁移到涂层表面,自修复其超疏水性能。此外,经 $\text{O}_2$ 等离子体刻蚀后,未降解的微胶囊破损,也可以释放FAS-13。FAS-13残留在未完全降解的微胶囊和完整的微胶囊中持续释放到涂层表面,使涂层自修复具有可重复性。炭黑NPs嵌入到涂层中,在近红外光辐射下可以迅速产生大量热量融化微胶囊并释放FAS-13迁移到涂层表面,涂层超疏水性在8 min内完全恢复。紫外光照射能在较长时间内对整个涂层进行修复,而近红外光照射能在较短时间内对涂层进行修复,但由于近红外光源类似于“点光源”,只能修复一定区域的涂层,而不能修复整个涂层。因此,紫外光响应和近红外光响应相结合,可以实现不同条件下超疏水涂层的自修复需求。此外,自愈超疏水涂层膜具有优良的耐油、耐酸、耐磨损性能,在装饰、建筑、电子、可穿戴设备等领域有着广阔的应用前景。

## 2 本征型自修复超疏水涂层

大多数自修复超疏水涂层需要外部刺激释放储存在涂层内部的修复剂来引发自修复过程。但是,这些修复手段的修复程度不可控,有时不能修复完全或者在多次自行修复后丧失自修复功能。因此,应研究开发不需外部刺激,在室温下即可自修复的超疏水涂层。本征型自修复是指通过涂层内部在分子水平上的自修复来恢复涂层的超疏水性能,其自修复过程是通过修复涂层中的可逆化学键(共价键或非共价键)来完成。超分子聚合物可以在室温下自发反复的自修复<sup>[27]</sup>,具有明显的优势,在自修复超疏水涂层中展现出良好的前景。

Li 等<sup>[28]</sup>设计了一种超分子聚合物N-配位聚二甲基硅氧烷(N-Boroxine-PDMS)作为涂层材料,涂层在具有超疏水性能的同时兼具良好的透明性、稳定性和室温自修复能力。如图2(a)所示,首先采用席夫碱法,用2-甲酰基苯硼酸(PBA)修饰PDMS,再用硼氢化钠还原,合成了N-Boroxine-PDMS的单体PDMS-PBA,在苯硼酸邻位上的N给体使其形成配位的N-B键,从而在室温下无需路易斯碱的加入即可形成硼化物。如图2(b)所示,通过溶剂蒸发,PDMS-PBA逐渐三聚即可形成N-Boroxine-PDMS。将超分子聚合物N-Boroxine-PDMS和7 nm  $\text{SiO}_2$ 纳米粒子在乙醇溶液中混合,得到的N-Boroxine-PDMS/ $\text{SiO}_2$ 涂层可以轻易地喷涂在各种基材上,如玻璃、金

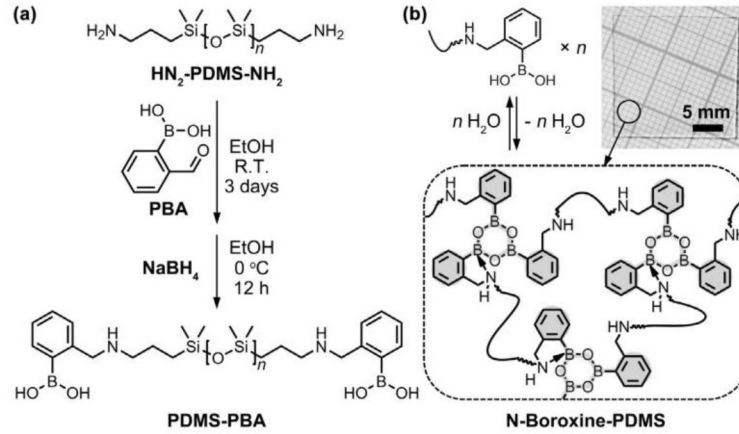


Fig.2 (a) Synthesis route of PDMS-PBA, (b) schematic of the formation of N-Boroxine-PDMS from PDMS-PBA [25]

属、织物、木材、纸张和塑料，而不会影响其透明度或覆盖表面图案。制备的涂层具有良好的透光性，在 550 nm 处的透光率为 90.1%，超疏水性能良好，CA 为  $160.9^\circ$ 、SA 为  $1^\circ$ 。N-Boroxine-PDMS 的可逆性使得 N-Boroxine-PDMS 在环境条件下通过 PDMS-PBA 迁移到受损表面，自发修复其受损的超疏水性。此外，由于 N-Boroxine-PDMS 具有通过表面重组恢复其原始表面能的能力，所制备的涂层能够在环境条件下自主、反复地修复过氧化氢或  $\text{O}_2$  等离子体造成的化学损伤，大大延长了其使用寿命。在常温下保存 6 h 后，涂层的超疏水性自修复，CA 为  $(160.1 \pm 0.8)^\circ$ 、SA 为  $(1.0 \pm 0.5)^\circ$ 。在过氧化氢暴露和自修复 15 个周期后，涂层的 CA 和 SA 依旧分别维持在  $(158.4 \pm 0.8)^\circ$  和  $(6 \pm 1)^\circ$ 。N-Boroxine-PDMS 可逆交联是实现 N-Boroxine-PDMS/SiO<sub>2</sub> 涂层自修复能力的关键。在  $\text{O}_2$  等离子体刻蚀过程中，涂层表面最外层的 N-Boroxine-PDMS 被分解，产生亲水基团，使涂层变成亲水涂层。该亲水涂层具有强吸附环境水分的倾向，吸附的水分子促进了配位 N-Boroxine 的解离，增加了 PDMS-PBA 的流动性，之后，极性基团扩散到涂层的主体，使其表面能降低到最小值，而 PDMS-PBA 则迁移到涂层的氧化区。随着水的蒸发，PDMS-PBA 又逐渐三聚成 N-Boroxine-PDMS，使受损的涂层超疏水性自主修复。

Cai 等 [29] 将聚硼硅氧烷(PBS) 溶液以真空浇注的方式渗透到多孔还原氧化石墨烯网络中，制备了一种具有室温自修复和超疏水能力的石墨烯/PBS 复合材料。该复合材料的 CA 可以达到  $168^\circ$ ，证明该复合材料具有超疏水性能。所制备的复合材料在遭受多次损伤后，在没有外界刺激的情况下可完全恢复其性能。如图 3 所示，当断裂或损坏发生时，

“固液”聚合物被释放，PBS 之间的动态键的改变，以及毛细管力的作用，使破碎的网络之间重新建立了物理连接。自修复后，聚合物被重新包覆在石墨烯网络中。同时，该自修复过程是通过聚合物链和动态配位键之间的相互作用来驱动的，这意味着修复剂不会耗尽，自修复过程可以重复多次。在不施加额外压力的情况下，只要简单地接触其表面，材料就能完全恢复其自修复性和力学性能。制备的石墨烯/PB 复合材料对废水中的有机溶剂、油具有很高的分离能力，可用于污水处理和环境保护。

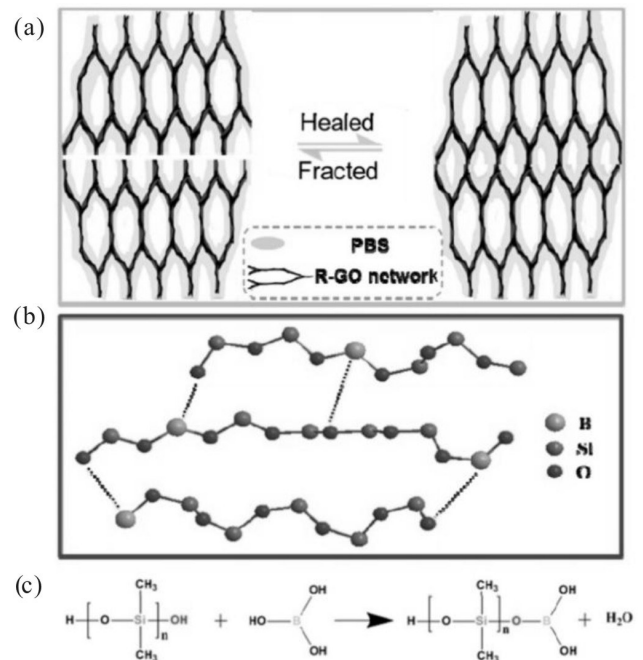


Fig.3 (a) Schematic of the graphene/PBS self-healing process; (b) key feature of PBS is its mild condition repair ability derived from the spontaneous formation of dynamic bonds between boron and oxygen on the silanol skeleton. This reversible healing is faster and does not need external conditions; (c) schematic of PBS formation originating from boric acid and poly(dimethylsiloxane) [26]

### 3 自修复超疏水涂层的应用

#### 3.1 防腐蚀

腐蚀是导致金属使用寿命缩短的严重问题。在金属表面涂覆超疏水涂层是防止金属腐蚀的有效方法。将超疏水涂层喷涂在金属基体表面,在涂层与液体的接触界面,液体很容易从涂层上滚下来,涂层与液体的接触面积和接触时间明显减少,抑制了腐蚀介质的运动。因此,超疏水涂层可以有效地阻止或延缓腐蚀介质对金属的渗透腐蚀。同时涂层具有自修复功能,可以大幅度地提高涂层的有效使用寿命。

Zhang 等<sup>[30]</sup>通过将含有蜡微颗粒的形状记忆聚合物(SMP)乳液和缓蚀剂苯并三唑(BTA)刮涂到镁合金上,然后将氟化凹凸棒土(ATP)悬浮液喷涂到 SMP-BTA 涂料上,制备了 2 层自修复超双疏涂层。由于 SMP-BTA 涂层和氟 ATP 涂层的协同作用,2 层自修复超双疏涂层对镁合金具有长期有效的耐腐蚀保护作用。此外,该涂层对各种物理损伤表现出良好的自修复能力,可经受 10 次相同位置刮擦/自修复循环而恢复超疏水性能。自修复 SMP-BTA 涂层中的 BTA 抑制剂溶解在镁合金表面,在浸泡试验过程中形成保护层,从而延缓了腐蚀的发生。自修复 SMP-BTA/氟 ATP 涂层具有优异的防腐性能,可以承受 60 d 的浸泡。中性盐雾试验中腐蚀产物的产生阻碍了物理划痕的闭合,使得 SMP 涂层难以恢复其初始的防腐性能。而缓蚀剂 BTA 的加入在一定程度上延缓了腐蚀的发生。所以即使 SMP-BTA 涂层损坏后没有及时修复,涂层仍然有一定的防腐效果。由于 SMP-BTA 层和氟 ATP 层的协同效应,底层 SMP-BTA 层通过 BTA 释放抑制腐蚀,通过加热自修复划痕,而顶层氟 ATP 层通过在固液界面保持气垫,有效防止腐蚀性电解质渗透到涂层中,防止金属基体的腐蚀。

Uzoma 等<sup>[31]</sup>分别以氟硅烷为芯材、脲醛为壳材,所制备的含氟硅烷微胶囊涂层在空气中放置 1 d 后,微胶囊内部的氟硅烷由于其高挥发性而向外表面扩散,从而引发涂层表面改性,接触角增加到 150°,7 d 后,水接触角上升到 151°,从而使涂层具有超疏水性能。将微胶囊与 GK570 树脂混合后喷涂在 LY12 铝合金基体上。从电化学测试中可以观察到,涂层为金属基体提供了良好的防腐蚀保护,电解质进入涂层基体界面导致电化学阻抗值下降,由于微胶囊中氟硅烷的释放,电解质的渗透受到阻碍,腐蚀过程受到明显抑制,同时抑制腐蚀性物质

进入涂层,从而防止金属基体进一步腐蚀。此外,在浸泡 4~360 h 期间,电阻和电容弧的频率相同,证实了涂层抗电解侵蚀的稳定性。

#### 3.2 自清洁与防污

自清洁现象与去除涂层表面的污垢有关,使涂层能够应用于各种场合。当赋予涂层超疏水性时,水滴可以在涂层表面滚动,污物很容易附着在水滴上滚落,污染物不易附着在涂层表面,使涂层能够保持长期的洁净状态。在海洋材料使用过程中,当材料接触海水时,微生物(细菌)、真菌、硅藻和纳米颗粒会聚集在其表面,形成生物膜,生物膜能改变涂层的形态,最终导致金属腐蚀<sup>[32]</sup>。超疏水涂层逐渐成为一种适用于防污涂层的材料,超疏水涂层的低表面能和粗糙结构,能够抑制污垢的附着,防止生物膜的形成。

Zhang 等<sup>[33]</sup>使用氧化铝颗粒来构建粗糙的微纳结构,水溶性氟表面活性剂和氟化烷基硅烷作为低表面能材料,采用喷涂或浸渍的方法获得超疏水涂层。所制备的涂层在不同基质(玻璃、木材、纤维、塑料和金属)中显示出优异的超疏水疏油性能。当纳米粒子与微米粒子的质量比为 7:1 时,所得涂层具有最佳的超疏水和疏油性能,同时具有优异的自清洁性和较高的耐久性。涂层对不同 pH 值的溶液均具有良好的耐久性、耐磨性,此外制备的涂层具有自修复功能,该功能可通过逐渐释放储存在涂层表面的疏水小分子实现,涂层在老化后可以在外界刺激下再生超疏水性能,以延长其寿命。由于该涂层具有优良的超疏水和疏油性能,在自清洁和防污方面具有广阔的应用前景。

Zhu 等<sup>[34]</sup>通过简单环保、低成本水热反应在铝合金基体上原位制备了 Zn-Al 超疏水涂层。同时将硬脂酸(STA)通过物理吸附和化学键合与涂层结合,制备了一种微纳结构的锌铝层状双氢氧化物自修复超疏水涂层。涂层的 CA 为(157.5±0.5)°、SA 小于 3°。涂层放置 8 周后,涂层的平均 CA 为(156.4±0.7)°、平均 SA 为(4.8±0.9)°,表明该涂层仍保持了良好的超疏水性能。当涂层表面的硬脂酸分子被破坏时,涂层内部的硬脂酸分子会逐渐迁移到涂层表面恢复涂层的超疏水性能,高温环境会加速涂层的迁移过程。氧等离子体刻蚀后涂层在室温下 5 d 后可恢复超疏水性能,在 100 °C 下 9 h 即可恢复超疏水性能,涂层经氧等离子体刻蚀损伤后,可自发恢复 7 次。超疏水涂层使铝合金表面具有良好的低附着力和自清洁性能。用水珠与涂层上固体污染物

进行自清洁性能测试,当去离子水滴加到被污染的涂层上,水滴与污染物一起滚离涂层,实现自清洁。该超疏水涂层还可减少铝合金基体与腐蚀性介质的接触,有效提高铝合金在恶劣环境中的耐腐蚀性。超疏水涂层赋予铝合金基材低附着力、自清洁和耐腐蚀性能,同时涂层具有良好的高温稳定性、耐酸碱性、机械稳定性和耐久性。

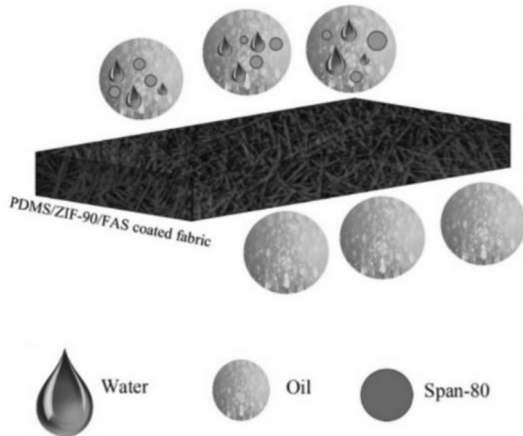


Fig.4 PDMS/ZIF-90/FAS coated fabric oil/water separation process<sup>[31]</sup>  
3.3 其它应用

自修复超疏水材料还在油水分离、防冰等领域有着广泛的应用。工业含油废水的处理以及油水混合物的分离是现今超疏水涂层的研究热点之一。超疏水涂层具有疏水性以及亲油性,能够实现油水分离,引起了极大关注。Sam等<sup>[35]</sup>采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)、ZIF-90和氟烷基硅烷(FAS)在亚麻织物上浸涂制备了改性亚麻织物,涂层的CA为151°。对油水乳状液表现出良好的分离性能,分离效率最高可达99.5%,分离通量为1213 L/(m<sup>2</sup>·h)。改性后的织物具有良好的循环利用性,可重复利用10次,在机械耐久性和化学稳定性测试中表现出良好的稳定性。底层的PDMS作为修复剂,与基材结合良好,表面能低,ZIF-90表面积大,热稳定性和化学稳定性好,涂层在织物基材上形成良好的层次结构,具有良好的化学稳定性和自修复性,并表现出Wenzel润湿状态(油渗透)和Cassie-Baxter状态(水排斥)。如图4所示,当乳液与改性织物接触时,由于改性织物的超疏水性,油易于渗透被收集起来。许多微小的乳化水滴相互碰撞,聚合成大水滴,停留在改性织物表面。这种改性织物能够阻止水滴进入,这使得该改性织物在用于油水分离时具有较高的分离效率和分离通量。对改性后的织物进行热处理,底层的愈合剂PDMS迁移到涂层表面恢复超疏水性。涂层自修复后的分离效率保持在98%以

上。该自修复超疏水改性织物能有效分离各种油水乳液,对工业废水处理具有重要意义,在油水乳状液分离中有着广阔的应用前景。

Fu等<sup>[36]</sup>采用两步法硫醇反应合成了一种新型氟化聚氨酯(FPU),并通过引入SiO<sub>2</sub>纳米粒子制备了一种自修复超疏水涂层。合成的SiO<sub>2</sub>-FPU树脂具有良好的稳定性,可应用于多种基材。所得涂层的氟含量从上到下呈递减趋势,氟烷基链大量聚集在涂层外表面。由于氟烷基链的高柔韧性,涂层能迅速自修复。极低的含氟量使涂层具有优异的力学性能和超疏水稳定性,同时降低了制备成本。在添加SiO<sub>2</sub>纳米粒子后,FPU基涂料在玻璃、织物、纸张、木材和塑料等基材上表现出良好的超疏水耐久性和较高的基材附着力。聚氨酯链有较大的向涂层内移动的趋势,而氟烷基链则倾向于停留在涂层上表面并有向上表面迁移的倾向。随着温度的升高,氟烷基链容易迁移到涂层表面,从而恢复超疏水性。在高温135℃条件下,损坏的涂层可以在1h内恢复到超疏水状态。除自清洁外,SiO<sub>2</sub>-FPU涂层的静态和动态防结冰性能表明,该涂层具有良好的延迟结冰能力。SiO<sub>2</sub>-FPU涂层延冰性能可达8min,是纯样的7倍左右。对于超疏水表面,由于液-气接触面积大,液-固接触面积小,在一定时间内热量损失减少,从而延迟了水滴结冰。同时由于水滴在SiO<sub>2</sub>-FPU表面的快速滚动,避免了冰的形成。在SiO<sub>2</sub>-FPU涂层上进行了10个循环的冻结-实验,CA均大于160°。

#### 4 结语

与具有单一功能的超疏水涂层相比,自修复超疏水涂层同时具有超疏水性和自修复性,能使其使用寿命得到显著延长,同时也可减少材料维修的人力物力。虽然自修复超疏水涂层的研究已经取得了一定的进展,但是能够进行工业化生产的自修复超疏水材料还不是很多,这主要是因为自修复超疏水材料的制备过程复杂,导致其生产成本较高,不利于工业化生产;应注重提高自修复超疏水涂层的力学强度和耐久性;制备的超疏水涂层多为具有低表面能的含氟类物质,但氟对环境污染严重,需研究开发绿色环保的新型超疏水涂层;同时,应开发可以同时自发修复低表面能及表面微纳结构的自修复超疏水涂层;此外,部分自修复超疏水涂层的修复机理尚不明晰,应继续深入研究超疏水自修复机理,这样才能从根本上完善自修复超疏水涂层的

制备工艺。自修复超疏水涂层已经在诸多领域展现出广阔的应用前景。因此,对自修复超疏水涂层进行持续研究具有重要的理论意义和实用价值。

#### 参考文献:

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202: 1-8.
- [2] Feng L, Li S, Li Y, *et al.* Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14: 1857-1860.
- [3] Marmur A, Kojevnikova S. Super-hydrophobic surfaces: methodological considerations for physical design[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 568: 148-154.
- [4] Wu M, Ma B, Pan T, *et al.* Silver-nanoparticle-colored cotton fabrics with tunable colors and durable antibacterial and self-healing superhydrophobic properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 569-576.
- [5] Tan Q, Gao Z, Yan J, *et al.* Effect of chloride ions in acid and salt solutions on self-repairing ability and corrosion performance of titanium dioxide- fluorosiloxane superhydrophobic coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146: 105675.
- [6] Wang M, Tan X, Tu Y, *et al.* Self-healing PDMS/SiO<sub>2</sub>- CaCO<sub>3</sub> composite coating for highly efficient protection of building materials[J]. *Materials Letters*, 2020, 265: 127290.
- [7] Atta A M, Ezzat A O, El-Saeed A M, *et al.* Superhydrophobic organic and inorganic clay nanocomposites for epoxy steel coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 105502.
- [8] Duan X, Liu S, Huang E, *et al.* Superhydrophobic and antibacterial wood enabled by polydopamine-assisted decoration of copper nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 602: 125145.
- [9] Jalil S A, Akram M, Bhat J A, *et al.* Creating superhydrophobic and antibacterial surfaces on gold by femtosecond laser pulses [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 506:144952.
- [10] Wang P, Wang H, Li J, *et al.* A superhydrophobic film of photovoltaic modules and self-cleaning performance[J]. *Solar Energy*, 2021, 226: 92-99.
- [11] Jiang L, Hou P, He S, *et al.* The robust superhydrophobic SiO<sub>2</sub>/Diatomite/PDMS/KH- 570/Me- MQ composite coating for self-cleaning application of building surface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 634: 127936.
- [12] Ferrari M, Piccardo P, Vernet J, *et al.* High transmittance superhydrophobic coatings with durable self-cleaning properties [J]. *Coatings*, 2021, 11: 493.
- [13] Rad S V, Moosavi A, Nouri-Boroujerdi A, *et al.* Drag reduction in internal turbulent flow by fabricating superhydrophobic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/waterborne polyurethane coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2021, 421: 127406.
- [14] Saadatbakhsh M, Asl S J, Kiani M J, *et al.* Slip length measurement of PDMS/hydrophobic silica superhydrophobic coating for drag reduction application[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2020, 404: 126428.
- [15] Pal S, Mondal S, Das A, *et al.* Fabrication of CuO/TMSPM coated superhydrophobic fabric for self-cleaning and oil-water separation[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22: 3517-3525.
- [16] Liu S, Wang S, Wang H, *et al.* Gold nanoparticles modified graphene foam with superhydrophobicity and superoleophilicity for oil-water separation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143660.
- [17] Zhao M, Tao Y, Wang J, *et al.* Facile preparation of superhydrophobic porous wood for continuous oil-water separation[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101279.
- [18] Zeng D, Li Y, Huan D, *et al.* Robust epoxy-modified superhydrophobic coating for aircraft anti-icing systems[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 628: 127377.
- [19] Zhu T, Cheng Y, Huang J, *et al.* A transparent superhydrophobic coating with mechanochemical robustness for anti-icing, photocatalysis and self-cleaning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125746.
- [20] Lin Y, Chen H, Wang G, *et al.* Recent progress in preparation and anti-icing applications of superhydrophobic coatings[J]. *Coatings*, 2018, 8: 208.
- [21] Sam E K, Sam D K, Lv X, *et al.* Recent development in the fabrication of self-healing superhydrophobic surfaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 531-546.
- [22] Ni X, Gao Y, Zhang X, *et al.* An eco-friendly smart self-healing coating with NIR and pH dual-responsive superhydrophobic properties based on biomimetic stimuli-responsive mesoporous polydopamine microspheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126725.
- [23] Chen K, Zhou J, Ge F, *et al.* Smart UV-curable fabric coatings with self-healing ability for durable self-cleaning and intelligent oil/water separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 565: 86-96.
- [24] Zhang Z, Xue F, Bai W, *et al.* Superhydrophobic surface on Al alloy with robust durability and excellent self-healing performance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2021, 410: 126952.
- [25] Yin X, Yu S, Zhao Y, *et al.* A self-healing Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> superhydrophobic coating with anti-condensation property[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 99: 268-275.
- [26] Li W, Ni X, Zhang X, *et al.* UV/NIR dual responsive microcapsules/silicone nanocomposite coatings with healable superhydrophobic properties[J]. *ACS Applied Materials &*

- Interfaces, 2020, 12: 48101-48108.
- [27] Zhang A, Yang L, Lin Y, *et al.* Self-healing supramolecular elastomers based on the multi-hydrogen bonding of low-molecular polydimethylsiloxanes: synthesis and characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129: 2435-2442.
- [28] Li X, Li B, Li Y, *et al.* Nonfluorinated, transparent, and spontaneous self-healing superhydrophobic coatings enabled by supramolecular polymers[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 404: 126504.
- [29] Cai Y, Chen D, Li N, *et al.* Self-healing graphene-reinforced composite for highly efficient oil/water separation[J]. Langmuir, 2019, 35: 13950-13957.
- [30] Zhang J, Wei J, Li B, *et al.* Long-term corrosion protection for magnesium alloy by two-layer self-healing superamphiphobic coatings based on shape memory polymers and attapulgite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 594: 836-847.
- [31] Uzoma P C, Liu F, Han E H. Multi-stimuli-triggered and self-repairable fluorocarbon organic coatings with urea-formaldehyde microcapsules filled with fluorosilane[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 45: 70-83.
- [32] Nguyen-Tri P, Tran H N, Plamondon C O, *et al.* Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: a review [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 132: 235-256.
- [33] Zhang K, Xu F, Gao Y. Superhydrophobic and oleophobic dual-function coating with durability and self-healing property based on a waterborne solution[J]. Applied Materials Today, 2021, 22: 100970.
- [34] Zhu G, Zhao Y, Liu L, *et al.* Facile fabrication and evaluation of self-healing Zn-Al layered double hydroxide superhydrophobic coating on aluminum alloy[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 14803-14820.
- [35] Sam E B, Ge Y, Liu J, *et al.* Robust, self-healing, superhydrophobic fabric for efficient oil/water emulsion separation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 625: 126860.
- [36] Fu K, Lu C, Liu Y, *et al.* Mechanically robust, self-healing superhydrophobic anti-icing coatings based on a novel fluorinated polyurethane synthesized by a two-step thiol click reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127110.

## Progress in Research of Self-Healing Superhydrophobic Coatings

Mingjun Zhang, Beiyao Zhang, Xin Li, Jiaying Jin, Jiayu Wang, Haiyan Li

(Provincial Key Laboratory of Polyolefin New Materials, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

**ABSTRACT:** The research progress of self-healing superhydrophobic coating in recent years was introduced, and various preparation methods of self-healing superhydrophobic coating were summarized. Self-healing superhydrophobic coatings mainly include extrinsic self-healing and intrinsic self-healing. The extrinsic self-healing superhydrophobic coatings initiated by pH, temperature and light were mainly introduced. The intrinsic self-healing superhydrophobic coatings focused on the use of supramolecular polymer. Then, the applications of self-healing superhydrophobic coating in metal corrosion, self-cleaning, anti-fouling, anti-ice, oil-water separation and many other fields were summarized. Finally, the development prospect of self-healing superhydrophobic coating was prospected.

**Keywords:** superhydrophobic; self-healing; extrinsic self-healing; intrinsic self-healing