http://pmse.scu.edu.cn

仿生自修复涂层研究进展

苏姣姣，张雅宁，王子聪，李天翔，李海燕，王 俊
（东北石油大学 化学化工学院 黑龙江省石油与天然气化工省重点实验室，黑龙江 大庆 163318）

摘要：传统基于热固型材料的涂层，一旦破坏失效，就难以修复，会对设备生产安全带来严重隐患，另外涂层频繁的维修也带来了大量的经济损失。随着科学技术的发展，仿生自修复涂层作为一种新兴的智能材料，是近年来材料领域的研究热点之一。文中综述了本征型自修复防腐涂层的研究进展。按自愈机理分，自修复材料分为外援型和本征型自修复材料2种。外援型包括微胶囊和微血管型，本征型包括狄尔斯-阿尔得反应、可逆二硫键、酯交换、氢键、主客体相互作用等。重点论述了本征型自修复涂层材料的类型（基于可逆动态共价键和可逆非共价键的自愈）、研究现状及目前存在的问题，阐述了自修复涂层在防腐、自清洁、导电等领域的应用，并对自修复涂层的研究方向和发展前景进行了展望。

关键词：本征型；外源型；自修复涂层；防腐；可逆键
中图分类号：TB381 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）05-0169-11

随着工业的不断发展，金属材料的腐蚀日益严重。金属的腐蚀会导致材料的失效，这不仅会造成重大的经济损失，还会造成严重的安全问题和环境危害[1~3]。因此，解决金属腐蚀这一问题成为了近年来的研究热点。金属腐蚀是指金属材料受到周围介质的作用而损坏的过程，其本质是金属原子失去电子被氧化的过程。根据腐蚀机理的不同，腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀[4,5]。化学腐蚀是指化学物质与材料表面接触并发生化学反应，导致材料表面发生腐蚀或化学变化的过程。而电化学腐蚀是指金属与电解质溶液发生电化学作用引起的破坏。目前防止金属腐蚀的方法主要有2种：一种是阴极保护法，也称为牺牲阳极的阴极保护；另一种是通过涂覆保护层来提供防护，这种保护层覆盖在金属表面可以隔绝水分和空气，从而起到保护作用。然而，人工修复涂层面临着高昂的成本和恶劣环境（如封闭的海洋设施、地下管道等）的高风险挑战[6]。

自愈是指材料从物理损伤中恢复的能力，用于实现聚合物自修复的主要方法包括化学、物理和物理化学方法。物理自修复过程的方法有链间扩散、相分离、形状记忆效应、超顺磁性纳米粒子的引入[7~9]。化学过程包括动态共价键的结合，自由基诱导的反应，或超分子相互作用。结合物理和化学的自修复过程包括范德华力和愈合试剂在聚合物基质中的嵌入[10~13]。结构和功能在损伤部位的完全恢复是一种理想的自愈过程。尽管有许多报道称自愈聚合物材料具有100%的自愈效率，但很难将这些系统定义为理想的自愈。这是因为自愈效率与损伤程度高度相关。自修复材料的概念受生物体自愈的启发，生物系统能自主修复组织损伤或恢复其原始功能，在近几十年来受到人们的广泛关注。然而在众多自修复材料中，自修复涂层材料是一种智能材料，既具有保护金属基材不受腐蚀的能力，又能修复损伤，使其恢复到一定程度的性能，在防腐、抗菌、防污等领域有着广泛的应用[14~17]。因此，本文重点论述了自修复类型及研究现状，并对研究

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0233
收稿日期：2024-05-24
基金项目：东北石油大学引导性创新基金项目（15071202128）；东北石油大学人才引进科研启动经费项目（13051202104）；黑龙江省自然科学基金资助项目（LH2023E013）
通讯联系人：苏姣姣，主要从事自修复高分子材料研究，E-mail: sujj_1005@163.com

领域的前景进行了展望。

1 外援型自修复材料

1.1 微胶囊基

根据涂层修复性能来源，自修复材料可分为2类，分别是内源型自修复材料和外援型自修复材料。外援型自修复材料是引入修复剂来实现涂层的自修复功能[18]。目前，外援型的自修复材料主要有2种——微胶囊基和缓释剂基。微胶囊基是指将修复剂装入微胶囊中来实现涂层的自修复[19]。White等[20]在2001年首次报道了一种自愈环氧树脂，它包含了由聚（尿素-甲醛）（PUF）和格拉布（Grubbs）催化剂组成的微胶囊，封装了双环戊二烯（DCPD）单体作为愈合剂。基体中一旦形成裂纹，将诱导微胶囊破裂，无需任何检测或干预即可释放愈合剂，从而触发愈合剂与催化剂的聚合，引发环氧树脂的愈合。到目前为止，多种自愈材料已被广泛报道，根据有效加成反应的形成，基于微胶囊的自愈环氧树脂可分为单组分和双组分体系。

单组分自愈涂层仅由一种愈合剂组成，愈合剂可与树脂的潜在官能团发生反应或通过自身聚合形成保护膜，而外部刺激如光照、pH变化或热量等可以触发愈合过程。单组分自愈涂层的自修复能力主要依赖于涂层中的愈合剂和外部刺激的协同作用。Toohey等[21]使用氧化石墨烯（GO）作为皮克林乳剂的稳定剂，通过自组装在油水界面产生微胶囊壳，并嵌入亚麻籽油作为愈合剂，然后添加到聚氨酯（PU）基质中。将聚醚胺分子与氧化石墨烯片进行化学缝合以提高微胶囊的稳定性，最终制备了水性PU涂层。

双组分自愈合系统通常依赖于微胶囊和催化剂，如果2种组分需要分隔，则直接分散或封装在树脂中。White等[20]首先将Grubbs催化剂与封装DCPD的10%微胶囊（直径50~200 μm）作为愈合剂混合，获得自愈合的环氧树脂样品。当基体中形成裂纹时，裂隙的微胶囊将愈合剂释放到裂纹中，从而与催化剂接触引发聚合。采用断裂实验评估了试样的愈合性能，原始断裂韧性取决于裂缝传播和失效的临界载荷。然后，去除载荷，48 h后重复断裂试验。结果表明，含微球和Grubbs催化剂的涂层可恢复约75%的原始断裂载荷，而其他对照样品在重新加载时不能承载载荷。

1.2 微血管型

尽管微胶囊型自愈材料能够赋予智能材料自我修复的能力，但由于其所含修复剂的量是有限的，一旦材料再次遭受破坏，就无法继续进行自我修复。相比之下，微血管型自愈材料模仿了生物体内的血管系统，将修复剂封装在微脉管网络中并嵌入到材料基体内部。当材料出现裂纹时，修复剂可以通过四通八达的三维微血管网络迁移至裂纹区域，实现自我修复。这种设计使得材料能够在同一个受损区域进行多次修复[22]。White等[11]进一步提出了一种血管基聚合物复合材料的策略，即将血管网络嵌入到基质中。Toohey等[23]通过对微胶囊愈合系统的改进，制作了一个三维微血管网络。如Fig.1所示，在直径200 μm的微血管网中填充紫外光敏光聚合物，通道末端用一种特殊的聚合物密封，以防止试验过程中愈合剂的泄漏。断裂试验结果表明，含微血管网络的环氧涂层可在7个循环中愈合相同的损伤，平均愈合效率为39%，而微胶囊（直径75~125 μm）系统只能进行单次循环，愈合效率约为49%。

2 本征型自修复材料

2.1 基于可逆动态共价键的自修复

动态共价键在标准环境下保持不变，但在外部刺激如光照射或温度升高等条件下，能够通过断裂和重新键合来实现材料的自我修复。由于共价键具有较高的键能，这使得材料具有更好的稳定性。这种共价键的动态性和自修复能力在开发新型功能性材料方面扮演着关键角色。可逆共价键的类型包括Diels-Alder(D-A)反应、可逆二硫键、酰腙键、亚胺键、硼酸酯键等[24]。

Diels-Alder（DA）反应作为典型的环加成途径之一，不仅可以在碳原子之间成键，还可以在杂原子之间成键，广泛应用于六元环的合成。由于DA反应在合理温度范围内的热可逆性，在自愈材料领域引起了广泛的关注。Wang等[25]在可逆交联聚氨酯相变复合材料表面出现微裂纹后，用近红外光照射损伤部位。呋喃修饰的聚多巴胺粒子的光热转化保证了复合材料表面DA反应的适宜温度。由于近红外

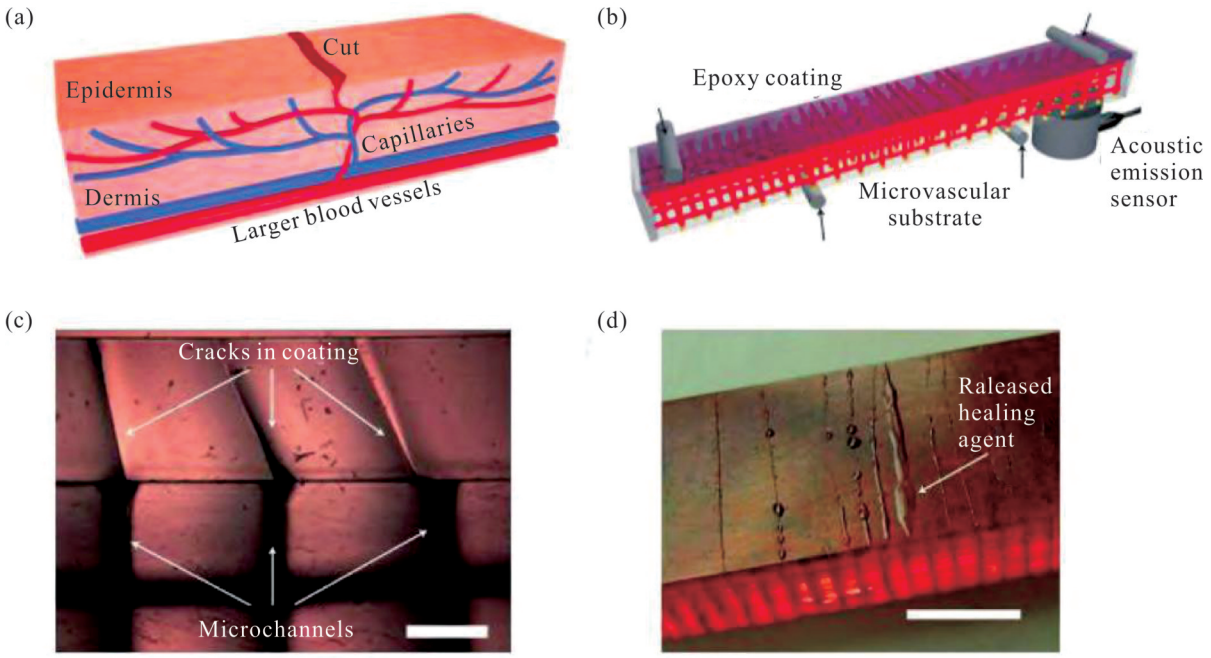


Fig. 1 Self-healing materials with 3D microvascular networks[23]

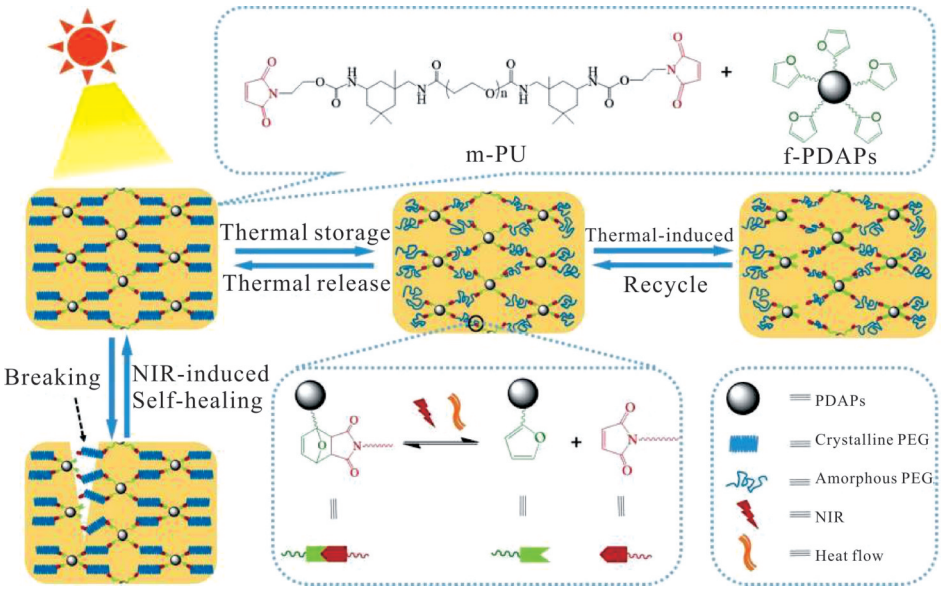


Fig. 2 Schematic diagram of polyurethane composite materials with self- healing, recyclable, photothermal conversion and energy storage capabilities[25]

照射是局部的，裂缝周围区域的DA键交联，而不会引起整体温度升高。自由漂浮的聚合物链，在高温扩散并缠绕在一起，覆盖微裂纹。最后，在去除近红外光后的冷却过程中，聚氨酯和呋喃修饰的聚多巴胺粒子之间的DA键通过DA反应重新连接。力学性能最终得以恢复，以辅助形状记忆功能(Fig.2)。

二硫键是一种弱可逆的共价键，可以以阴离子或自由基的形式交换。在碱或催化剂的存在下，二硫化合物会产生硫代阴离子，硫代阴离子攻击二硫键，通过S—S键的杂裂解键形成新的二硫键和硫代阴离子。此外，二硫键的均解随着自由基引发剂的加入而分裂成自由基，新的二硫键和自由基通过自由基对光的转移和交换反应得到。基于可逆二硫键设计的自愈合材料对二硫键交换的能量需求较少，

可以在较低的温度实现自愈合。Zhao等[26]合成了一系列不同二硫键含量的紫外光固化聚氨酯丙烯酸树脂(DSPUAs)涂层,并比较了二硫键含量对涂层愈合率的影响。研究人员将DSPUA弹性体的断口暴露在紫外光下1 min,断口完全愈合。涂层基体中二硫键含量由4%提高到15%,自修复时间由113 s降至6 s,这说明随着二硫键含量的增加,涂层的自修复性能明显提高。

基于酯交换反应的自愈,由于全球变暖和油价上涨等日益严重的环境问题,利用可再生资源作为原材料而不是石油基涂料是一个重要的发展方向。2011年,Leibler等[27]报道了一种同时包含羟基和酯基的环氧化体系的修复材料,以酯交换反应作为动态键。从那时起,产生了更多的基于酯阳离子的自愈材料。

Wei等[28]利用多功能丙氨酸和生物基乙酰化的生物基蓖麻油制备了一种生物基自愈涂层。通过改变涂料中酸基的比例,可以很容易地调节涂料的力学性能。对于含50%酸基的生物涂层,断裂伸长率和拉伸强度分别达到52%和5.53 MPa,在120 ℃愈合6 h后自愈率可达80%。随着涂层中酸性基团比例的增加,弹性模量、交联密度和涂层的玻璃化转变温度均有所增强。

动态硼酯键是一种特殊的可逆共价键,它在聚合物材料中提供了自愈和重塑的能力。Guo等[29]利用动态硼酯键成功制备了具有良好自愈性能的交联二烯橡胶。这种材料不仅在常温就能实现自修复,而且由于其共价交联网络的稳定性,还具有较高的力学强度。Xue等[30]进一步开发了基于动态硼酯键的自愈聚合物电解质,这种材料通过巯基和环氧基之间的热引发开环反应形成,不仅力学性能优异,还具有出色的界面稳定性。这些研究展示了动态硼酯键在制备高性能自愈材料方面的潜力,尤其是在提高聚合物电解质的力学性能和界面稳定性方面。通过硼酯键的交换作用,这些材料能够在受损后有效地自我修复,同时保持了良好的再加工性和可回收性。

2.2 基于可逆动态非共价键的自修复

与稳定的共价键相比,非共价键涉及的能量较低,因此更容易断裂和重新形成,这使得它们在制备易于修复且能在室温条件下自我修复的材料方面具有优势。通过利用非共价键之间的相互作用可以有效地修复材料的损伤。基于可逆非共价键的自修复材料通常包括氢键、金属配位键、主客体相互作用、π-π堆叠、超疏水作用和离子键,这些非共价键相互作用为设计和开发具有自修复性能的材料提供了多样化的选择,使得材料在受到损伤后能够通过分子间的相互作用恢复其结构和功能[31,32]。

氢键是指类似于价键的结构,由H与F,O,N原子形成,其键合电子被较大的电负性原子所吸引,导致部分负电荷。由于氢键具有高取向、丰富的键合形式、动态可逆性和在各种非共价相互作用中识别特定分子结构的能力,已广泛应用于超分子化学、材料科学、生命科学、通信工程等科学技术领域。由于氢键相互作用的动态可逆性,在自愈材料领域受到关注。Zhang等[33]通过喷涂方法制备了一种具有氢键和自形成气泡协同作用的水下自修复超疏水涂层。制备的聚氨酯由于氢键的运动使微结构在室温得以重构,在微结构完全自愈之前,水下自形成的气泡会主动补充气体,从而实现超疏水涂层的自愈性能。改性的纳米级粒子是实现超疏水涂层的关键因素,因此将亲水泡沫化材料与未改性的微米级粒子一起喷涂。证明了具有耐压(4.9 kPa)的水下稳定超疏水表面。这种超疏水涂层还具有优异的减阻、防结冰和抗腐蚀性能(Fig.3)。

基于可逆配位键实现聚合物材料自修复的原理是指在聚合物体系中引入能够形成可逆配位键的金属离子和配体,通过这些金属离子与配体之间的动态配位作用构建具有自我修复能力的超分子网络结构。当材料受到损伤时,如裂纹或划痕,可逆配位键可以在适当的条件下(如温度、湿度、光、电场等)断裂并原位重新形成,从而促进材料的自我修复,恢复其原有的物理和化学性能。Zhang等[34]采用两步法制备了一种新型自修复硅橡胶材料,与基于氢键或DA反应的自修复硅橡胶材料相比,可逆配位交联网络具有较高的自修复能力,如将材料切断成两部分,30 ℃时在模具中放置1 h,宏观修复率可以达到87%。该自修复硅橡胶材料修复条件温和,修复效果好,在生物防污行业具有广阔的应用前景。

主-客体相互作用是生物系统中典型的特异性

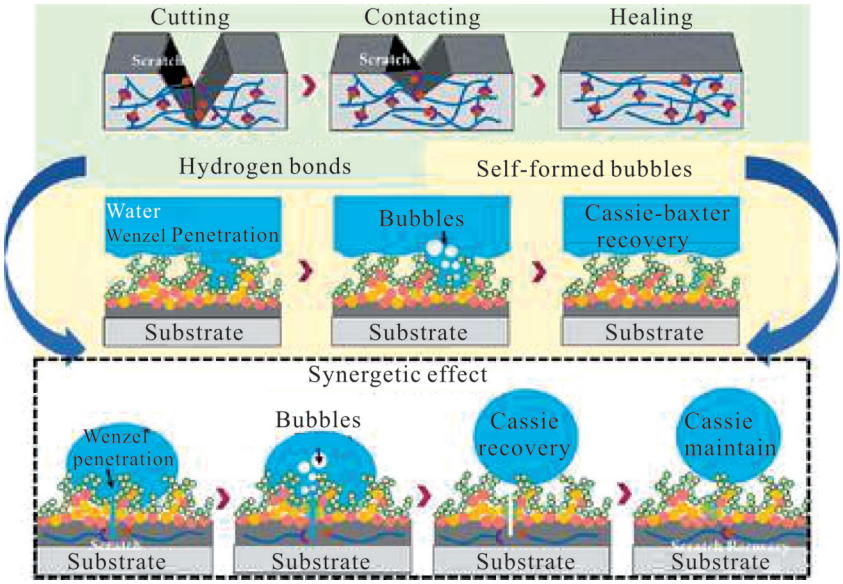


Fig. 3 Schematic diagram of the hydrogen-bond self-repair of superhydrophobic coating[33]

结合，如抗原-抗体复合物和酶-底物相互作用。一些大环化合物，包括环糊精、冠醚和柱状芳香烃，都包含主客体相互作用。环糊精是在芽孢杆菌分泌的环糊精葡萄糖基转移酶作用下由直链淀粉产生的一系列环状低聚糖的总称。在环糊精的结构中有6~12个二聚糖吡喃糖单位，由于连接葡萄糖单位的糖苷键中共价键的旋转限制，其形状呈轻微的圆锥形环。通过环糊精与客体分子之间的主-客体相互作用，可以实现材料的自我修复。这种自我修复机制可以模拟生物体的自愈过程，为材料科学领域带来新的研究方向。Ming等[35]报道了一种由主客体非共价键和紫外光固化共价网络组成的具有超快速有效自愈能力的防雾涂层。丙烯酸β-环糊精和丙烯酸金刚烷在水溶液中形成了一对主客体超分子。如Fig.4所示，主-客体超分子作为交联剂，通过简单的紫外固化方法与疏水性甲基丙烯酸甲酯和亲水性2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸聚合。超分子是在聚合前由主体分子和客体分子制备的，最大限度地减少了聚合物骨架的位阻效应，从而实现了更有效的主客体包合。当受到机械划伤时，主客体分子在热蒸气环境中仅15 s就能相互识别并修复被刮伤的涂层或大块凝胶。这种由非共价主客体识别和共价交联组成的新型结构赋予了涂层快速、可重复修复的能力和强大的力学性能。

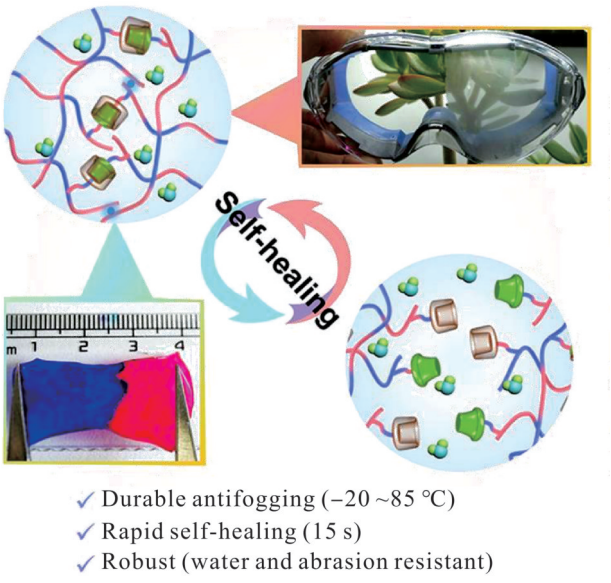


Fig. 4 Schematic diagram of the rapid self-repair anti-fog coating for host-object interaction[35]

材料内部的正负电荷之间的紧密相互作用可以在外部触发下发生可逆变化，从而赋予材料自愈能力。Xu等[36]开发了一种自修复橡胶材料，通过在非极性橡胶中接枝聚甲基丙烯酸锌，利用Zn^{2+}离子的可逆静电结合实现自修复。这种方法能够在常温快速修复，但存在硫化过程中共价键导致的强度降低问题。为了提高强度，研究者将羧基化丁苯橡胶与氧化锌共混，成功制备了离子键浓度高的橡胶，其强度可达6.7 MPa，模压再成型后拉伸强度可达10.3

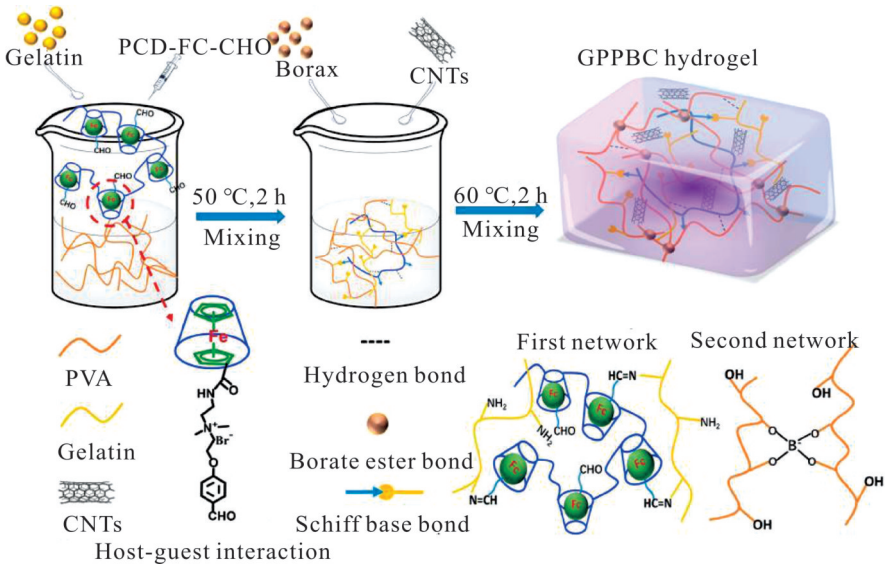


Fig. 5 Schematic diagram of the preparation route and crosslinking mechanism of hydrogel[41]

MPa。Ben等[37]通过铁离子交联增强了超分子网络的韧性，显著提升了聚合物的模量，同时保持了高拉伸性和自愈能力。这种高性能超分子聚合物的制备过程简单，成本较低，且具有高韧性、高拉伸性、自愈性、可加工性和可回收性。

2.3 多种键合的协同自修复

本征型防腐材料基于动态非共价键（氢键、配位键和离子键等）和共价键（DA键、二硫键等）来实现自修复，在智能涂层、电子传感等领域被广泛研究。共价键和非共价键的结合是自修复材料中探索最多的体系之一，可以获得具有良好力学性能和高愈合效率的材料。Rekondo等[38]第一个应用了氢键和二硫键相互作用这一策略，使用芳香二硫化物复分解设计了聚氨酯的自愈网络。由于芳香二硫化物在室温不断交换，和尿素基团形成四重氢键，它们的愈合效率达到了97%。然而，其力学性能在高性能应用中受到了限制。

每种超分子力在制备自愈材料中都起着重要的作用；有时它们也会结合起来促进自我修复。基于强水化、两性离子对和氢键作用力，制备了可延展性的两性离子聚羧基甜菜碱水凝胶[39]。首先通过光聚合法制备了宏观大块水凝胶，然后对水凝胶进行反复挤压得到微凝胶。该材料冻干后为粉末状，具有包封细胞或药物的能力，作为一种生物相容性注射材料具有很大的潜力，可满足多种临床需求。还可以制备由聚丙烯酰胺和铁离子组成的离子水凝胶，通过配位相互作用、氢键和疏水之间的协同作用，合成的水凝胶具有1.18 MPa的拉伸强度和优异的抗疲劳性能[40]。通过明胶中的铁离子配位和二聚体中的四重氢键交联制备了水溶性聚合物，该体系具有可注射性和自愈性。多肽或蛋白质也是典型的生物相容性材料，可用于制备由超分子力（如氢、静电和疏水相互作用）组成的自愈水凝胶。多功能超分子力在协同自愈中具有联合作用，为设计具有更好自愈和力学性能的材料提供了理论基础。

Gu等[41]成功制备了一种基于明胶的多动态交联双网络水凝胶传感器，其中明胶与含醛超分子交联剂之间的动态席夫碱键通过β-环糊精与二烯铁的主客体络合形成了第1个水凝胶网络，而聚乙烯醇与硼砂的可逆硼酸酯键建立了第2个网络。同时，添加碳纳米管使明胶基水凝胶具有良好的导电性和改善的力学性能。所制备的明胶基水凝胶具有良好的延展性、生物相容性、双重自愈性、高灵敏度、自黏附性、双重刺激响应性、可塑性和抗疲劳性（Fig.5）。

Zhang等[42]提出了一种由多酚纳米组件构成的超坚固自愈材料，能够在0 ℃以下工作。该设计通过在纳米组件和分子链上构建大量端基和分支单元，实现低活化能垒下的二次弛豫。可逆金属配位和氢键提供了足够的界面相互作用，使材料在低温具备优异的力学性能和自愈能力。然而，目前大多

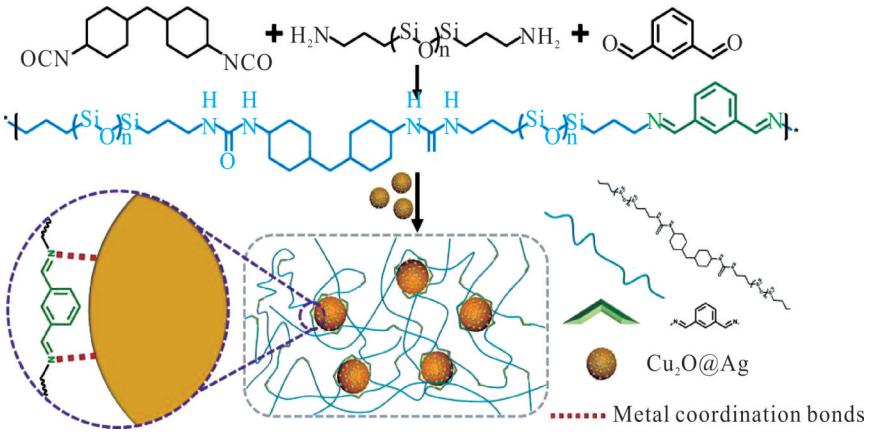


Fig. 6 Synthesis of polydimethylsiloxane anticorrosive coating for self-healing photothermal nanopacking for multiple cycles[43]

数自修复涂层在追求自愈效率时常牺牲力学强度，因其自修复能力依赖于分子链段的运动活性，需构建较弱的聚合物网络。动态交联网络需从单重动态键转向多重动态键，尤其是协同动态共价键和非共价键的结合被视为平衡力学性能与自修复能力的有效方式。此外，基于动态共价键的自修复涂层的制备过程通常复杂且成本较高，需进一步研究方法来解决这些问题。

3　自修复材料的应用

3.1　防腐

在实际应用过程中材料腐蚀造成了重大的经济损失，金属是最常见的腐蚀材料之一。聚合物涂层是最广泛的保护方法之一，其通过抑制金属物质与介质之间的接触来实现保护。然而，一般的聚合物涂层对腐蚀性金属离子的抵抗性较低，导致金属很容易遭受侵蚀，因此聚合物涂层需要改进。目前，研究表明，具有高拒水性的超疏水性涂层在防腐领域具有巨大的应用潜力，其微观结构可以在表面与液体之间产生稳定的气垫，从而减少接触面积，防止腐蚀性金属离子侵蚀界面。并且，自修复的超疏水涂层可在涂层破裂后进行修复，以延长保护期。

Wang 等[43]制备了一种具有长期自愈合性能的光热纳米填料型聚二甲基硅氧烷超疏水性涂层。通过开路电位和电化学阻抗曲线的变化来测试涂层的自愈合腐蚀保护性能。用刀在涂层表面留下 50 μm 宽、150 μm 深的划痕，然后使用激光照射，实现了碳钢表面涂层的自愈合。在浸泡初期，涂层具有良好的多次循环自愈合性能。长期（80 d）浸泡试验表明，涂层的开路电位在−0.1 V 附近呈正负波动，当仍大于 10^7 Ω·cm^2 时，低频阻抗稳定下降，电容普遍波动，略有下降。这些数据很好地说明了涂层具有良好的密度，可以有效地阻断溶液，实现了碳钢的长期腐蚀保护。涂层具有优异的光热性能和光热循环稳定性，可保证涂层的多次循环自愈和长期自愈性能。此外，该涂层在电化学测试过程中表现出优异的循环自愈性能。经浸没初期 7 次划伤和自愈循环试验，涂层具有优异的多次循环自愈和防腐性能。同时，经长期浸渍试验，涂层具有良好的长期自愈性能（Fig.6）。

3.2　自清洁

研究自愈环保材料对人类至关重要。Karak 等[44]研发了一种超支链聚氨酯和还原氧化石墨烯的纳米复合材料，能有效降解染料并具有自愈合和自清洁功能。该材料在阳光下通过还原氧化石墨烯吸收能量，激发二氧化钛产生活性氧，从而分解染料。这种材料可用于表面涂层，去除污垢，保持清洁。自清洁是超疏水材料的主要用途之一，水滴在超疏水表面形成球形并迅速滑落，带走灰尘。Liu 等[45]首次利用溶胶-凝胶工艺，成功地在玻璃基板上创建了超疏水涂层，涂层具有自清洁特性，坚固且光学透明。

Sun 等[46]还报道了一种高透明、可扩展的太阳能防除冰表面，该表面使镀膜玻璃在 550 nm 处具有高透明度，同时在太阳光照下表面温度相对于环境温度升高了 30 ℃。这种透明的防/除冰表面可以通过在逐层组装的超薄石墨烯多层材料上涂上一层固体

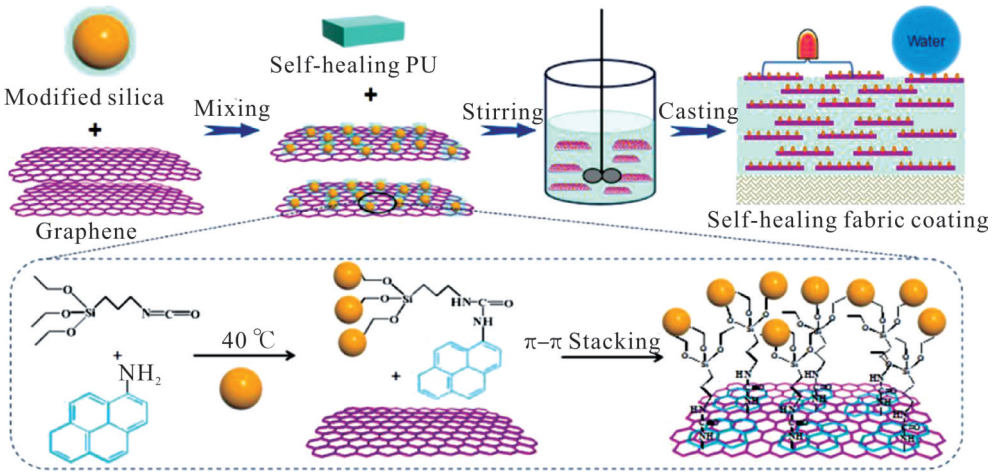


Fig. 7 Schematic diagram of the preparation of self-healing flexible conductive coating[47]

全疏滑涂层而应用到大量的基板上(例如玻璃、陶瓷、金属、塑料)。由于无残留滑动运动,表面具有自清洁能力,可以清除水性和油基液体。在太阳热表面分别获得被动防冰和主动除冰能力,有效防止水冻结,同时融化预形成的冰和厚霜。自清洁效果可以无残留地去除未冻结的水和界面融化的冰/霜,提高防/除冰效率。重要的是,这种材料的表面能够在光照下自我修复,以修复物理损伤和化学降解。

3.3 电子传感

自愈聚合物涂层是一类能够自发修复缺陷,并在金属基材表面形成被动态膜以抑制其腐蚀的材料。导电聚合物,如聚吡咯和聚苯胺,由于具有储存活性阴离子的能力,已经引起了保护涂层领域的极大兴趣。愈合过程通过随后释放的阴离子还原导电聚合物来完成。导电聚合物的自愈能力和环境友好性使其成为取代传统六价铬涂层的良好候选材料。

Chen等[47]将自愈聚氨酯(PU)和二氧化硅-纳米颗粒改性石墨烯混合并浇铸在棉织物表面,形成多功能柔性纳米复合涂层。所得涂层具有优异的导电性和超疏水性,可用于可穿戴电子器件。当涂层被切割或划伤时,它可以通过PU主链中二硫键的重整以及PU与改性石墨烯之间氢键相互作用来修复受损部位(Fig.7)。同时,聚氨酯中的疏水长链可以在表面迁移,修复受损区域。由于引入了一种新的自愈策略,这种多功能柔性涂层可以使用很长时间。

4 结语

自修复涂层的研究已经朝着多重修复机制共同起作用的方向发展,将涂层的自愈性能与应用特性如超疏水、防雾等性能有机结合起来,对外界环境的响应也更加智能。然而,自修复涂层的制备方法较为复杂,不利于工业化应用。总体而言,自修复涂层还处于理论研究阶段,工业化应用较少且不够成熟。今后自修复涂层的研究方向仍然是如何使涂层自修复效率、耐久性共同提高,在此基础上减化工艺、降低制备成本,有效提升涂层的长效防护能力,早日实现工业化应用。可以预见,随着科学技术的发展,仿生自修复材料具有巨大的潜力,可以通过多种方式改善人类生活,例如植入材料、涂层材料、支架和导管等。

参考文献:

[1] Wei J F, Li B C, Jing L Y, *et al*. Efficient protection of Mg alloy enabled by combination of a conventional anti-corrosion coating and a superamphiphobic coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124562.

[2] Li H, Qiang Y J, Zhao W J, *et al*. 2-Mercaptobenzimidazole-inbuilt metal- organic- frameworks modified graphene oxide towards intelligent and excellent anti- corrosion coating[J]. Corrosion Science, 2021, 191: 109715.

[3] Zhu M S, Hu J P, Lu Q Q, *et al*. A patternable and in situ formed polymeric zinc blanket for a reversible zinc anode in a skin-

mountable microbattery[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2007497.

[4] Zhao R R, Yang Y, Liu G X, *et al*. Redirected Zn electrodeposition by an anti-corrosion elastic constraint for highly reversible Zn anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2001867.

[5] 张茗珺, 张琲瑶, 李鑫, 等. 自修复超疏水涂层研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10):169-175.
Zhang M J, Zhang F Y, Li X, *et al*. Progress in research of self-healing superhydrophobic coatings[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 169-175.

[6] Roy S, Zhang X, Puthirath A B, *et al*. Structure, properties and applications of two- dimensional hexagonal boron nitride[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2101589.

[7] Tian W, Zhang X Z, Guo Y, *et al*. Hybrid silica-carbon bilayers anchoring on FeSiAl surface with bifunctions of enhanced anti-corrosion and microwave absorption[J]. Carbon, 2021, 173: 185-193.

[8] Zhu M M, Yu J Y, Li Z L, *et al*. Self-healing fibrous membranes [J]. Angewandte Cheme International Edition, 2022, 61: e202208949.

[9] Taylor D L, Panhuis M I H. Self-healing hydrogels[J]. Advanced Materials, 2016, 28: 9060-9093.

[10] Li C H, Zuo J L. Self- healing polymers based on coordination bonds[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 1903762.

[11] An Z W, Xue R, Y K, *et al*. Recent advances in self- healing polyurethane based on dynamic covalent bonds combined with other self-healing methods[J]. Nanoscale, 2023, 15: 6505-6520.

[12] Yang Y, Urban M W. Self- healing polymeric materials[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 7446-7467.

[13] Qi M, Yang R Q, Wang Z, *et al*. Bioinspired self- healing soft electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2214479.

[14] Zhu M M, Li J L, Yu J Y, *et al*. Superstable and intrinsically self-healing fibrous membrane with bionic confined protective structure for breathable electronic skin[J]. Angewandte Cheme International Edition, 2022, 61: e202200226.

[15] Sun F Y, Liu L F, Liu T, *et al*. Vascular smooth muscle-inspired architecture enables soft yet tough self- healing materials for durable capacitive strain- sensor[J]. Nature Communications, 2023, 14: 130.

[16] Cao Y, Morrissey T G, Acome E, *et al*. A transparent, self-healing, highly stretchable ionic conductor[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1605099.

[17] Guo H S, Han Y, Zhao W Q, *et al*. Universally autonomous self-healing elastomer with high stretchability[J]. Nature Communications, 2020, 11: 2037.

[18] Ana S, Lee M W, Yarin A L, *et al*. A review on corrosion-protective extrinsic self- healing: comparison of microcapsule-based systems and those based on core-shell vascular networks [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 344: 206-220.

[19] 李武强, 李有堂, 辛军博, 等. 微胶囊型智能自愈复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(12):157-165.
Li W Q, Li Y T, Xin J B, *et al*. Development of microencapsulated intelligent self- healing composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(12): 157-165.

[20] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, *et al*. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409: 794-797.

[21] Toohey K S, Sottos N R, Lewis J A, *et al*. Self-healing materials with microvascular networks[J]. Nature Materials, 2007, 6: 581-585.

[22] 李淑昱, 闫新秀, 麻寿江, 等. 自修复高分子材料在皮革涂层中的应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(3):166-173.
Li S Y, Yan X X, Ma S J, *et al*. Research progress on the application of self-healing polymer materials in leather coating [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(3):166-173.

[23] Toohey B K S, Hansen C J, Lewis J A, *et al*. Delivery of two-part self-healing chemistry via microvascular networks[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19: 1399-1405.

[24] 易明, 王犁, 来婧娟, 等. 基于可逆硼氧六元环交联的自修复聚氨酯[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(5): 126-133.
Yi M, Wang L, Lai J J, *et al*. Self-healing polyurethane based on reversible crosslinking boroxines[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(5): 126-133.

[25] Yang S W, Du X S, Deng S, *et al*. Recyclable and self-healing polyurethane composites based on Diels- Alder reaction for efficient solar- to- thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125654.

[26] Lai Y, Kuang X, Zhu P, *et al*. Colorless, transparent, robust, and fast scratch-self-healing elastomers via a phase-locked dynamic bonds design[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1802556.

[27] Montarnal D, Capelot M, Leibler L, *et al*. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334: 965-968.

[28] Wei X, Ge J Q, Gao F, *et al*. Bio-based self-healing coating material derived from renewable castor oil and multifunctional alamine[J]. European Polymer Journal, 2021, 160: 110804.

[29] Zhang H L, Guo Z G. Recent advances in self-healing superhydrophobic coatings[J]. Nano Today, 2023, 51: 101933.

[30] Zhou B H, Deng T Z, Yang C L, *et al*. Self-healing and recyclable polymer electrolyte enabled with boronic ester transesterification for stabilizing ion deposition[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19: 1399-1405.

[31] Garry S, Motofumi O, Yoshinori T, *et al*. Supramolecular self-healing materials from non-covalent cross-linking host-guest interactions[J]. Chemical Communications, 2020, 56: 4381-4395.

[32] Hornat C C, Urban M W. Entropy and interfacial energy driven self-healable polymers[J]. Nature Communications, 2020, 11: 1028.

[33] Li H, Xin L, Gao J, *et al*. Underwater bionic self-healing superhydrophobic coating with the synergetic effect of hydrogen bonds and self-formed bubbles[J]. Small, 2024, 20: 2309012.

[34] Gao K, Feng Q, Zhang Z Y, *et al*. Emissive metallacage-cored polyurethanes with self-healing and shape memory properties[J]. Angewandte Cheme International Edition, 2022, 61: e202209958.

[35] Alvaro C, Viviane L B, Raffaele M, *et al*. Shape retaining self-healing metal-coordinated hydrogels[J]. Nanoscale, 2021, 13: 4073-4084.

[36] Xu C H, Huang X H, Li C H, *et al*. Design of "Zn^{2+} salt-bondings" cross-linked carboxylated styrene butadiene rubber with reprocessing and recycling ability via rearrangements of ionic cross-linkings[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4: 6981-6990.

[37] Deng Y X, Zhang Q, Feringa B L, *et al*. Toughening a self-healable supramolecular polymer by ionic clusterenhanced iron-carboxylate complexe[J]. Angewandte Cheme International Edition, 2020, 59: 5278-5283.

[38] Hong Y L, Azcune I, Rekondo A, *et al*. Additive manufacturing of shape memory thermoset composites with directional thermal conductivity[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34: 2311193.

[39] Wang N, Yang X, Zhang X X. Ultrarobust subzero healable materials enabled by polyphenol nano-assemblies[J]. Nature Communications, 2023, 14: 814.

[40] Xie J, Yu P, Wang Z H, *et al*. Recent advances of self-healing polymer materials via supramolecular forces for biomedical applications[J]. Biomacromolecules, 2022, 23: 641-660.

[41] Fan X, Geng J H, Wang Y L, *et al*. PVA/gelatin/β-CD-based rapid self-healing supramolecular dual-network conductive hydrogel as bidirectional strain sensor[J]. Polymer, 2022, 246: 124769.

[42] Yao X, Zhang S F, Qian L W, *et al*. Super stretchable, self-healing, adhesive ionic conductive hydrogels based on tailor-made ionic liquid for high-performance strain sensors[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 390: 124562.

[43] Wang T, Wang W, Feng H M, *et al*. Photothermal nanofiller-based polydimethylsiloxane anticorrosion coating with multiple cyclic self-healing and long-term self-healing performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 137077.

[44] Thakur S, Karak N. Turning of sunlight-induced self-cleaning and self-healing attributes of an elastomeric nanocomposite by judicious compositional variation of the TiO_2-reduced graphene oxide nanohybrid[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 12334-12342.

[45] Liu S H, Liu X J, Latthe S S, *et al*. Self-cleaning transparent superhydrophobic coatings through simple sol-gel processing of fluoroalkylsilane[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 897-903.

[46] Niu W W, Chen G Y, Xu H L, *et al*. Highly transparent and self-healable solar thermal anti-/deicing surfaces: when ultrathin MXene multilayers marry a solid slippery self-cleaning coating [J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2108232.

[47] Chen K L, Liu H, Zhou J L, *et al*. Polyurethane blended with silica-nanoparticle-modified graphene as a flexible and superhydrophobic conductive coating with a selfhealing ability for sensing applications[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5: 615-625.

Progress on Research of Bionic Self-Healing Coatings

Jiaojiao Su, Yaning Zhang, Zicong Wang, Tianxiang Li, Haiyan Li, Jun Wang
(*Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China*)

ABSTRACT: Traditional coatings based on thermosetting materials, are difficult to repair once damaged and failed, which will bring serious risks to the production safety of equipment. And the frequent maintenance of coating also brings a lot of economic losses. With the development of science and technology, bionic self-healing coating, as a new intelligent material, has become one of the research hotspots in the field of materials in recent years. The research progress of intrinsic self-healing anticorrosive coatings was reviewed. According to the self-healing mechanism, self-healing materials can be divided into two types: external aid type and intrinsic type. External type includes microcapsule and microvascular type, intrinsic type includes Diels-Alder reaction, reversible disulfide bond, transesterification, hydrogen bond, host-guest interaction and so on. The types of intrinsic self-healing coating materials based on reversible dynamic covalent bond and reversible non-covalent bond self-healing, research status and existing problems were discussed. The applications of self-repairing coating in the fields of anti-corrosion, self-cleaning and electric conduction were described. The research direction and development prospect of self-repairing coating were also prospected.

Keywords: intrinsic type; external aid type; self-healing coating; anti-corrosion; reversible bond